

168276



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ORGANİK
KİRLİLİKLERİN GİDERİLMESİ VE BU YÖNTEMİN KÜÇÜK YERLEŞİM
BÖLGELERİNDEN KAYNAKLANAN ATIKSULARA UYGULANMASI**

Taner YONAR

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA - 2005

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ORGANİK KİRLİLİKLERİN
GİDERİLMESİ VE BU YÖNTEMİN KÜÇÜK YERLEŞİM BÖLGELERİNDEN
KAYNAKLANAN ATIKSULARA UYGULANMASI

Taner YONAR

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

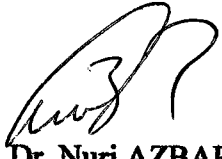
Bu tez ~~26.09.2020~~ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU
(Danışman)


Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ


Prof. Dr. Hüseyin BAŞKAYA


Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR


Doç. Dr. Nuri AZBAR

ÖZET

Bu çalışmada, 2500 kişilik nüfusa eşdeğer bir bölgeden değişik zamanlarda evsel atıksu numuneleri alınmış, standart metotlara göre analizlenmiş ve fotokimyasal oksidasyon denemeleri için basınçlı kum filtresinden geçirilerek ön arıtım işlemine tabi tutulmuştur.

Ön arıtıma tabi tutulan evsel atıksular üzerinde fotokimyasal oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirlik denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemelerde, H₂O₂/UV prosesinde, optimum pH=3, H₂O₂ dozu, 25 mg/L olarak belirlenmiş, KOİ, deşarj limitinin altına indirilmiş (<120 mg/L), EE/M değeri, 10 kWsa/kg.KOİ olarak bulunmuş ve bu tip bir tesisin ilk yatırım ve işletme maliyetleri sırasıyla 8352 Euro ve 0,15 Euro/m³.atıksu olarak hesaplanmıştır (Q=50 m³/gün). Benzer şekilde, O₃/UV prosesinin, optimum pH değerinin 9 olduğu, istenilen deşarj limitlerinin yakalandığı (KOİ = 5 mg/L) ve EE/M değerinin ortalama 10 kW.sa/kg KOİ olduğu belirlenmiştir. Bu prosese ait bir tesisin ilk yatırım ve işletme maliyetleri sırasıyla 15312 Euro ve 0,35 Euro/m³.atıksu olarak bulunmuştur. O₃/H₂O₂/UV prosesi ile yapılan çalışmalarda da, optimum pH'ın 3, doymun ozon konsantrasyonunun 1 mg/L ve optimum H₂O₂ dozunun da 10 mg/L olduğu belirlenmiş ve deşarj KOİ'sinin istenen değerlerin çok altında kaldığı (KOİ = 12 mg/L) gözlenmiştir. Yapılan denemelerde prosesin EE/M değerinin ortalama olarak 8 kW.sa/kg KOİ olduğu ve bu prosesin yukarıda verilen debi değeri için ilk yatırım maliyetinin 15552 Euro, işletim maliyetinin de 0,38 Euro/m³.atıksu olacağı belirlenmiştir. Foto-Fenton denemelerinde iki farklı demir tuzu (FeSO₄ ve FeCl₃) kullanılmış ve her iki demir tuzu için de optimum pH=3, hem demir tuzlarının hem de H₂O₂'nin optimum dozunun 20 mg/L mertebelerinde olduğu tespit edilmiştir. Foto-Fenton prosesi için yapılan tasarımlar doğrultusunda ilk yatırım maliyetinin 15672 Euro, işletim maliyetinin de 0,34 Euro/m³.atıksu olacağı ortaya konmuştur.

Aynı koşullarda çalışan klasik paket tipi evsel atıksu arıtma tesisinin ilk yatırım maliyetinin 9780 Euro ve işletme maliyetinin de 0,12 Euro/m³.atıksu olduğu belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan evsel atıksuların arıtımına yönelik uygulanan fotokimyasal proseslerin tamamının arıtım verimliliği açısından uygulanabilir olduğu, ancak, H₂O₂/UV prosesinin hem verimlilik hem de maliyet açısından klasik atıksu arıtma sistemlere göre daha avantajlı ve uygulanabilir olabileceği kanaatine varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER

Fotokimyasal Oksidasyon, Evsel Atıksu, Ozon, Hidrojen Peroksit, Titanyum Dioksit, Fenton Prosesi, Foto-Fenton Prosesi, UV, İşletme Maliyeti, İlk Yatırım Maliyeti, Bakım Maliyeti.

ABSTRACT

In this study, domestic wastewater samples were collected from a non-industrial residential district in Bursa City (\approx 2500 person), analyzed according to Standard Methods and pre-filtered from sand filter for the treatability studies using photochemical oxidation methods.

Photochemical oxidation experiments have been carried out on pre-treated wastewater samples. Optimum condition for pH and H_2O_2 dose for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process was found to be 3 and 25 mg/L, respectively. Over 95% ($<$ 120 mg/L) reduction in COD was achieved in less than 60 min of reaction time and EE/M value of this process was determined as 10 kWh/kg.COD. Capital and operational costs of this process (for 50 m³ per day) were calculated as 8.352 Euro and 0,15 Euro/m³.wastewater, respectively. Same as this process, optimum pH of O_3/UV process was found to be 9 and COD effluents were accomplished as 5 mg/L. EE/M value of this process was determined as 10 kWh/kg.COD. Capital and operational costs of O_3/UV process (for 50 m³ per day) were calculated as 15.312 Euro and 0,35 Euro/m³.wastewater, respectively. In $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process, optimum pH and H_2O_2 dosage were found to be 3 and 10 mg/L, respectively. Effluent COD was observed less than 12 mg/L. EE/M value of this process was determined as 8 kWh/kg.COD. Capital and operational costs of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process (for 50 m³ per day) were calculated as 15.552 Euro and 0,38 Euro/m³.wastewater, respectively. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and FeSO_4 chemicals were used during the Fenton and Photo-Fenton experiments with varying dosages under varying pH conditions. Optimum pH values of these processes were determined as 3 for both processes and there was no great COD removal efficiency differences observed between two applied iron salts. Capital and operational costs of Photo-Fenton process (for 50 m³ per day) were calculated as 15.672 Euro and 0,34 Euro/m³.wastewater, respectively.

In same conditions, capital and operational costs of classical package type wastewater treatment plant were calculated as 9780 Euro and 0,12 Euro/m³.wastewater, respectively. According to the treatment efficiencies and cost evaluation, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process was found to be economically more viable choice for the treatment of domestic wastewater from small communities among the applied Advanced Oxidation Processes (AOP's) and classical package wastewater treatment plants.

KEYWORDS

Photochemical Oxidation, Domestic Wastewater, Ozone, Hydrogen Peroxide, Titanium Dioxide, Fenton's Reagent, Photo-Fenton Process, UV, Operational Cost, Capital Cost, Maintenance Cost.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP)	4
2.1 Homojen İOP'ler	4
2.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri	6
2.1.1.1 Yüksek pH'da (pH>11) Ozonlama	7
2.1.1.2 Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂)	7
2.1.1.3 Fenton Reaksiyonu	8
2.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri	9
2.1.2.1 Vakum UV Fotolizi (VUV)	10
2.1.2.2 Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (H ₂ O ₂ /UV)	11
2.1.2.3 Ozon/UV Prosesi (O ₃ /UV)	14
2.1.2.4 Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	15
2.1.2.5 Foto-Fenton Prosesi	15
2.2 Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri	18
2.3 İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Başlıca Faktörler	21
2.3.1 pH'ın Etkisi	22
2.3.2 Sıcaklığın Etkisi	23
2.3.3 Reaktör Özellikleri ve Kullanılan Kimyasallar	24
2.3.4 Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi	26
2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri İle Organiklerin Oksitlenme Mekanizmaları	27

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN ENDÜSTRİYEL ve EVSEL ATIKSULARA UYGULANMASI	32
3.1 İleri Oksidasyon Proseslerinin Endüstriyel Atıksulara Uygulanması	32
3.2 İleri Oksidasyon Proseslerinin ve Diğer İleri Arıtma Tekniklerinin Eysel Atıksulara Uygulanması	38
4. TÜRKİYE'DE KÜÇÜK YERLEŞİM YERLERİNDE KAYNAKLANAN ATIKSULAR ve BU ATIKSULARA UYGULANAN ARITMA ALTERNATİFLERİ.	45
4.1 Türkiye'deki Mevcut Altyapı ve Atıksu Arıtma Tesisi Durumu	45
4.2 Küçük Yerleşim Yerlerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanan Arıtma Yöntemleri	46
4.3 Dünya'da Mevcut Uygulanan Arıtma Yöntemleri ve Literatürde Belirtilen Arıtma Yöntemleri	50
5. MATERYAL ve METOT	53
5.1 Materyaller	53
5.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Eysel Atıksuyun Karakterizasyonu	53
5.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Oksidanlar ve Katalistler	54
5.1.2.1 Homojen İOP'lerde Kullanılan Oksidanlar	54
5.1.2.2 Heterojen İOP'lerde Kullanılan Katalistler	54
5.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler ve Işık Kaynakları	55
5.1.3.1 H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /O ₃ /UV ve Foto-Fenton Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör	55
5.1.3.2 Ozonlama Denemelerinde Kullanılan Ozon Reaktörü	58
5.1.3.3 TiO ₂ /UV Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör	59
5.2. Metotlar	59
5.2.1 Deneysel Çalışmalar Sırasında İzlenen Parametreler	59
5.2.1.1 KOİ Ölçümleri	59
5.2.1.2 BOİ ₅ Ölçümleri	59

	<u>Sayfa No</u>
5.2.1.3 Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi	59
5.2.1.4 Kalıntı H ₂ O ₂ 'nin Katalaz Enzimiyle Parçalanması	60
5.2.1.5 Kalıntı H ₂ O ₂ 'nin MnO ₂ ile Parçalanması	60
5.2.1.6 Kinetik Değerlendirmeler	60
5.2.1.7 Proseslerin Enerji ve Maliyet Hesap Esasları	61
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	63
6.1 Evsel Atıksulara Uygulanan Ön Arıtılabilirlik Çalışmaları	63
6.1.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Ön Çöktürme Denemeleri	63
6.1.2 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Kimyasal Arıtılabilirlik Denemeleri	64
6.1.3 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Filtrasyon Denemeleri	66
6.2. Kesikli Olarak Yapılan H ₂ O ₂ /UV Prosesi Çalışmaları	68
6.2.1 pH'ın H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisi	68
6.2.2 H ₂ O ₂ Dozunun H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisi	73
6.2.2.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	73
6.2.2.2 Kimyasal Arıtım Uygulanmış Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	77
6.2.2.3 25 µ'luk Filtreden Süzölmüş Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	81
6.3. Kesikli Olarak Yapılan O ₃ /UV Prosesi Çalışmaları	85
6.3.1 pH'ın O ₃ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisi	88
6.4. Kesikli Olarak Yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi Çalışmaları	95
6.4.1 pH'ın O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisi	95
6.4.2 H ₂ O ₂ Dozunun O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi Üzerindeki Etkisi	99
6.4.2.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	99

6.4.2.2 Kimyasal Arıtım Uygulanmış Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesinde Uygulanan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	103
6.4.2.3 25 µ'luk Filtreden Süzölmüş Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H ₂ O ₂ Dozu Denemeleri	106
6.5. Sürekli Olarak Yapılan H ₂ O ₂ /UV Prosesi Çalışmaları	110
6.5.1. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri İçin Tasarım Esasları	114
6.6. Sürekli Olarak Yapılan O ₃ /UV Prosesi Çalışmaları	118
6.7. Sürekli Olarak Yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi Çalışmaları	122
6.8 Evsel Atıksu İle Yürütölen TiO ₂ /UV Fotokimyasal Oksidasyon Çalışma Sonuçları	127
6.9 Evsel Atıksu İle Yürütölen Fenton ve Foto-Fenton Çalışma Sonuçları	129
6.9.1 Fenton Çalışma Sonuçları	129
6.9.2 Foto-Fenton Çalışma Sonuçları	133
6.10. Sürekli Olarak Yapılan Foto-Fenton Prosesi Çalışmaları	146
6.11. Evsel Atıksulara Uygulanan Tüm İleri Oksidasyon Proseslerinin Genel Değerlendirmesi	149
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	154
7.1 H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar	155
7.2 O ₃ /UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar	157
7.3 O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar	159
7.4 TiO ₂ /UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar	161
7.5 Fenton ve Foto-Fenton Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar	162

	<u>Sayfa No</u>
KAYNAKLAR	165
EKLER	179
Ek.1 Maliyet Hesaplama Tabloları	180
ÖZGEÇMİŞ	
TEŞEKKÜR	



SİMGELER DİZİNİ

Al(OH)_3	- Alüminyum hidroksit
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	- Alüminyum sülfat
Ca	- Kalsiyum
Cl_2	- Klor
ClO_2	- Klor dioksit
Cl^-	- Klorür
CO_2	- Karbondioksit
CO_3^{-2}	- Karbonat
HCO_3^-	- Bikarbonat
F^-	- Florür
Fe	- Demir
FeCl_3	- Demir (III) klorür
Fe(OH)_3	- Demir hidroksit
FeSO_4	- Demir sülfat
H	- Hidrojen
H_2O	- Su
H_2O_2	- Hidrojen peroksit
H_2SO_4	- Sülfürik asit
Mg	- Magnezyum
MnO_2	- Mangan dioksit
N	- Azot
Na	- Sodyum
NaOH	- Sodyum Hidroksit
NaOCl	- Sodyum hipoklorit
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	- Sodyum peroksidisülfat
$\text{NH}_3\text{-N}$	- Amonyak azotu
$\text{NH}_4\text{-N}$	- Amonyum azotu
NO_3^-	- Nitrat
NO_2^-	- Nitrit
O_3	- Ozon

O(¹ D)	- Tek oksijen radikali
·OH	- Hidroksil radikali
OH ⁻	- Hidroksit İyonu
Q	- Debi
P	- Fosfor
PO ₄ ⁻³	- Fosfat
S ⁻²	- Sülfür
SO ₃ ⁻²	- Sülfid
SO ₄ ⁻²	- Sülfat
USD (\$)	- Amerikan Doları
TiO ₂	- Titanyum Dioksit
Ti	- Titanyum
T-N	- Toplam Azot
T-P	- Toplam Fosfor
Pt	- Platin
VUV	- Vakum Ultraviyole
ZnO	- Çinko Oksit

Kısaltmalar

AB	- Avrupa Birliği
AKM	- Askıda katı madde
AOX	- Adsorplanabilen organik halojen
BOİ ₅	- Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BTEX	- Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen.
DSİ	- Devlet Su İşleri
DİE	- Devlet İstatistik Enstitüsü
EC	- European Council
EE/M	- Birim kirletici kütlesi başına elektrik enerjisi sarfiyatı
EE/O	- Birim kirletici debisi başına elektrik enerjisi sarfiyatı
HMX	- Yüksek Ergimeli Patlayıcı
İOP	- İleri Oksidasyon Prosesleri

KOİ	- Kimyasal oksijen ihtiyacı
k_d	- Birinci derece kinetik katsayısı
PCB	- Polychlorinated bipheniyls
RDX	- Araştırma Amaçlı Patlayıcı
SKKY	- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TNT	- Trinitro toluen
TOC	- Toplam organik karbon
UASB	- Anaerobik çamur yataklı reaktör
UV	- Ultraviole



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 2.1.	Foto-Fenton Prosesinin Şematik Gösterimi	17
Şekil 2.2.	TiO ₂ 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi (Anonim, 1998).	21
Şekil 4.1.	Sürekli Akışlı Klasik Aktif Çamur Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması	48
Şekil 4.2.	Kesikli Akışlı Klasik Aktif Çamur Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması	48
Şekil 5.1.	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /O ₃ /UV ve foto-fenton denemelerinde kullanılan Fotokimyasal Oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi	56
Şekil 5.2	TUV-8 W'lık lambaya ait UV dağılım grafiği (hesaplama UVCalc 1.05)	56
Şekil 5.3	TUV-16 W'lık lambaya ait UV dağılım grafiği (hesaplama UVCalc 1.05)	57
Şekil 5.4	Ozonla yapılan denemelerinde kullanılan düzeneğinin şematik gösterimi	58
Şekil 6.1.	Jar test denemelerinde elde edilen pH optimizasyon sonuçları (C _{alum} = 40 mg/L)	65
Şekil 6.2	Jar test alum dozu optimizasyonu (pH= 7)	65
Şekil 6.3	H ₂ O ₂ /UV prosesinde izlenen deneysel çalışmaların genel şematik gösterimi	69
Şekil 6.4.	Evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları (C _{H₂O₂} = 75 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOI} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	70
Şekil 6.5.	Evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (C _{H₂O₂} = 75 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOI} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	71
Şekil 6.6.	Evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen k _d değerlerinin pH'la değişimi	71

- Şekil 6.7. Evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 74
- Şekil 6.8. Evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 74
- Şekil 6.9. Evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi. 75
- Şekil 6.10. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 220$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 78
- Şekil 6.11. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 220$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 79
- Şekil 6.12. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi. 79
- Şekil 6.13. 25 μ filtreden süzölmüş atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 200$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 82
- Şekil 6.14. 25 μ filtreden süzölmüş atıksu ile H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, $C_{o\ KOI} = 200$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 83
- Şekil 6.15. 25 μ filtreden süzölmüş atıksu ile H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi. 83

Şekil 6.16	O ₃ /UV prosesinde izlenen deneysel çalışmaların genel şematik gösterimi	88
Şekil 6.17	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ /UV prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları (C _{ozon} = 1 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	89
Şekil 6.18	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ denemeleri için pH optimizasyon çalışma sonuçları (C _{ozon} = 1 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L)	89
Şekil 6.19.	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ /UV prosesinde pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (C _{ozon} = 1 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	90
Şekil 6.20.	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ prosesinde pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (C _{ozon} = 1 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L)	90
Şekil 6.21.	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ /UV prosesinde pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen kd değerlerinin pH'la değişimi.	91
Şekil 6.22.	O ₃ /UV prosesi ile fotooksidasyona tabi tutulan ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksuların KOİ giderimleri	93
Şekil 6.23.	O ₃ /UV prosesi ile fotooksidasyona tabi tutulan ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksuların k _d değerleri	93
Şekil 6.24.	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesinde izlenen deneysel çalışmaların genel şematik gösterimi	96
Şekil 6.25.	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları (C _{H₂O₂} = 50 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} =16 W/h)	97

- Şekil 6.26 Eysel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi için yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($C_{H_2O_2} = 50$ mg/L, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 98
- Şekil 6.27. Eysel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi için yapılan pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin pH'la değişimi. 98
- Şekil 6.28. Eysel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 100
- Şekil 6.29. Eysel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 101
- Şekil 6.30. Eysel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi. 101
- Şekil 6.31. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 220$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 104
- Şekil 6.32. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 220$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W/h) 104
- Şekil 6.33. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi. 105

- Şekil 6.34. 25 µ filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, C_o KOI = 200 mg/L, UV_{dozu} = 16 W/h) 107
- Şekil 6.35. 25 µ filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, C_o KOI = 200 mg/L, UV_{dozu} = 16 W/h) 108
- Şekil 6.36. 25 µ filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen kd değerlerinin H₂O₂ dozuyula değışimi. 108
- Şekil 6.37 H₂O₂/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değışimi. 113
- Şekil 6.38 Fotokimyasal oksidasyon prosesinin temel bileşenlerinin şematik genel gösterimi 114
- Şekil 6.39. UV/H₂O₂ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması 118
- Şekil 6.40 O₃/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değışimi. 120
- Şekil 6.41. UV/O₃ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması 122
- Şekil 6.42 H₂O₂/O₃/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değışimi. 125
- Şekil 6.43 UV/H₂O₂/O₃ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması 126
- Şekil 6.44. Evsel ham atıksu ile yapılan TiO₂/UV prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları (C_{TiO2}= 1 g/L, T = 22 °C, C_o KOI = 380 mg/L, UV_{dozu} = 18 W/h) 127

- Şekil 6.45. Evsel ham atıksu ile yapılan TiO_2/UV prosesi için TiO_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($\text{pH}=10$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 385 \text{ mg/L}$, $\text{UV}_{\text{dozu}} = 18 \text{ W/h}$) 128
- Şekil 6.46. Fenton denemelerinde pH optimizasyonu sonucunda elde edilen KOI giderim verimleri ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 20 \text{ mg/L}$) 131
- Şekil 6.47. Fenton denemelerinde demir tuzu dozu optimizasyonu sonucunda elde edilen KOI giderim verimleri ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3$) 131
- Şekil 6.48. Fenton denemelerinde H_2O_2 dozu optimizasyonu sonucunda elde edilen KOI giderim verimleri ($C_{\text{FeSO}_4} = 40 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3$) 132
- Şekil 6.49. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 134
- Şekil 6.50. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 134
- Şekil 6.51. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 135
- Şekil 6.52. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 135

- Şekil 6.53. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde pH optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin pH'la değişimi. 136
- Şekil 6.54. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, C_o $\text{KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 137
- Şekil 6.55. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, C_o $\text{KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 138
- Şekil 6.56. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, C_o $\text{KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 138
- Şekil 6.57. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, C_o $\text{KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 139
- Şekil 6.58. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde demir tuzu dozu optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin demir tuzu konsantrasyonu ile değişimi. 140
- Şekil 6.59. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 ile yapılan çalışmalarda H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, C_o $\text{KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$) 141

- Şekil 6.60. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 ile yapılan çalışmalarda H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{O KOI}} = 330\text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18\text{ W.h}$) 142
- Şekil 6.61. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon deneme sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{O KOI}} = 330\text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18\text{ W.h}$) 143
- Şekil 6.62. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon deneme sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{O KOI}} = 330\text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18\text{ W.h}$) 143
- Şekil 6.63. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin hidrojen peroksit konsantrasyonu ile değişimi. 145
- Şekil 6.64. Foto-Fenton prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değişimi. 148
- Şekil 6.65. Foto-Fenton sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması 149

TABLOLAR

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Suda Bulunan Bazı Oksidantların Oksidasyon Potansiyelleri	5
Tablo 2.2	Sudaki Bazı Organik Bileşiklerinin O ₃ ve (·OH) Reaksiyonları İçin Hız Sabitleri	6
Tablo 2.3.	Fotokimyasal Spektral Sınırlar	12
Tablo 2.4.	UV/Oksidasyon Arıtma Prosesinin Verimini Etkileyen Faktörler	27
Tablo 4.1.	Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği (2004) Tablo 21.1 Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular (Sınıf 1: Kirlilik Yükü Ham BOİ Olarak 60 kg/gün'den Küçük, Nüfus<1000)	47
Tablo 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan evsel atıksuların karakterizasyonu	53
Tablo 5.2	Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO ₂ 'nin Fizikokimyasal Özellikleri (Arslan, 2000).	54
Tablo 6.1.	İmhoff Hunisi Testi Sonucu Elde Edilen Çamur Hacimleri ile KOİ ve Bulanıklılık Giderim Verimleri	63
Tablo 6.2.	0,45 µ, 1 µ ve 25 µ'luk filtrelerden süzülen ham evsel atıksuların bulanıklılık ve KOİ giderim verimleri	66
Tablo 6.3.	Kartuş Filtre ve Kum Filtresinden süzülen suların çıkış suyu kaliteleri	67
Tablo 6.4	H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (C _{H₂O₂} = 75 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	72
Tablo 6.5	H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	75

Tablo 6.6.	Evsel ham atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOI} = 330 mg/L, C _{H2O2} = 50 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	76
Tablo 6.7	AB Evsel Atıksular İçin Deşarj Standardı (European Council Directive 91/271/EEC)	77
Tablo 6.8	H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOI giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOI} = 220 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	80
Tablo 6.9.	Jar test uygulanmış atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOI} = 220 mg/L, C _{H2O2} = 25 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	80
Tablo 6.10	H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile filtrasyon uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOI giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOI} = 200 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	84
Tablo 6.11.	25 µ filtrasyon uygulanmış atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOI} = 200 mg/L, C _{H2O2} = 25 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	84
Tablo 6.12	O ₃ /UV ve O ₃ Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOI giderim verimleri (C _{H2O2} = 75 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOI} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	93

Tablo 6.13.	Ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksularla yapılan O ₃ /UV prosesi ile fotooksidasyon sonucu elde edilen çıkış suyu değerleri (C _{ozon} = 1 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	94
Tablo 6.14	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (CH ₂ O ₂ = 50 mg/L, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	99
Tablo 6.15	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	102
Tablo 6.16.	Evsel ham atıksu ile yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, C _{H₂O₂} = 10 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	102
Tablo 6.17	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	105
Tablo 6.18.	Jar test uygulanmış atıksu ile yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 220 mg/L, C _{H₂O₂} = 10 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	106

Tablo 6.19	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile filtrasyon uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	109
Tablo 6.20.	25 µ filtrasyon uygulanmış atıksu ile yapılan O ₃ /H ₂ O ₂ /UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C _{o KOİ} = 200 mg/L, C _{H₂O₂} = 10 mg/L, UV _{dozu} = 16 W/h)	109
Tablo 6.21.	8 W/h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	112
Tablo 6.22.	16 W/h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	112
Tablo 6.23.	32 W/h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	112
Tablo 6.24.	UV/H ₂ O ₂ Sistemi ile Klasik Sistemin Avantaj ve Dezavantajları	115
Tablo 6.25.	8 W/h'lik lamba ile yürütülen UV/ O ₃ prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	119
Tablo 6.26.	16 W/h'lik lmba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	119
Tablo 6.27.	32 W/h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	120

Tablo 6.28.	8 W/h'lik lamba ile yürütülen UV/H ₂ O ₂ /O ₃ prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	123
Tablo 6.29.	16 W/h'lik lmba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	124
Tablo 6.30.	32 W/h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	124
Tablo 6.31	Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, C _{FeSO₄} = 20 mg/L, C _{FeCl₃} = 20 mg/L, C _{H₂O₂} = 20 mg/L UV _{dozu350 nm} = 18 W.h)	136
Tablo 6.32	Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan demir tuzu dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, pH=3, C _{H₂O₂} = 20 mg/L UV _{dozu350 nm} = 18 W.h)	140
Tablo 6.33	Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H ₂ O ₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, C _{FeSO₄} = 20 mg/L, C _{FeCl₃} = 20 mg/L, pH=3, UV _{dozu350 nm} = 18 W.h)	144
Tablo 6.34.	Foto-Fenton prosesi sonucu elde edilen çıkış suyu (T = 22 °C, C _{o KOİ} = 330 mg/L, C _{FeSO₄} = 20 mg/L, C _{FeCl₃} = 20 mg/L, C _{H₂O₂} = 20 mg/L pH=3, UV _{dozu350 nm} = 18 W.h)	145
Tablo 6.35.	18 W/h'lik lamba ile yürütülen Foto-Fenton prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	147

Tablo 6.36.	36 W/h'lik lamba ile yürütülen Foto-Fenton prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri	147
Tablo 6.37	Evsel atıksularla yürütülen ileri oksidasyon prosesleri için elde edilen optimum değerler	151
Tablo 6.38	İleri oksidasyon proseslerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin değerlendirmesi	152
Tablo 6.39	Bazı Ticari Fotokimyasal Oksidasyon Proseslerinin İşletme Maliyetleri	153
Tablo Ek.1.	H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m ³ /gün, 40-50 kişi/gün)	181
Tablo Ek.2.	H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m ³ /gün, 200-250 kişi/gün)	182
Tablo Ek.3.	H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m ³ /gün, 400-500 kişi/gün)	183
Tablo Ek.4.	O ₃ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m ³ /gün, 40-50 kişi/gün)	184
Tablo Ek.5.	O ₃ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m ³ /gün, 200-250 kişi/gün)	185
Tablo Ek.6.	O ₃ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m ³ /gün, 400-500 kişi/gün)	186
Tablo Ek.7.	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m ³ /gün, 40-50 kişi/gün)	187
Tablo Ek.8.	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m ³ /gün, 200-250 kişi/gün)	188
Tablo Ek.9.	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m ³ /gün, 400-500 kişi/gün)	189
TabloEk.10	Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m ³ /gün, 40-50 kişi/gün)	190
TabloEk.11.	Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m ³ /gün, 200-250 kişi/gün)	191

**TabloEk.12 Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m³/gün,
400-500 kişi/gün)**



1. GİRİŞ

Bu doktora çalışması kapsamında, küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan evsel nitelikli atıksuların fotokimyasal oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirlikleri incelenerek, klasik arıtma yöntemlerinden olan aktif çamur sistemi ile mukayesesi ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Günümüzde çevre kirliliğinin ve bu kirliliğin en önemli parçalarından olan su kirliliğinin büyük bir kısmının endüstrilerden kaynaklandığı düşünülse de, diğer en önemli kaynak evsel nitelikli atıksulardır. Bu tip atıksular, bünyesinde önemli oranda organik kirlilik barındırmakta ve bu nedenle, kontrolsüz olarak bertaraf edildikleri zaman da önemli çevre kirliliklerine neden olmaktadır. Kontrolsüz olarak deşarj edilen atıksular, özellikle sahil kesimlerinde ve havzalarda su ortamına zarar vermekte ya da bu ortamı tamamen kullanılamaz hale getirmektedir. Çevre ve Orman Bakanlığı verilerine göre, Türkiye’de hizmet veren turistik tesislerin %81’inde atıksu arıtma tesisi bulunmamaktadır (www.cevreorman.gov.tr). Ayrıca ülkemizde bulunan 3215 belediyenin sadece 141’inde kanalizasyon sistemi bulunmakta ve bunların da sadece 43 tanesinde arıtma tesisi hizmet vermektedir. Diğer bir ifadeyle, evsel atıksuların %98,67’si hiçbir arıtma işlemine tabi olmaksızın yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına deşarj edilmektedir.

Ülkemizde çok kısıtlı da olsa evsel nitelikli atıksuların bertarafında en yaygın kullanılan yöntem, bu atıksuların kanalizasyon sistemleriyle toplanıp ortak bir atıksu arıtma tesisinde arıtılarak bertaraf edilmesidir. Bunun gerçekleştirilmesinin mümkün olmadığı bölgelerdeki küçük yerleşim birimlerinde ise kendi bünyelerinde oluşturdukları küçük atıksu arıtma tesisleriyle (genellikle paket atıksu arıtma üniteleri) atıksularını bertaraf etmektedirler.

Özellikle ülkemizin sahil kesimlerinde yerleşim yerlerinin % 90’ına yakınında kanalizasyon sisteminin bulunmaması, bu bölgelerdeki tüm yerleşim yerlerini (otel, site, tatil köyü vb) bu tip çözümlere yönlendirmektedir. Bu tip yerleşim yerleri ve turistik tesislerde biyolojik arıtma (klasik aktif çamur) esasına dayanarak çalışan paket atıksu arıtma tesisleri yaygın kullanıma sahip olup, bu tesislerin oldukça başarılı uygulamaları da bulunmaktadır.

Biyolojik arıtma sistemleri organik maddelerin gideriminde şu an için en yaygın kullanıma sahip ve en uygun maliyetli arıtma metodu olsa da işletim esnasında karşılaşılan problemler ve sistemin kararlı hale gelme süresinin oldukça uzun olmasından dolayı (15-30 gün) aslında çok da avantajlı tesisler değildir. Özellikle paket atıksu arıtma üniteleri biyolojik arıtma esaslı (klasik aktif çamur) olarak kurulduklarından dolayı çeşitli işletme ve bakım sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Bu tip atıksu arıtma tesislerinde karşılaşılan en yaygın problem yeterli bakteri kültürünün ortama adapte edilememesidir. Bu durumda da istenilen arıtma verimi sağlanamadığından kirlenme durdurulamamakta hatta daha da artabilmektedir. Bu tür tesislerin bulunduğu yerleşim yerlerinin bir mühendisi istihdam edecek ekonomik güce ve yapıya sahip olamamasından dolayı da zaten kısa olan yaz sezonu (3-4 ay) işletme problemleriyle geçmekte ve bu arada harcanan enerji ve kimyasal maddeler de zaten zor durumda olan ülke ekonomisini zorlamaya devam etmektedir. Çevre kirlenmesi de durdurulamamaktadır.

Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı organik maddelerin gideriminde daha az işletim problemlerine sahip ve işletimi daha kolay olan sistemlerin araştırılması bir zorunluluk arz etmektedir (Schroder, 1998). Son yıllarda organik maddelerin gideriminde fotokimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri göze çarpmaktadır (Beltran ve ark. 2001). O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2 , O_3/UV , sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/ H_2O_2 vb), TiO_2/UV , Fenton prosesi ve Foto-Fenton prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Naffrechoux ve ark., 2000). Özellikle, fotokimyasal veya fotokatalitik oksidasyon prosesleri, su ve atıksu arıtımında normal ortam koşullarında (sıcaklık ve basınç) bu proseslerin reaksiyonlarını tam mineralizasyonla tamamlamalarından dolayı önemli bir yere sahiptirler (Gogate ve Pandit, 2004a, Legrini ve ark., 1993, Hoffmann ve ark., 1995). Bu sistemlerin en önemli bir diğer avantajı da, sistemin bir mikroorganizma kültürünün yaşamına bağlı olmamasıdır. Buna paralel olarak da istenilen arıtma veriminin tesis çalıştığı sürece bir sapma olmaksızın gerçekleştirilebilmesidir. Klasik sistemlerde karşılaşılan çamur ve bu çamurun bertarafının oluşturduğu sorunlar ve ek maliyetler de bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır. Çünkü bu sistemlerde organik madde CO_2 'e indirgendiğinden herhangi bir çamur çıkışı söz konusu değildir. Diğer bir avantaj da reaksiyonun

gerçekleşme süresinin biyolojik arıtma sistemlerine göre daha düşük olmasından dolayı reaktör hacimlerinin de küçük olmasıdır. Buna paralel olarak da tesisin kapladığı alan daha da küçülmektedir.

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP'ler) son yıllarda yeni yeni tam ölçekli olarak uygulanmaya başlanmış olmasından dolayı hala gelişen teknolojilerdir. İlk bakışta yukarıda bahsedilen İOP'lerin klasik arıtma prosesleri karşısındaki avantajlarının değerlendirilmesi ve şu an için tahmin edilemeyen, ancak ileride karşılaşılabilecek olan problemlerin de araştırılması ve İOP'lerin küçük yerleşim yerlerinde kullanılabilecek şekilde uygulamaya yönelik olarak incelenmesi bu çalışma kapsamında amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, fotokimyasal oksidasyon prosesleri içerisinde yer alan homojen (UV/H₂O₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂/UV ve Foto-Fenton) prosesler ve heterojen (UV/TiO₂) prosesler ile küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan (1000 kişiden az nüfuslu yerleşim birimleri) atıksular üzerinde denenerek bu tip atıksuların bertarafı için en uygun olan proses/prosesler belirlenmiş ve bu proseslerin arıtma verimi ve maliyet açısından uygulanabilirliği araştırılarak klasik arıtma sistemleri ile mukayesesi yapılmıştır. Bu kapsamda evsel nitelikli atıksuların deşarj kriteri olan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 21.1'de belirtilen küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan atıksuların deşarj parametreleri esas alınmıştır. Ancak bu parametrelere ilave olarak bazı ilave kalite parametreleri de izlenmiştir.

2. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ (İOP)

İleri Oksidasyon Teknolojileri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadırlar. Bu teknolojiler de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadırlar (Legrini ve ark., 1997, Bolton ve ark., 2001a, Bolton, 2001b).

İleri Oksidasyon Teknolojileriyle arıtma işlemlerinde, hedef organik kirleticilerin parçalanmasının yanında tam mineralizasyonun da sağlanması için de yeterli zaman elde edilmektedir (Bolton, 2001b). Aşağıda bu çalışma kapsamında incelenen prosesler hakkında kısaca bilgiler sunulmuştur.

2.1 Homojen İOP'ler

Su ve atıksu uygulamalarında oksidasyon, oksijen, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasalların kullanılması sonucu kirleticinin daha oksijenli bir forma dönüştürülmesi işlemine verilen genel addir (Eckenfelder, 1989). Oksidasyon prosesi tam olarak tamamlanması durumunda kirleticiler genellikle CO₂ ve H₂O'ya indirgenmektedirler. Buna karşın, endüstriyel atıkların arıtımı uygulamalarında atıkların tam olarak oksidasyonunun tamamlanması çok pratik değildir. Ancak ileri oksidasyon proseslerinde çok yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretiminin başarılması durumunda tam olarak kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilmektedir (Legrini ve ark., 1993).

İleri oksidasyon prosesleri, genel olarak güçlü ve seçici davranmayan, birinci derecede de hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikalının üretimi ve tüketimini içermektedir. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya O(¹D) olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptirler (Lorraine ve Glaze, 1992). Tablo 2.1'den de görüleceği üzere, pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikali yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. Buna

ilave olarak Tablo 2.2'den de görüleceği gibi, hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikali, yaygın kullanıma sahip O_3 'e nazaran 1×10^6 ile 1×10^9 kez daha hızlı bir şekilde kirleticilerle reaksiyona girmektedir. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), hem fotokimyasal proseslerde (örneğin, UV radyasyonunun O_3 , H_2O_2 veya foto-uyarıcı ile kombinasyonundan) hem de fotokimyasal olmayan proseslerde (örneğin, elektron irradyasyonu, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ kombinasyonu veya Fenton Reaksiyonu) üretilmektedir.

Aşağıdaki bölümlerde de açıklandığı üzere ileri oksidasyon prosesleri ile hidroksil radikallerinin üretimi homojen ve heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile olduğu gibi fotokimyasal olmayan proseslerle de üretimi mümkün olabilmektedir.

Tablo 2.1 Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
($\cdot\text{OH}$)	2,80
$\text{O} (^1\text{D})$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Kaynak: Anonim, 1998, "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US. EPA, Washington, DC. s.1-1.

Tablo 2.2 Sudaki Bazı Organik Bileşiklerinin, O₃ ve ·OH ile Gerçekleşen Reaksiyonları İçin Hız Sabitleri

Bileşik Tipi	Hız Sabiti (1/M.s)	
	O ₃	(·OH)
Asetilenler	50	10 ⁸ - 10 ⁹
Alkoller	10 ⁻² - 1	10 ⁸ - 10 ⁹
Aldehitler	10	10 ⁹
Alkanlar	10 ⁻²	10 ⁶ - 10 ⁹
Aromatikler	1 - 10 ²	10 ⁸ - 10 ¹⁰
Karboksilik Asitler	10 ⁻³ - 10 ⁻²	10 ⁷ - 10 ⁹
Klorlü Alkenler	10 ⁻¹ - 10 ³	10 ⁹ - 10 ¹¹
Ketonlar	1	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Azot içeren organikler	10 - 10 ²	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Olefinler	1 - 450x10 ³	10 ⁹ - 10 ¹¹
Fenoller	10 ³	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Sülfür içeren organikler	10 - 1,6 x 10 ³	10 ⁹ - 10 ¹⁰

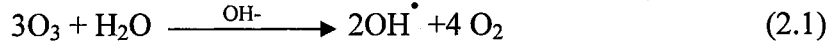
Kaynak: Anonim, 1998, "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US. EPA, Washington, DC. s. 1-2.

2.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri

Hidroksil radikalinin üretimi morötesi ışınları olmadığı durumlarda da gerçekleşebilmektedir. Bu proseslerin başında yüksek pH değerlerinde ozonlama, ozon/hidrojen peroksit prosesi, Fenton prosesi en yaygın prosesler olarak sayılırken, elektron-demeti irradyasyonu (electron-beam irradiation), kavitasyon (cavitation), ıslak oksidasyon (wet air oxidation), sonokimyasal oksidasyon ve termal olmayan plazma (non-thermal plasma) sayılabilir (Legrini ve ark., 1993).

2.1.1.1 Yüksek pH'da (pH>11) Ozonlama

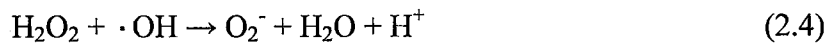
Ozonun, OH⁻ ile olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Stahlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\cdot\text{OH}$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alkalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000).

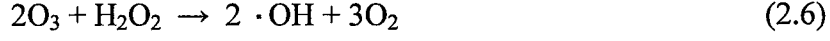
2.1.1.2 Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O₃/H₂O₂)

Glaze ve arkadaşları (1987), yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $\cdot\text{OH}$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;





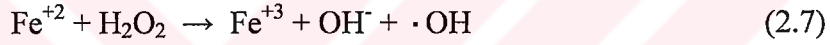
Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan, 2000).

2.1.1.3 Fenton Reaksiyonu

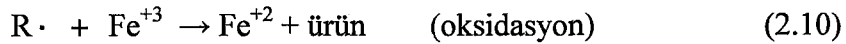
pH değeri 2 ile 5 arasında iken demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Walling ve Kato, 1971, Walling, 1975, Arslan, 2000);



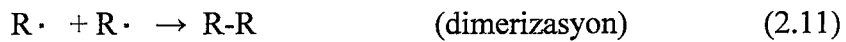
Oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır;



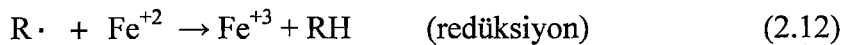
Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



veya



veya



Fenton reaksiyonunun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Marechal ve ark, 1997, Arslan, 2000).

2.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri

Yukarıdaki bölümlerde de açıklandığı gibi, fotokimyasal oksidasyon teknolojileri, organik kirleticinin oksidasyonunda, fotokimyasal koşullarda üretilen ($\cdot\text{OH}$) radikalini kullanır. Fotokimyasal oksidasyon terimiyle tanımlanan ışık enerjisi, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genel bileşenlerinden birisidir. Kullanılan fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi $\cdot\text{OH}$ radikalinin üretiminde kullanılan UV radyasyonuna (100-400 nm) veya görünür ışık radyasyonuna (400-700 nm) bağlıdır (Bolton, 2001b).

Fotokimyasal oksidasyon prosesinin işletilebilmesi için, ($\cdot\text{OH}$) radikalinin üretilmesi amacıyla belli bir dalga boyuna ihtiyaç vardır. Örneğin, UV/TiO₂ teknolojisi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gereklidir. Çünkü, TiO₂'nin (anataz form) enerji bant eşiği 3,2 eV ve UV radyasyonu ile aktive edilebilmesi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir (Bolton, 2001b).

Benzer olarak, görünür ışık radyasyonu ise, boya sentezli fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilir. Çünkü boyaların gerekli dalga boyu 666 nm (metilen mavisi için) civarındadır. Bu nedenle bazı hallerde güneş radyasyonu da kullanılabilir. Zira güneş ışınlarının dalga boyu bazı durumlarda yer seviyesinde 300 nm'ye kadar inebilmektedir. Ancak bu durumda UV/TiO₂ esaslı sistemlerin 300-387,5 nm'lik dalga boyu bandının güneş ışınlarında çok dar olmasından dolayı pek de kullanışlı değildir (Anonim, 1998).

Fotokimyasal oksidasyon teknolojilerini genel olarak 4 gruba ayırmak mümkündür. Bunlar 1. Vakum UV fotolizi (VUV) 2. UV/oksidasyon prosesleri 3. Foto-Fenton prosesleri 4. Uyarımlı fotokimyasal oksidasyon prosesleri'dir.

2.1.2.1 Vakum UV Fotolizi (VUV)

UV spektrumu 3 banda ayrılır: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (100-200 nm) (Anonim, 1985). Bu bantlardan, UV-A ve UV-C çevresel proseslerde en yaygın kullanılan bantlardır. UV-A radyasyonu, uzun-dalga radyasyonu, yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık (black light) olarak da adlandırılmaktadır. Pek çok UV-A lambası 365 nm pik emisyonuna, bazıları da 350 nm pik emisyon değerine sahiptir. UV-C radyasyonu da, kısa dalga radyasyonu olarak adlandırılmakta olup su ve atıksuların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Düşük basınçlı civa buharı lambalarının spektral çıkışı, 254 nm ve %5-10'luk kısmı da 285 nm olduğundan dolayı dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadırlar.

Sıklıkla dalga boyunu 200 nm'nin altında tutmaya yarayan sıvı silika veya sodyum baryum camıyla kaplı germisidal lambalar 185 nm dalga boyunda atmosferik oksijenin ozona formasyonuna neden olurlar. Buna karşın, bazı fotokimyasal uygulamalarda, yüksek kaliteli kuvars malzemeler 185 nm dalga boyunda radyasyon yayarak düşük dalga boyunda yüksek enerji oluşumu avantajına sahip olurlar (fotonların 1 molu, 254 nm'de 471 kJ'e eşit enerji yayarken, aynı şekilde 185 nm'de de 647 kJ'e eşittirler). Unkroth ve arkadaşlarına (1997) göre, genel olarak, civa buharlı lambaların kuantum büyümesi, pek çok fotokimyasal reaksiyon için oldukça düşüktür. Buna karşın, bazı uygulamalar için, eksimer lazeri gibi radyasyon kaynakları daha etkilidir ve eksimer lazerleri klasik UV radyasyon kaynaklarının bir alternatifi olarak geliştirilmiştir.

190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek ($\cdot\text{OH}$) ve ($\cdot\text{H}$) radikallerinin artışına neden olmaktadır (Gonzales ve ark., 1994).



Ticari ölçekli VUV fotoliz sistemlerinin günümüz için uygulaması yoktur (Anonim, 1998). Buna karşın, laboratuvar ölçekli xenon-xenon eksimer lambalarının

kullanıldığı 172 nm'lik pik emisyon koşullarında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Jacob ve ark., 1993, Gozales ve ark., 1994).

2.1.2.2. Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (H_2O_2/UV)

Fotokimyasal proselerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 2.3'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001b).

Görünür sınırın üstündeki kısımda bazı fotosentetik aktivite gösteren bakteriler hariç az miktarda fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi mümkündür. Görünür ışık sınırında ise yeşil bitki ve algler için fotosentez prosesleri aktif olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca bu spektral aralıkta bazı boyalarla bazı moleküllerin sensitize reaksiyonlar vermesi veya kendi kendilerine fotokimyasal transformasyona girmeleri mümkün olabilmektedir. Fotokimyadaki pekçok çalışma UV sınırlarında yapılmaktadır. Bu üç alt aralığa bölünme insan cildinin UV ışığına olan hassasiyetiyle ilgilidir. UV-A aralığı, ciltte bronzlaşma olarak adlandırılan değişikliğe neden olur. UV-B aralığı, güneş yanıklarına ve hatta cilt kanserine neden olabilmektedir. UV-C aralığı ise protein, RNA ve DNA tarafından absorplandığında hücre mutasyonuna veya ölümüne neden olabilecek kadar tehlikelidir. UV-C aralığı germisidal aralık olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü bu aralık bakteri ve virüs inaktivasyonu için oldukça etkilidir. VUV aralığı ise tüm ortamlarca absorplanır (hava ve su dahil) ve bu nedenle sadece bir vakum altında transmute olabilmektedir. VUV prosesinde fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına neden olabilmektedir (Bolton, 2001b).

Tablo 2.3. Fotokimyasal Spektral Sınırlar

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kj/einstein)
<i>Yakın infrared</i>	700-1000	14286-10000	120-171
<i>Görünür Işık</i>	400-700	25000-14286	171-299
<i>Ultraviyole</i>			
<i>UV-A</i>	315-400	31746-25000	299-380
<i>UV-B</i>	280-315	35714-31746	380-427
<i>UV-C</i>	200-280	50000-35714	427-598
<i>Vakum-UV (VUV)</i>	100-200	100000-50000	598-1196

Kaynak: BOLTON, J. 2001, "Ultraviolet Application Handbook", Bolton Photosciences Inc., s.6.

Fotokimyasal proseslerde ışık karakteristik olarak incelendiğinde ise ışık hem tanecik hem de dalga özelliği gösteren bir yapıdır. Işık, enerji paketleri (fotonlar) halinde yayılır ve bunların bir dalga boyu ve frekansı vardır. Bu iki özellik aşağıda verilen bağıntıda radyasyonun Plank Kanunu olarak ifade edilmiştir.

$$u = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \lambda = h \cdot c \cdot \nu \quad (2.14)$$

$$U = N_a \cdot h \cdot \nu = h \cdot c \cdot N_a / \lambda = h \cdot c \cdot N_a \cdot \nu \quad (2.15)$$

Burada;

u: Fotonun enerjisi (J)

ν : Frekans (sn^{-1} , $1/\text{sn}$)

λ : Dalga boyu (nm)

ν : Dalga sayısı ($1/\text{m}$, m^{-1})

c: Işığın hızı ($2,9979 \times 10^8$ m/sn)

h: Planck sabiti ($6,6261 \times 10^{-34}$ J s)

N_a : Avagadro sayısı ($6,02214 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$)

U: Enerji (kJ/Einstein)

Hidrojen peroksit molekülünün (H-O-O-H) –O-O- bağlarının kırılabilmesi için Planck yasasına göre gerekli olan enerji 213 kJ'dür (Bolton, 2001b). Buna göre bir hidrojen peroksit molekülünün aşağıdaki gibi disosiyasyonuna uğraması için gerekli olan enerji yukarıda verilen formülasyonlarla hesaplanırsa adsorplanan fotonun maksimum dalga boyu 561,6 nm olarak bulunur. Ancak, hidrojen peroksit molekülünün bölünebilmesi için gerekli fotonları dalga boyu 561,6 nm 'den daha düşük olsa dahi hidrojen peroksit molekülü 300 nm'nin üzerinde UV ışınını absorplamaya başlamaz. Bu da fotokimyanın ilk kanununa işaret eder, diğer bir deyişle, foton ışığı absorplamadığı takdirde hiçbir fotokimyasal proses meydana gelmez (Anonim, 1998). $\cdot\text{OH}$ radikalinin oluşumunu aşağıdaki denklemle açıklamak mümkündür;



Düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyonuna sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir UV/H₂O₂ prosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Çünkü, H₂O₂'nin 254 nm'deki maksimum absorpsiyonunun düşük olmasından dolayıdır. H₂O₂'nin maksimum absorpsiyonu 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli $\cdot\text{OH}$ radikalinin üretimi için kullanılacak H₂O₂ miktarının artırılması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek H₂O₂ harcamasından dolayı proses mali açısından daha az verimli hale gelmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için, bazı fotokimyasal oksidasyon teknolojisi üreticileri, yüksek hassasiyetli, orta basınçlı geniş bant UV lambaları kullanırken diğerleri de H₂O₂'nin absorpsiyon karakteristiğine uyacak şekilde ayarlanabilen xenon lambaları kullanmaktadırlar (Anonim, 1998, www.philips.com, Bolton, 2001).

2.1.2.3 Ozon /UV Prosesi (O₃/UV)

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumunu sağlar. Peyton ve Glaze (1986), Ozon/UV prosesi esnasında H₂O₂ oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra

gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ prosesine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Ozonun nemli havadaki fotolizinden $\cdot\text{OH}$ radikali de aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:

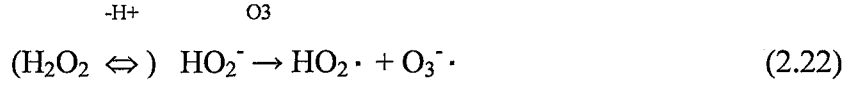


Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu 3300 1/M.cm olduğundan dolayı ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı civa buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur. Bu proseslerin ticari uygulamalarını bulmak mümkündür (Anonim, 1998). Arslan (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlamanın uygulandığı proseslerin içerisinde özellikle büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde O₃/H₂O₂ prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir.

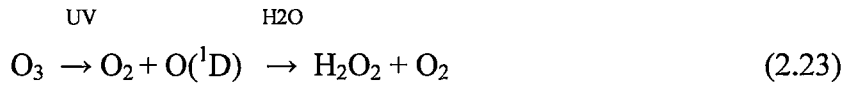
2.1.2.4 Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O₃/H₂O₂/UV)

Yukarıdaki bölümde de açıklandığı gibi ozonun kullanımı ile hidroksil radikalinin oluşumu pH değerinin artması ile birlikte artmaktadır. Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması hidroksil radikalinin oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksidin de ortama katılması

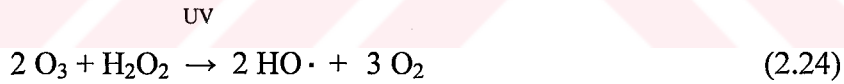
sonucu daha iyi hale getirmektedir (Hörsch, 2000). Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:



Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrışmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır (Denklem 2.4).

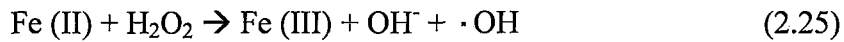


Bu prosesin bir diğer açıklaması da Contreras ve arkadaşları (2001) tarafından yapılmıştır. Yazarlara göre, proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prosestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Stokiyometrik denkleme göre (Denklem 2.24) ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elemine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir.



2.1.2.4 Foto-Fenton Prosesi

Ferrüz demirin (Fe (II)) hidrojen peroksit ile karmaşık reaksiyonu, Fenton reaksiyonu (1894) olarak bilinmektedir. Bu reaksiyon aşağıda görüldüğü gibi olup 100 yıldan fazla bir süredir bilinip uygulanmaktadır.

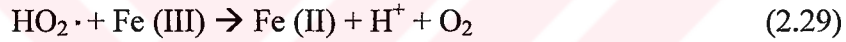
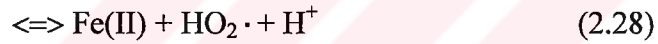
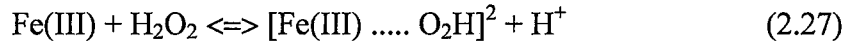


Oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali aynı zamanda Fe (II) ile reaksiyon verip Fe (III) formasyonunu sağlayabilir.



veya sudaki organik kirleticilerin birincil derecede oksidasyonu da reaksiyon verebilmektedir. Bu proses pH'ın 3'ten küçük olduğu seviyelerde etkilidir (Anonim, 1998).

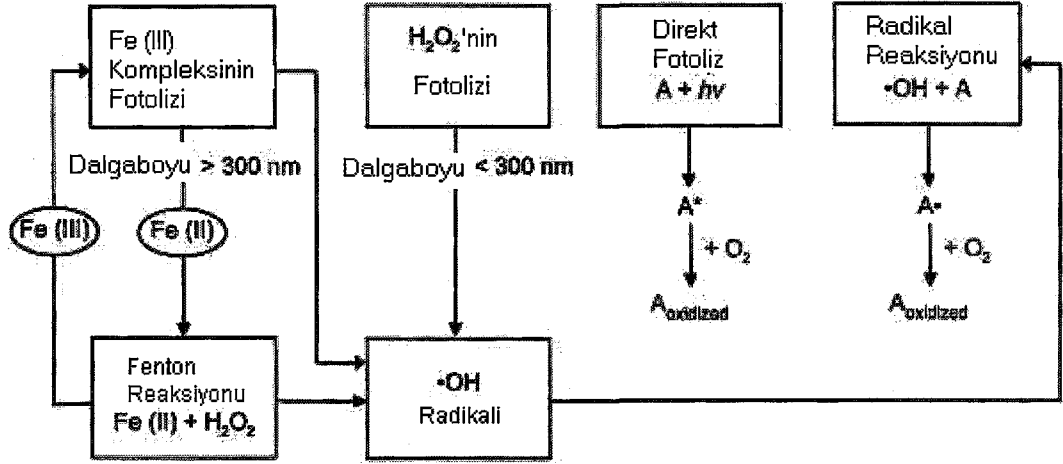
Hidrojen peroksidin dekompozisyonu Fe(III) tarafından da katalizlenmektedir (Walling, 1975). Bu proseste hidrojen peroksit, su ve O₂ moleküllerine dekompoze edilmiş ve Fe(II)'nin kararlı hal konsantrasyonu bu dekompozisyon esnasında sağlanmıştır. Reaksiyon;



Şeklinde gerçekleşmektedir.

Fe(II) iyonları H₂O₂ ile reaksiyona girdiğinde ·OH radikalini meydana getirir. Bu iyonlar da daha sonra sudaki organik bileşenleri oksitlerler. Buna karşın Fe(III) / H₂O₂ sistemi de aynı işi yapmasına karşın Fe(II) / H₂O₂ sisteminin reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu proses de düşük pH düzeylerinde (2.8) etkilidir.

Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir. Bu proses Foto-Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.1) Reaksiyonlar 3 kademede gerçekleşir. (i) Fe(III)'nin Fe(II)'ye indirgenmesi, (ii) Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu (iii) H₂O₂'nin fotolizi.

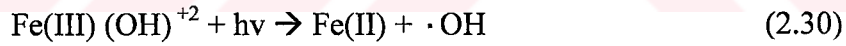


Not: "A" hedef kirlenici olup, "A[·]" ve "A[·]" reaksiyon ara ürünleridir.

Şekil 2.1 Foto-Fenton Prosesinin Şematik Gösterimi (Anonim, 1998)

i. Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesi

Fe(III) hiroksilatının veya ferrihidroksalatın (Fe(III) (OH)^{+2}) radyolojik olarak bozunması aşağıdaki denklemde de görüleceği gibi Fe(II) iyonunun ve ·OH radikalinin oluşumuna neden olur (Faust ve Hoigne, 1990).

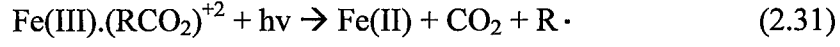


Bu reaksiyon dalga boyuna bağlı gerçekleşen bir reaksiyondur. Düşük dalga boyları organiklerin parçalanma hızını artırır. Dalga boyu arttıkça ·OH ve Fe(II) iyon formasyonu azalır. Örneğin; ·OH kuantum artışı 313 nm'de 0,14 iken 360 nm'de 0,017'dir (Faust ve Hoigne, 1990).

ii. Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu

Fe(III) iyonları stabil kompleksler, karboksilat ve polikarboksilatlarla (örneğin; oksalik asit anyonu) iyon çifti oluşturacak şekilde bulunur. Bu kompleksler,

fotokimyasal olarak aktif ve uyarıldıklarında da Fe(II) iyonu oluşturacak haldedirler (Balzani ve Carassiti, 1970). Denklem aşağıdaki gibidir;



·R radikali, çözünmüş oksijenle reaksiyona girebilir ve daha sonra ayrılabilir. Fe(II) iyonları da Fenton reaksiyonuna katılır ve ·OH radikali oluşturur. Karboksilatlar organik kirleticilerin oksidasyonu esnasında fotokatalizör halini alırlar. Bu yüzden, fotodekarboksilasyon, denklem (2.29)'da olduğu gibi organik kirleticilerin mineralizasyonu ve gideriminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

iii. H₂O₂'nin fotolizi

Hidrojen peroksitin direkt fotolizi denklem (1)'de olduğu gibidir. Ancak kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahip demir komplekslerinin bulunduğu ortamda bu reaksiyon, kirleticilerin fotodegradasyonuna az katkı sağlamaktadır.

2.2 Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri olarak;

- UV/TiO₂ prosesi (350 nm)
- UV/ZnO prosesi (350 nm)
- UV/boya prosesi (350 nm)

kullanılmaktadır.

Bu proseslerden en yaygın kullanılanları UV/TiO₂ ve UV/ZnO prosesleridir. Çeşitli boylarla yapılan denemelerde iyi sonuçlar elde edilmiş olsa da sudan boyayı uzaklaştırmanın da ayrı bir sorun olduğu düşünülürse uygulanabilir olmadığı görülmektedir.

Bu proste kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Yarı-iletkenler iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Düşük enerji valans bandı ve yüksek

enerji iletim bandı. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içerir. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayrım küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır (Anonim, 1998).

Işık, bir enerji kaynağı oluşturup, bir elektronun valans bandından iletim bandına geçişinde veya enerji bandının uyarılması sonucu enerji yükseltilmesinde kullanılmaktadır. Valans banttaki elektron fotonu absorplar, absorplanan foton elektronun enerji seviyesini yükseltir ve elektronun iletim bandına geçişini sağlar (Anonim, 1998).

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletkenler, TiO_2 , stronsiyum titanyum trioksit ve ZnO 'dur. TiO_2 , fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir. TiO_2 üç kristalin formda bulunur; rutil, anataz ve brukit. Çalışmalarda görüldüğü üzere anataz form en yüksek $\cdot OH$ üretme kapasitesine sahiptir (Tanaka ve ark. 1993). Şu an için deneysel çalışmalarda en yaygın kullanılan TiO_2 Degussa firmasının ürettiği P-25 titandioksittir.

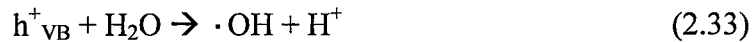
TiO_2 için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO_2 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.2'de özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Al-Ekabi ve ark., 1993).



e^-_{CB} : İletkenlik bandındaki elektron

h^+_{VB} : Valans banttaki foton

TiO_2 taneciği yüzeyinde, bant boşlukları H_2O ve OH^- ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi $\cdot OH$ radikalini oluştururlar.

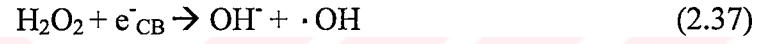




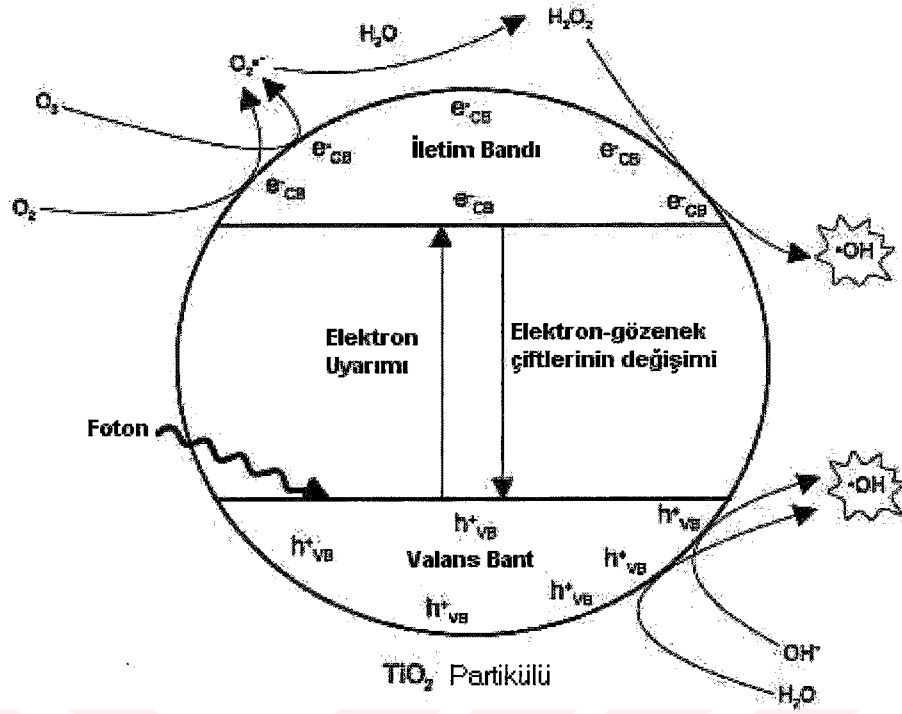
Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O_2 ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit ($O_2 \cdot^-$) iyonlarını oluşturur.



$O_2 \cdot^-$ 'de H_2O ile reaksiyona girerek $\cdot OH$, OH^- ve O_2 oluşturur.



Ayrıca denklem (2.36)'da oluşan OH^- 'de fotonla reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikalini oluşturur .



Şekil 2.2. TiO_2 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi (Anonim, 1998).

2.3 İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Başlıca Faktörler

Organik kirleticilerin fotokimyasal proseslerle oksidasyon hızları çeşitli parametrelere göre de değişmektedir. Bunlar; UV reaktörünün özellikleri (hacmi, ışık kaynağına yakınlık), UV kaynağının türü (düşük veya yüksek basınçlı civa buharı lambası, UV yoğunluğu) ve çözeltinin kompozisyonudur (UV absorplama kapasitesi, bulanıklık) (De Laat ve ark., 1999, Ruppert ve ark., 1993, Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996, Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997, Neamtu ve diğ., 2003, Wu ve diğ., 1999, Pignatello, 1992, Sun ve Pignatello, 1993). Bu parametrelerin organiklerin giderimine olan etkileri aşağıdaki bölümlerde belirtilmiştir.

2.3.1 pH'm Etkisi

Uygulanan ileri oksidasyon proses tipine göre işletim pH aralığı da önemli değişimler gösterebilmektedir. Ozonlama prosesi için yüksek pH değerlerinde (pH>11,5) Staehlin ve Hoigne (1982) tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlama prosesinin mekanizmasının değişim gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincirleme reaksiyon başlatması ile gerçekleşmektedir. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alkalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000).

Fenton prosesi ile yürütülen çalışmalarda ise büyük çoğunlukla işletme pH değerinin 3 civarında olduğu belirtilmiştir (Benitez ve ark., 2001b, Gürses, 2004, Azbar ve ark., 2004). Fenton prosesinde, düşük pH değerlerinde (pH<2,5) $(\text{Fe(II)} (\text{H}_2\text{O}))^{+2}$ iyonu oluşur ve bu oluşan ürünün reaksiyon hızı hidrojen peroksitten çok düşüktür (Tang ve Huang, 1996). Buna ilave olarak çok düşük pH değerlerinde hidroksil radikalinin hidrojen iyonları ile olan avcı etkisi de ayrı bir olumsuz etki teşkil etmekte (Tang ve Huang, 1996) ve Fe^{+3} iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi de engellenmektedir (Pignatello, 1992). Fenton prosesleri, demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle asidik pH değerlerinde etkilidir ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi pH = 2.8-3.0 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello, 1992). Çözeltinin pH değerinde meydana gelen ani düşüşler veya yükselişler demirin katalitik aktivitesini düşürür (Gürses, 2004).

Fotokimyasal prosesler için de pH önemli bir parametredir. Heterojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde ortam pH'ı kompleks bir etkiye sahiptir (Gogate ve Pandit, 2004a). Yarı iletkenlerin kullanıldığı fotokimyasal oksidasyon proseslerinde pH, kullanılan yarı-iletkenin sıfır noktası yükü (zero point charge) ile alkalı olduğu kadar kirletici ile katalist yüzeyi arasındaki elektrostatik dengeyi de etkileyici faktöre sahip olabilmektedir (Chen ve Ray, 1998). Bazı kirleticiler için ortam pH değerinin

zayıf asidik olmasının giderim verimini artırıcı etki yaptığı kimi araştırmacılar tarafından yaptıkları çalışmalarda bildirilmiştir (Andreozzi ve ark., 2000, Tanaka ve ark., 2000). Bazı kirleticiler ise fotokatalitik proseslerde yüksek pH değerlerinde daha yüksek giderim verimi ile sonuç vermektedirler (Tanaka ve Saha, 1994, Trillas ve ark, 1996, Choi ve Hoffmann, 1997). Diğer bir ifade ile fotokatalitik prosesler için pH genellemesi yapmak doğru değildir ve mutlaka bu prosesler için laboratuvar ortamında çalışmalar yürütülerek pH optimizasyonu yapılmalıdır.

Homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri için ise durum farklıdır. H_2O_2/UV prosesi için düşük pH değerleri (pH 2,5-3,5) önerilmektedir (Azbar ve ark, 2004, Kestioğlu ve ark, 2005, Beltran ve ark., 1993, Arslan ve Balcıoğlu, 1999, Anonim, 1998, Bossmann ve ark, 2001, Crittenden ve ark, 1999). Bunun en önemli nedeni suda bulunan hidroksil avcılarının, özellikle de iyonik olan (karbonat ve bikarbonat) radikal avcılarının düşük pH değerlerinde ortamdan uzaklaştırılarak yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi gösterilebilmektedir. O_3/UV prosesinde ise işletim pH değerlerinin nötral veya zayıf bazik seviyelerde olmasının yüksek giderim verimliliklerine neden olabileceği bazı çalışmalarda ortaya konmuştur (Beltran ve ark., 2001, Mansilla ve ark, 1997, Andreozzi ve ark, 1999). Bunun en önemli nedeni ise ozonun alkali çözeltiler içerisinde kısa ömürlü oluşudur. Bu kısa ömürlülük ozonun suda daha hızlı dekompoze olmasını ve hidroksil radikali oluşumunu hızlandırılmasını sağlamaktadır (Andreozzi ve ark., 1999, Hoigne, 1998).

Foto-Fenton prosesi için de işletme pH değerinin 2,8-3 dolaylarında olması tavsiye edilmekte ve bunun nedeninin Fenton ve homojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde açıklanan nedenlerle aynı olduğu bildirilmektedir (Arslan, 2000, Gürses, 2004, Balcıoğlu ve Arslan, 1997, Gogate ve Pandit, 2004 b, Arslan ve Balcıoğlu, 1999b).

2.3.2 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın literatürde çok az, hatta nadiren denebilecek düzeyde bir değişken olarak alınmasına karşın, sıcaklık ileri oksidasyon prosesleri için bir diğer önemli işletme parametresidir. İşletme sıcaklığı homojen fotokimyasal prosesleri için genellikle

oda sıcaklığı olarak ön görülmektedir (Benitez ve ark., 2001a, Beltran ve ark, 1994, Andreozzi ve ark, 2001).

Gogate ve Pandit (2004), tarafından yapılan bir çalışmada, homojen fotokimyasal oksidasyon prosesi için sıcaklığın normal sıcaklık değerlerinde kullanılması gerektiği bildirilmektedir. Hidrojen peroksit kullanılan proseslerde, hidrojen peroksidin 50 °C'nin üzerine çıkılmaya başlandıkça bozunmaya başladığı, 70 °C'nin üzerindeyse tamamen bozunarak su ve oksijene ayrıştığı bildirilmektedir. Yine aynı çalışmada ozonla yapılan sistemlerde ozonun doyumluk konsantrasyonunun da yüksek sıcaklıklarda çok düştüğü ve arıtma verimini olumsuz etkilediği bildirilmektedir.

Heterojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde ise durum yine çok farklılık göstermemektedir. Genelde bütün denemeler oda sıcaklığında yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, bu prosesler için çalışma sıcaklığının 20-80 °C aralığında kullanılabileceği ancak bu sıcaklığın üzerine çıkılması durumunda soğutma sistemlerinin kullanımının zorunlu olduğu bildirilmektedir (Zeltner ve ark, 1993, Fox ve Duley, 1993, Hofstadler ve ark, 1994, Andreozzi ve ark, 2000, Gogate ve Pandit, 2004a).

Fenton ve Fenton benzeri prosesler için de durumun homojen proseslerden çok farklı olmadığı belirtilmektedir (Lin ve Lo, 1997, Rivas ve ark, 2001). Yapılan bu çalışmalarda bu prosesler için de sıcaklığın 10-40 °C arasında kullanılabileceği bildirilmektedir. Rivas ve ark. (2001), tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın 40 °C'yi geçmesinin beklendiği durumlarda hidrojen peroksidin ayrışmasının hızlanmaya başlayacağından soğutma uygulamasının zorunlu olduğu bildirilmektedir. Lin ve Lo (1997) tarafından yapılan çalışmada Fenton prosesi için optimum sıcaklığın 30 °C olduğu bildirilmiştir.

2.3.3 Reaktör Özellikleri ve Kullanılan Kimyasallar

Reaktör özelliği açısından, fotokimyasal oksidasyon sistemlerinde en önemli faktör reaktör içerisindeki ışık dağılımıdır (Bolton, 2001, Mukherjee ve Ray, 1999). Bunun için reaktör içerisindeki ışığın dağılımının iyi bilinmesi ve izlenmesi gerekmektedir (Bolton, 2001a). Kullanılacak lamba türü, dalga boyu ve ışık şiddeti dağılımı da fotokimyasal oksidasyon prosesleri için reaktör tasarımında önemli rol

oynayan faktörlerdir. Örneğin, heterojen proseslerde ışık dalga boyu 350 nm dolaylarında yeterli iken, homojen prosesler için minimum dalga boyu 254 nm olarak gerçekleşmektedir. Vakum UV fotolizinde ise 200 nm'nin altında bir ışık kaynağı kullanılması zorunludur (Bolton, 2001b). Bu ışık kaynak ve türleri de reaktör dizaynını önemli ölçüde etkilemektedir. Heterojen proseslerde güneş ışığından gelen radyasyon kullanılarak solar fotokatalitik reaktörler de kullanılabilirken, homojen proseslerde UV ışık kaynakları kullanılmalıdır. Ayrıca UV ışığın suya nüfuz etmesinde de bu dalga boyları etkilidir. Heterojen proseslerde lambanın etrafına pyrex kılıflar kullanılabilirken, homojen proseslerde 254 nm ve daha alt dalga boyundaki UV ışığının suya geçebilmesi için mutlaka sentetik kuvars kılıfların kullanımı zorunludur.

Fotokimyasal prosesler için bir diğer önemli faktör ise bulanıklılıktır. Bulanıklılık da suyun içerisinde UV ışığının hem penetrasyonuna engel olmakta hem de UV lambayı çevreleyen kuvars veya pyrex kılıfları kaplayarak kirlenmelerine neden olmaktadır (Bolton, 2001b, Lin ve ark, 1999). Bu nedenlerden dolayı bulanıklılık proses öncesinde dikkatle incelenmeli ve kuvars kılıfların kirlenmesi durumunda temizliği için gerekli tedbirler önceden alınmalıdır (www.wedeco.com).

Ayrıca proseslerde kullanılan katalistlerin, gazların ve kimyasalların dozlama sistemleri de önemli yer tutmaktadır. Heterojen proseslerde kullanılacak olan katalistin türü ve miktarı laboratuvar denemeleri ile önceden ve hassas olarak belirlenmelidir (Andreozzi ve ark, 2000). Kullanılacak katalist türünde pek çok literatürde de yer bulan Degussa P-25 önemli bir yere sahip gözükmektedir (Yamazaki ve ark., 2001). Ozon kullanılan fotokimyasal oksidasyon prosesleri için ise ozonun hem üretiminin hem de suya karışan miktarının üretilen miktara göre az olmasından dolayı kısmı basınç artışlarının uygulanabileceği veya statik mikserlerle karışımın artırılabilceği bildirilmektedir (Martin ve Galey, 1994, Glaze, 1987). Hidrojen peroksit için ise besleme sistemlerinde dikkatli olunması gerektiği, dozlama işlemlerinin graviteli sistemlerle yapılmasının faydalı olacağı bildirilmektedir (Gogate ve Pandit, 2004a). Dozaj pompası ile beslemenin de uygulanabileceği ancak bu durumda daha dikkatli davranılması gerektiği bildirilmektedir. Ayrıca hidrojen peroksidin kullanımı esnasında dozun önceden çok iyi belirlenmesi ve fazla tüketimle hidrojen peroksitin hidroksil radikali ile olabilecek olan reaksiyonlarından kaçınılması gerektiği bildirilmektedir (Arslan, 2000).

Fenton reaksiyonlarında kullanılan Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 reaktanlarının başlangıç konsantrasyonları çok önemlidir. Aşırı demir dozlarında demir radikal tutucu olarak davranır, ayrıca arıtma sonrasında oluşan çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. H_2O_2 yüksek konsantrasyonlarda iyi bir arıtma sağlar fakat H_2O_2 'in aşırısı diğer proseslerde olduğu gibi radikal tutucu olarak davrandığından arıtma verimini düşürür. Bundan dolayı arıtma proseslerinin başlangıcında optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. (Pignatello, 1992, Rodríguez ve diğ., 2002). Ayrıca arıtılmış sudaki kalıntı H_2O_2 girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Gürses, 2004).

2.3.4 Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi

Su ortamında bulunan iyonik türler kirleticilerin adsorpsiyon yolu ile tutarak radikallerce ayrışmasının engellenmesine neden olabildikleri gibi, UV ışığın suya geçişine ve radikallerin organiklerle reaksiyona girme hızından daha yüksek bir hızla reaksiyon vermelerine ve arıtma veriminin düşmesine neden olabilmektedirler. Arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve ilgili konsantrasyonları Tablo 2.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. UV/Oksidasyon Arıtma Prosesinin Verimini Etkileyen Faktörler

Arıtmayı Etkileyen Faktörler	İlgili Konsantrasyonlar (mg/L)
UV Girişimi Yapanlar:	
Nitrat (NO ₃ ⁻)	> 10
Nitrit (NO ₂ ⁻)	> 10
Fosfat (PO ₄ ⁻)	> % 1
Klorür İyonu (Cl ⁻)	> % 1
KOİ	> 1000
Ferrous iyon (Fe ³⁺)	> 50
Hidroksil Radikali Tutucular:	
Klorür İyonu (Cl ⁻)	> 1000
Nitrit (NO ₂ ⁻)	> 10
Karbonatlar (HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ⁻²)	> 300
Sülfid (SO ₃ ⁻²)	> hedef kirleticiler
Sülfür (S ⁻²)	> hedef kirleticiler
Çökelekler:	
Kalsiyum (Ca ⁺)	> 50
Ferröz iyonu (Fe ³⁺)	> 50
Magnezyum (Mg)	> 1000

Kaynak: GÜRSES, F. Antibiyotik formülasyon atıksularının fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, 2004, s. 14.

2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri İle Organiklerin Oksitlenme Mekanizmaları

İleri Oksidasyon Proseslerinde organiklerin oksitlenmesi aslında iki kademe gerçekleşmektedir. Birinci kademe, hidroksil radikalının üretimidir. Hidroksil radikalının üretim yolları hakkında tüm bilgiler yukarıda verilmiştir. İkinci kademe ise üretilen bu hidroksil radikallerinin organik maddeleri oksitlemesi ve kimyasal dekompozisyonun gerçekleşmesidir. Bu durum aşağıda basitçe formüle edilmiştir (Benitez, 2000).

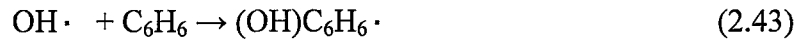


Clarke ve Knowles (1982), yaptıkları bir çalışmada organik maddeden hidrojen atomunun koparılması ile oksidasyonu için genel bir kimyasal denklem oluşturmuşlardır. Carey'de (1990) yaptığı bir çalışmada organiklerin hidroksil radikallerince ayrışması için genel bir denklem sistemi vermiştir.

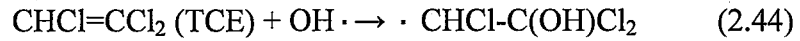


Organik maddelerin fotokimyasal veya diğer ileri proseslerle üretilen hidroksil radikalleri, ortamdaki organik kirleticilerle reaksiyona girerek organik maddeyi büyük oranda karbondioksit ve suya dönüştürmektedirler. Ancak hidroksil radikalleri başka reaksiyonlarda verebilmektedir. Bunlar temel olarak katılma, hidrojen koparması, elektron transferi ve radikal-radikal reaksiyonları olarak tanımlanmaktadır ve kısaca aşağıda verilmiştir;

- Katılma Reaksiyonları

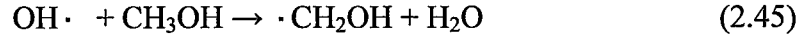


veya



Bu reaksiyonlarda hidroksil radikali tam doymamış veya aromatik yada alifatik bileşiğin bünyesine katılarak serbest radikal oluşturur (sikloheksadienil radikali) (Irmak 2000, Bolton, 2001b).

- Hidrojen Koparması



Burada da hidroksil radikali organik maddenin bünyesindeki hidrojeni kopararak reaksiyona girmiş ve sonuçta bir organik radikalle, su oluşturmuştur (Bolton, 2001b, Irmak, 2000).

- Elektron Transferi

Genellikle inorganiklerle gerçekleşmektedir (Bolton, 2001b);



Irmak (2000) tarafından yapılan bir çalışmada ise, hidroksil radikalının daha yüksek değerlikli bir iyonla reaksiyona girmesi ile veya bir mononegatif iyonu yükseltgemesi durumunda ortamda bir atom ya da serbest bir radikal oluşumunun gerçekleşeceğini belirtmektedir.



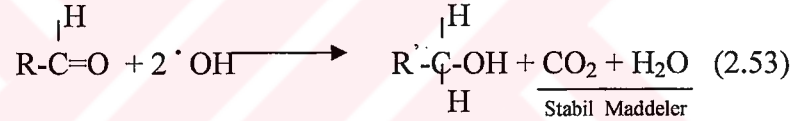
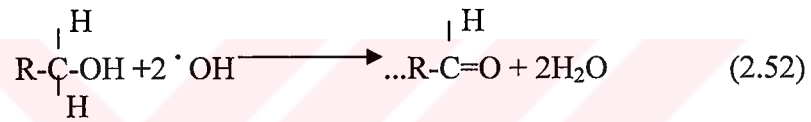
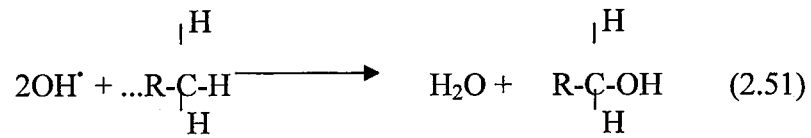
- Radikal-Radikal Reaksiyonlar veya Kenetlenme

Hidroksil radikali UV ışığı zayıf bir şekilde absorplar, buna karşın, hidroksil radikalının kararlı hal konsantrasyonu 10^{-9} M'dan daha düşük olduğundan çok az bir UV ışığını absorplaması da mümkün olmaktadır (Bolton, 2001b). Diğer bir ifadeyle bir hidroksil radikali başka bir hidroksil radikali ile veya başka bir radikalle karşılaşması durumunda kararlı ürünler oluşturmak üzere reaksiyona girerler (Irmak, 2000).



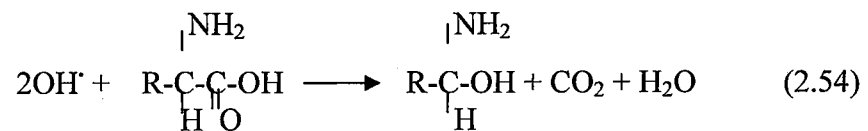


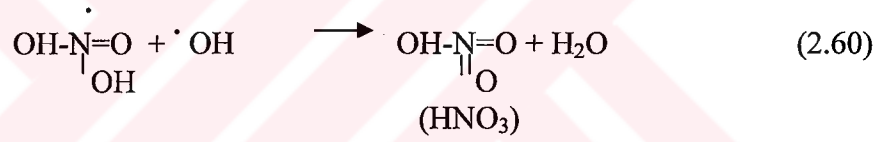
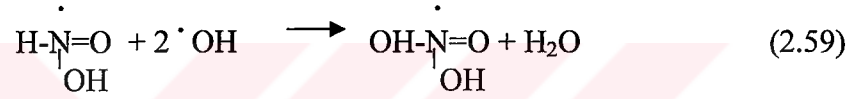
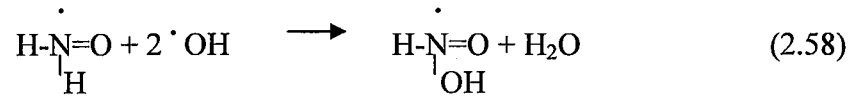
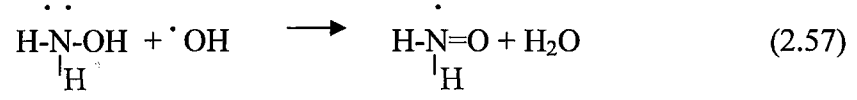
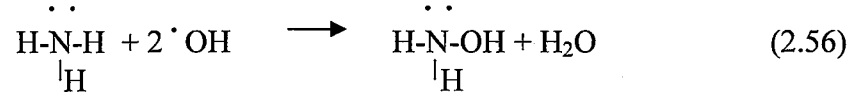
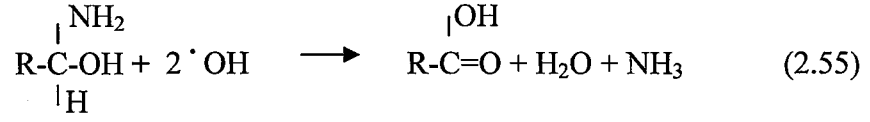
Yukarıda verilen reaksiyonlar organiklerin oksitlenmesinde genel ifadeler içermektedirler. Organiklerin hidroksil radikalince ayrışmasının daha iyi anlaşılabilmesi için genel bir açıklama getirmiştir ve denklem sistemleri aşağıda verilmiştir:



Karbonlu madde hidroksil radikali ile birlikte birinci kademedeki karbona bağlı hidrojenin elektronunu alıp su oluşturur. İkinci kademedeki karbonlu maddeyi parçalar ve hidroksit iyonu teşkil eder ve bu iyon karbona bağlanır. Sonraki kademelerde aynı mekanizmayı devam ettirerek karbonlu maddeler karbondioksit ve suya dönüşerek stabil hale gelirler.

Proteinli ve azotlu maddelerin parçalanmasına ilişkin reaksiyon sistematığı de aşağıda verilmiştir:





Yukarıda da görüldüğü gibi azotlu maddeden hidroksil radikali elektron kopararak dolayısı ile azotu yükseltgeyerek stabil hali olan nitrat formuna kadar yükseltir, bu arada ortamın pH'ı düşer.

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN ENDÜSTRİYEL ve EVSEL ATIKSULARA UYGULANMASI

3.1 İleri Oksidasyon Proseslerinin Endüstriyel Atıksulara Uygulanması

Organik toksik kirleticilerin gideriminin biyolojik yollarla gerçekleştirilmesi oldukça güçtür. Bu nedenle bu tip organiklerin giderimi için yeni tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojiler genellikle faz ayrımını (adsorpsiyon prosesleri, ayırma teknikleri) ve organikleri tam olarak parçalayan prosesleri (kimyasal oksidasyon/redüksiyon) içermektedir. Kimyasal oksidasyonun genel amacı kirleticilerin karbondioksit, su ve inorganiklere veya en azından daha az tehlikeli ara ürünlere indirgemektir (Andreozzi ve ark., 1999). Bu amaçlarla organiklerin ve çeşitli atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılması literatürde geniş bir biçimde incelenmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmaların en başında tekstil atıksuları ve boyar maddelerle yapılan renk, KOİ ve TOC giderim çalışmaları dikkat çekmektedir.

Lizama ve arkadaşlarının (2001)'de yaptıkları çalışmada, TiO₂ ile deneysel çalışmalar yürütülmüş ve tekstil atıksularında renk giderimi üzerinde çalışmışlardır. 1 L hacmindeki reaktörde 125 W güce sahip 365 nm dalga boyunda ışık sağlayan lambalar kullanılmış ve 2 saatlik periyot boyunca izlenen parametrelerin değişimi izlenmiştir. Ayrıca çalışmalar 254 nm'de de yürütülmüş ve 15-20 dakika sonunda tamamen renk gideriminin başarıldığı belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan boyalar azo boyar maddeler olduğu belirtilmekte ve elde edilen KOİ verimleri incelendiğinde 60 dakikalık periyot sonunda %50-80 arasında değişen KOİ giderim verimlerinin elde edildiği görülmektedir.

Arslan ve Balcıoğlu (1999a) tarafından yapılan bir çalışmada ise yine tekstil boyama atıksularında renk, TOC ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde %77-98 KOİ, %51-56 TOC giderim verimlerinin elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca Foto-Fenton prosesiyle karşılaştırma yapılmış ve Foto-Fenton prosesinin 20 kat daha hızlı sonuç verdiği belirtilmiştir.

Kang ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada, fotokimyasal prosesler tekstil atıksularının arıtımında denenmiştir. Çalışmada iki farklı tekstil boyası kullanılarak hazırlanan sentetik tekstil atıksuyunda yürütülmüştür. Çalışmalarda 60

dakika sonunda genel KOİ giderimi %36 (giriş KOİ=300 mg/L) ve renk giderimi %93 olarak gerçekleştiği bildirilmiştir. Çalışmada değişik pH değerlerinde denemeler yapılmış ve pH değerlerinin 3 dolaylarında optimum verimin elde edildiği belirtilmiştir.

Azbar ve arkadaşları (2004), polyester ve asetat boyama yapan bir tekstil fabrikasının atıksuları üzerinde yürüttükleri çalışmalarda fizikokimyasal arıtma O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve Fenton proseslerini kullanarak KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında alüminyum sülfat, demir (III) klorür ve demir sülfat koagülant olarak kullanılmış ve 350 mg/L demir sülfatın pH 8,5'te en yüksek renk giderimi (%49,2) sağladığı bildirilmiştir. Ozonlama çalışmalarında KOİ giderim veriminin %60-90 arasında değiştiği ve en iyi giderimin pH 9'da elde edildiği bildirilmiştir. O_3/UV prosesinin en iyi gideriminin pH 9'da gerçekleştiği ve %93 renk ve %94 KOİ giderim verimlerinin elde edildiği bildirilmiştir. H_2O_2/UV prosesi için optimum pH değerinin 3 olduğu ve 300 mg/L hidrojen peroksit dozunda %90 KOİ ve %85 renk giderim verimleri elde edilmiştir. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde de optimum pH değerinin 3 olduğu ve 200 mg/L hidrojen peroksit dozu eşliğinde %99 KOİ ve %96 renk giderimi sağlandığı bildirilmiştir. Fenton prosesi için gerekli demir sülfat dozunun 500 mg/L hidrojen peroksit dozunun 300 mg/L ve optimum pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. Fenton prosesinin %96 KOİ ve %94 renk giderimi sağladığı ve yapılan maliyet değerlendirmesinde en uygun proses olarak belirlendiği açıklanmıştır.

Neamtu ve arkadaşları (2003), yaptıkları bir çalışmada reaktif azo boyalar, Reaktif Sarı 84 (RY84) ve Reaktif Kırmızı 120 (RR120)'nin Foto-Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri ile giderimi üzerinde çalışmalar yürütmüşlerdir. Prosesler üzerinde bekleme süresinin, pH, H_2O_2 dozu, reaksiyon süresi, ışık ve Fe^{2+} iyonlarının etkilerini araştırmışlardır. Optimum pH değerleri RY84 için 3 ve RR120 için 2 olarak belirlenmiş ve her iki boyar madde için pH = 3 değerinde yürütülen Fe^{2+} ve H_2O_2 optimizasyon çalışmalarında optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranını 1:20 olduğu ve 15 dak. sonunda % 98'in üzerinde arıtma verimi elde edildiği bildirilmiştir. UV ve güneş ışığı altında yürütülen denemelerde yüksek giderim verimleri elde edilirken, her iki ışık kaynağı arasında ciddi bir giderim verim farklılığı gözlenmediği ifade edilmiştir.

Bali (2004) tarafından yapılan bir çalışmada da, Chrysophenine Yellow (DY 12), Congo Red (DR 28) ve Remazol Black B (RB 5) boyar maddelerinin H_2O_2/UV prosesi ile renk, KO_1 ve TOC giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar kendi pH değerlerinde ve herhangi bir tanponlama yapmaksızın yürütülmüş ve 100 mg/L'lik DY 12, RB 5 ve DR 28 boyar madde konsantrasyonları için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonları sırasıyla 45 mM, 45 mM ve 60 mM olduğu belirtilmektedir. Renk giderim veriminin 45-120 dakika arasında değişen bekleme süreleri için ve %87,5 ile %100 arasında değişti belirtilmektedir.

Literatürde ileri oksidasyon proseslerinin etkisinin önemle incelendiği bir diğer konu ise fenolik bileşikler ve zeytin karasuyunun artımıdır.

Esplugas ve arkadaşları (2002), O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve Fe^{+2}/H_2O_2 ve fotokataliz yöntemleri ile fenol giderimi üzerinde çalışmalar yürütmüşlerdir. Yapılan çalışmalarda sadece ozonlama dışındaki tüm ozonla yürütülen proseslerin çok verimli olmadığı hatta ozonlamaya nazaran daha kötü sonuç verdiği, H_2O_2/UV prosesinin ise UV ve fotokataliz prosesinden 5 kat daha hızlı olduğu bildirilmiştir. Fenton prosesinin en yüksek oksidasyon hızına sahip olduğu ve 40 kat daha hızlı reaksiyon gerçekleştirdiği bildirilmiştir. Yapılan maliyet değerlendirmelerinde ise ozonlamanın tüm proseslerden daha iyi bir maliyete sahip olduğu (1,09 USD/kg) belirtilmiştir.

Benitez ve arkadaşları (1997) yaptıkları bir çalışmada ise zeytin işlemesi sırasında ortaya çıkan önemli fenolik bileşikler olan caffeic, p-coumaric, syringic ve vanilic asitlerin O_3/UV prosesi ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan fotokimyasal oksidasyon denemelerinde pH=5 değerinde caffeic asidin %56,5 oranında, p-coumaric asidin yine 9 pH'da %56,5, syringic asidin 9 pH'da %39,8 ve vanilic asidin yine 9 pH değerinde %23,3 oranında giderildiği bildirilmiştir.

Yine Benitez ve arkadaşları'nın (2000) yaptıkları bir başka çalışmada ise çeşitli klorofenol bileşiklerinin (4-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,4,6-tetraklorofenol) UV/ H_2O_2 , foto-fenton ve O_3/UV prosesleri ile artılabilirlikleri incelenmiştir. UV/ H_2O_2 prosesi ile yürütülen çalışmalar pH=2 ve 25 °C'de yürütülmüş ve 4-klorofenolün 5 dakika sonunda %89 giderilebildiği, 2,4-diklorofenolün 30 dakika sonunda %74, 2,4,6-triklorofenolün 30 dakika sonunda %66 ve 2,3,4,6-tetraklorofenolün de 30 dakika sonunda %63 oranında giderilebildiği belirlenmiştir.

Foto-Fenton denemelerinde de pH 2 değerinde çalışmalar yürütülmüş ve 2,5 dakikada 4-klorofenolün %81 oranında giderilebildiği, 2,4-diklorofenoln 20 dakika sonunda %84 oranında giderildiği, 2,4,6-triklorofenolün 20 dakika sonunda %79 oranında giderildiği ve 2,3,4,6-tetraklorofenoln de 20 dakika sonunda %67 oranında giderilebildiği bildirilmiştir. O₃/UV prosesi ile yapılan çalışmalar ise 2-9 pH aralığında yürütülmüş ve en iyi giderim verimliliğinin tüm klorofenol bileşikleri için 9 da gerçekleştiği bildirilmiştir. Yine bu denemelerde de 4-klorofenolün 2,5 dakikalık bekleme süresi sonunda %78 oranında giderilebildiği, 2,4-diklorofenoln ise 20 dakikalık bekleme süresi sonunda %64 giderilebildiği, 2,4,6-triklorofenolün 20 dakikalık bekleme süresi sonunda %73 giderilebildiği ve 2,3,4,6-tetraklorofenoln de 20 dakika bekleme süresi sonunda %77 oranında giderilebildiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmalarda tüm proseslerin oldukça yüksek giderim verimliliğine sahip olduğu ve proseslerin hidroksil radikalinin retilerildiği optimum koşullar içerisinde verimli bir Şekilde alışabildiğinin ortaya konduğu ifade edilmektedir.

Benitez ve arkadaşlarının (2001) siyah zeytin üretiminden kaynaklanan atıksular üzerinde UV/H₂O₂, Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile yürüttükleri bir başka çalışmada ise 6 saatlik bekleme süresi sonunda sadece UV prosesinin %35 KOİ giderim verimi sağladığı belirtilmektedir. UV/H₂O₂ prosesinin 0,11 M H₂O₂ dozunda, 120 dakikalık bekleme süresinde %59 KOİ giderim verimi sağlarken, 6 saatlik bekleme süresinde %71 KOİ giderim verimi sağladığı, Fenton prosesinin 6 saatlik bekleme süresi sonunda %65 KOİ giderim verimi elde edildiği, Foto fenton prosesinde ise yine aynı (6 saat) sürenin sonunda %76'lık KOİ giderim veriminin sağlandığı ifade edilmektedir.

Preis ve arkadaşları (1996), zeytin yağı üretiminden gelen atıksular üzerinde anataz formdaki TiO₂ tozu ile hem güneş hem de UV ışık kaynağı kullanarak yaptıkları denemelerde fenol içeriğinin pH=9 ve üzerindeki değerlerde 800 mg/L'den 530 mg/L'ye 48 saatlik bekleme süresi sonunda inebildiğini bildirmişlerdir. Yapılan denemelerde 3,86 mg/L anataz formdaki maddenin kullanıldığı bildirilmiştir. Suda bulunan radikal avcılarının gideriminin, KOİ gideriminde pozitif etkiye sahip olduğu ve bulanıklılığın sudaki giderim verimliliğine olumsuz bir etkisinin olmadığını bildirmektedirler. Ayrıca kısa dalga boydaki UV ile yakın dalga boydaki UV ışığı arasında da bir farklılık gözlenmediğini ifade etmektedirler.

Kestioğlu ve arkadaşları (2005) ise zeytin karasuyu üzerinde çeşitli fizikokimyasal ve fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmaları yürütmüşlerdir. Yazarlar yaptıkları çalışmalarda öncelikle asit kraking uygulayarak atıksuya bir ön arıtma tatbik etmişler ve bu işlemde çıkan süpernatant üzerinde kimyasal arıtılabilirlik, adsorpsiyon ve fotokimyasal oksidasyon denemeleri yürütmüşlerdir. Asit kraking sonucu %38 KOİ ve %23 toplam fenol giderimi sağlanmışlardır. Kimyasal koagülasyon denemelerinde alüminyum sülfat ve demir (III) klorür koagülantları kullanılmış ve demir (III) klorür kullanılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında optimum pH=8, optimum kimyasal dozu 3000 mg/L, KOİ giderim verimi %95 ve fenol giderim verimi de %90 olarak belirlenmiştir. Asit kraking ve demir (III) klorür ile koagüle edilmiş atıksuya O₃/UV ve H₂O₂/UV prosesleri ile fotokimyasal oksidasyon uygulamaları yapılmıştır. O₃/UV prosesi için optimum pH 9 olarak belirlenmiş ve %99 KOİ ve %98 toplam fenol giderim verimlerinin elde edildiği bildirilmiştir. H₂O₂/UV prosesi için optimum pH ise 3 olarak belirlenmiş ve %99 KOİ ve %99 toplam fenol giderim verimlerinin elde edildiği bildirilmiştir.

Bu çalışmaların dışında sızıntı suları, ilaç sanayi atıksuları ve çeşitli endüstriyel atıksularla, organik maddelerin giderimi ile ilgili literatür çalışmalarına ulaşmak da mümkündür.

Sızıntı sularının koagülasyon ve fotokimyasal oksidasyonla arıtımı üzerine Wang ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları çalışmalarda, öncelikle koagülasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Yapılan koagülasyon denemelerinde demir (III) klorür kullanılmış ve optimum koagülant dozu 500 mg/L olarak belirlenmiştir (pH=3). Daha sonra buradan elde edilen süpernatanta sodyum oxalat ilave edilerek UV lambası çalıştırılmış ve fotooksidasyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonunda %64 KOİ ve %90 renk giderimi elde edildiği ve optimum C₂O₄²⁻:Fe(III) oranının 10:1 olarak tespit edildiği bildirilmiştir.

Sızıntı suları üzerinde bir başka çalışma da Koh ve arkadaşları (2004) tarafından yürütülmüştür. Araştırmacılar tarafından yapılan bu çalışmada UV/H₂O₂ prosesi ve biyolojik arıtma kombinasyonları denenmiştir. Çeşitli güçlerdeki lambalarla yapılan denemelerde 8 saatlik hidrolik bekleme süresi sonunda %40-64 arasında değişen oranlarda KOİ giderim verimi elde edildiği ve AOX giderim verimlerinin de %38-59 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir.

Höfl ve arkadaşlarının (1997), ilaç sanayi atıksuları üzerinde yürüttükleri çalışmalarda da, bu sanayiden kaynaklanan iki farklı atıksu üzerinde çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin (H_2O_2/UV , O_3/UV ve Fenton) etkisi incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde H_2O_2/UV ve O_3/UV proseslerinin KOİ ve AOX giderim verimleri sırasıyla AOX için $pH=4,9$ 'da %90 ve %99 ($t= 150$ ve 200 dak, 1 nolu atıksu üzerinde) ve $pH=2,8$ için %98 ve %99 ($t=240$ dak, 2 nolu atıksu) olarak verilmiştir. KOİ içinse bu değerler $pH=4,9$ 'da %66 ($t= 60$ ve 90 dak, 1 nolu atıksu) ve $pH=2,8$ için %23 ve %45 ($t=240$ dak, 2 nolu atıksu) olarak belirtilmiştir.

Mc Ginnis ve arkadaşları (1997) ise yaptıkları bir diğer çalışmada ise etilen glikolün giderimini incelemiştir. pH aralığı 2,5-9,0 olacak şekilde Foto-Fenton prosesi denenmiş ve uygulanan peroksit dozları 100-1000 mg/L arasında değişmiştir. Çalışmada 60 dakika sonunda %95 etilen glikol giderim veriminin elde edildiği belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşları (1997) tarafından yapılmış olan bir diğer çalışmada ise çeşitli endüstriyel atıksular üzerinde (fenolik reçine, perokimya, naftanik asit ve killi kurutma ve destilasyon) KOİ ve fenol giderim çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalarda fotofenton prosesi kullanılmış ve çalışmalarda %100 fenol giderimi ve %70'lere varan KOİ giderim verimlerinin elde edildiği rapor edilmiştir.

Gönenç ve arkadaşları (2001) tarafından humik asidin $UV/HOCl$ prosesi ile giderimi üzerinde çalışmalar yürütmüşleridir. Yaptıkları çalışmalarda 25, 40, 70 ve 100 mg/L hipokloröz asit dozlayarak 356 nm'de humik asit giderim verimlerini incelemişler ve %50 civarında giderim verimleri elde edildiğini belirtmişlerdir.

Mansilla ve arkadaşları (1997), kağıt sanayii atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmada, $O_2/ZnO/UV$, $O_2/TiO_2/UV$ ve O_3/UV prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmaları yürütmüşlerdir. $O_2/ZnO/UV$, $O_2/TiO_2/UV$ prosesleri ile 15 dakikalık bekleme süresi sonunda %60 dolayında renk giderimi sağlandığı ($pH>7$) belirtilmiştir. O_3/UV prosesinde de neredeyse 1-2 dakika içerisinde aynı verimliliğin sağlandığı ifade edilmiştir. KOİ gideriminin de 1-5 dakikalık bir süre içerisinde %60 dolayında olduğunu gözlemlemişlerdir.

Mokrini ve arkadaşlarının (1997)'de aromatik bileşikler üzerinde UV/O₃ ve UV/H₂O₂ çalışmaları yürütmüşlerdir. Bu çalışmalarda fenol ve benzoik asidin giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda her iki madde için ozon yüksek pH (9-12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, H₂O₂/UV prosesinin 3-7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmektedir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği bildirilmiştir.

Schrank ve arkadaşları (2005) Brezilya'da kurulu bulunan bir deri fabrikasına ait atıksu arıtma tesisinin kimyasal arıtma çıkışından aldıkları atıksular üzerinde Fenton ve H₂O₂/UV prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmaları yürütmüşlerdir. Yaptıkları çalışmalarda optimum demir sülfat dozu pH=3,5'de 150 mg/L, optimum hidrojen peroksit dozu ise 300 mg/L olarak belirlenmiştir. H₂O₂/UV prosesi için ise optimum pH=3 ve hidrojen peroksit dozu 1020 mg/L olarak tatbik edilmiştir. Fenton prosesinin genel TOC giderim verimi %60 olarak gerçekleşirken, H₂O₂/UV prosesinin TOC giderim verimi %58 olarak gerçekleştiği bildirilmiştir.

Zeff ve arkadaşları (1990), metil klorür, klorobenzen, benzen, toluen, etilbenzen ve trikloroetilen gibi organiklerin giderimi üzerinde O₃/H₂O₂/UV prosesi ile arıtılabilirliğini araştırmış ve bu metotla %98'den fazla bir TOC giderim veriminin 60 dakika gibi bir süre zarfında gerçekleştirilebildiğini bildirmişlerdir. Mokrini ve arkadaşları da (1997), bu prosesin fenol üzerindeki giderim verimi üzerinde çalışmalar yürütmüş ve asidik pH düzeylerinde 70 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %40 ile %70 arasında TOC'nin giderilebileceğini bildirmişlerdir.

3.2 İleri Oksidasyon Proseslerinin ve Diğer İleri Arıtma Tekniklerinin Evsel Atıksulara Uygulanması

Dünya üzerinde evsel atıksuların biyolojik proses varyasyonları dışında farklı proseslerle arıtımı üzerinde çok yaygın çalışmalar bulmak pek mümkün olmamaktadır. Özellikle biyolojik atıksu arıtma sistemlerinin tercih edilmesinin en önemli sebebi bu proseslerin tasarım kriterlerinin kesin ve net olması ve uygulama kolaylıklarıdır. Ancak son yıllardaki eğilim, klasik biyolojik proseslerden uzaklaşıp farklı proseslerin denenmesi yönündedir.

Evsel atıksuların klasik biyolojik arıtımı yerine en çok uygulamasına rastlanılan prosesler doğal arıtma sistemleri olarak adlandırılan sulak alan uygulamaları olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Belmont ve arkadaşları'nın (2004) yaptıkları bir çalışmada, Texcoco nehrinin su kalitesinin korunması amacıyla evsel atıksuların yönetimi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında Santa Maria Nativitas Meksika'da küçük yerleşim yerleri için uygulanabilecek pilot ölçekli bir sulak alan arıtma sistemi oluşturularak çalışmalar yürütmüşlerdir. Yapılan bu çalışmalarda kurulan pilot tesisin akım şeması, çökeltim terasları, stabilizasyon havuzu, yüzey akışlı sulak alan ve düşey akışlı sulak alan kademelerinden oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde evsel atıksuyun bünyesindeki AKM, KOİ ve nitratın %80'den fazla gideriminin başarıldığı ancak amonyum gideriminin %50 civarında kaldığı bildirilmektedir. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü sisteme gelen atıksu miktarının günlük 2,88 m³ olduğu ve sistemin kurulu alanının 3000 m² olduğu bildirilmektedir. Su kıtlığının çokça görüldüğü bu bölge için bu tesis çıkışındaki suların sulama suyu olarak kullanılabilmesi ayrıca tesiste yetişen süs bitkilerinin de ticari bir değere sahip olduğu bildirilmektedir. Ancak yapılan çalışmadan da görüleceği üzere proses hem tam bir stabilizasyon sağlamak hem de oldukça büyük bir arazi ihtiyacı duymaktadır. Diğer bir ifadeyle alanın kısıtlı ve kıymetli olduğu yerlerde bu proseslerin uygulamasının oldukça güç görünmektedir. Yine Korkusuz ve arkadaşlarının (2005) Türkiye'de yaptıkları bir başka çalışmada ise günlük evsel atıksu debisi 3 m³ olan ve yaklaşık 70 m² alana kurulu bulunan düşey akışlı sulak alanda arıtma çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda *Phragmites australis* bitkileri kullanılmış ve 4 yıllık bir çalışma uygulanmıştır. Yapılan çalışmalarda genel olarak %44-47 dolayında KOİ giderimi, %53-88 dolayında amonyum azotu giderimi, %39-44 dolayında toplam azot ve %4-45 dolayında da toplam fosfor giderim verimleri elde etmişlerdir. Ancak bu çalışmada yukarıda bahsedilen diğer uygulamadan çok farklılık arz etmemektedir. Hem prosesin genel giderim verimleri hem de yüksek alan ihtiyacı bu proseslerin en ciddi dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır.

Evsel atıksuların arıtımında uygulanabilen fakat ülkemizde çok yaygın olmayan bir diğer biyolojik proses ise döner biyodisklerdir. Hsu ve arkadaşları (2000) yaptıkları bir çalışmada, Tayvan'da uygulanan standartlardan bahsederek bu ülkedeki toplam azot değerinin ülkedeki pirinç üretimi açısından 10 mg/L'nin altında olması gerektiğini

bildirilmektedirler. Bu amaçla da evsel atıksuların arıtımı için 6 m uzunlukta, 20 cm derinlikte ve 30 cm genişlikte 9 kademedan oluşan döner biyodisklerle arıtılabilirlik çalışmaları yürütmüşlerdir. Deneysel çalışmalarda farklı hızlar uygulamışlar ve azot giderimi açısından en uygun hız değerinin 1 cm/sn olduğunu bildirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda 18 mg/L'lik bir giriş konsantrasyonuna sahip olan toplam azot değerinin yaklaşık %80 oranında gidermeyi başardıkları, ancak KOİ'nin 15 mg/L'den 12 mg/L'ye giderilebildiği bildirilmektedir. Yapılan çalışma tam olarak bir evsel atıksuyun arıtımını temsil etmese de biyodisklerin uygulanabilirliği açısından bir fikir vermektedir.

Evsel atıksularla yapılan kimi çalışmalarda ise anaerobik prosesler denenmiştir. Yapılan denemelerin bir tanesinde, evsel atıksuların UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır (Behling ve ark., 1997). Yapılan çalışmada 55 L hacimli reaktörün 200 gün süre ile işletildiği bildirilmektedir. Sistemin hidrolik bekleme süresi 7,6 saat ve sisteme uygulanan organik yükleme oranı 1,21 kg KOİ/m³.gün olduğu belirtilmektedir. Sistemle yapılan çalışmalar sonucunda sistemdeki ortalama KOİ giriş konsantrasyonunun 423 mg/L olduğu ve %85 KOİ gideriminin başarıldığı belirtilmiştir. Ayrıca prosten 0,34 m³ metan/kg giderilen KOİ olacak şekilde metan üretiminin olabildiği belirtilmiştir. Çalışmada yapılan yorumlarda prosesin başarı ile uygulanabilmesine karşın hem prosesin ilk yatırım maliyetinin yüksek olması hem de prosesin 90 günde kararlı hale gelmesi bu sistem için önemli dezavantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine aynı şekilde Chu ve arkadaşları (2005) tarafından benzer bir çalışmada ise genişletilmiş granüler yataklı anaerobik reaktörler kullanılmış ve buradan çıkan atıksularda elyaf membran filtrasyonu uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar 7 ay boyunca devam ettirilmiş ve sistemin hidrolik bekleme süresi 3,5 ile 5,7 saat arasında değişen şekillerde işletilmiştir. Yapılan çalışmalarda 3,5 saatlik hidrolik bekleme süresinde KOİ gideriminin %76 olduğu, 5,7 saatlik süre sonunda ise verimin %81'e çıktığı belirtilmiştir. Sistemin toplam KOİ giderim veriminin ise %90 olduğu ayrıca belirtilmiştir. Yazarlar ayrıca bu prosesin bir potansiyel olduğunu ancak şu an için uygulamasının pek mümkün olmadığını bildirmektedirler. Aiyuk ve arkadaşları'nın (2004) yaptıkları bir başka çalışmada ise demir (III) klorür ve zeolit ile bir ön arıtıma tabi tutulmuş evsel atıksuyun UASB reaktörde anaerobik arıtımını hedeflemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında alum ve demir (III) klorür için en uygun dozun 50 mg/L olduğu belirtilmektedir.

Yapılan fizikokimyasal denemelerde en iyi sonucun demir (III) klorür ile elde edildiği ve %73'lük bir KOİ giderim verimine ulaşıldığı bildirilmektedir. 10 saatlik hidrolitik bekleme süresinde çalıştırılan UASB reaktörde ise 50 mg/L'lik çıkış konsantrasyonunun altın inildiği ifade edilmektedir. Bu proses yazarlar tarafından düşük işletme maliyetli proses olarak adlandırılrsa da işletme maliyetinin yanında sistemin ilk yatırım maliyetinin de küçük yerleşim yerleri için uygun olup olmadığı tartışmalıdır.

Biyolojik atıksu arıtımı şu an için evsel atıksulardan organik kirliliklerin ve bazı nutrientlerin (N ve P) giderimi için çok yaygın olarak kullanılan bir metottur. Biyolojik sistemler özellikle de nutrient gideriminde kullanılan A²/O gibi prosesler, atıksuyun bünyesinde bulunabilecek toksik bileşenlerin bulunması durumunda atığın stabilizasyonunun ve optimizasyonunun oldukça zor ve karışık olduğu sistemlerdir. Bunlara ilave olarak bu prosesler ileri oksidasyon teknikleri ile karşılaştırıldıklarında büyük inşaa alanlarına ve uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyarlar. Biyolojik arıtma sistemlerinin özellikle küçük yerleşim yerlerindeki yaz mevsimi oluşan aşırı yüklemeler gibi işletim problemleri, bu proseslerin en ciddi dezavantajı olup mutlaka iyi yetişmiş bir elemanın istihdamını da zorunlu kılmaktadır. Diğer bir sorunsu fazla atık çamurun bertarafının getirdiği ilave maliyettir. Buna karşın, biyolojik arıtma sistemleri %90'dan fazla BOİ giderimi sağlayabilmektedirler. Ancak bazı parçalanması zor organiklerin giderilememesinden dolayı bu sistemler ilave arıtım ünitelerine de ihtiyaç duymaktadırlar (Schroder, 1998). Bu sorunların üstesinden gelebilmenin bir diğer yolu da İleri Oksidasyon Prosesleri'nin (İOP) kullanılmasıdır (Beltran ve ark. 2001). Literatürde, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, O₃/UV, sonokimyasal oksidasyon, TiO₂/UV, Fenton prosesi ve Foto-Fenton prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Naffrechoux ve ark., 2000). Özellikle, fotokimyasal veya fotokatalitik oksidasyon prosesleri su ve atıksu arıtımında normal ortam koşullarında (sıcaklık ve basınç) bu proseslerin reaksiyonlarını tam mineralizasyonla tamamlamalarından dolayı önemli bir yere sahiptirler (Gogate ve Pandit, 2004a ve b, Legrini ve ark., 1993, Hoffmann ve ark., 1995).

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), ayrışması zor veya ayrışamayan organiklerin gideriminde gösterdikleri başarı ve bu maddelerin nihai ürünlerinin kararlı ürünler olması nedeni ile klasik sistemler karşısında önemli bir avantaja sahiptirler. İOP'lerinin

pek çok organik maddeyle ve halojenli organikleri çok yüksek oranda oksitleyebildikleri bir çok çalışmayla ortaya konmuştur (Azbar ve ark., 2004; Beltran ve ark., 1993; Höfl ve ark., 1997; Mokri ve ark., 1997; Ku ve ark., 1998). Buna ilave olarak petrol hidrokarbonları, halojenli solventler, fenolik bileşenler, pentaclorofenol pestisitler, dioksin, glikoller, PCB'ler, TNT, RDX ve HMX gibi patlayıcılar, kreosot, Freon 113, vinil klorür, benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler (BTEX), siyanür ve daha birçok atık ve organığın içinde olduğu çok geniş bir yelpazedeki organik ve patlayıcı organiklerin gideriminde de başarılı oldukları ortaya konmuştur. Diğer yandan, Salmonella ve E. coli gibi organizmaların da UV/oksidasyon tarzı İOP'ler tarafından giderildiği de çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir. Genel olarak, İOP'leri, su ve atıksu arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu amacıyla da kullanılmaktadırlar. Buna karşın, İOP'lerinin biyo-ayrışabilirliğin artırılması için biyolojik proseslerle beraber kullanılması da büyük bir avantaj oluşturabilecektir.

Wang ve arkadaşları (2001), ikincil atıksu arıtımından geçmiş atıksular üzerinde UV/H₂O₂ prosesini kullanarak organik kirliliklerin giderimini incelemişlerdir. Yazarlar, filtrasyondan sonra fotokimyasal ayrışma prosesini uygulamışlardır. Çalışmalarının sonuçlarına göre, optimum ayrışmanın asidik koşullarda (pH 5) gerçekleştiğini ve optimum H₂O₂ dozunun 0.01% and 0.1% aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Son yıllarda elektrokimyasal arıtma oldukça artan bir ilgi görmektedir. Bu prosesle organik maddeler tamamen N₂, CO₂, vb gaz formlarına yükseltgenmekte ve oksitlenebilmektedir. Birkaç endüstriyel uygulamalar dışında bu procese ait sonuçların büyük çoğunluğu ise laboratuvar denemeleriyle yapılmış bulunmaktadır. Vlyssides ve ark. (2002) evsel atıksuya %0,8 (ağırlık/hacim) sodyum klorür eşliğinde (elektrolit olarak) ve Ti/Pt anot ve paslanmaz çelik katottan oluşan elektrolitik hücre ile elektrokimyasal arıtma uygulamışlardır. Oluşan kimyasalların güçlü oksidasyon potansiyelinden dolayı (klor, oksijen, hidroksil radikali ve diğer oksidanlar), organikler ve nutrientler (organik azot ve fosfor) karbon dioksit ve azota (T= 40 °C ve pH = 9) ıslak olarak okside olup, ortamdaki fosfor da Ca₃(PO₄)₂ olarak çöktürülmüştür. KOİ %89 oranında indirgenmiş, uçucu organikler %90 gidermiş, amonyak azotu %82 ve fosfor da %98 oranında arıtılmıştır. Sistemin verimliliği 35 g KOİ_t/(sa m² A) değerinin de üstüne çıkarak, sistemin enerji tüketimi 12,4 kWh/kgKOİ_t olarak hesaplanmıştır.

Feng ve arkadaşları (2003), elektrokimyasal arıtma metodunu evsel atıksuyun arıtımı amacıyla test etmişlerdir. Çalışmayı yürütenler, 3 mA cm^{-2} ve 500 v voltajı 25 kHz'de uygulamışlar ve kullanılan pilot reaktörün kapasitesi $0.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ olarak bildirmişlerdir. Elektrokimyasal arıtma sonucunda evsel atıksudaki T-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, T-P, ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %73, %81, %99 ve %86 olarak bildirmişlerdir.

TiO_2 , foto-fenton ve güneş ışığı altında modifiye foto-fenton proseslerinin sentetik evsel atıksudan organik kirliklerin giderimi amacıyla Kositzi ve arkadaşları (2004) tarafından bir çalışma yapılmış ve bu çalışmada katalist türünün verimliliği ve ilave edilen H_2O_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gibi kimyasal maddelerin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada, H_2O_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile birlikte $0,2 \text{ g/L TiO}_2 \text{ P-25}$ 'nin sinerjik etkisi altında prosesin akümülyasyon enerjisi 50 kJ/L olarak bulunmuş ve sistemdeki organiklerin %55 ile %73 arasında giderildiği tespit edilmiştir. Çalışmayı yürütenler, foto-fenton prosesinin TiO_2 /oksidan sistemiyle karşılaştırıldığında bu tip bir atıksu için daha verimli olacağını bildirmişlerdir. $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinde akümülyasyon enerjisinin 20 kJ/L olması durumunda oksalat varlığında %80 organik içeriğin giderildiği ve ilave bir fotokatalitik etki artışı sağlandığı bildirilmiştir.

Evsel atıksuların arıtımı amacıyla çeşitli fiziko-kimyasal ve ileri arıtma teknikleri de literatürde çalışılmıştır. Abdessemed ve arkadaşları (2000) koagülasyon, adsorpsiyon ve ultrafiltrasyon prosesleri ile evsel atıksuların arıtılabilirliğini incelemiş ve uygulanabilirliklerini tartışmışlardır. Çalışmayı yürütenler, Staoueli (Cezayir)'deki bir atıksu arıtma tesisinin çıkışındaki atıksular üzerinde çalışmalar yürütmüşlerdir. KOİ ve bulanıklık değerleri FeCl_3 kullanılarak yapılan çalışmalarda pH 6'da %73 ve pH 5 değerinde %80 giderilmiştir. Flokülasyon adsorpsiyon denemelerinde 40 mg/L FeCl_3 ve 20 mg/L toz aktif karbon eşliğinde %86 KOİ giderimi elde edildiğini bildirmişlerdir. Son olarak flokülasyon-adsorpsiyon-ultrafiltrasyon proseslerinde de %82,7 KOİ ve %97,2 bulanıklık giderim verimlerinin elde edildiğini bildirmişlerdir. Ahn ve arkadaşları (1999) $0,1 \mu\text{m}$ membranı evsel atıksuların geri kazanımı amacıyla test etmişlerdir. Çıkış suyu kalitesinin 30 mg/L KOİ , 10 mg/L BOİ , 10 mg/L TOC , 1 NTU bulanıklık ve 2 mg/L AKM olduğunu belirtmişlerdir.

Biyolojik arıtma sistemleri genellikle toksik veya ayrışması güç organiklerin bulunduğu ortamlarda veya aşırı debi ve kirlilik yüklerinin değişimlerinde önemli bir

verimlilik kaybına uğramaktadırlar. Bu yüzden bu proseslerden daha etkili, kolay işletilebilen ve ihtiyaca yönelik olarak daha yetenekli proseslerin incelenmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Bu tip çalışmalar günümüzde hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerin gündeminde ön sıralarda yer almaktadır.



4. TÜRKİYE'DE KÜÇÜK YERLEŞİM YERLERİNDE KAYNAKLANAN ATIKSULAR ve BU ATIKSULARA UYGULANAN ARITMA ALTERNATİFLERİ.

4.1 Türkiye'deki Mevcut Altyapı ve Atıksu Arıtma Tesisi Durumu

Üzerinde yaşamakta olduğumuz ülkemiz, tarihi ve doğal güzellikleri ile dünyanın en önemli yaşam merkezlerinden birisi konumundadır. DSİ verilene göre, kara sınırlarının uzunluğu 2949 km ve kıyı sınırlarının uzunluğu 7816 km olan Türkiye'nin toplam sınır uzunluğu 10765 km'dir (www.dsi.gov.tr). Diğer bir ifadeyle Türkiye sınırlarının neredeyse %80'i denizlerle çevrilidir. Bu durum yılda yaklaşık 10.000.000.000-20.000.000.000 USD'lik bir turizm pazarını da karşımıza çıkarmaktadır.

Çevre ve Orman Bakanlığı verilerine göre de, Türkiye'de hizmet veren turistik tesislerin %81'inde atıksu arıtma tesisi bulunmamaktadır (www.cevreorman.gov.tr). Ayrıca ülkemizde bulunan 3215 belediyenin sadece 141'inde kanalizasyon sistemi bulunmakta ve bunların da sadece 43 tanesinde arıtma tesisi hizmet vermektedir. Diğer bir ifadeyle, evsel atıksuların %98,67'si hiçbir arıtma işlemine tabi olmaksızın yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına deşarj edilmektedir.

Yapılan başka bir çalışmada ise, Samsunlu ve arkadaşları (2002), Türkiye'de yaklaşık olarak 10.000'den fazla küçük yerleşim yeri bulunduğu ve bunların büyük bir kısmının hem altyapı hem de atıksu arıtma tesisinden mahrum olduğunu belirtmektedirler. Sarıkaya ve arkadaşları (2002)'nin yaptığı bir başka çalışmada ise, Türkiye nüfusunun yaklaşık %35'lik bir kesiminin (yaklaşık 22 milyon insan) 83669 adet köy ve kasabada yaşadığı ve bunların sadece 800 adedinde kanalizasyon sistemi olduğu ve 120 adedinde de foseptik sisteminin kullanıldığı bildirilmektedir. Bu oran gelişmiş ülkelerden çok uzak olup en kısa sürede çalışmaların başlatılması gerektiği ifade edilmektedir. Yine aynı çalışmada, uzun sahillere sahip ülkenin, yüksek turizm potansiyelinden dolayı yaklaşık olarak 100.000 adet dolayında küçük atıksu arıtma tesisine ihtiyacı olduğu bildirilmektedir.

Ülkemizde küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan ($N < 2000$ kişi) atıksuların arıtımı birkaç yıl öncesine kadar Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü tarafından

yürütülmekteydi. Ancak şu an itibari ile yürürlükte bulunan yeni yasalarla birlikte bu sorumluluk önemli oranda ya Belediyelere ya da İl Özel İdare Müdürlüklerine devrolmuş durumdadır. Nüfusu 2000'den büyük olan yerlerde ise atıksuların arıtımı, idari açıdan bu bölgeler belediye statüsünde olduğundan dolayı belediyelerin kendi bünyelerinde çözmeleri gereken bir sorun halini almaktadır. Bu yerlerdeki su ve kanalizasyon hizmetleri ise İller Bankası yardımı ile çözülmektedir (Sarıkaya ve ark. 2002). Devlet İstatistik Enstitüsünün internet sitesinden alınan 1998 verilerine göre ise (www.die.gov.tr) Türkiye'de toplam nüfusun %59,19'una kanalizasyon hizmeti götürülmekte ve bu yüzdelik dilimden atılan atıksu miktarı da 2290,2 milyon m³/yıl mertebelerine ulaşmaktadır. Yine aynı kaynağa göre, toplam nüfusun sadece %22,79'una ve 119 belediyeye atıksu arıtma tesisi hizmeti götürülmektedir.

Rakamlardan da açıkça anlaşılacağı üzere ülkemiz, evsel kaynaklı atıksuların hem uzaklaştırılması hem de arıtımı konusunda oldukça yetersizdir. Bu yetersizliğin çözümü için ise acilen çalışmalara başlanmalı ve kararlılıkla yürütülmelidir. Bulunacak çözümlerin, hem ülke ekonomisi hem de işletmelerin verimliliği açısından da uygulanabilir olmasına ayrıca dikkat edilmelidir.

4.2 Küçük Yerleşim Yerlerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanan Arıtma Yöntemleri

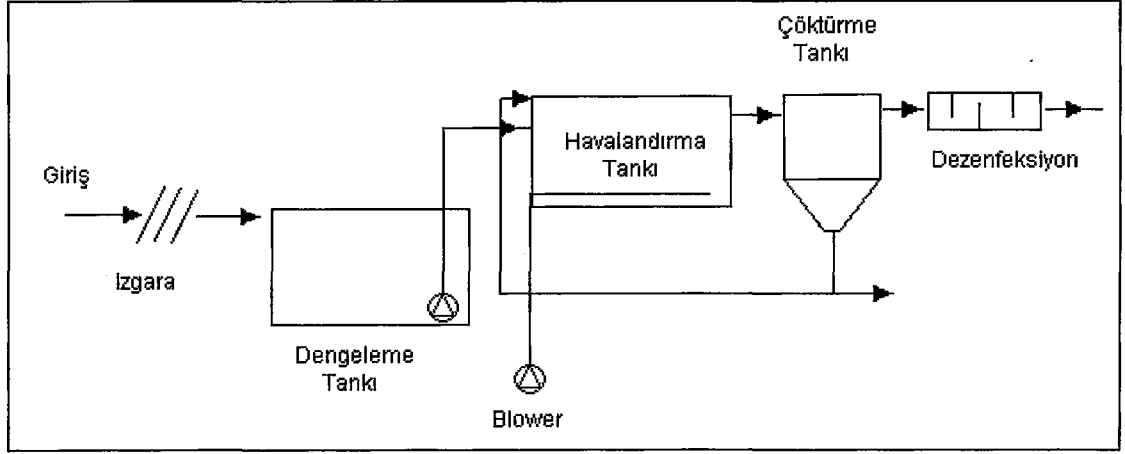
Yukarıdaki bölümde de bahsedildiği üzere Türkiye çok uzun bir sahil şeridine sahiptir. Bu sahil şeridinin çok büyük bir kısmı doğal güzelliklerle bezeli olduğu kadar turistik açıdan da kıymetli bölgelerdir. Ancak son yıllarda bu bölgelerdeki yoğun turistik yapılaşma çok ciddi çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Ülkemizde uygulanmakta olan ve Tablo 4.1'de de görülen Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği (2004) Tablo 21.1 Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular (Sınıf 1: Kirlilik Yüğü Ham BOİ Olarak 60 kg/gün'den Küçük, Nüfus<1000) dikkate alındığında ise nüfusu 1000 kişiden az olan her yerde bir atıksu arıtma tesisinin kurulmasının zorunlu olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 4.1. Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği (2004) Tablo 21.1 Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular (Sınıf 1: Kirlilik Yükü Ham BOİ Olarak 60 kg/gün'den Küçük, Nüfus<1000)

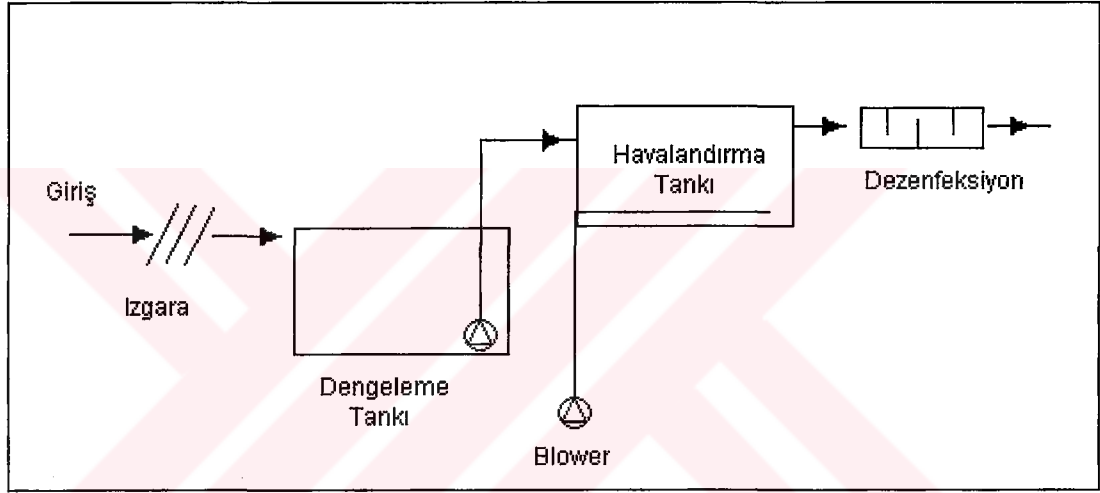
Parametre	Birim	Kompozit Numune	
		2 saatlik	24 saatlik
BOİ ₅	mg/L	50	45
KOİ	mg/L	180	120
AKM	mg/L	70	45
pH	-	6-9	6-9

KAYNAK: ANONİM, 1999, Türk Çevre Mevzuatı, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara. s. 829

Küçük yerleşim bölgelerindeki altyapı yetersizlikleri, genellikle turistik tesisleri, yazlık siteleri ve bu bölgelerdeki yerleşik halkı foseptik yapmaya itmektedir. Foseptikler genellikle basit olarak açılmış çukurlar şeklinde veya kimi belediyelerin gözetiminde sızdırmaz şekilde yapılmaktadır. Bu foseptikler dolduklarında ise vidanjörler yardımıyla boşaltılarak en yakın su kaynağına deşarj edilmektedirler. Bazı küçük yerleşim yerlerinde ise atıksuların hem uzaklaştırılması hem de bertarafı küçük evsel atıksu arıtma tesisleri yardımıyla çözümlenilmeye çalışılmaktadır. Bu atıksu arıtma tesislerinde en yaygın kullanılan proses klasik aktif çamur prosesidir. Klasik aktif çamur prosesi de Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilen akım şemalarından da açıkça görülebileceği gibi ya sürekli akışlı proses olarak ya da kesikli akışlı proses olarak uygulanmaktadır.



Şekil 4.1. Sürekli Akışlı Klasik Aktif Çamur Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması



Şekil 4.2. Kesikli Akışlı Klasik Aktif Çamur Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması

Bu atıksu arıtma sistemlerinin dışında çok nadir olarak görülen bir diğer sistem ise damlatmalı filtrelerdir. Ancak bu prosesin uygulamaları çok sınırlı sayıda kalmıştır.

Kesikli ve sürekli aktif çamur prosesi ile çalışan atıksu arıtma tesislerinin birçoğu çelik konstrüksiyon imalat olup az bir kısmı ise betonarme olarak inşa edilmiş durumdadır. Çelik konstrüksiyon olarak imal edilen ve paket evsel atıksu arıtma tesisi adı ile anılan bu tesisler inşai tipteki arıtma tesisleri ile karşılaştırıldığında, inşaat, taşıma kolaylığı, görsellik ve güvenlik açılarından önemli avantajlara sahiptirler. Paket atıksu arıtma tesislerini tek başına maksimum 600 kişi veya diğer bir ifade ile yaklaşık olarak $120 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'lük atıksuyu arıtabilecek kapasiteye kadar yapmak mümkündür. En fazla bu kapasitede yapılabilmelerinin ana nedeni ise daha büyük kapasitedeki tesislerin üretildikleri yerden istenilen yere nakliyesinin mümkün olmamasıdır. Ancak, daha

yüksek kapasitelerde, birkaç paket atıksu arıtma ünitesinin paralel olarak işletilmesi suretiyle kullanımı da söz konusu olmaktadır. Fakat 350-400 m³/gün'lük debi değerlerinin üzerinde mali açıdan uygulanabilirliklerini kaybettiklerinden yerlerini inşai tip atıksu arıtma tesislerine terk etmektedirler.

Akça ve Samsunlu (2000) tarafından 60 adet kesikli ve 36 adet sürekli sistem paket atıksu arıtma tesisinde yürütülen çalışmalarda bu sistemlerin sürekli olanlarının %50'sinin istenen deşarj standardını sağladığı, kesikli sistemlerden ise %90'ının istenilen deşarj standartlarını sağladığı ifade edilmektedir. Ayrıca yazarlar, kesikli sistem ile çalışan tesislerde sürekli sistemlere nazaran daha iyi bir azot ve fosfor giderim verimliliğinin sağlandığı belirtilmektedir.

Küçük yerleşim yerlerindeki evsel atıksuların arıtımı istatistiklerden de görüleceği gibi ne kadar kısıtlı olsa da yapılan atıksu arıtma tesisleri yukarıda da bahsedildiği gibi genellikle paket atıksu arıtma tesisleri şeklinde yapılmaktadır. Oysa bu tesislerin pek çok işletim problemi vardır. Bu problemlerin başlıcaları, yeterli bakteri kültürünün ortama adapte edilememesi, tasarlandığı debi değerinin yaz sezonunda bile tam olarak sağlanamaması, şok yüklemelere karşı prosesin genel zayıflığı sayılabilir. Ayrıca paket atıksu arıtma tesislerinde karşılaşılan en yaygın bir diğer sorun ise korozyondur. Bu tesislerde, her ne kadar paslanmaya karşı tedbir alınırsa alınsın, zaman içerisinde ister istemez çeşitli aşınma ve paslanmaları görmek mümkün olmaktadır ve buna paralel olarak da tesisin ömrü de oldukça kısalmaktadır. Bu durumda da istenilen arıtma verimi sağlanamadığından kirlenme durdurulamamakta hatta daha da artabilmektedir. Bu tip tesislerin bulunduğu yerleşim yerlerinin bir mühendisi istihdam edecek ekonomik güce ve yapıya sahip olmaması da problemleri çözümsüz hale getirmektedir. Çalışmayan tesislerde kokuşma, sinek ve insan sağlığını tehdit eden sorunlarla karşılaşmakta ve bu durumdan da yine o tesisin bulunduğu yerdeki insanlar rahatsız olmaktadır.

Bu nedenlerden dolayı zaten kısıtlı olan ülke kaynaklarının boşa harcanmaması için gerekli tüm araştırma ve geliştirme çalışmalarına hızla başlanmalı ve ülkemiz koşullarında uygulanabilecek arıtma alternatifleri acilen araştırılmalıdır.

4.3 Dünya’da Mevcut Uygulanan Arıtma Yöntemleri ve Literatürde Belirtilen Arıtma Yöntemleri

Dünyada, küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan atıksuların bertarafında yapılan yaklaşımlar incelendiğinde oldukça farklı uygulamalarla karşılaşmak mümkün olabilmektedir. Esasında bu farklılıkların temel ayrım noktasında suyun geri kazanımı yatmaktadır. Ülkemizde suyun geri kazanımı amacıyla arıtımı birkaç yer dışında neredeyse yok denecek kadar azdır. Geri kazanımın uygulandığı yerlerdeki en önemli eğilim ise o bölgelerde suyun olmayışı veya sulama suyunun pahalı olmasıdır.

Oysa dünyada uygulanan örneklere bakıldığında pek çok gelişmiş ülkenin atıksularını, hatta atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurları dahi geri kazanım yoluna gittikleri görülmektedir. Örneğin, Avustralya’da su kaynaklarının az olmasından dolayı Septik Tank Çıkış Suyu Drenaj Sistemleri (STEDS) adını verdikleri prosesleri yaygın olarak kullanmaktadırlar. Bu sistemlerin özelliği septik tanklarda toplanan (tek bir ev veya birkaç evin bir araya gelmesi şeklinde yapılabilmektedir) atıksular daha sonra ortak bir atıksu arıtma tesisine alınmakta ve pompa istasyonları ile sulamada kullanılmaktadır (Kayaalp, 2002). Güney Avustralya’da uygulanan bir diğer yaklaşım ise greywater olarak adlandırılan ve tuvaletler haricinde bulaşık, banyo ve temizlik sonucu oluşan evsel atıksuların ayrılarak arıtımı ve geri kazanımı çalışmalarıdır. Tuvaletlerden oluşan ve blackwater olarak adlandırılan atıksular ise ayrı olarak kompostlaştırma tesislerinde veya aerobik arıtma sistemlerinde arıtılmaktadır (Priest ve ark. 2002).

Ho (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, çok gelişmemiş olan Güney Afrika’da yaygın olarak havalandırılmalı tuvalet çukurlarının kullanıldığı (Ventilated Pit Toilets), Pasifik adalarında ve tuvaletlerde sifon kullanımının çok yaygın olmadığı ülkelerde kompostlaştırma üniteleri ile teçhiz edilmiş tuvaletlerin kullanıldığı ve bu bölgelerde fosseptik kullanımının da yaygın olduğu belirtilmektedir.

Otterpohl ve arkadaşları (2002), yaptıkları bir çalışmada, farklı atıksu girişlerinin bir ortama karıştırılarak arıtımın yapıldığı merkezi klasik arıtmanın birçok dezavantajının olduğunu, bu sistemlerdeki arıtma maliyetlerinin kimi durumlarda karşılanmasının güç olduğunu bildirmektedirler. Yine aynı araştırmacılar tuvaletlerden

gelen atıksularla evsel kaynaklı atıksuların ayrı bir şekilde toplanıp arıtımının doğru bir yaklaşım olduğunu bildirmektedirler.

Kore'de evsel nitelikli atıksularla ilgili genel eğilimin son yıllara kadar merkezi atıksu arıtma tesisleriyle arıtım şeklindedir. Ancak bu sistemlerde yaşanan sorunların artarak devam etmesi Kore'deki yetkili makamları harekete geçirmiş ve merkezi olmayan atıksu arıtma tesisleri ile atıksuların bertarafı seçilmiştir (Myung ve Yu, 2002). Bu amaçla da kapasite 500 m³/gün değerinin altındaki atıksu arıtma tesislerinin yapımına geçilmiştir. Böylece ülke genelinde su kaynaklarının daha etkin bir şekilde korunduğu belirtilmektedir.

İngiltere'de yapılan çalışmalar ise diğer ülkelerle hem idari hem de uygulama açısından bir miktar farklılık arz etmektedir (Griffin, 2002). 1989 senesinde su ile ilgili merkezi otoritenin özelleştirilmesinin ardından kurulu olan ve zayıf yapıdaki arıtma tesislerinin yeni AB mevzuatına uygun olarak dönüştürülmesi gündeme gelmiştir. Eski tesis olarak adlandırılan bu tesislerin prosesleri genellikle, biyolojik filtreler, uzun havalandırılmalı tesisler ve döner biyodiskler olduğu belirtilmektedir. Bu tesislerin en ciddi sorunları ise işletme ve bakım maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Bu yaklaşımda, eski tesislerin yenilenmesinde iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Birincisi mevcut döner biyodisklerin ardına doğal arıtım tesislerinin kurulması uygulaması diğeri de direkt olarak doğal arıtım sistemlerine geçiş yapılması şeklinde olmuştur. İngiltere'de uygulanan bir diğer uygulama ise arıtma tesislerinin olmadığı bölgelerde villalardan başlayarak küçük arıtma tesislerinin kurulması şeklinde olmaktadır (Daude ve Stephenson, 2002). Bu tesisler evlerin bodrum katına kurulabilen batık havalandırılmalı biyolojik filtreler şeklinde tasarlanıp yüksek organik ve nutrient giderim verimi sağlayabilmektedirler.

Alexiou ve Mara (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, 1997 yılındaki Dünya Bankası verilerine göre Latin Amerika ve Karaipler'deki arıtma tesislerinin çevre sağlığı açısından hayati bir öneme sahip olduğu ancak sadece %5'lik bir nüfusun atıksularının arıtılabildiği belirtilmektedir. Bu oranın ise gelişmiş ülkelerin çok çok altında kalan bir oran olduğu belirtilmektedir. Yine aynı çalışmaya göre, Avrupa Birliği nüfusunun %86'sının arıtma hizmetini aldığı ve bu tesislerin de %80'inin küçük atıksu arıtma tesisi statüsünde olduğu belirtilmektedir. Birliğe yeni üye olan ülkeler açısından durum incelendiğinde ise Macaristan'ın Avrupa Birliği ile 2010 yılı için verdiği taahhüt

gereği, 10.000'den fazla belediyeyi kapsayan atıksu arıtma tesisinin bakım, revizyon ve yeni inşa ihtiyacının yapılmasının tamamlanmasıdır. Bu işin yaklaşık maliyetinin 10 milyar ABD Doları olduğu belirtilmektedir. Bir diğer AB ülkesi olan Polonya için ise sürenin 2005 olduğu ve yapmayı taahhüt ettiği tesis maliyetlerinin ise 30 milyar ABD dolarını bulduğu belirtilmektedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi atıksuların arıtımı konusundan ülkemizin durumu açıkça görölmektedir. Ayrıca ülkemizin en önemli hedefi haline gelen Avrupa Birliği üyeliği de çevresel açılardan yeni zorlayıcı faktörler olarak bizleri çok yakın bir gelecekte beklemektedir. Bu nedenle daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere bir an önce ve dikkatle tüm çevresel konularda çalışmalar başlatılarak harekete geçilmelidir.



5. MATERYAL ve METOT

5.1 Materyaller

5.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Evsel Atıksuyun Karakterizasyonu

Ham evsel atıksular Bursa, Nilüfer ilçesinin Beşevler mevkiinden alınmıştır. Bu bölge sadece konutsal bir yapılaşma olup herhangi bir endüstriyel atıksu girişi bulunmamaktadır. Tüm çalışmalar boyunca kullanılan atıksular bu bölgeden alınmış ve karakterizasyonu Tablo 5.1’de verilmiştir. Atıksuyun bünyesindeki organik yük BOİ ve KOİ cinsinden irdelendiğinde orta sınıf evsel atıksu olarak sınıflandırmak mümkündür (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan evsel atıksuların karakterizasyonu

(n_{örnek sayısı} = 32 adet)

Parametre	Birim	Konsantrasyon
KOİ	mg/L	336 ± 25
BOİ ₅	mg/L	245 ± 42
Bulanıklılık	NTU	13.2 ± 0.8
Bikarbonat Alkalitesi	mg/L	48,3 ± 2.1
Toplam Azot	mg/L	20.6 ± 3.2
Toplam Fosfor	mg/L	0.58 ± 0.12
AKM	mg/L	75 ± 11
pH	-	7.18

Evsel atıksularla yürütülen çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar distile deiyonize su ile hazırlanmış ve gereken durumlarda pH ayarlaması NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak yapılmıştır.

5.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Oksidanlar ve Katalistler

5.1.2.1 Homojen İOP'lerde Kullanılan Oksidanlar

Deneysel çalışmalarda Riedel de Haen marka H_2O_2 stok çözeltisi (%35 w/w) kullanılmış ve her zaman $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saklanmıştır. Fenton ve Foto-Fenton çalışmalarında kullanılan demir sülfat ($FeSO_4$) ve demir (III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Merck) tuzları da distile ve deiyonize su ile %10'luk stok çözeltiler şeklinde hazırlandıktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ön arıtma amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan Alüminyum Sülfat da ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) (Merck) distile ve deiyonize su ile %10'luk stok çözelti şeklinde hazırlandıktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

5.1.2.2 Heterojen İOP'lerde Kullanılan Katalistler

Heterojen fotokimyasal oksidasyon denemelerinde Degussa P25 (P25) TiO_2 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO_2 katalistinin önemli fizikokimyasal özellikleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO_2 'nin kristal yapısı %75 anataz ve %25 rutil karışım şeklindedir.

Tablo 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO_2 'nin Fizikokimyasal Özellikleri

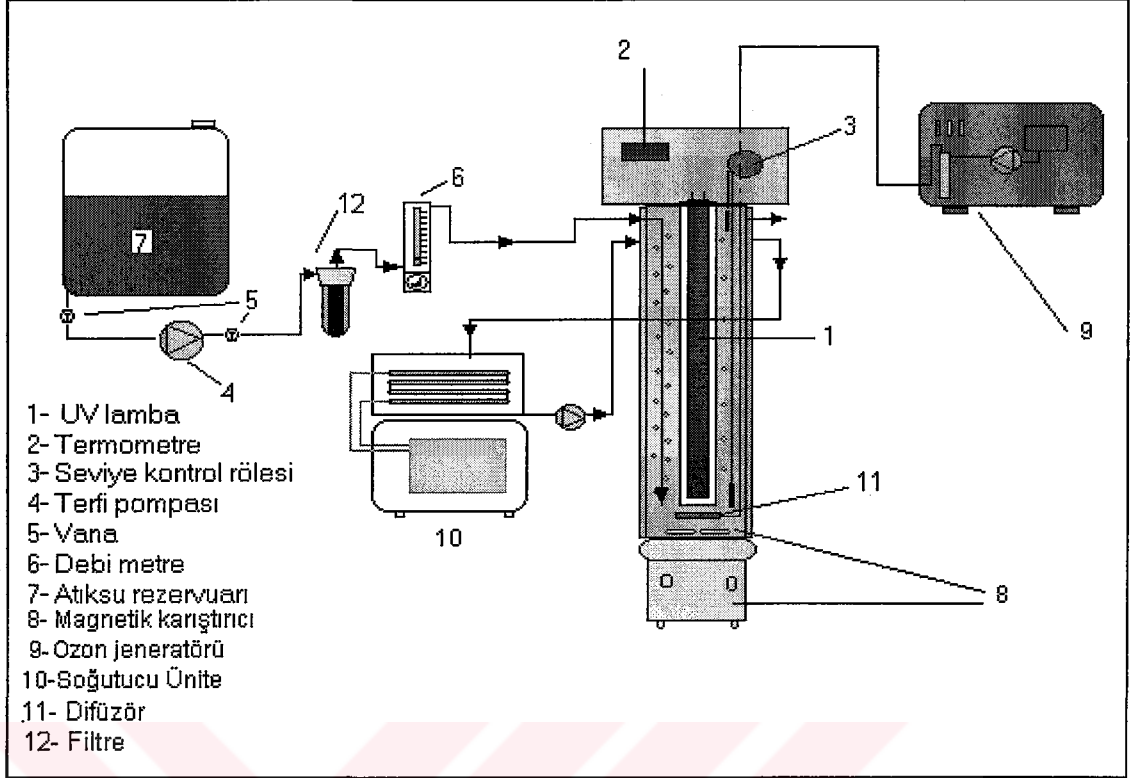
Özellik	Değer
Üretici	Degussa AG
BET yüzey alanı (m^2/g)	50
Ort. Tanecik Boyutu (nm)	30
Kristal Fazı	%75 Anataz, %25 Rutil

Kaynak: ARSLAN, I., Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, 2000, S. 48.

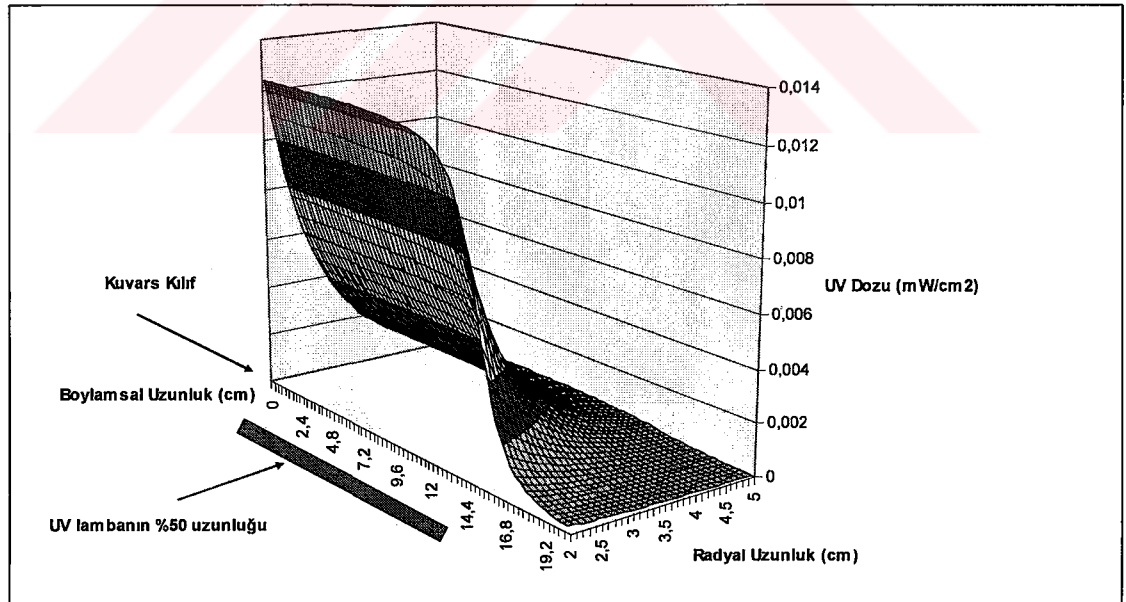
5.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler ve Işık Kaynakları

5.1.3.1 H_2O_2/UV , O_3/UV , $H_2O_2/O_3/UV$ ve Foto-Fenton Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör

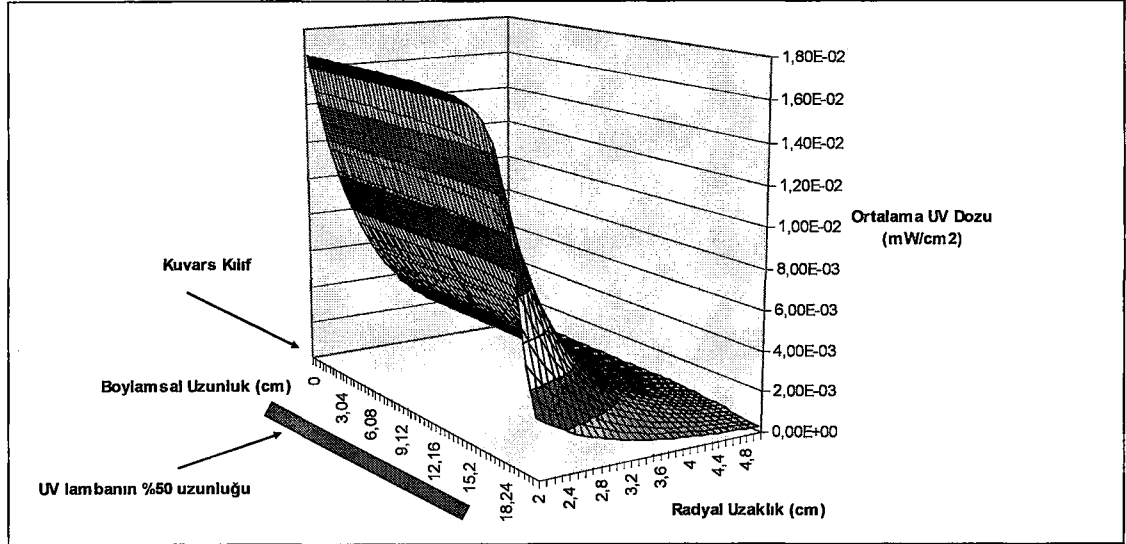
H_2O_2/UV , O_3/UV , $H_2O_2/O_3/UV$ ve foto-fenton denemelerinde Şekil 5.1'de verilen Fotokimyasal Oksidasyon düzeneği kullanılmıştır. Sistem hem kesikli hem de sürekli olarak kullanılacak şekilde tasarlanmış ve üretilmiştir. Sistemde kullanılan lambalar Philips'den sağlanmış olup TUV-8 ve TUV 16 model düşük basınçlı UV lambalar kullanılmıştır. 32 W'lık güç için ise iki adet TUV 16 lamba aynı reaktöre yerleştirilmek suretiyle oluşturulmuştur. Lambaların maksimum dalga boyu 254 nm'dir. Lambalardan 8 W'lık olanının çapı 1,2 cm boyu 30 cm'dir. 16 W'lık lambanın çapı 1,6 cm ve boyu da 28 cm'dir. Lambalar boyu 40 çapı 4 cm olan saf kuvars kılıfın içerisinde net hacmi 2,8 L olan reaktöre yerleştirilerek kullanılmışlardır. Reaktör gövdesi 316-Ti paslanmaz çelik malzemedен imal edilmiştir. Reaktörün iç çapı 9,8 cm boyu da 41 cm'dir. Lambaların reaktör içerisindeki UV dağılımı Bolton Phosciences Inc. Tarafından yazılımı yapılan UVCalc 1.05 adlı programca hesaplanmıştır. Ayrıca UV radyasyonu radyometre ile de kontrol edilmiştir. Program tarafından hesaplanan değerlerle radyometreden okunan değerlerin büyük ölçüde benzerlik arz ettiği gözlenmiştir. UVCalc 1.05 ile hesaplanan 8 ve 16 W'lık lambalara ait UV dağılım grafikleri Şekil 5.2 ve 5.3 de verilmiştir.



Şekil 5.1. H_2O_2/UV , O_3/UV , $H_2O_2/O_3/UV$ ve foto-fenton deneylerinde kullanılan Fotokimyasal Oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 5.2 TUV-8 W'lık lambaya ait UV dağılım grafiği (hesaplama UVCalc 1.05)



Şekil 5.3 TUV-16 W'lık lambaya ait UV dağılım grafiği (hesaplama UVCalc 1.05)

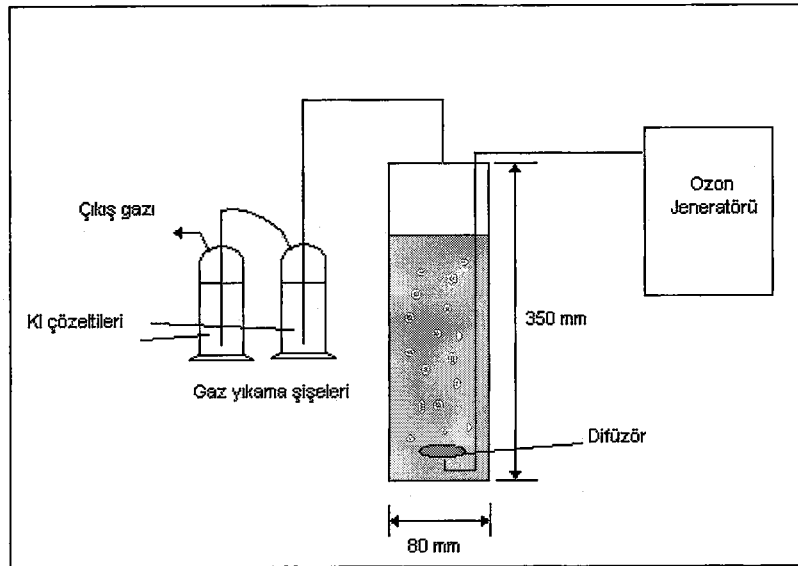
Fotokimyasal sıcaklığın kontrol edilebilmesi amacıyla reaktör çift cidarlı olarak imal edilmiştir. Reaktörün istenilen sabit sıcaklıkta (22 ± 1 °C) tutulabilmesi için termostat ve thermo-couple kontrolünde sürekli olarak deneysel çalışmalar boyunca etil alkol çözeltisi devir daim ettirilmiştir. Deneysel çalışmalarda soğutma suyu ve atıksu hiçbir şekilde temas ettirilmemiştir. Reaktörün içerisindeki karışım bir manyetik karıştırıcı yardımı ile sağlanmış ve deney boyunca hiç kapatılmamıştır. Ozon ile yapılan denemelerde kullanılan ozon jeneratörü hakkında bilgi Ozon reaktörünün anlatıldığı Bölüm 5.1.3.2'de detaylı olarak verilmiştir.

Kesikli denemelerde kullanılan atıksuların pH değeri ve hidrojen peroksit veya demir tuzları ilavesi ayrı bir kapta yapıldıktan sonra reaktöre ilave edilmiş, bu işlem yapıldıktan sonra UV lambalar çalıştırılmış ve denemeler başlatılmıştır. Ozon ilavesi bulunan denemelerde de ozon jeneratörü ve UV lamba eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Sürekli akışlı denemelerde ise atıksu bir rezervuara konulmuştur. Atıksuyun pH ayarlaması ve kimyasal ilaveleri rezervuar içerisinde yapılmış ve buradan reaktöre beslenmiştir. Debi kontrolü Cole&Parmer marka rotametre tip debi ölçerler yardımıyla sağlanmış ve bir pompa yardımıyla reaktöre iletilmiştir. Reaktöre ön arıtım olarak kum filtresi ya da kartuş filtre ayarlaması da yapılabilmektedir. Kesikli denemelerde analizi yapılacak atıksu numuneleri direkt olarak reaktörün içerisinde 30 ml'lik numuneler

halinde alınmıştır. Sürekli denemelerde ise çıkış suyu bir rezervuarda biriktirildikten sonra analizlenmek üzere kullanılmıştır.

5.1.3.2 Ozonlama Denemelerinde Kullanılan Ozon Reaktörü

Ozonlama denemelerinde Şekil 5.4'de verilen cam düzenek kullanılmıştır. Reaktörün iç çapı 8 cm ve boyu 35 cm'dir. Reaktör içerisinde 1,5 L hacimde atıksu konularak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Opal 200 model, hava akımıyla ozon üretim kapasitesi 200 mg/saat olan ozon jeneratörü kullanılmıştır. Aynı ozon jeneratörü O_3/UV ve $O_3/H_2O_2/UV$ denemelerinde de fotokimyasal reaktöre entegre edilmek suretiyle kullanılmıştır. Ozonlama denemeleri kesikli olarak yürütülmüştür. Atıksuyun pH'ı önceden ayarlandıktan sonra reaktöre konmuş ve ozon üretici çalıştırılarak denemeler yapılmıştır. Ozon reaktör içerisindeki atıksuya sıkıştırılmış camdan üretilmiş bir difüzör yardımıyla iletilmiştir. Ozon jeneratörünün saatlik debisi 60 L/saat olacak şekilde sabitlenmiş ve bu şekilde tüm deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ozon jeneratörünün saatlik ozon üretim kapasitesi iometrik titrasyon yöntemiyle 0,208 g O_3 /saat olarak belirlenmiştir (IOA, 1987). Toplam uygulanan ozon dozu 0,44 mg O_3 /mg KOİ olarak ve spesifik ozon dozu da 12,4 mg/(Lxh) olarak belirlenmiştir. Tüm bağlantılar Teflon borular kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.4 Ozonla yapılan denemelerde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

5.1.3.3 TiO₂/UV Denemelerinde Kullanılan Fotokimyasal Reaktör

Bu denemelerde homojen fotokimyasal oksidasyon denemelerinde kullanılan reaktör sisteminin aynısı kullanılmıştır. Bu sistemdeki tek fark kullanılan lamba ve reaktör hacmidir. Bunun dışında herhangi bir farklılık bulunmamaktadır. Denemelerde Philips 18 W Balcklight lamba kullanılmıştır. Lambanın boyu 45 cm ve çapı 16 cm'dir. Reaktör çapı ise 9,8 cm ve reaktör yüksekliği 48 cm olarak imal edilmiştir. Reaktörün net sıvı hacmi 3 L'dir.

5.2. Metotlar

5.2.1 Deneysel Çalışmalar Sırasında İzlenen Parametreler

5.2.1.1 KOİ Ölçümleri

Ham atıksuda, ön işlem uygulanmış ve fotokimyasal proseslerle arıtılmış atıksularda KOİ ölçümleri Standart Metotlar'a (1991) göre yapılmıştır. Prosesler sırasında ilave edilen hidrojen peroksitin veya Ozon/UV denemeleri esnasında ara ürün olarak oluşan hidrojen peroksitin KOİ denemeleri üzerindeki olumsuz etkisinin giderimi için denemelerin ilk yılında katalaz enzimi kullanılmıştır. Ancak enzimin hem pahalı olması hem de çok az da olsa ilave bir KOİ yükü getirmesi (1,8 mg/L KOİ) nedeniyle daha sonraki iki yıl boyu yürütülen denemelerde Merck marka MnO₂ kullanılmıştır.

5.2.1.2 BOİ₅ Ölçümleri

Ham atıksuyun BOİ₅ değerinin belirlenmesi için Standart Metotlar'da (1991) verilen seyreltme metodu uygulanmıştır.

5.2.1.3 Kalıntı Hidrojen Peroksitin Belirlenmesi

KOİ denemelerinden önce numunelerin hidrojen peroksitin kalıntısının gözlenmesi için Merck Merckoquant Peroxide Test kağıtları kullanılmıştır. MnO₂ ve

katalazla muamelenin ardından test kağıtları üzerinde herhangi bir değişim gözlenmedikten sonra KOİ ölçümleri yapılmıştır.

5.2.1.4 Kalıntı H₂O₂'nin Katalaz Enzimiyle Parçalanması

Hidrojen peroksit içeren numunelerin katalazla parçalanması için Merck marka sığır karaciğerinden üretilmiş katalaz enzimi kullanılmıştır (Catalase from bovine liver, Merck, 13.000 U/ml, 1 U katalaz 1 µmol H₂O₂'yi bir dakikada pH 7.0'de ve 25 °C'de ayrıştırır). Merck kataloğunda yapılan açıklamaya göre hidrojen peroksitin katalazla olan reaksiyonu;



olarak gerçekleşmektedir (Anonim, 2002).

5.2.1.5 Kalıntı H₂O₂'nin MnO₂ ile Parçalanması

Hidrojen peroksit içeren numunelerin içerisindeki hidrojen peroksitin giderilmesi için MnO₂ tozu ile muamele edilmiştir (Balcıoğlu ve Arslan, 1997). MnO₂'nin KOİ testinde girişim yapmadığının belirlenmesi için 10 setlik KOİ'si bilinen karşılıklı setler uygulanmış ve bu setlerde herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

5.2.1.6 Kinetik Değerlendirmeler

Fotokimyasal oksidasyon proseslerinin uygulanması esnasında evsel atıksuyun yalancı-birinci derece kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla aşağıda verilen kinetik denklem gereğince oluşturulan eğrinin eğiminden kinetik katsayısı belirlenmiştir;

$$\ln(\text{KOİ}/\text{KOİ}_0) = k_d \times t \quad (5.2)$$

burada;

k_d : Yalancı-birinci derece KOİ giderim oranı sabiti (1/dak)'dir.

5.2.1.7 Proseslerin Enerji ve Maliyet Hesap Esasları

Pek çok ileri oksidasyon prosesi elektrik enerjisi tüketen (UV lambalar gibi) ünitelerle donatılmaktadırlar. Bu nedenle bu prosesleri enerji-duyarlı prosesler olarak adlandırmak da mümkündür (Bolton, 2001a). Bu proseslerin elektrik enerjisi tüketimlerinin arıtma verimiyle ve dolaylı olarak da arıtma maliyetleri ile ilişkilendiren bir genel matematiksel ifadenin kullanımı önemlidir. Bunun için iki tanımlama uluslar arası düzeyde kabul görmüştür. Birincisi birim giderilen kirleticinin kütlesine karşılık harcanan elektrik enerjisinin ifadesi olan birim kütle başına elektrik enerjisi sarfıyatı (EE/M), ikincisi ise birim artılan hacim başına sarf edilen elektrik enerjisi miktarıdır (EE/O) (Bolton, 2001a).

EE/M değerinin hesaplanmasına ilişkin formülasyonlar hem kesikli hem de sürekli olarak işletilen reaktör sistemleri için aşağıdaki şekilde verilmiştir (Bolton, 2001a);

$$E_{EM} = \frac{P \cdot t \cdot 10^6}{V (C_i - C_f)} \quad (\text{Kesikli Reaktörler}) \quad (5.3)$$

Burada; P (kW), İOP'de kullanılan kurulu güç, t, rekasyon veya bekleme süresi (saat), C_i , kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L), C_f , kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L), V reaktör hacmi (L),

$$E_{EM} = \frac{P \cdot 10^3}{Q (C_i - C_f)} \quad (\text{Sürekli Reaktörler}) \quad (5.4)$$

Burada; P (kW), İOP'de kullanılan kurulu güç, C_i , kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L), C_f , kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L), Q sistemdeki debidir (m^3 /saat).

EE/O değerinin hesaplanması da yine aynı şekilde hem kesikli hem de sürekli olarak işletilen reaktör sistemleri için aşağıdaki şekilde verilmiştir (Bolton, 2001a);

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \log(C_i / C_f)} \quad (\text{Kesikli Reaktörler}) \quad (5.5)$$

Burada; P (kW), İOP'de kullanılan kurulu güç, t, reaksiyon veya bekleme süresi (saat), C_i , kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L), C_f , kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L), V reaktör hacmi (L),

$$E_{EO} = \frac{P}{Q \log(C_i / C_f)} \quad (\text{Sürekli Reaktörler}) \quad (5.6)$$

Burada; P (kW), İOP'de kullanılan kurulu güç, C_i , kirleticinin sistemdeki giriş konsantrasyonu (mg/L), C_f , kirleticinin sistemdeki çıkış konsantrasyonu (mg/L), Q sistemdeki debidir (m^3 /saat).

EE/M değeri daha çok küçük debili ve yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksu uygulamaları için seçilmektedir. EE/O değeri ise yüksek debi ve düşük kirletici konsantrasyonları için uygulanmaktadır. Mevcut sunulan çalışma kapsamında küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan atıksuların arıtımı için uygulanan bekleme sürelerinde kg giderilen KOİ değeri esas olacak şekilde EE/M değerlerinin hesaplanmasını sağlanan ilk iki denklem esas alınmıştır.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1 Evsel Atıksulara Uygulanan Ön Arıtılabilirlik Çalışmaları

Evsel atıksularla yürütülecek olan fotokimyasal oksidasyon çalışmalarında, uygulanabilir akım şemalarının oluşturulmasında ve uygulanacak ön arıtma kademelerinin fotokimyasal oksidasyon üzerindeki etkilerinin araştırılabilmesi amacıyla ham evsel atıksu numuneleri üzerinde fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmaları uygulanmıştır. Bu uygulamalar, sırasıyla, ön çöktürme, kimyasal arıtma ve filtrasyon kademelerinden oluşmaktadır. Daha sonra hem ham su üzerinde hem de fizikokimyasal arıtıma tabi tutulan atıksular üzerinde homojen ve heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri uygulanmış ve bu proseslerin giderim verimleri irdelenmiştir.

6.1.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Ön Çöktürme Denemeleri

Evsel atıksu numuneleri üzerinde çöktürme denemeleri İmhoff Hunisi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla İmhoff Hunisine konan ham evsel atıksuyun 3., 60. ve 120. dakikalarında numuneler alınarak KOİ ve bulanıklılık giderim verimleri irdelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 6.1’de sunulmuştur.

Tablo 6.1. İmhoff Hunisi Testi Sonucu Elde Edilen Çamur Hacimleri ile KOİ ve Bulanıklılık Giderim Verimleri

Süre Parametre	Birim	3. dakika	60. dakika	120. dakika
Çamur Hacmi	ml /L	1	2	2
KOİ	mg/L	288	272	268
KOİ Giderim Verimi	%	14	19	20
Bulanıklılık	NTU	10,44	9,62	9,02
Bulanıklılık Giderim Verimi	%	21	26,6	31,1

Üç dakikalık bekleme süresi sonucunda elde edilen KOİ giderim verimi %14 ve bulanıklık giderim verimi %21 seviyesinde kalmıştır. Oluşan çamur hacmi ise 1 ml/L seviyesinde tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci saat sonunda gözlenen değerler ise 3. dakikada elde edilen KOİ ve Bulanıklık giderim verimlerinin çok üzerinde elde edilmemiştir.

Diğer bir ifadeyle bu atıksu için yapılacak bir kum tutucunun ya da ön çökeltim tankının çok yüksek bir KOİ ve bulanıklık giderimini sağlamayacağı açıktır. Bu nedenle fotokimyasal oksidasyon denemeleri bu grup için ön çökeltim işleminden geçmiş atıksular yerine ham atıksularla yapılmasına karar verilmiş ve çalışmalara bu yönde devam edilmiştir.

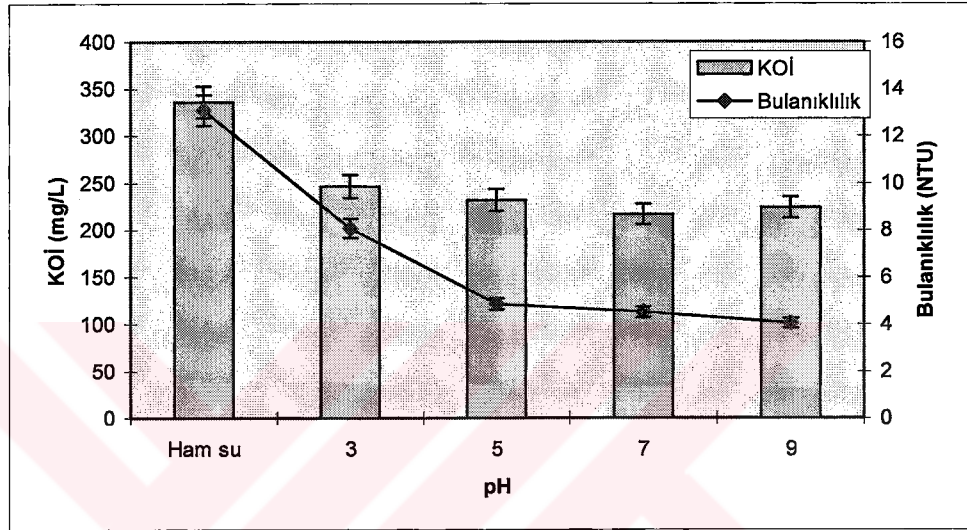
6.1.2 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Kimyasal Arıtılabilirlik Denemeleri

İkinci alternatif olarak evsel atıksuların bir fiziksel ön arıtıma tabi tutulduktan sonra, kimyasal arıtmadan geçirilmesi düşünülmüş ve bununla ilgili çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan kimyasal arıtılabilirlik denemelerinde piyasada çok yaygın olarak kullanılan, kolay temin edilebilen ve diğer kimyasallara göre daha ucuz olan alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ile kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan bu ön işlemin ardından da atıksulara fotokimyasal arıtım uygulanmıştır.

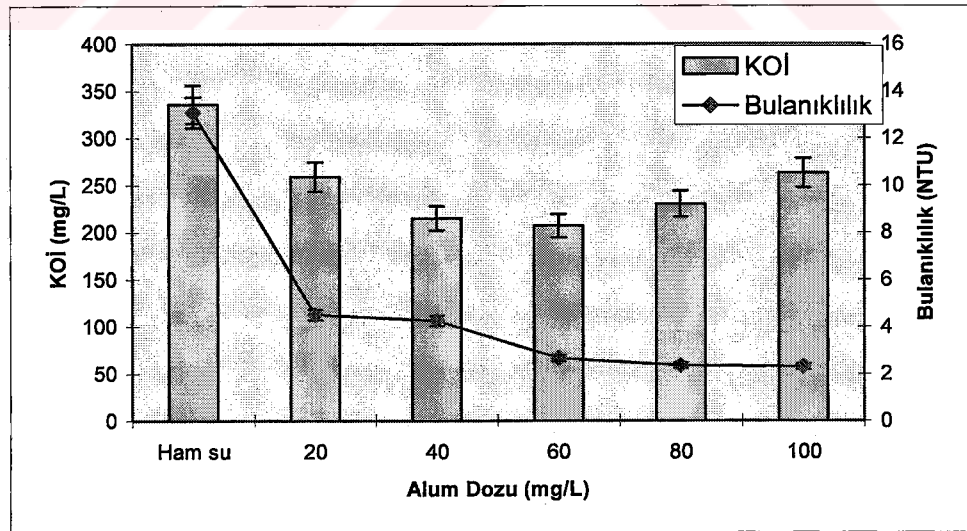
Ham evsel atıksular üzerinde hem KOİ gideriminin hem de bulanıklığın gideriminin etkisinin belirlenmesi amacıyla Jar Test denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak jar testin optimum pH'ı belirlenmiş, ardından da optimum alüminyum sülfat dozu belirlenmeye çalışılmıştır. pH optimizasyonunun belirlenmesi amacıyla atıksu numuneleri 0,1 N H_2SO_4 veya 0,1 N NaOH kullanılarak 3, 5, 7 ve 9 pH değerlerine ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan ham evsel atıksular 40 mg/L alum dozu eşliğinde jar teste tabi tutulmuşlardır. Yapılan jar test denemelerinde 1 L'lik numunelerde hızlı karıştırma işlemi 3 dakika, yavaş karıştırma işlemi 15 dakika ve çökeltme işlemi de en az 1 saat olacak şekilde tüm testlerde eşit olarak uygulanmıştır (Eckenfelder, 1989). Yapılan pH optimizasyonu neticesinde pH=7 değeri optimum olarak belirlenmiştir (Şekil 6.1)

Ham evsel atıksular üzerinde yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında yapılan pH optimizasyonunun ardından, 7 pH değerinde sabitlenen ham sular üzerinde

optimum alüminyum sülfat dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yukarıda bahsedilen prosedüre aynen sadık kalınarak jar test denemeleri sürdürülmüş ve optimum alüminyum sülfat dozu 60 mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 6.2). Daha sonra fotokimyasal oksidasyon denemelerinin gerçekleştirilebilmesi için pH=7 ve 60 mg/L alüminyum sülfat dozu eşliğinde 10'ar litrelik jar testler yapılmış ve buradan elde edilen atıksular fotokimyasal oksidasyon denemelerinde kullanılmıştır.



Şekil 6.1. Jar test denemelerinde elde edilen pH optimizasyon sonuçları ($C_{alum} = 40 \text{ mg/L}$)



Şekil 6.2: Jar test alum dozu optimizasyonu (pH= 7)

Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında pH=7 ve 60 mg/L'lik alüminyum sülfat dozunda evsel atıksuyun KOİ'sinin %34 oranında giderildiği, bulanıklılığın da %68 oranında giderilebildiği belirlenmiştir. Yapılan bu denemelerin ardından fotokimyasal oksidasyon denemelerine geçilmiştir.

6.1.3 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Uygulanan Filtrasyon Denemeleri

Son olarak evsel atıksuların filtrasyonla ön arıtıma tabi tutulması düşünülmüş ve bununla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Filtrasyon denemelerinde amaç hem kolay uygulama hem de yatırım ve işletim maliyetlerinin düşüklüğü etkin olmuştur. Burada atıksuların yine ızgaralar yardımıyla fiziksel bir ön arıtmadan sonra kartuş filtrasyona alındığı ve daha sonra da fotokimyasal oksidasyona tabi tutulacağı planlanmıştır.

Buna göre ham evsel atıksu öncelikle 25 µm, 1 µm ve 0,45 µm'lik filtrelerden geçirilmiş, ardından bu sular üzerinde fotokimyasal oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Filtrasyon sonucunda elde edilen veriler Tablo 6.2'de sunulmuştur.

Tablo 6.2. 0,45 µm, 1 µm ve 25 µm'lik filtrelerden süzülen ham evsel atıksuların bulanıklılık ve KOİ giderim verimleri

Filtre Gözenek çapı	KOİ (mg/L)	%KOİ Gid. Verimi	Bulanıklılık (NTU)	%Bul. Gid. Verimi
Ham su	336 ± 25	-	13,2 ± 0,8	-
25 µm	202 ± 18	40	2,2 ± 0,1	83
1 µm	198 ± 12	41	0,8 ± 0,1	94
0,45 µm	192 ± 20	43	0,2 ± 0,02	98

Tablo 6.2'den de görüleceği üzere, KOİ giderim verimleri çok değişmezken bulanıklılık giderim verimleri oldukça yüksek seyretmektedir. Ayrıca piyasada satılan kartuş filtrasyon sistemlerinin hem ucuz olması (25 µm'lik 20 m³/gün kapasiteli bir kartuş filtrenin anahtar teslim satış fiyatı yaklaşık 60 YTL civarı) hem de bakımının kolay ve bulanıklılık giderim veriminin yüksek olması nedeni ile gerçeği iyi simüle edebilmesi açısından deneysel çalışmalar 25 µm'lik filtreden süzülen numuneler

üzerinde yapılmıştır. Sürekli denemelerde ise atıksular sürekli sisteme adapta edilen 25 µm'lik gözenek çapına sahip kartuş filtrelerden süzülerek fotokimyasal oksidasyon sistemine alınmıştır.

Ancak bilindiği üzere kartuş filtreler tıkanıklıkları taktirde musluk altında yıkanmak suretiyle tekrar tekrar kullanılabilir. Ayrıca ilk yatırım maliyetleri oldukça düşük seviyelerde kalmaktadırlar (5 m³/saat kapasiteli 25 µm kartuş filtrenin ilk yatırım maliyeti yaklaşık 75 YTL dolayındadır). Fakat çalışmanın temel amacı olan küçük yerleşim yerleri için çok fazla işletme problemi olmayacak sistemlerin yapımı amaçlandığından dolayı, işletme esnasında olabilecek tıkanma sorunu ile sürekli ilgilenebilecek kişilerin her an bulunamaması ihtimali göz önüne alındığında sistem cazibesini yitirmektedir. Bu nedenle, kum filtrelerinin kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmış ve sisteme kum filtresi adapte edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde kartuş filtre çıkış suyu kalitesi, kum filtresinden çıkan atıksuyun karakterizasyonuna nazaran daha iyi gibi görünse de kum filtresi kullanımı daha uygun görülmüş ve kalan çalışmalar kum filtresi kullanılmak suretiyle yürütülmüştür. Kum filtresinden ve kartuş filtreden süzülen atıksuların çıkış suyu kalite değerleri Tablo 6.3'de sunulmuştur.

Tablo 6.3. Kartuş Filtre ve Kum Filtresinden süzülen suların çıkış suyu kaliteleri

Parametre	Birim	Ham su	Kum Filtresi Çıkış	25 µm Kartuş Filtre Çıkış
KOİ	mg/L	380 ± 18	245 ± 5,6	221 ± 6,8
BOİ ₅	mg/L	256 ± 36	-	-
Bulanıklık	NTU	18,0 ± 1,2	2,6 ± 0.1	2,1 ± 0.08
Toplam N	mg/L	28,3 ± 2,9	22,17 ± 1,12	19,88 ± 2,07
Toplam P	mg/L	1,112 ± 0,16	0,928 ± 0,12	0,845 ± 0,14
AKM	mg/L	96 ± 15	18 ± 3,3	9,8 ± 1,6
pH	-	7,23	-	-

Tablo 6.3'den görüleceği üzere kartuş filtrasyon sonucu çıkan su değerleri kum filtresi değerleri ile çok yakınlık arz etmektedir. Bu nedenle özellikle sürekli sistem çalışmaları kum filtresi kullanılarak yapılmıştır.

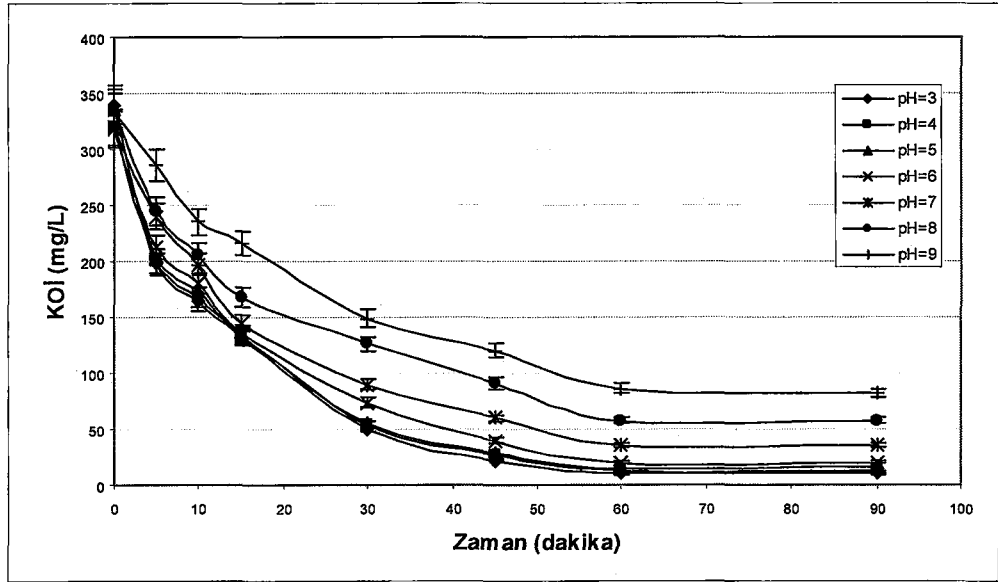
6.2. Kesikli Olarak Yapılan H₂O₂/UV Prosesi Çalışmaları

Çamur oluşumunun olmaması, kısa süreler içerisinde yüksek KOİ gideriminin başarılması gibi önemli avantajlarından dolayı H₂O₂/UV prosesi su ve atıksuda bulunan pek çok kirleticinin arıtımında uygulanabilen bir prosestir. Bu proseste, evsel atıksularla yapılan çalışmalar Şekil 6.3'ten de görülebileceği gibi ham evsel atıksular, kimyasal ön arıtma uygulanmış evsel atıksular ve filtrasyon uygulanmış atıksular olmak üzere tüm ön arıtma işlemi uygulanmış sularla gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular ilerleyen bölümlerde sunulmuştur.

Bu ve diğer tüm proseslerin optimum işletme koşullarının çok iyi belirlenmesi gerektiği de bir gerçektir. Bu nedenle öncelikle kesikli olarak reaktör sistemi işletilmiş ve 75 mg/L sabit H₂O₂ dozunda ve değişken pH değerlerinde ham evsel atıksu ile en uygun pH değeri belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen optimum pH dozunu takiben değişken H₂O₂ konsantrasyonlarda ham evsel atıksular, kimyasal olarak ön arıtmadan geçmiş atıksular ve filtrasyona tabi tutulmuş atıksular üzerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

6.2.1 pH'ın H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisi

Şekil 6.4'den de görüleceği üzere pH H₂O₂/UV prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Asidik pH değerlerinde prosesin giderim verimi bazik değerlere nazaran daha iyi seyretmektedir.

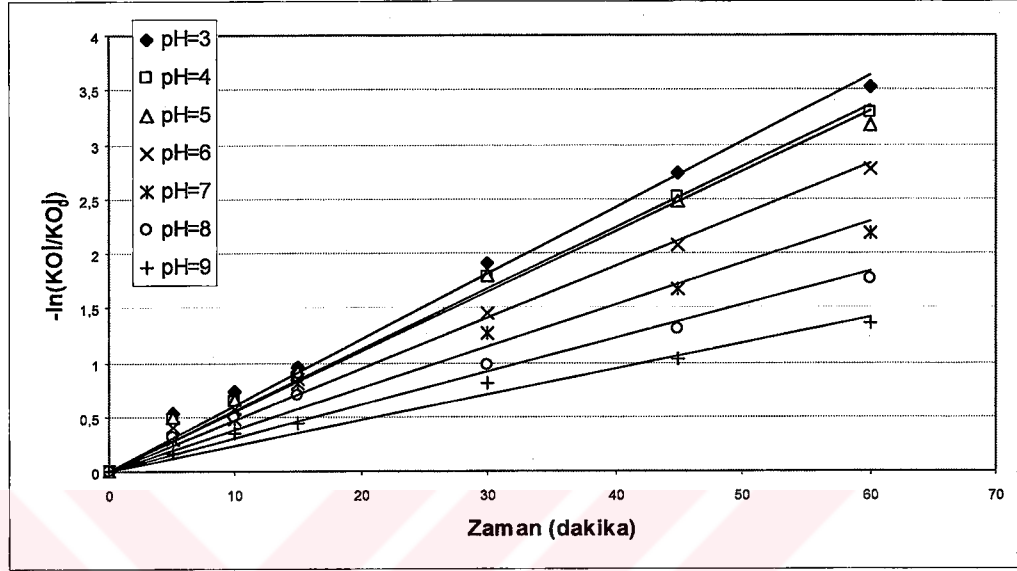


Şekil 6.4. Eysel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları ($C_{H_2O_2} = 75$ mg/L, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

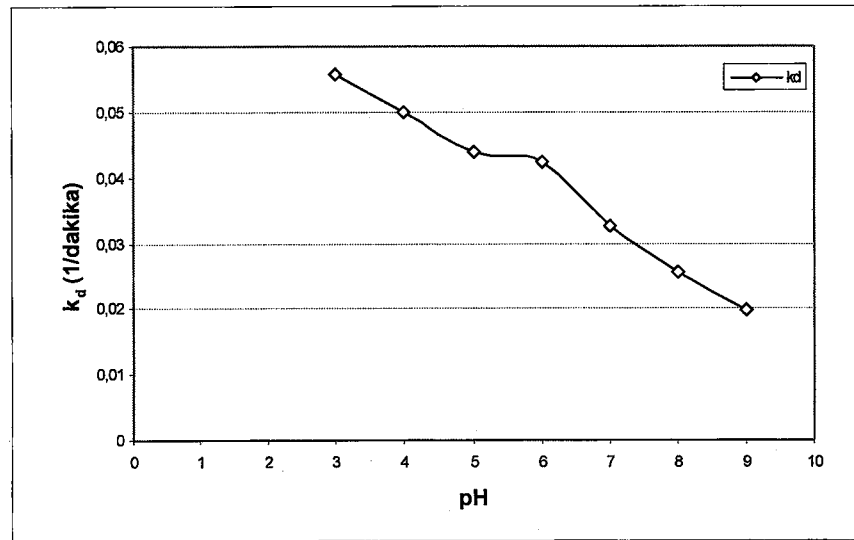
Birinci-derece kinetik katsayılarının değişimleri izlendiğinde ise (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6) yine aynı durum ortaya çıkmaktadır. Fakat k_d katsayıları ile pH değişimi gözlemlendiğinde ise pH'ın prosesin giderim verimini çok ciddi bir biçimde etkilediği, asidik pH değerlerinin giderim verimliliği açısından daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Asidik pH'dan bazik seviyeye her yaklaşıldığında prosesin verimliliği ciddi derecede etkilenmektedir. Bunun nedenini ortamda etkin olmaya başlayan alkaliniteyle açıklamak mümkündür. Yüksek pH değerlerinde sudaki karbonat ve bikarbonat alkalinitesi hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmektedir. Daha doğrusu, sudaki alkalinite hidroksil radikalleri ile organik maddelerden daha hızlı bir şekilde reaksiyona girdiklerinden dolayı hidroksil radikalleri üzerinde avcı etkisi göstermektedirler (Andreozzi ve ark. 1999 ve Bhattacharjee ve ark. 1998). Sudaki karbonat ve bikarbonat iyonlarının hidroksil radikalleri ile verdikleri reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Stokiyometrik denklemlerden görüleceği gibi reaksiyonlar neticesi oluşan CO_3^- radikali OH^- radikalinden çok daha az aktiftir. Karbonatın inhibisyon etkisi de pek çok ileri oksidasyon prosesinin tabiatında vardır.



Şekil 6.5. Eysel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 75 \text{ mg/L}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{o KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{UV}_{\text{dozu}} = 16 \text{ W.h}$)



Şekil 6.6. Eysel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin pH'la değişimi.

Yapılan çalışmalarda asidik pH seviyelerinde çok ciddi farklılıklar gözlemlendiğinden dolayı en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği pH değeri olan 3 değeri bundan sonraki H₂O₂/UV proses denemeleri için esas alınmıştır. Elde edilen bu pH değeri literatürde belirtilen aralıklarla oldukça yakınlık arz etmektedir (Azbar ve ark, 2004, Kestioğlu ve ark, 2005, Beltran ve ark., 1998, Arslan ve Balcıoğlu, 1999, Anonim, 1998, Bossmann ve ark, 2001, Crittenden ve ark, 1999). Tablo 6.4’de birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri verilmiştir. Bundan sonraki kısımda pH=3 sabit değeri altında ham evsel atıksuda, jar test uygulanmış ve filtrasyona tabi tutulmuş evsel atıksu üzerinde yapılan farklı H₂O₂ dozunun KOİ giderim verimine olan etkisi incelenmiştir.

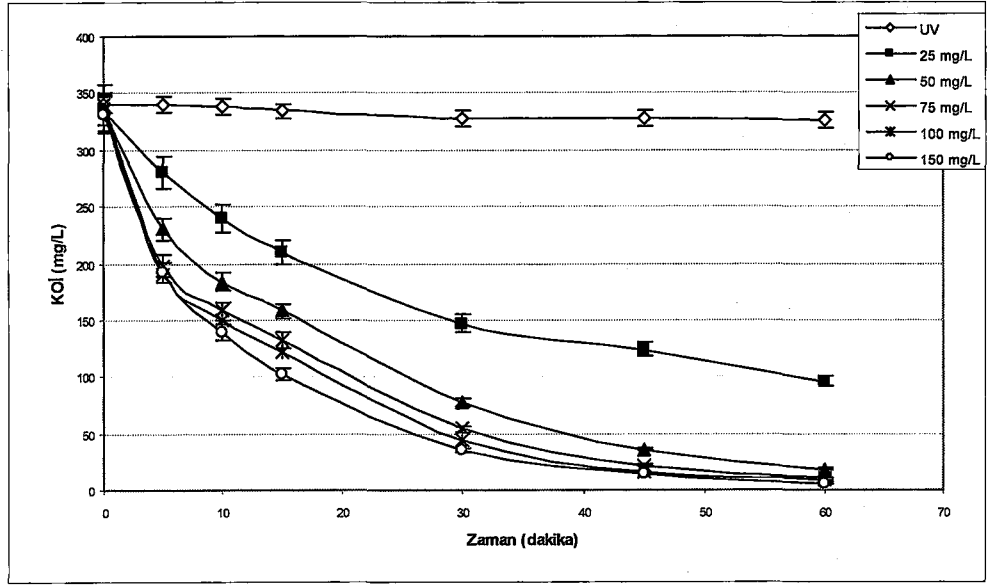
Tablo 6.4 H₂O₂/UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (C_{H₂O₂}= 75 mg/L, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

pH	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
3	0.0557	0,9902	97
4	0,05	0,9921	96
5	0,044	0,9882	95
6	0,0424	0,9855	93,5
7	0,0326	0,9663	89
8	0,0257	0,9633	82
9	0,0198	0,9602	75

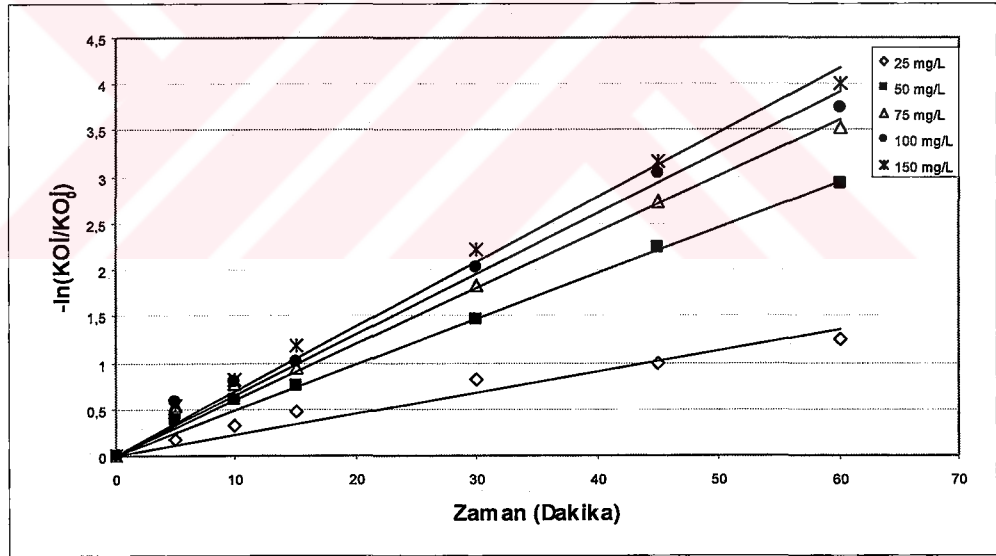
6.2.2 H₂O₂ Dozunun H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisi

6.2.2.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

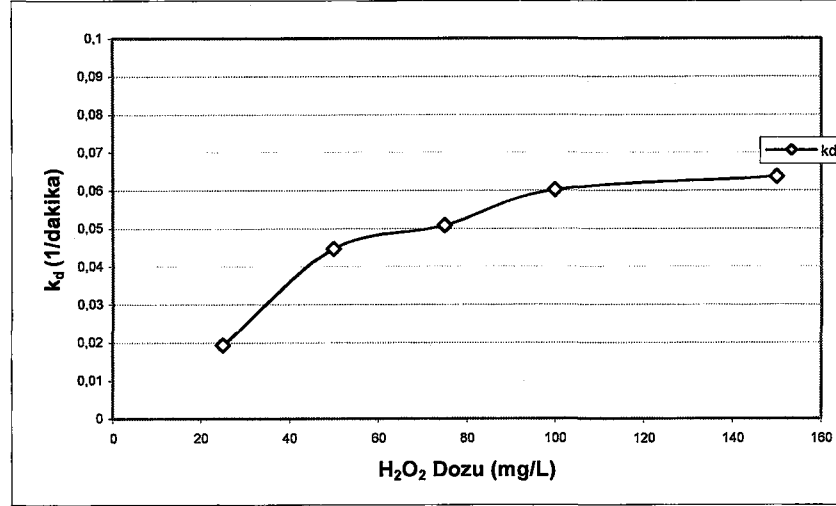
pH optimizasyon çalışmalarının ardından H₂O₂/UV prosesinin optimum H₂O₂ dozu bulunmaya çalışılmıştır. Bu amaçla ham evsel atıksular üzerinde optimum pH değeri sabit tutulup hidrojen peroksit dozu değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bunun için değişken dozlarda (25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L H₂O₂) hidrojen peroksit kullanılarak optimum dozaj belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca hidrojen peroksit katkısı olmaksızın sadece UV ışığının bir giderim etkisinin olup olmadığı da araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde sadece UV uygulamasının %4'lük bir KOİ giderim etkisi olduğu bunun da tek başına yeterli olmadığı açıkça görülmektedir. Diğer yandan bu proses için minimum dozajın 50 mg/L olması gerektiği 25 mg/L'lik dozajın da istenilen 100 mg/L'lik sınır değeri yakalamada başarılı olsa da artan dozajların daha hızlı bir reaksiyonun gerçekleşmesine yardımcı olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 6.7). KOİ giderimleri ve prosesin birinci derece kinetik değerleri grafiğe aktarıldığında (Şekil 6.8 ve Şekil 6.9) 50 mg/L ve üzerindeki dozajlar arasında çok ciddi bir giderim verimliliği ya da bekleme süresi farklılığı yaratmadığı da gözlenen bir diğer bulgudur. Giderim verimleri açısından incelendiğinde ise uygulanan 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L'lik hidrojen peroksit dozları için sırasıyla %69, %95, %97, %98 ve %98'lik KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer bir ifadeyle 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda neredeyse tam mineralizasyon gerçekleştirilmiştir. Burada önemli olan nokta deşarj kriterleridir. Yüzeysel suya deşarjın amaçlandığı bir ortamda evsel atıksuların tam mineralizasyonu gerekli değildir. Ancak amaç geri kazanım olması durumunda bekleme süreleri bu kadar uzatılabilir. Bu çalışma kapsamında evsel suların yüzeysel suya deşarjı hedef alındığından, diğer bir ifadeyle, SKKY esas alındığından ham evsel atıksu ile yürütülen denemelerde optimum pH =3 ve optimum H₂O₂ dozunun 50 mg/L olarak uygulanmasının yeterli olacağı belirlenmiştir. Ayrıca doz değişimi ile elde edilen birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri Tablo 6.5'te sunulmuştur.



Şekil 6.7. Evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=3$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOl}} = 330\text{ mg/L}$, $UV_{\text{dozu}} = 16\text{ W.h}$)



Şekil 6.8. Evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOl}} = 330\text{ mg/L}$, $UV_{\text{dozu}} = 16\text{ W.h}$)



Şekil 6.9. Evsel ham atıksu ile yapılan H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H₂O₂ dozuyla değişimi.

Tablo 6.5 H₂O₂/UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C₀KOİ = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

H ₂ O ₂ dozu (mg/L)	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
25	0,0193	0,9316	69
50	0,0447	0,9819	95
75	0,0508	0,9902	97
100	0,0602	0,9900	98
150	0,0636	0,9895	98

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum dozajda elde edilen çıkış atıksuyunun karakteristiği Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6. Evsel ham atıksu ile yapılan H₂O₂/UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C_o KOİ = 330 mg/L, C_{H2O2}= 50 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	18 ± 0,6
Bulanıklılık	NTU	0,23 ± 0,02
Toplam N	mg/L	18,2 ± 1,1
Toplam P	mg/L	0,625 ± 0,08
AKM	mg/L	3,6 ± 0,02
pH	-	3

Tablodan görüleceği gibi proses yüksek KOİ giderimini sağlamasına karşın azot ve fosfor giderimini aynı seviyelerde gerçekleştirememektedir. Ancak çıkış suyu kalitesine bakıldığında bu değerlerin çok yüksek olmadığını söylemek yanlış olmayacaktır. Ayrıca mevcut SKKY yönetmeliğinde, bu sınıftaki atıksular için yukarıda bahsedilen parametrelerin büyük bir kısmı bile değerlendirilmemektedir.

Türkiye için şu an bir bağlayıcılığı olmayan ancak ilerisi için önemli bir kriter teşkil edebilecek olan AB kriterleri (Tablo 6.7) (European Council Directive 91/271/EEC) incelendiğinde ise yine durumun çok büyük bir fark arz etmediği dikkat çekmektedir. Bu standardın ülkemizdeki mevcut standartla olan en önemli farkı toplam azot ve toplam fosfor parametrelerinde gerçekleşmektedir. Ancak bu parametrelerde nüfusu 5000'den büyük yerler için istenmektedir. Diğer bir ifade ile nüfusu 5000'den küçük yerleşim yerleri için sadece KOİ, BOİ₅, AKM ve pH parametreleri önemlidir. Yine de ham su ile yapılan çalışmalar her ne kadar küçük yerleşim yerleri için yapıldığı düşünülse de, tüm parametreler dikkate alındığında ham su ile yapılan çalışmalarda fosfor parametresi istenilen seviyelerin oldukça altında kalmaktayken, toplam azot oldukça yüksek seviyelerde seyretmektedir. Bu da ham suların direk fotokimyasal oksidasyonunu ilerisi için zorlaştırabilecek bir faktördür. Ancak ilerleyen bölümlerde uygulanan ön arıtmanın da etkisiyle bu sorun kısmen ortadan kalktığı görülmektedir.

Tablo 6.7 AB Eysel Atıksular İçin Deşarj Standardı (European Council Directive 91/271/EEC)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	125
BOİ ₅	mg/L	25
Toplam N	mg/L	10
Toplam P	mg/L	1
AKM	mg/L	35
pH	-	6-9

* 20000 kişiden fazla nüfus değerleri için tüm parametreler geçerlidir

** 5000 kişiden fazla 20000 den az nüfuslu tesisler fosfor parametresinden muaftır.

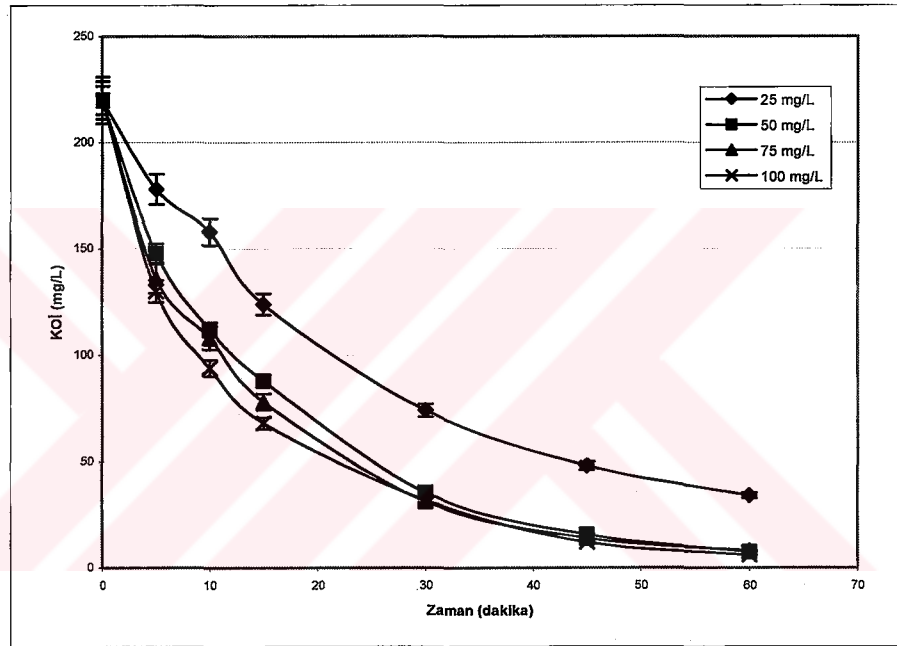
*** 5000 kişiden küçük yerleşim yerleri hem azot hem de fosfor parametresinden muaftır

6.2.2.2 Kimyasal Arıtım Uygulanmış Eysel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

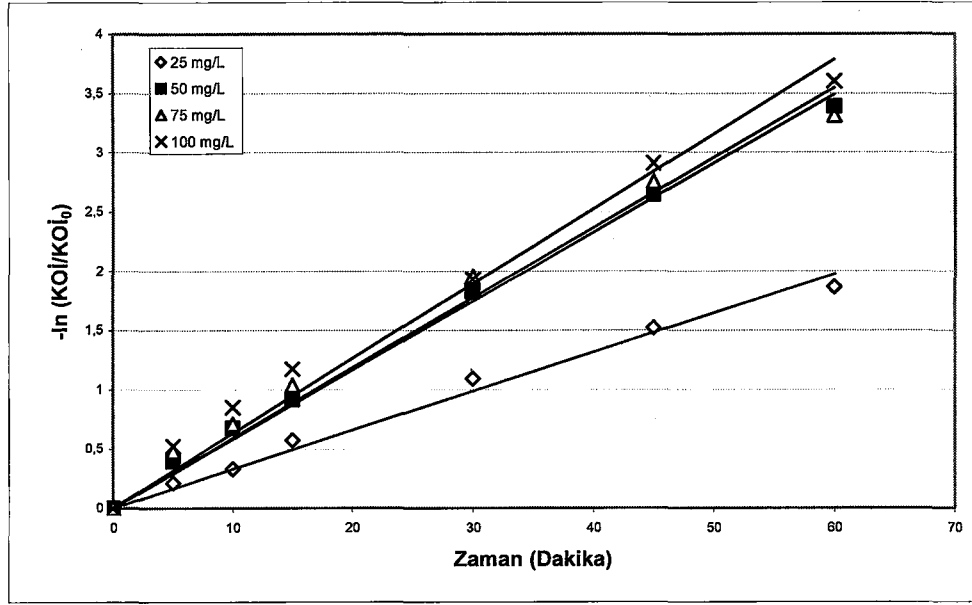
Yukarıda belirtildiği gibi ham evsel atıksularla yapılan pH optimizasyonunda elde edilen optimum pH değeri olan 3 değeri bu atıksular için esas alınarak direkt olarak H₂O₂ dozunun optimum değeri belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 6.10'dan da görüleceği üzere tüm dozajlar istenilen deşarj değerlerini karşılayabilmektedir. Ancak 25 mg/L'lik dozaj diğer dozların yanında daha yavaş reaksiyonun gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni hidrojen peroksidin bir süre sonra ortamda sıfırlanarak hidroksil radikalinin üretiminin sıfırlanmasıdır. Ancak istenilen deşarj değerine neredeyse diğer dozajlarla aynı sürede inilmesi ve kimyasal sarfiyatının en yakın dozun yarısı olması nedeni ile bu proses ve atıksu için hidrojen peroksit miktarının 25 mg/L olarak kullanılabilmesi açıktır. KOİ giderim verimleri açısından değerlendirme yapıldığında 25 mg/L H₂O₂ dozu için %83, 50 mg/L H₂O₂ dozu için %95, 75 mg/L H₂O₂ dozu için %96 ve 100 mg/L H₂O₂ dozu için %97 giderim

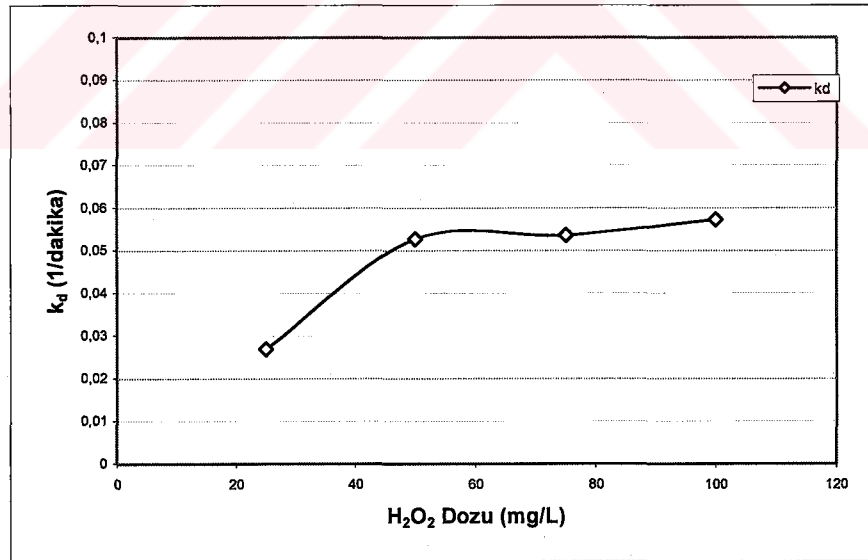
verimleri elde edilmiştir. Giderim verimi açısından tüm dozlar istenen verimliliği sağlamaktadır. Yine birinci derece kinetik grafikleri ve katsayı değişiminin izlendiği Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de incelendiğinde durumun çok farklı olmadığı açıkça gözlenmektedir. Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri Tablo 6.8’de sunulmuştur. Bu proses için belirleyici faktör hem foto-oksidasyonda uygulanan kimyasal madde dozu hem de uygulanan jar testteki alum dozudur. Bu nedenle bu proseslerin arasındaki farkın iyice anlaşılabilmesi için ilerleyen bölümlerde maliyet değerlendirmesi yapılmış ve sonuçlar buna göre değerlendirilmiştir.



Şekil 6.10. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, C_o KOİ = 220 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)



Şekil 6.11. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, C_o KOI = 220 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)



Şekil 6.12. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H₂O₂ dozuna göre değişimi.

Tablo 6.8 H₂O₂/UV Prosesi ile jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik

verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 220 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

H ₂ O ₂ dozu (mg/L)	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
25	0,0269	0,9892	83
50	0,0527	0,9895	95
75	0,0536	0,9804	96
100	0,0573	0,9862	97

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum dozajda elde edilen çıkış atıksuyunun karakteristiği Tablo 6.9'da verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere çıkış suları 5000 ve 20000 kişinin üzerindeki atıksular için istenilen AB standardını dahi sağlayabilecek özellikleri yakalamıştır. Ancak azot parametresi yine çıkış standardına yakın seviyelerde seyretmektedir.

Tablo 6.9. Jar test uygulanmış atıksu ile yapılan H₂O₂/UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri (pH=3, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 220 mg/L, C_{H2O2} = 25 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	38 ± 2,0
Bulanıklılık	NTU	0,14 ± 0,05
Toplam N	mg/L	9,2 ± 0,9
Toplam P	mg/L	0,33 ± 0,1
AKM	mg/L	2,8 ± 0,05
pH	-	3

6.2.2.3 25 µm'lik Filtreden Süzölmüş Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

25 µm'lik filtreden süzölmüş evsel atıksularda da diğer atıksularda olduğu gibi H₂O₂/UV prosesi için daha önce ham sularla belirlenen optimum pH değeri olan 3 değeri bu atıksular için esas alınarak direkt olarak H₂O₂ dozunun optimum değeri belirlenmeye çalışılmıştır.

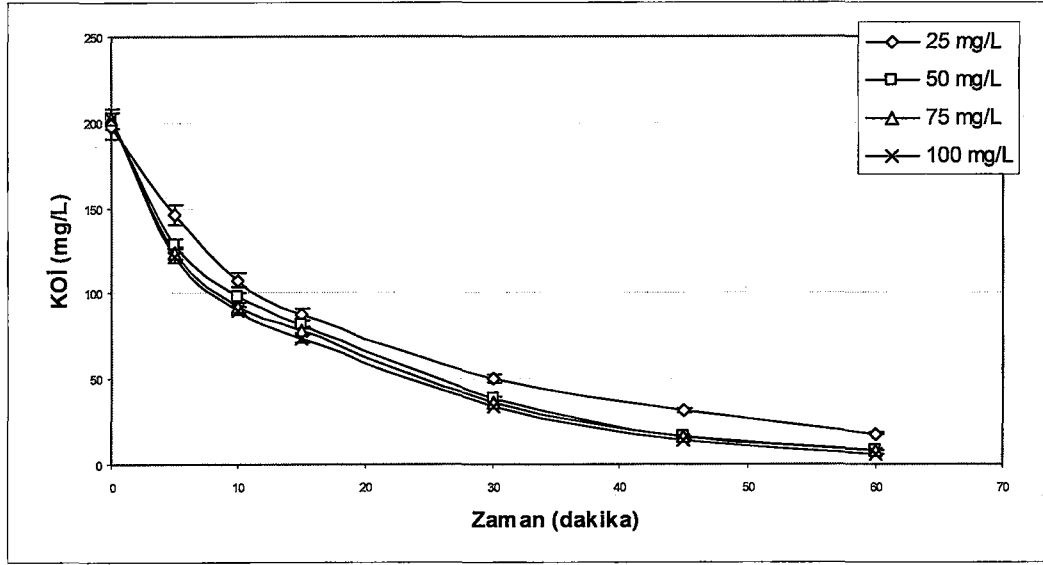
Şekil 6.13'den göröleceği üzere jar test uygulanmış atıksularda olduğu gibi tüm dozajlar istenilen deşarj değeri karşılayabilmekte ve neredeyse proses tam mineralizasyonla sonuçlanmaktadır. Uygulanan hidrojen peroksit dozu açısından da çok ciddi farklılıklar gözlenmemektedir. 25 mg/L'lik dozajın altındaki dozajların uygulanması ayrı bir yaklaşım olarak gözükse de hidrojen peroksidin molar adsorpsiyon katsayısının düşük olmasından dolayı yeterli miktarda bir hidrojen peroksidin UV/H₂O₂ prosesinde ilave edilmesinin zorunlu olduğu ve bu değeri 25 mg/L'den büyük olması gerektiği Bolton (2001b) tarafından yapılan çalışmada açıkça belirtilmektedir. Diğer sularda olduğu gibi birinci derece kinetik grafikleri ve katsayı değişiminin izlendiği Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 incelendiğinde durumun dozlar açısından çok büyük farklılıklar arz etmediği açıkça gözlenmektedir. Bu değeri göre bu proses içinde optimum pH=3 ve optimum hidrojen peroksit dozu 25 mg/L olarak alınmıştır.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda gözlenmemiş olmasına rağmen, kimi literatür çalışmalarında hidroksil radikalinin H₂O₂/UV sisteminde ortamdaki fazla hidrojen peroksitle olan reaksiyonlarından dolayı olumsuz etkisinin gözlenebileceği bildirilmektedir (Arslan, 2000, Walling, 1975, Kestioğlu, 2005). Bu durum, Walling (1975) tarafından aşağıdaki amprik denklemlerle açıklanmıştır;



Burada oluşan reaksiyonlarda ortamdaki fazla hidrojen peroksit, hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmekte ve HO₂[·] radikalini oluşurmaktadır. Bu radikalın oksidasyon potansiyeli hidroksil radikale nazaran çok düşük değeri olduğundan dolayı da prosesin verimliliği önemli ölçüde etkilenmektedir. Ancak, her ne kadar

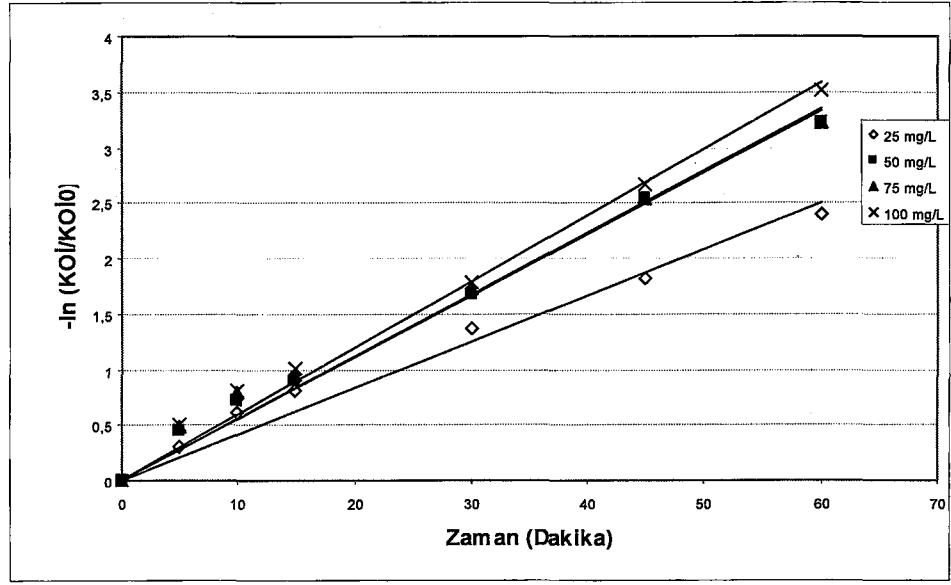
yapılan çalışmalarda bu duruma rastlanmamış olsa da H_2O_2/UV prosesi veya diğer proseslerle çalışılırken mutlaka optimum dozajlar belirlenmelidir.



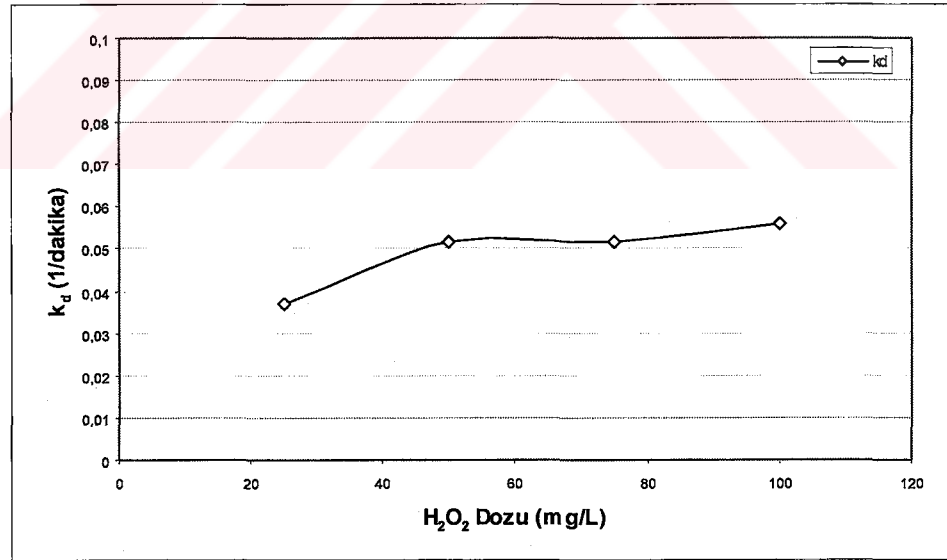
Şekil 6.13. 25 μ filtreden süzölmüş atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o, KOI} = 200$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

Filtrasyon sonucunda elde edilen atıksularda KOİ giderim verimleri açısından değerlendirme yapıldığında 25 mg/L H_2O_2 dozu için %90, 50 mg/L H_2O_2 dozu için %96, 75 mg/L H_2O_2 dozu için %96 ve 100 mg/L H_2O_2 dozu için %97 giderim verimleri elde edilmiştir.

Birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri Tablo 6.10'da verilmiştir. Filtrasyonla yapılan çalışma sonucunda elde edilen giderim verimleri (Tablo 6.11) diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlardan çok daha iyidir. Diğer bir ifadeyle hem prosesin sağlıklı işlemesi hem de ilerde olabilecek yeni standart çalışmalarını da kapsayabilecek bir nitelik kazanmaktadır. Bu nedenle filtrasyon uygulaması hem proses hem de gelecekteki uygulamalar açısından önemli bir uygulamadır.



Şekil 6.14 25 µ filtreden süzölmüş atıksu ile H₂O₂ dozu optimizasyon çalışması sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (pH=3, T = 22 °C, C_{0 KOI} = 200 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)



Şekil 6.15. 25 µ filtreden süzölmüş atıksu ile H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışmaları için elde edilen k_d değerlerinin H₂O₂ dozuna göre değişimi.

Tablo 6.10 H₂O₂/UV Prosesi ile filtrasyon uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C_o KOİ = 200 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

H ₂ O ₂ dozu (mg/L)	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
25	0,0369	0,9700	90
50	0,0515	0,9871	96
75	0,0516	0,9921	96
100	0,0558	0,9907	97

Tablo 6.11. 25 µm filtrasyon uygulanmış atıksu ile yapılan H₂O₂/UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C_o KOİ = 200 mg/L, C_{H2O2} = 25 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	20 ± 2,0
Bulanıklılık	NTU	0,02 ± 0,01
Toplam N	mg/L	7,6 ± 0,5
Toplam P	mg/L	0,48 ± 0,05
AKM	mg/L	1,5 ± 0,05
pH	-	3

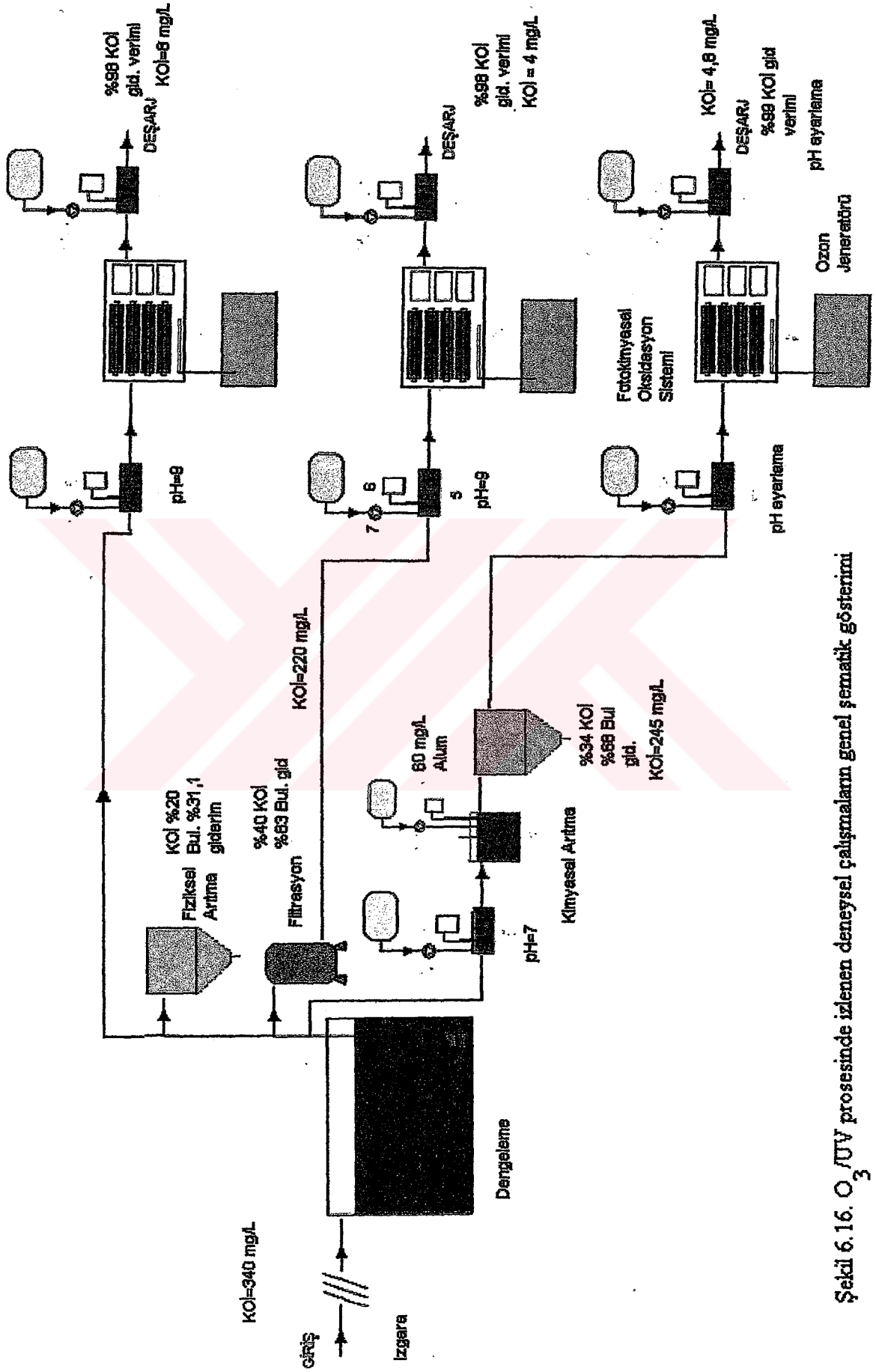
Yapılan çalışmalardan görüldüğü üzere tüm prosesler hem SKKY hem de AB yönetmeliklerindeki deşarj kriterleri açısından istenilen verimliliği sağlamaktadır. Ancak burada önemli olan uygun prosesin seçimidir. Proses seçiminde en etkili faktör verimlilik gibi görünse de bunun yanındaki diğer en etkili faktör maliyettir. Maliyet

açısından yukarıdaki ön arıtma işlemleri irdelendiğinde en uygun maliyet ham atıksu gibi gözükmemektedir. Oysa açıkça görülmektedir ki uygulanan bir ön arıtma, hem sisteme gelen KOİ yükünü hem de bulanıklılığı ciddi bir biçimde düşürmektedir. Prosesin KOİ giderimi açısından bir sorun yaşamadığı açıkça deneysel verilerle ispatlanmaktadır. Oysa prosesin fiziki bazı sorunları vardır. Bunların en başında, UV ışığının suya her zaman aynı şekilde nüfuzunun sağlanması zorunluluğu gelmektedir. Diğer bir ifadeyle UV ışığın suya iletimi esnasında onun yolunu kesecek bir kirliliğin olmaması gerekliliğidir. Buradaki en önemli faktör bulanıklılıktır. Bulanıklılık ilk başlarda bir sorun gibi gözükme de zaman içerisinde UV lambayı çevreleyen kuvars kılıfın etrafını kaplayarak ışığın suya geçişini azaltabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı atıksuya uygulanacak bir ön arıtma işlemi kuvars kılıfların daha uzun bir süre temiz olarak hizmet etmesini sağlayacaktır. Kuvars kılıfın temizlenmesinde mekanik fırça sistemli temizleyiciler de kullanılabilmesine karşın prosesin girişindeki bulanıklılığın uzaklaştırılması her zaman daha iyi sonuçlar verecektir. Diğer bir ifadeyle bakım periyotları uzatılmış olacaktır. Bu nedenle bir ön arıtma işlemi ilk yatırım maliyetini arttırıyor olsa bile uygulanması prosesin işletimini ve ömrünü uzatacaktır. Bu noktada karşımıza iki alternatif çıkmaktadır. Birincisi kimyasal ön arıtma ikincisi ise filtrasyondur. Yukarıdaki bölümlerde açıklandığı gibi kimyasal arıtma çok sağlıklı bir çözüm değildir. Bunun en önemli sebebi, hem ilk yatırım ve işletme maliyetinin filtrasyona göre daha yüksek olması hem de yetişmiş personelin istihdam edilemediği küçük yerleşim yerlerinde bu sistemin işletilmesinin çok güç olmasından dolayı uygulanabilirliğinin yok denecek kadar az olmasıdır. Bu nedenle filtrasyon hem ilk yatırımının nispeten daha ucuz hem de işletimi basit otomasyon sistemleriyle daha kolay olduğundan sürekli sistemle yapılacak denemelerde ön arıtma kademesi olarak kullanılmış ve prosese adapte edilmiştir.

6.3. Kesikli Olarak Yapılan O₃/UV Prosesi Çalışmaları

Homojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri içerisinde önemli yere sahip olan bir diğer proses ise O₃/UV prosesidir. Bu proses kapsamında evsel atıksularla yapılan çalışmalarda izlenen yol Şekil 6.16'da sunulmuştur. Bu prosesin de temel esasları yukarıdaki bölümler içerisinde detaylı bir şekilde açıklanmıştır. O₃/UV prosesinin evsel atıksular üzerinde yürütülen denemeleri, bir önceki proses olan H₂O₂/UV prosesinde

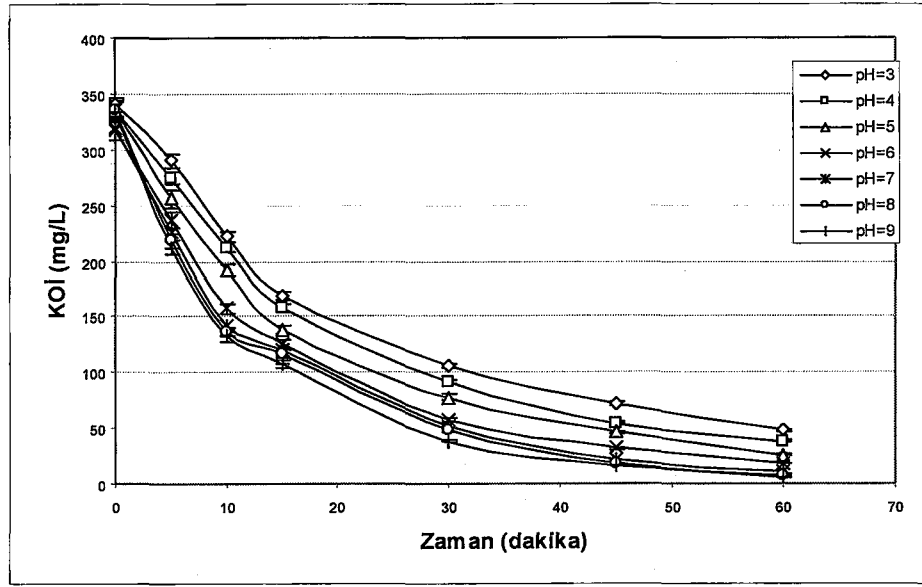
olduğu gibi ham evsel atıksularda, jar test uygulanmış evsel atıksularda ve filtrasyona tabi tutulmuş atıksularda uygulanmıştır. Proses tım fotokimyasal proseslerin sahip olduğu avantajlara sahiptir. Ancak en ciddi dezavantajı ozon üretiminin maliyet açısından yüksek olmasıdır. Bu amaçla 0,208 g/saat ozon üretim kapasitesi olan ozon jeneratörü kullanılarak ve sabit doygunluk konsantrasyonu altında (1-1,1 mg Ozon/L atıksu) O₃/UV prosesi denemeleri yapılmıştır. Bu prosesin diğer proseslerde olduğu gibi optimum işletme koşullarının çok iyi belirlenmesi gerektiği de ayrı bir gerçektir. Bu nedenle öncelikle kesikli olarak reaktör sistemi işletilmiş, sabit ozon beslemesiyle ve değişken pH değerlerinde ham evsel atıksu ile en uygun pH değeri belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen optimum pH dozunu takiben ham evsel atıksular, kimyasal olarak ön arıtmadan geçmiş atıksular ve filtrasyona tabi tutulmuş atıksular üzerinde denemeler gerçekteştirilmiştir. Ayrıca prosesin UV ışığı altındaki etkinliğinin araştırılabilmesi amacıyla suya sadece ozon tatbik edilmiş ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur



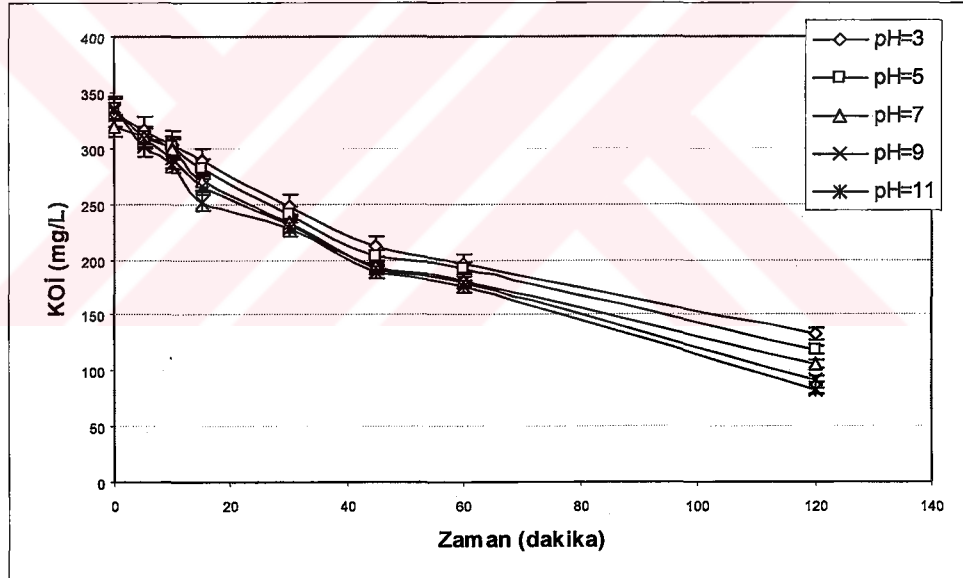
Şekil 6.16. O₃/UV prosesinde izlenen deneysel çalışmaların genel şematik gösterimi

6.3.1 pH'in O₃/UV Prosesi Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda olduğu gibi öncelikle prosesin optimum pH belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bunun için ham atıksuyun pH değerleri yine 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerine 0,1 N NaOH (Merck) veya 0,1 N H₂SO₄ (Merck) kullanılarak ayarlanmıştır. Ozon jeneratörünün giriş gaz konsantrasyonu şekilde 208 mg/saat ozon olarak belirlendiği daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Ozon çıkış konsantrasyonu ozonlama denemelerinin yapıldığı düzenekte %2 KI çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri vasıtasıyla belirlenmiştir. Diğer fotokimyasal proseslerde ise çözünmüş ozon konsantrasyonu tespit edilerek ozon tüketimi belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemelerde maksimum ozon konsantrasyonunun 1,2 mg O₃/L olduğu belirlenmiş ve bu değere ortalama 5 dakika sonunda ulaşıldığı belirlenmiştir. Ozon kütlesi hesaplandığında bu değer 20,13 mg O₃ olduğu belirlenmiştir. Buradan hesaplanan spesifik ozon tüketim değerinin 0,432 mg O₃/ mg KOİ olduğu hesaplanmıştır ve pH'a bağlı olarak ozon kullanım oranının %18-27 arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu denemelerin sonucunda daha önceki bulgulara paralel olarak H₂O₂/UV prosesinin tam tersine hafif bazik pH değerlerinde prosesin daha verimli olduğu görülmüştür. Yine yukarıda açıklandığı gibi bundan sonra diğer filtre edilmiş ve jar test uygulanmış sularla da yürütülecek tüm O₃/UV denemeleri aynı pH'da gerçekleştirilmiştir. pH optimizasyonu sonucu elde edilen veriler Şekil 6.17'de sunulmuştur. Ayrıca prosesin giderim veriminin sadece ozondan kaynaklanıp kaynaklanmadığının anlaşılabilmesi için aynı koşullarda sadece suya ozon verilerek ozonlama denemeleri de yapılmıştır. Ozonlama esnasında pH'ın etkisi izlenmiş olup bu sonuçlara ilişkin veriler Şekil 6.18'de sunulmuştur. Ozonlama sonucunda elde edilen verilerle O₃/UV proses sonuçları karşılaştırıldığında fotokimyasal prosesin daha etkili olduğu ve reaksiyon sürelerinin çok kısa olduğu açıkça görülmektedir. Steahelin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini belirtmektedirler ancak yapılan denemelerde 11 pH değerinde elde edilen verimliliğin en yüksek değer olmasına karşın hem kinetik katsayıları hem de KOİ giderim verimliliği açısından çok da farklı olmadığı gözlenmiştir.



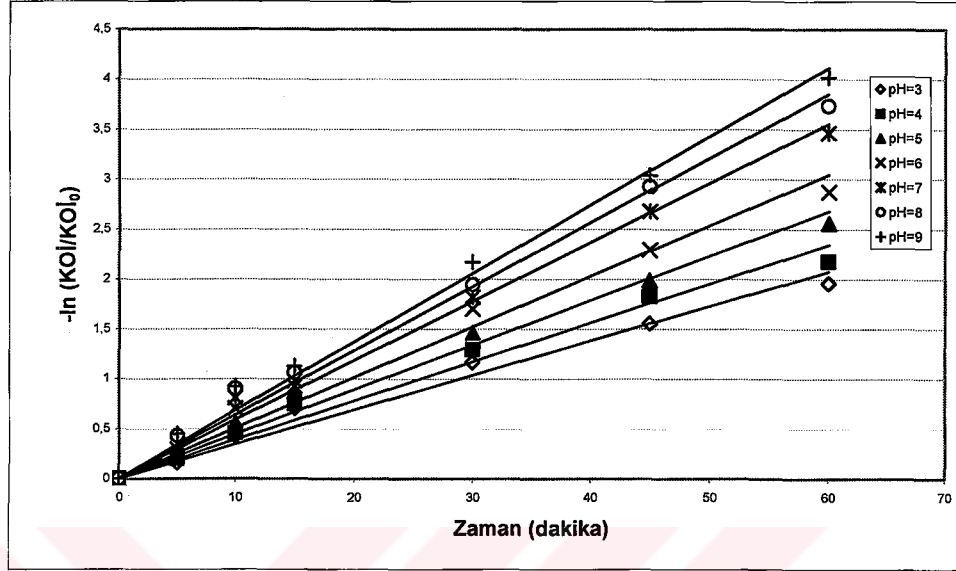
Şekil 6.17. Eysel ham atıksu ile yapılan O_3/UV prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları ($C_{ozon} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\ KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $UV_{dozu} = 16 \text{ W.h}$)



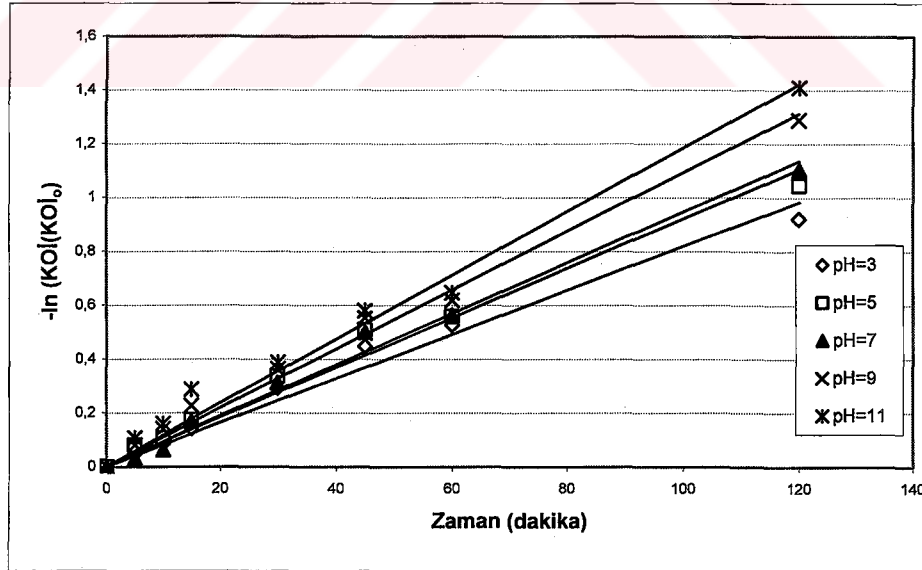
Şekil 6.18 Eysel ham atıksu ile yapılan O_3 denemeleri için pH optimizasyon çalışma sonuçları ($C_{ozon} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o\ KOI} = 330 \text{ mg/L}$)

Şekil 6.17 ve 6.18'den de görülebileceği gibi O_3/UV prosesi giderim verimliliği ve bekleme süreleri açısından ozonlamadan daha iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca, O_3/UV prosesinde Şekil 6.18'den de görüldüğü üzere asidik ve bazik pH değerleri açısından çok ciddi bir farklılık yok gibi gözükse de pH değeri nötral ve bazik seviyede

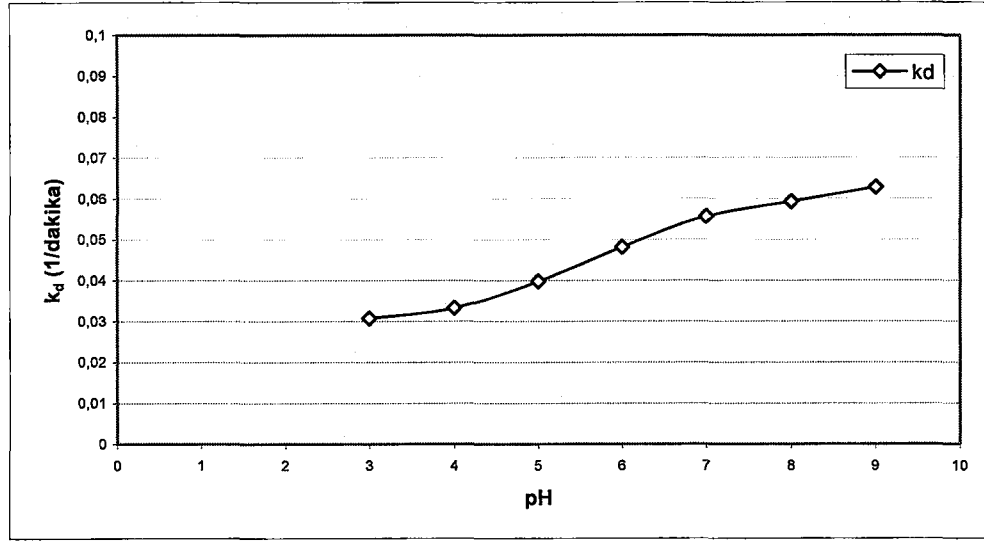
daha iyi sonuç vermektedir. Durumun daha iyi anlaşılabilmesi açısından birinci-derece kinetik katsayılarının değişimleri belirlenmiştir (Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21).



Şekil 6.19. Evsel ham atıksu ile yapılan O₃/UV prosesinde pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($C_{\text{ozon}} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{O KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{UV}_{\text{dozu}} = 16 \text{ W.h}$)



Şekil 6.20. Evsel ham atıksu ile yapılan O₃ prosesinde pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($C_{\text{ozon}} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{O KOI}} = 330 \text{ mg/L}$)



Şekil 6.21. Evsel ham atıksu ile yapılan O₃/UV prosesinde pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen kd değerlerinin pH'la değişimi.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 8 ve 9 pH değerlerinin giderim veriminin neredeyse birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak çok az da olsa giderim verimi pH 9 için %98 ve pH 8 için %97,5 olarak gerçekleştiğinden dolayı prosesin optimum pH değeri 9 olarak alınmıştır. Ozonlamada da durum çok farklı değildir. pH 9'da elde edilen KOİ giderim verimi %74 iken pH 11'de bu değer %75 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca O₃/UV prosesinin O₃ prosesinden daha iyi giderim verimine sahip olduğu da açıkça görülmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi ozon ile yapılan fotokimyasal oksidasyon prosesinde pH seviyeleri bazik düzeyde daha iyi giderim verimlerine neden olduğu literatürde açıkça görülebilmektedir (Beltran ve ark., 2001, Mansilla ve ark, 1997, Andreozzi ve ark, 1999). Beltran ve ark. (1998) yaptıkları çalışmalarda, dinitrotoluenin giderimi üzerinde çalışmalar yapmışlar ve nötr ve az miktar üzerindeki pH düzeylerinin maksimum giderim veriminin elde edildiği bölge olarak tanımlamışlardır. Staehelin ve Hoigne (1982) yaptıkları bir çalışmada bu prosesin verimliliğinin artan pH değerlerinde ozon dekompozisyonuna bağlı olarak hidroksil radikali üretiminin de artacağını işaret etmektedirler. Gogate ve Pandit (2004b) tarafından yapılan çalışmada O₃/UV prosesi için optimum pH değerinin 7-8 dolaylarında gerçekleştiği bildirilmektedir. Diğer yandan literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında, Gurol ve Vatistas (1987) fenol, p-kresol, 2,3-xilenol ve katekolün O₃/UV ile giderimini incelemişler ve nötr pH

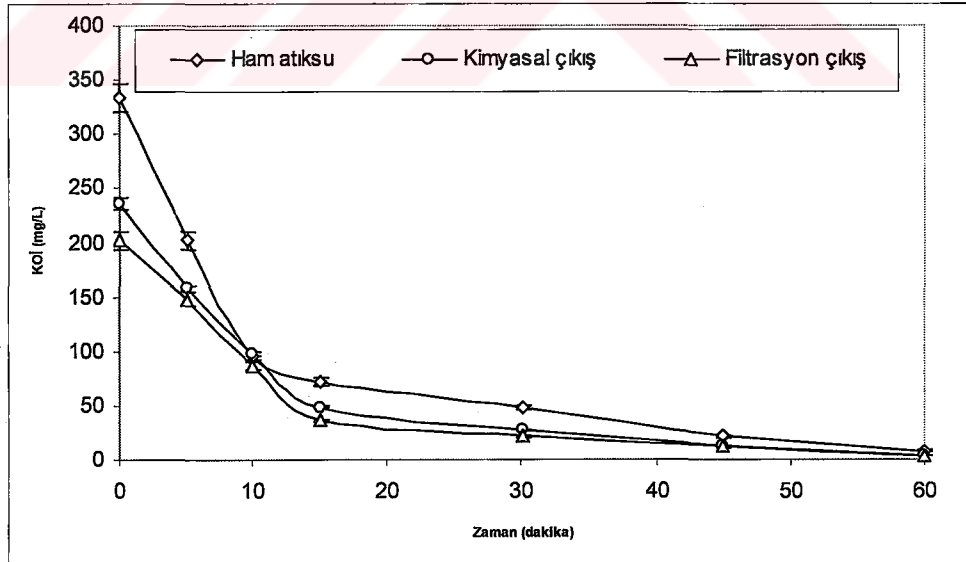
seviyelerinin daha başarılı olduğunu bildirmişlerdir. Contreras ve arkadaşları (2001) yaptıkları bir çalışmada ise nitrobenzenin çeşitli (O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve Foto-Fenton) fotokimyasal proseslerle arıtılabilirliğini incelemişler ve literatürde belirtilenin tersine şaşırtıcı bir şekilde prosesin düşük pH değerlerinde daha yüksek giderim verimi gösterdiğini bildirmişlerdir.

Belirlenen pH değeri optimum olarak alındığı zaman aynı pH değerinde hem jar test hem de filtrasyon uygulanmış evsel atıksularla da O_3/UV denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ön işlem uygulanmış sularla jar test uygulanmış sular arasında bir fark bulunmamaktadır (Şekil 6.22). Kinetik katsayıları açısından durum incelendiğinde de (Şekil 6.23) durumun çok fazla değişmediği görülmektedir. Yine yukarıdaki proseslerde de ifade edildiği gibi prosesin önüne konulacak bir fiziksel veya kimyasal arıtma prosesin ilk yatırım maliyetini etkiliyor gibi görünse de prosesin ömrünü ve bakım periyotlarını arttırıcı etki yapacağından uygulanması daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Bu nedenle sürekli sistem H_2O_2/UV prosesinde olduğu gibi O_3/UV prosesinde de kum filtresi sisteme adapte edilerek işletilmiş ve elde edilen sonuçlar buna göre yorumlanmıştır. Hem O_3/UV hem de ozonlama ile elde edilen birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri Tablo 6.12’de verilmiştir.

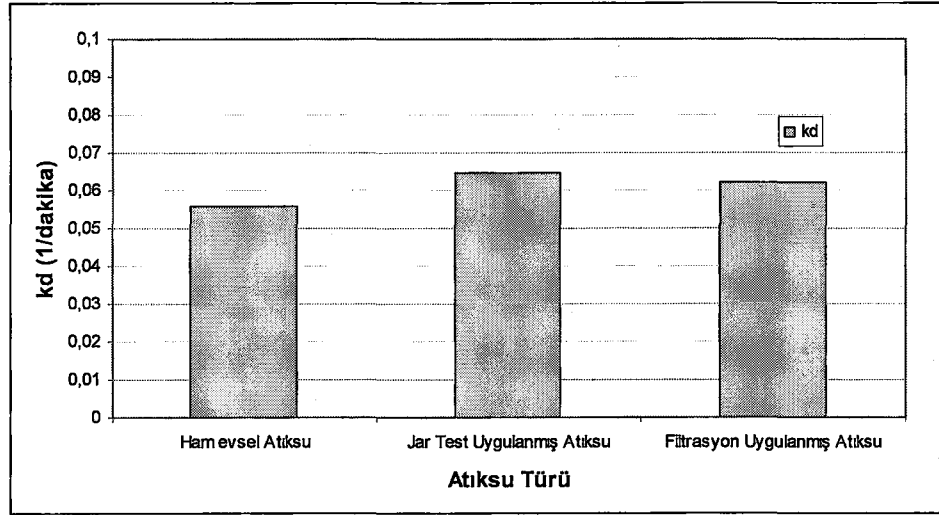
Diğer yandan çalışılan atıksularda uygulanan O_3/UV prosesi sonucu elde edilen çıkış atıksuyunun karakteristikleri Tablo 6.8’de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere çıkış suları evsel atıksular için istenen AB standardını sağlayabilmektedir. Giderim verimleri açısından ise proses H_2O_2/UV prosesinden daha yüksek giderim verimlerine sahiptir. Tablo 6.13’de sunulan değerler H_2O_2/UV prosesinin 60. dakikada elde edilen verimleridir. Oysa proses 45. dakikada H_2O_2/UV prosesinin gösterdiği performansı çok rahat yakalayabilmiştir. Ancak burada ortaya çıkan en önemli faktör ilk yatırım ve işletme maliyetleri noktasında belirmektedir. Bununla ilgili değerlendirmeler ileriki bölümlerde sunulmuştur.

Tablo 6.12 O₃/UV ve O₃ Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (C_{H₂O₂} = 75 mg/L, T = 22 °C, C₀ KOİ = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

pH	O ₃ /UV			O ₃		
	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %
3	0,0307	0,9778	84	0,007	0,9796	58
4	0,0333	0,9806	88	-	-	-
5	0,0398	0,9824	91	0,0079	0,9776	62
6	0,0482	0,9809	94	-	-	-
7	0,0557	0,9928	97	0,0091	0,9905	67
8	0,0593	0,9905	97,5	-	-	-
9	0,0628	0,9917	98	0,0101	0,9904	72
11	-	-	-	0,0108	0,9835	76



Şekil 6.22. O₃/UV prosesi ile fotooksidasyona tabi tutulan ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksuların KOİ giderimleri



Şekil 6.23. O_3/UV prosesi ile fotooksidasyona tabi tutulan ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksuların k_d değerleri

Tablo 6.13. Ham evsel atıksu, jar test uygulanmış evsel atıksu ve filtre edilmiş atıksularla yapılan O_3/UV prosesi ile fotooksidasyon sonucu elde edilen çıkış suyu değerleri ($C_{ozon} = 1$ mg/L, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

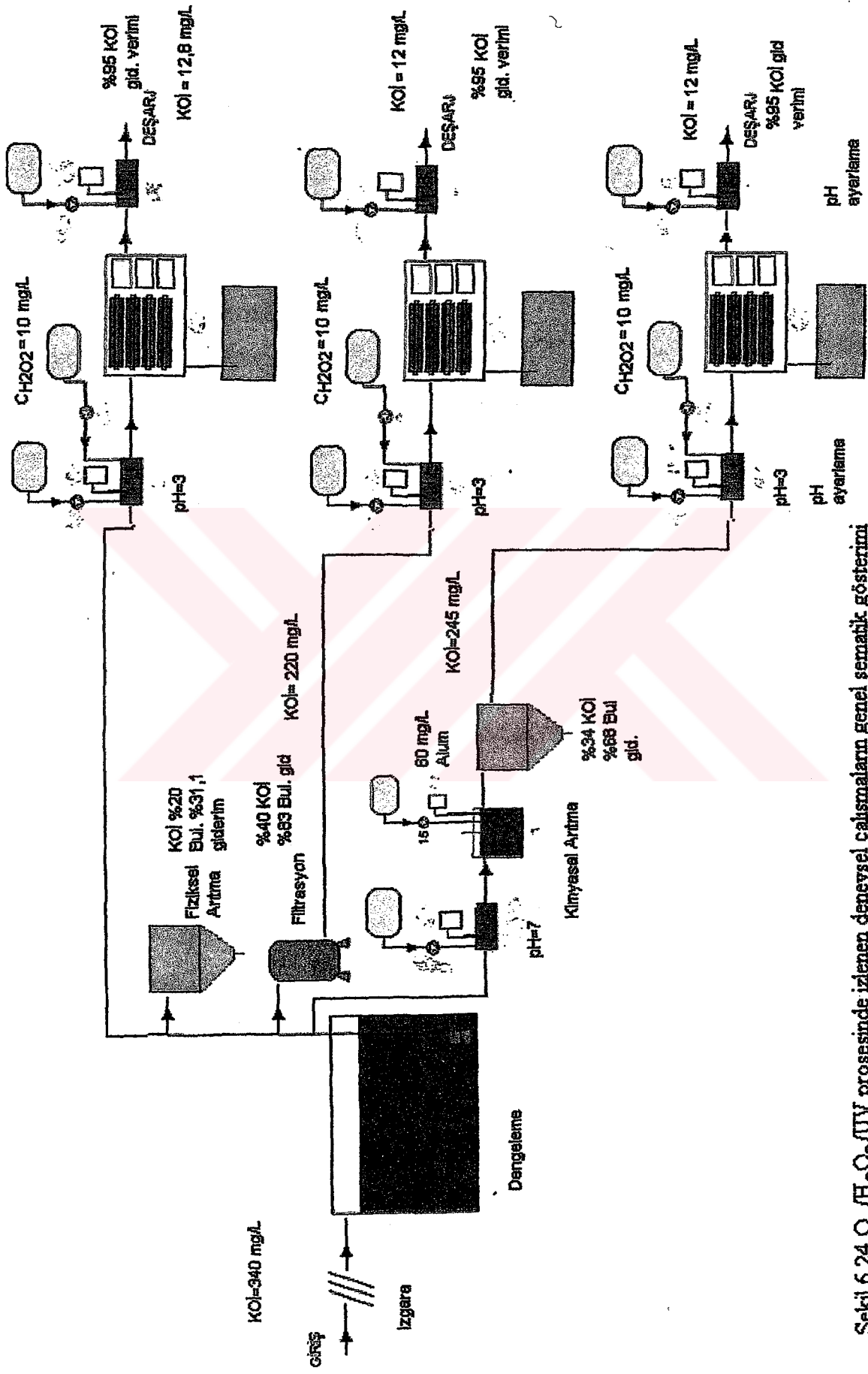
Parametre	Birim	Çıkış Suyu Değerleri		
		Ham Su	Jar Test Uyg.	Filtrasyon Uyg.
KOI	mg/L	$8 \pm 1,5$	4 ± 2	$4,8 \pm 1,6$
Bulanıklık	NTU	$0,018 \pm 0,008$	0	0
Toplam N	mg/L	$15,4 \pm 1,8$	$6,4 \pm 2,6$	$5,5 \pm 0,5$
Toplam P	mg/L	$0,53 \pm 0,11$	$0,41 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,13$
AKM	mg/L	$4,8 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$
pH	-	9	9	9

6.4. Kesikli Olarak Yapılan O₃/H₂O₂/UV Prosesi Çalışmaları

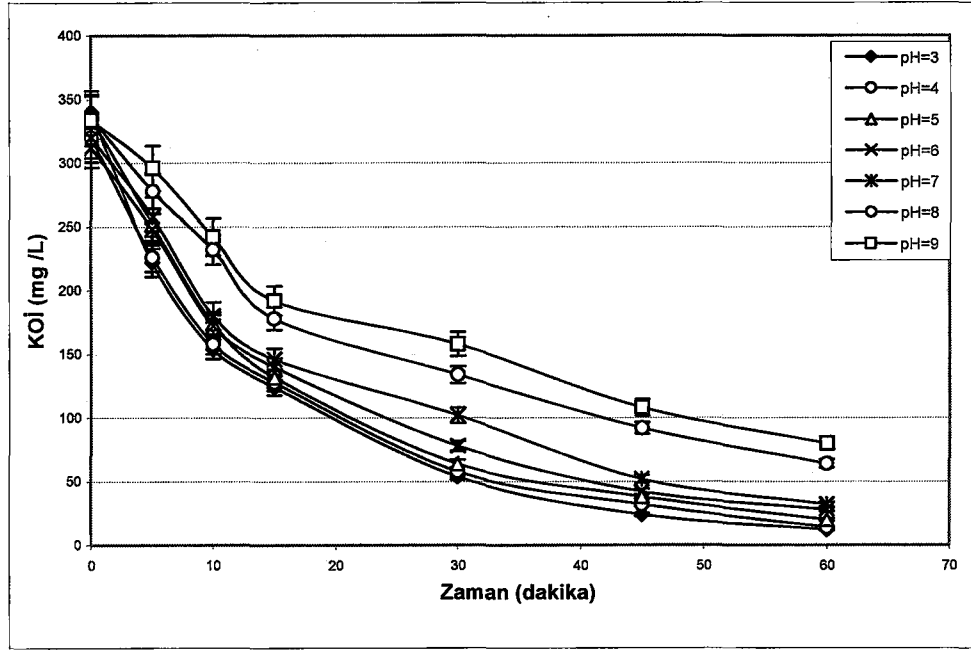
İOP'ler içerisinde belki de en hızlı biçimde organiklerin oksitlenmesinin sağlandığı proseslerden birisi O₃/H₂O₂/UV prosesidir. Bunun en önemli nedeni ise hem O₃ hem de H₂O₂'in aynı proses içerisinde kullanılarak hidroksil radikali üretiminin sadece O₃'un UV ile veya H₂O₂'in UV ile olan reaksiyonunun ötesinde, O₃'un ve H₂O₂'in de güçlü bir (.OH) radikali üretim mekanizması olmasıdır. Bu proses için önemli olan koşullar diğer prosesler için olanlarla büyük oranda benzerlik arz etmektedir. Bu proseste izlenen kademeler de diğer proseslerde olduğu Şekil 6.24'te akım şeması olarak özetlenmiştir. Bu amaçla öncelikle kesikli olarak reaktör sistemi işletilmiş ve 50 mg/L sabit H₂O₂ dozunda ve değişken pH değerlerinde ham evsel atıksu ile en uygun pH değeri belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen optimum pH dozunu takiben değişken H₂O₂ konsantrasyonlarda ham evsel atıksular, kimyasal olarak ön arıtmadan geçmiş atıksular ve filtrasyona tabi tutulmuş atıksular üzerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur

6.4.1 pH'ın O₃/H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisi

Mokrini ve arkadaşları (1997), Esplugas ve arkadaşları (2002), Azbar ve arkadaşları (2004), Kestioğlu ve arkadaşları (2005), Contreras ve arkadaşları (2001), Gogate ve Pandit (2004b) tarafından yapılan çalışmalarda O₃/H₂O₂/UV prosesi için etkili pH aralığının O₃'la yapılan diğer proseslerin aksine 3-7 aralığında etkili olduğunu bildirmektedirler. Yapılan deneysel çalışmalardan (Şekil 6.25) görüleceği üzere pH, O₃/H₂O₂/UV prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve literatüre paralel bir şekilde asidik değerlerde prosesin giderim verimi bazik değerlere nazaran daha iyi seyretmektedir.

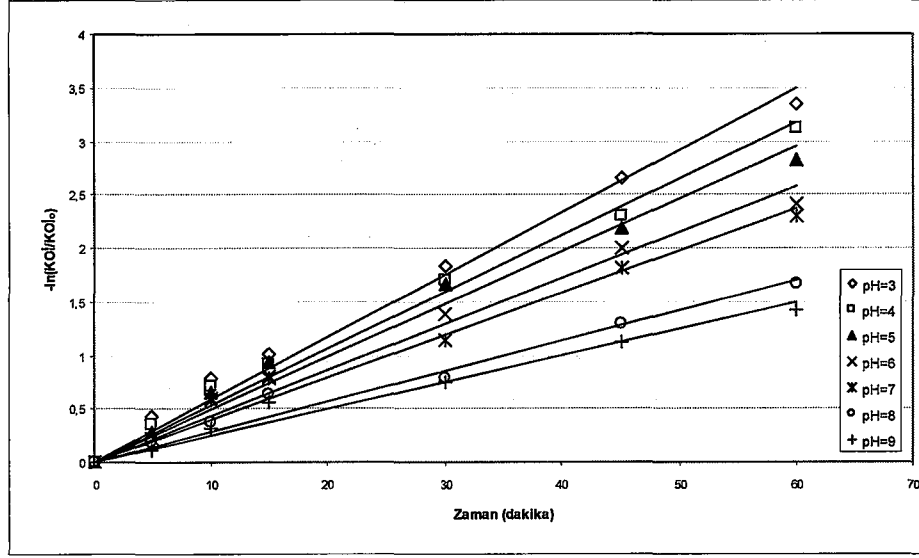


Şekil 6.24 $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde izlenen deneysel çalışmaların genel şemasını gösterimi

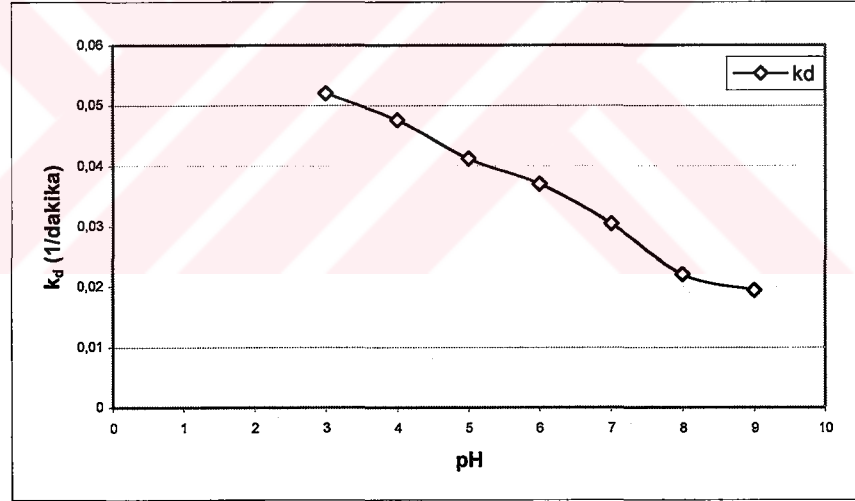


Şekil 6.25. Evsel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları ($C_{H_2O_2}= 50$ mg/L, $T = 22$ °C, $C_o_{KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu}=16$ W.h)

Birinci-derece kinetik katsayılarının değişimleri izlendiğinde de (Şekil 6.26 ve Şekil 6.27) yine aynı durum ortaya çıkmaktadır. Fakat k_d katsayıları ile pH değişimi gözlemlendiğinde pH'ın prosesin giderim verimini çok ciddi bir biçimde etkilediği, asidik pH değerlerinin giderim verimliliği açısından daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Asidik pH'dan bazik seviyeye her yaklaşıldığında prosesin verimliliği önemli oranda etkilenmektedir. Bunun nedenini ortamda etkin olmaya başlayan alkaliniteyle açıklamak mümkündür.



Şekil 6.26. Evsel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi için yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($C_{H_2O_2} = 50$ mg/L, $T = 22$ °C, $C_{o,KOİ} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)



Şekil 6.27. Evsel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi için yapılan pH optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin pH'la değişimi.

Yapılan çalışmalarda asidik pH seviyelerinde önemli farklılıklar gözlenmese de en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği pH değeri olan 3 değeri bundan sonraki $O_3/H_2O_2/UV$ proses denemeleri için esas alınmıştır. Tablo 6.14'de birinci derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri verilmiştir. Daha sonra, pH=3 sabit değeri

altında ham evsel atıksuda, jar test uygulanmış ve filtrasyona tabi tutulmuş evsel atıksu üzerinde yapılan farklı H₂O₂ dozunun KOİ giderim verimine olan etkisi incelenmiştir.

Tablo 6.14 O₃/H₂O₂/UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (C_{H₂O₂} = 50 mg/L, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

pH	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
3	0.052	0,9874	98
4	0,0476	0,9901	97
5	0,0412	0,9815	94
6	0,037	0,9807	90
7	0,0305	0,9817	85,8
8	0,022	0,9723	83
9	0,0194	0,9746	77

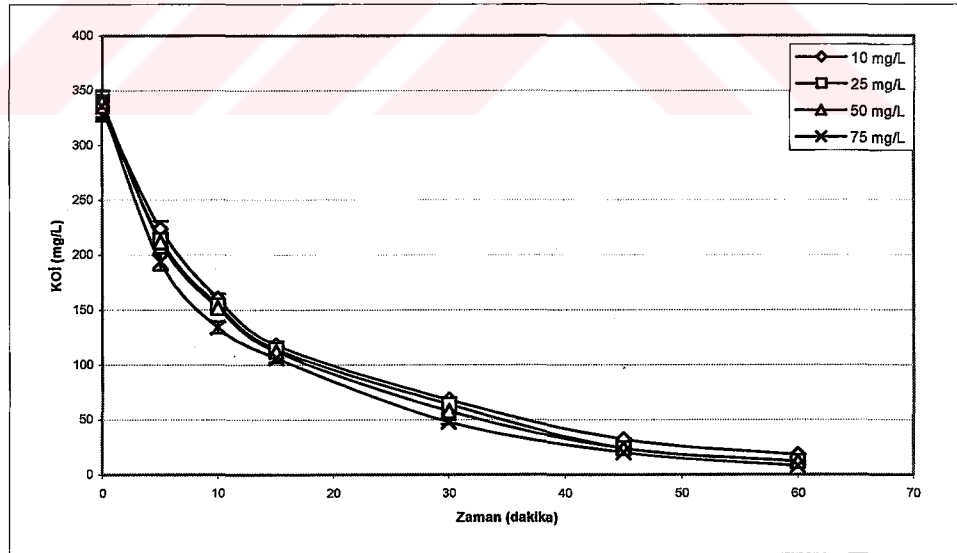
6.4.2 H₂O₂ Dozunun O₃/H₂O₂/UV Prosesi Üzerindeki Etkisi

6.4.2.1 Ham Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

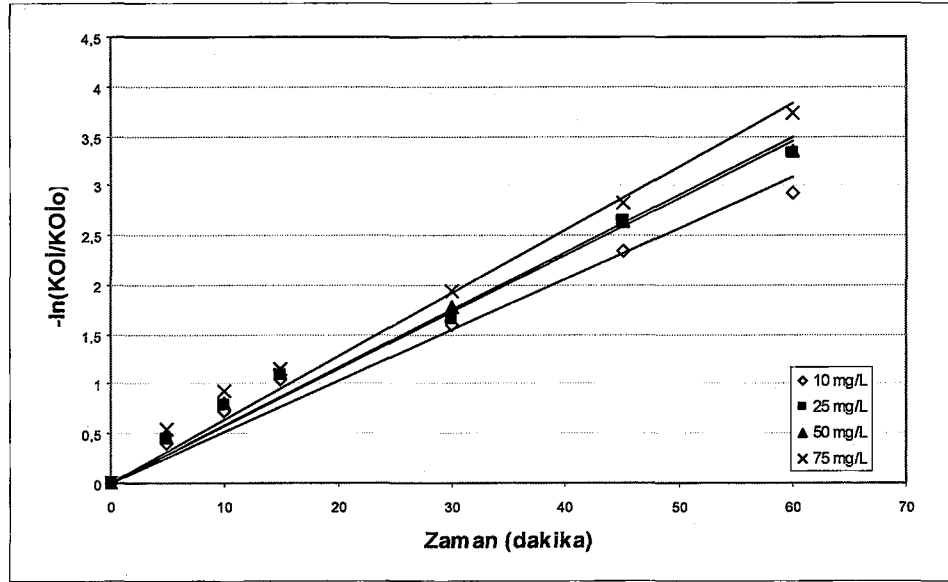
pH optimizasyon çalışmalarının ardından O₃/H₂O₂/UV prosesinin optimum H₂O₂ dozu bulunmaya çalışılmıştır. Bu amaçla ham evsel atıksular üzerinde optimum pH değeri sabit tutulup H₂O₂ dozu değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bunun için değişken dozlarda (10, 25, 50 ve 75 mg/L H₂O₂) H₂O₂ kullanılarak optimum H₂O₂ dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde uygulanan her dozun istenilen değerleri yakalamayı başardığı açıkça görülmektedir. Ancak 10 mg/L'lik dozaj hem daha yavaş hem de daha uzun sürede istenilen verimliliğe ulaşılmasına neden olmuştur. Diğer yandan 25, 50 ve 75 mg/L'lik (Şekil 6.28) dozajlar neredeyse birbirine yakın bir seyir izleyip KOİ'nin hemen hemen tükenmesine yardımcı olmuşlardır. Ancak

aralarında çok ciddi bir fark olmaması nedeniyle bu procesteki optimum pH = 3 ve optimum H₂O₂ dozu 10 mg/L olarak belirlenmiştir.

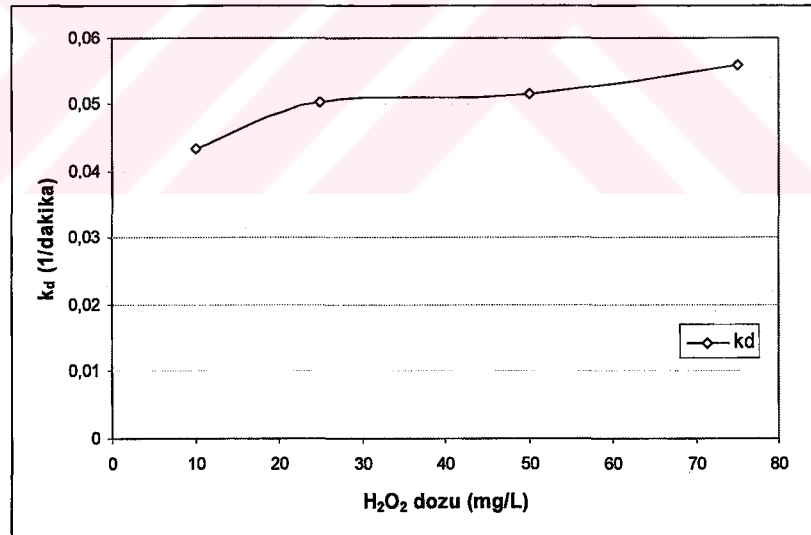
Birinci derece kinetik değerleri grafiğe aktarıldığında (Şekil 6.29 ve Şekil 6.30) 10 mg/L ve üzerindeki dozajlar arasında çok ciddi bir giderim verimliliği ya da bekleme süresi farklılığı yaratmadığı da gözlenen bir diğer bulgudur. Giderim verimleri açısından incelendiğindeyse uygulanan 10, 25, 50 ve 75 mg/L'lik H₂O₂ dozlamaları için sırasıyla %95, %96, %97 ve %98'lik KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer bir ifadeyle bir saatlik reaksiyon süresi sonunda neredeyse tam mineralizasyon bu prosesle de gerçekleştirilmiştir. Ancak burada önemli olan nokta deşarj kriterleridir. Diğer bir ifadeyle yüzeysel suya deşarj amaçlanan bir ortamda evsel atıksuların tam mineralizasyonu gerekli değildir. Fakat amacın geri kazanım olması durumunda bekleme süreleri bu kadar uzatılabilir. Bu çalışma kapsamında evsel suların yüzeysel suya deşarjı hedef alındığından diğer bir ifadeyle SKKY esas alındığından ham evsel atıksu ile yürütülen denemelerde optimum pH =3 ve optimum H₂O₂ dozunun 10 mg/L olarak uygulanmasının yeterli olacağı belirlenmiştir. Ayrıca Tablo 6.15'de ham evsel atıksular üzerinde yürütülen O₃/H₂O₂/UV proses çalışmaları neticesinde elde edilen birinci derece kinetik katsayıları ve KOİ giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 6.28. Evsel ham atıksu ile yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, C₀ KOİ = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)



Şekil 6.29. Evsel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22\text{ }^\circ C$, $C_{o\ KOI} = 330\text{ mg/L}$, $UV_{dozu} = 16\text{ W.h}$)



Şekil 6.30. Evsel ham atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi.

Tablo 6.15 O₃/H₂O₂/UV Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H₂O₂ dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri (pH=3, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 330 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

H ₂ O ₂ dozu (mg/L)	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ giderim verimi %
10	0,0434	0,9750	95
25	0,0508	0,9810	96
50	0,0515	0,9847	97
75	0,0558	0,9841	98

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum dozajda elde edilen çıkış atıksuyunun karakteristiği Tablo 6.16'da verilmiştir.

Tablo 6.16. Evsel ham atıksu ile yapılan O₃/H₂O₂/UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C_{o KOİ} = 330 mg/L, C_{H₂O₂} = 10 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	12,8 ± 1,2
Bulanıklılık	NTU	0,12 ± 0,01
Toplam N	mg/L	12,7 ± 1,82
Toplam P	mg/L	0,445 ± 0,1
AKM	mg/L	5,1 ± 0,22
pH	-	3

Tablodan görüleceği gibi proses yüksek KOİ giderimini sağlamasına karşın azot giderimini aynı seviyelerde gerçekleştirememektedir. Ancak yukarıda bahsedildiği gibi

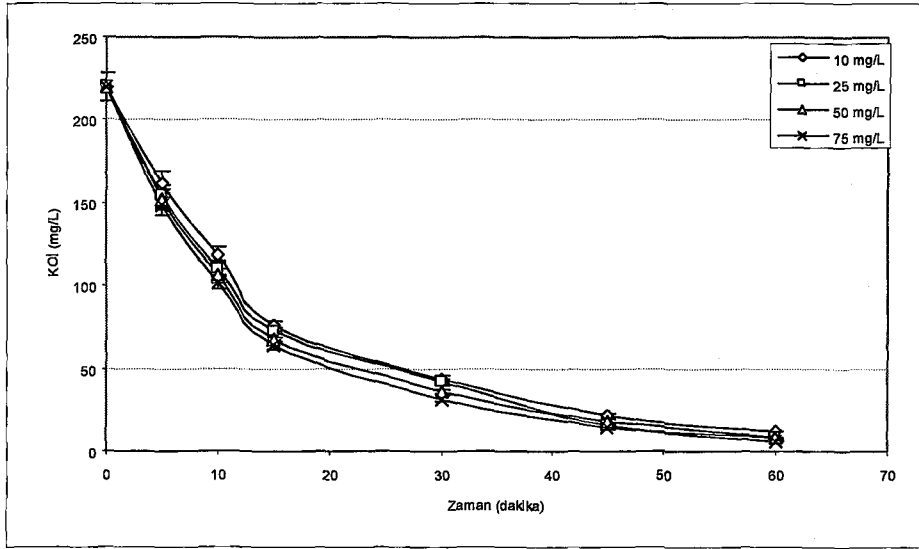
bu değerler hem Türkiye hem de AB'de uygulanan kriterleri sağlayacak nitelikte olduğundan bir sorun gözükmemektedir.

6.4.2.2 Kimyasal Arıtım Uygulanmış Evsel Atıksu zerinde Yapılan O₃/H₂O₂/UV Prosesinde Uygulanan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

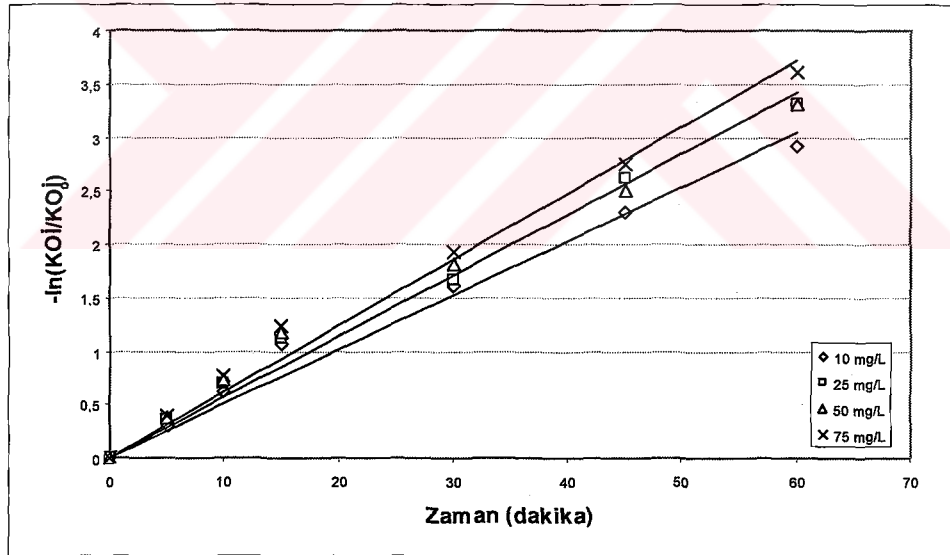
Yukarıda belirtildiği gibi ham evsel atıksularla yapılan pH optimizasyonunda elde edilen optimum pH=3 değeri bu atıksular için esas alınarak direkt olarak H₂O₂ dozunun optimum değeri belirlenmeye çalışılmıştır.

şekil 6.31'den de görüleceği üzere tüm dozajlar istenilen deşarj değerlerini karşılayabilmekte ve dozajlar arasında da bir farklılık gözlenmemektedir. Sadece nihai giderilen KOİ konsantrasyonunda farklılıklar arz etmektedir. Bu nedenle bu proses için hem istenilen verimliliğin sağlaması hem de dozajın en yakın dozajdan %60 düşük olması nedeniyle optimum H₂O₂ konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirlenmiştir.

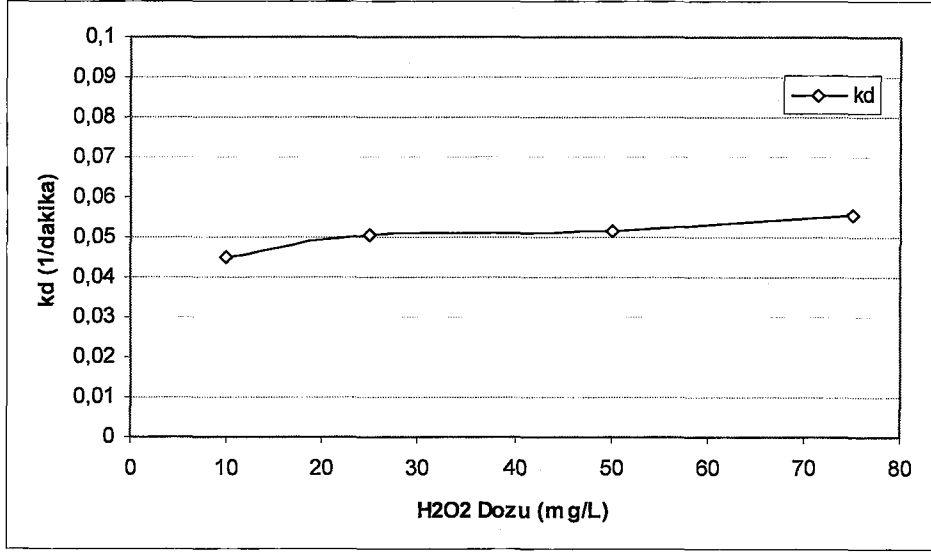
KOİ giderim verimleri açısından değerlendirme yapıldığındaysa 10 mg/L H₂O₂ dozu için %95, 25 mg/L H₂O₂ dozu için %96, 50 mg/L H₂O₂ dozu için %96 ve 75 mg/L H₂O₂ dozu için %97 giderim verimleri elde edilmiştir. Giderim verimi açısından tüm dozlar istenen verimliliği sağlamaktadır. Yine birinci derece kinetik grafikleri ve katsayı değişiminin izlendiği şekil 6.32 ve şekil 6.33 incelendiğinde durumun çok farklı olmadığı açıkça gözlenmektedir. Birinci derece kinetik katsayıları ve KOİ giderim verimleri de Tablo 6.17'de verilmiştir.



Şekil 6.31. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=3$, $T = 22\text{ }^\circ C$, $C_{o\ KOI} = 220\text{ mg/L}$, $UV_{dozu} = 16\text{ W.h}$)



Şekil 6.32. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22\text{ }^\circ C$, $C_{o\ KOI} = 220\text{ mg/L}$, $UV_{dozu} = 16\text{ W.h}$)



Şekil 6.33. Jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi.

Tablo 6.17 $O_3/H_2O_2/UV$ Prosesi ile jar test uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_o_{KOI} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

H_2O_2 dozu (mg/L)	k_d (1/dakika)	R^2	KOİ giderim verimi %
10	0,0450	0,9806	95
25	0,0505	0,9896	96
50	0,0516	0,9818	96
75	0,0554	0,9861	97

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum dozajda elde edilen çıkış atıksuyunun karakteristiği Tablo 6.18'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere çıkış suları 5000

ve 20000 kişinin üzerindeki atıksular için istenilen AB standardını dahi sağlayabilecek özellikleri yakalamıştır.

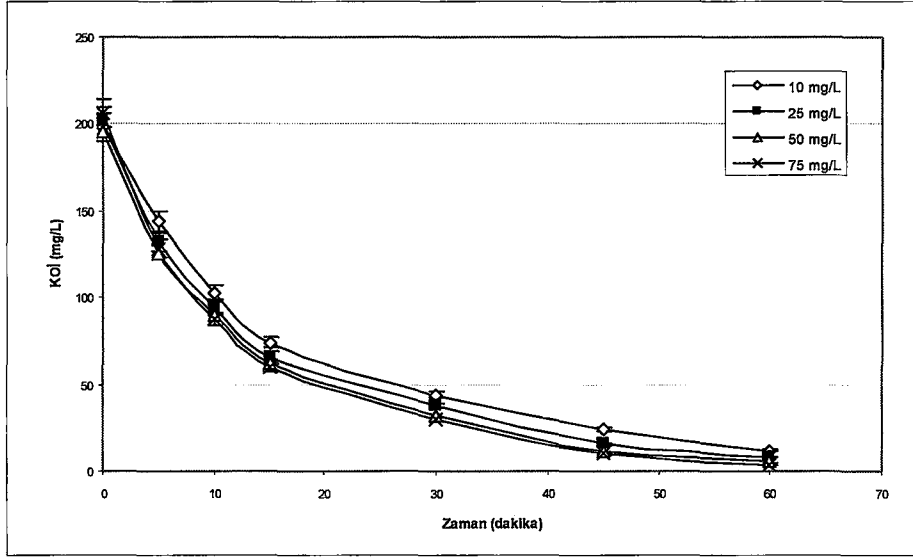
Tablo 6.18. Jar test uygulanmış atıksu ile yapılan O₃/H₂O₂/UV denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu (pH=3, T = 22 °C, C_o KOİ = 220 mg/L, C_{H2O2}= 10 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	12.0 ± 1,5
Bulanıklılık	NTU	0,09 ± 0,1
Toplam N	mg/L	8,3 ± 0,5
Toplam P	mg/L	0,31 ± 0,2
AKM	mg/L	2,2 ± 0,1
pH	-	3

6.4.2.3 25 µm'lik Filtreden Süzölmüş Evsel Atıksu Üzerinde Yapılan Farklı H₂O₂ Dozu Denemeleri

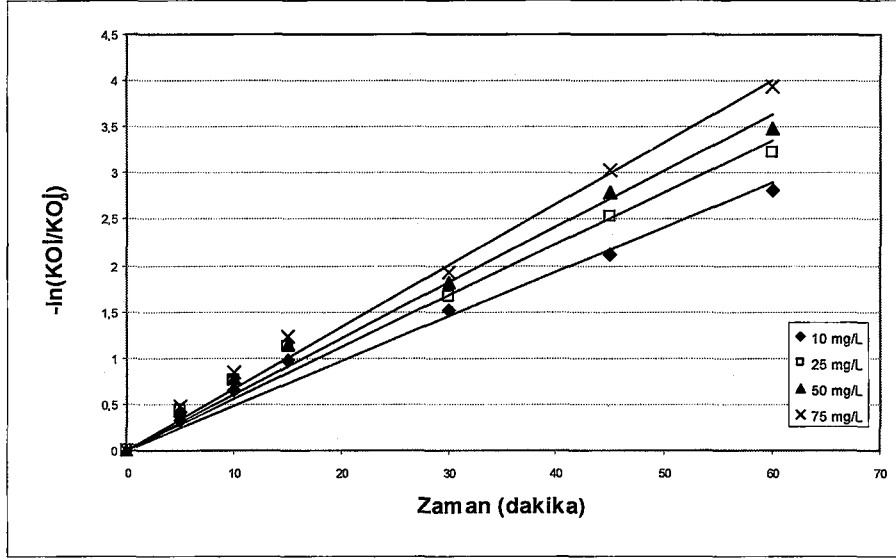
25 µ'luk filtreden süzölmüş evsel atıksularda da diğer atıksularda olduğu gibi O₃/H₂O₂/UV prosesi için daha önce ham sularla belirlenen optimum pH=3 değeri bu atıksular için esas alınarak direkt olarak H₂O₂ dozunun optimum değeri belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 6.34'den de proses tüm dozajlarda jar test uygulanan atıksularda yapılan çalışmalara benzer olarak istenilen kriterleri sağlayabilmektedir.

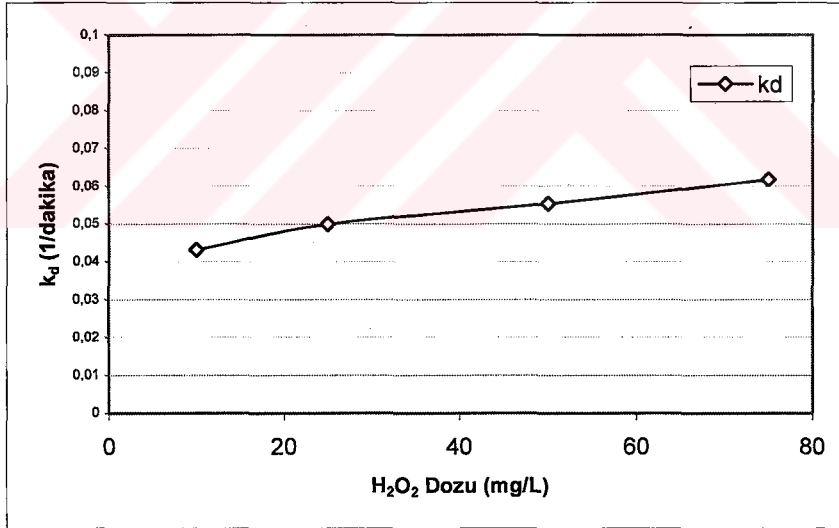


Şekil 6.34. 25 µm filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan yapılan O₃/H₂O₂/UV prosesinde H₂O₂ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (pH=3, T = 22 °C, C₀ KOİ = 200 mg/L, UV_{dozu} = 16 W.h)

Filtrasyon sonucun elde edilen atıksularda KOİ giderim verimleri açısından değerlendirme yapıldığında 25 mg/L H₂O₂ dozu için %95, 50 mg/L H₂O₂ dozu için %96, 75 mg/L H₂O₂ dozu için %96 ve 100 mg/L H₂O₂ dozu için %97 giderim verimleri elde edilmiştir. Kinetik değerlendirmeleri de aynı sonuçları doğrular niteliktedir (Şekil 6.35 ve Şekil 6.36). Elde edilen kinetik katsayıları ve KOİ giderim verimleri Tablo 6.19'da sunulmuştur.



Şekil 6.35. 25 μ m filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($pH=3$, $T = 22 \text{ }^\circ C$, $C_{o\ KOI} = 200 \text{ mg/L}$, $UV_{dozu} = 16 \text{ W.h}$)



Şekil 6.36. 25 μ m filtereden süzölmüş atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışmalarında elde edilen k_d değerlerinin H_2O_2 dozuyla değişimi.

Filtrasyonla yapılan çalışma sonucunda elde edilen giderim verimleri (Tablo 6.20) diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlardan çok çok daha iyidir. Diğer bir ifadeyle hem prosesin sağlıklı işlemesi hem de ileride olabilecek yeni standart çalışmalarını da kapsayabilecek bir nitelik kazanmaktadır. Bu nedenle filtrasyon uygulaması hem proses hem de gelecekteki uygulamalar açısından önemli bir uygulamadır.

Tablo 6.19 $O_3/H_2O_2/UV$ Prosesi ile filtrasyon uygulanmış evsel atıksu ile yapılan H_2O_2 dozunun optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOİ} = 330$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

H_2O_2 dozu (mg/L)	k_d (1/dakika)	R^2	KOİ giderim verimi %
10	0,0432	0,9843	95
25	0,0499	0,9805	96
50	0,0553	0,9893	96
75	0,0617	0,9907	97

Tablo 6.20. 25 μ filtrasyon uygulanmış atıksu ile yapılan $O_3/H_2O_2/UV$ denemeleri sonucunda elde edilen çıkış suyu karakterizasyonu ($pH=3$, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOİ} = 200$ mg/L, $C_{H_2O_2} = 10$ mg/L, $UV_{dozu} = 16$ W.h)

Parametre	Birim	Çıkış suyu
KOİ	mg/L	$12,0 \pm 2,0$
Bulanıklılık	NTU	$0,02 \pm 0,01$
Toplam N	mg/L	$6,2 \pm 0,4$
Toplam P	mg/L	$0,28 \pm 0,15$
AKM	mg/L	$1,85 \pm 0,1$
pH	-	3

Tablodan da görüldüğü üzere tüm prosesler hem SKKY hem de AB yönetmeliklerindeki deşarj kriterleri açısından istenilen verimliliği sağlamaktadır. Ancak burada önemli olan uygun prosesin seçimidir. Proses seçiminin daha iyi ortaya konabilmesi için sistem bu çalışmalar sonucunda elde edilen optimum sonuçların ışığında sürekli olarak işletilmiş ve bu sefer de ışık gücü değiştirilmek suretiyle ışık şiddeti değişiminin etkileri araştırılmıştır.

6.5. Sürekli Olarak Yapılan H₂O₂/UV Prosesi Çalışmaları

Daha önceki yapılan çalışmalarda bulanıklılığın sisteme olan olumsuz etkisini gidermek amacı ile çeşitli fizikokimyasal ön arıtma işlemleri tatbik edilmiştir. Bunlar sırası ile çöktürme, kimyasal arıtma ve filtrasyondur. Bir önceki çalışmalarda ham su ile de çalışmalar yürütülmüş ancak ham su ile birlikte gelen AKM zamanla kuvars malzemenin kirlenmesine ve sistemin bir müddet sonra işlerliğini yitirmesine neden olmaktadır. Bu nedenle evsel atıksuların fotokimyasal oksidasyona tabi tutulmadan önce bir ön arıtma ihtiyaç duyduğu açıkça ortaya konmuştur. Yapılan ön arıtma çalışmalarında çöktürmenin çok fazla bir bulanıklılık giderimi sağlamadığı görülmüştür. Bunu takiben yapılan kimyasal arıtılabilirlik denemelerinde ise nispi ve yüksek bir bulanıklılık giderimi sağlansa da proses hem uygulama, hem işletim zorlukları hem de maliyet açısından yüksek olacağından dolayı tercih edilmemiştir. Bunlara alternatif olarak uygulanan filtrasyon işleminde ise hem istenilen verimlilik sağlanmış hem de ilk yatırım maliyetinin düşük olacağı gözlenmiştir.

Bu nedenle sürekli sistem dönüşümü yapıldığında sisteme ön filtrasyon işlemi de adapte edilmiştir. Prosesin ön kısmında kum filtresi oluşturularak sistem sürekli olarak işletilmeye başlanmış ve tüm deneyler bu koşullarda sürdürülmüştür.

Sürekli sistemle yürütülen çalışmalarda daha önce kesikli sistemde ele alınan değişken parametreler pH ve H₂O₂ dozu olarak çalışılmış ve bu değerler pH=3 ve H₂O₂ dozu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Sürekli sisteme verilmeden önce atıksuyun pH değeri 0,1 N H₂SO₄ veya 0,1 N NaOH ile 3'e ayarlanmış ve üzerine H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde %35'lik Riedel de Haen H₂O₂ eklenmiştir.

Yapılan denemeler ayrıca UV güç değişiminin ne kadar etkili olduğunu görülmesi amacıyla da UV lambalarının gücü 8 W, 16 W ve 32 W olacak şekilde değiştirilerek sisteme uygulanmıştır.

Yapılan uygulamalarda 8 W, 16 W ve 32 W'lık lambalar ile işletilen sistemler 20 °C'da, 25 mg/L H₂O₂ dozunda ve pH=3 olacak şekilde çalışılmış ve bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve sabit koşullarda en az 1 saat sürecek şekilde işletilmiştir. Her bir çalışma en az 3'er kez tekrarlanmış ve sonuçlar bir arada değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerlerden hareketle sistemin EE/M (elektrik enerjisi/kütle, Watt/g.KOİ.Saat) değerleri Bolton ve arkadaşlarının (2001a) önerdikleri formülasyon (6.4) esas alınarak hesaplanmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Hesaplama kullanılan formül;

$$E_{EM} = \frac{P}{Q (C_o - C_e)} \quad (6.4)$$

Burada;

E_{EM} : EE/M değeri (W/g.KOİ.saat)

P : Lamba gücü (watt/saat)

Q : Debi (L/saat)

C_o : Giriş KOİ kons. (g/L)

C_e : Çıkış KOİ kons (g/L)

8 W'lık lamba ile çalışmalar sonucunda bulunan değerler Tablo 6.21'de, 16 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.22'de ve 32 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.23'de görülmektedir.

Tablo 6.21. 8 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	238	158	33,6	7,40
15	238	136	42,9	6,53
20	238	108	54,6	6,83
30	246	89	63,8	8,49
45	242	78	67,7	12,15
60	242	52	78,5	14,03

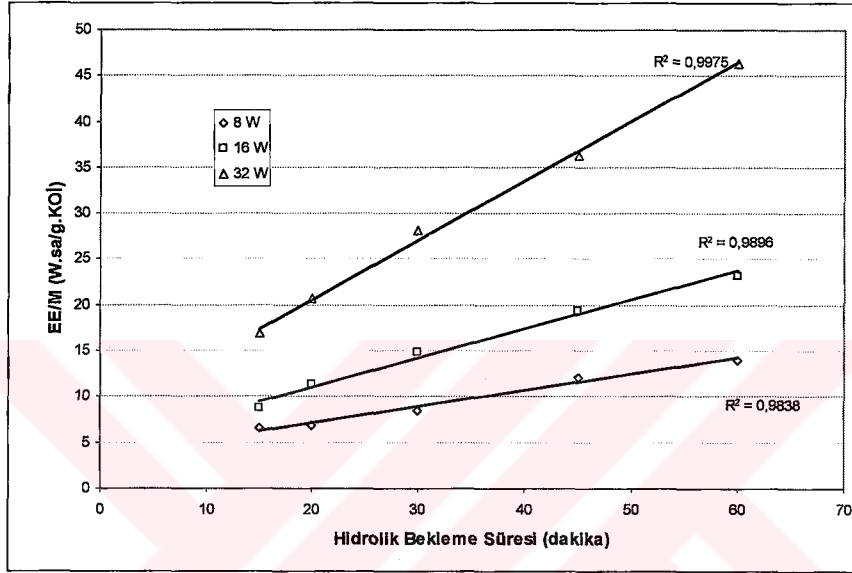
Tablo 6.22. 16 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	244	152	37,7	9,66
15	244	92	54,1	8,77
20	244	88	63,9	11,39
30	244	64	73,8	14,81
45	238	32	86,6	19,41
60	238	8	96,6	23,18

Tablo 6.23. 32 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	236	96	59,3	12,7
15	236	78	66,9	16,87
20	236	64	72,9	20,67
30	236	46	80,5	28,07
45	236	16	93,2	36,36
60	236	6	97,5	46,37

Elde edilen EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman güç arttıkça harcanan enerji miktarının arttığı tablolardan açıkça görüldüğü gibi gerekli gücün istenilen verimle karşılaştırıldığı zaman hemen aynı değerlerde kaldığı da gözlenmektedir (Şekil 6.37). Şekil 6.37 incelendiğinde ise hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin lineer değiştiği gözlenmektedir.



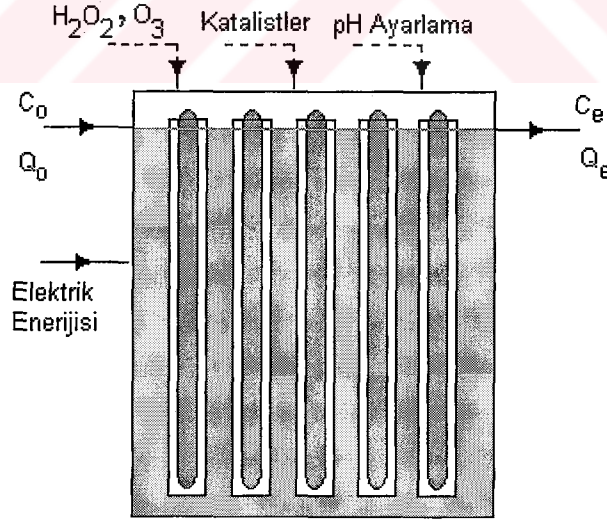
Şekil 6.37 H₂O₂/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değişimi.

Tablolardan görüldüğü gibi hedeflenen KOİ deşarj kriteri olan 120 mg/L'lik değeri altında olan 100 mg/L KOİ değerine yaklaşıldığında hesaplanan EE/M değerleri 8 W'lık lamba ile yapılan denemede, 8,49 W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemede, 8,77 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemede, 12,7 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde 50 mg/L'lik çıkış KOİ değerleri göz önüne alındığında ise 8 W'lık lamba ile yapılan denemede, 14,03 W/g.KOİ.saat, 16 W'lık lamba ile yapılan denemede, 19,41 W.sa/g.KOİ (32 mg/L KOİ çıkış değeri) ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemede, 28,07 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Bu da bize gücün değişiminin sadece bekleme süresini değiştirdiğini, birim KOİ'nin giderimi için harcanması için gereken enerjinin ise çok yakın seyrettiğini göstermektedir. Buradan hareketle yaklaşık 250 mg/L'lik giriş KOİ'ye sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama yaklaşık 10

W.sa/g.KOİ olması gerektiği ve bekleme süresinin de 20 dakika ortalama olduğu ancak güvenli tarafta kalmak için 30 dakika seçilebileceği de açıkça görülmektedir. Yine aynı şekilde 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 50 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama yaklaşık 20 W.sa/g.KOİ olması gerektiği de açıkça görülmektedir. Bekleme süresinin de 45 dakika ortalama olduğu ancak yine güvenli tarafta kalmak için 60 seçilebileceği düşünülmektedir. Bu verilerin ışığı altında bir tasarım örneği sunulmuştur.

6.5.1. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri İçin Tasarım Esasları

Fotokimyasal oksidasyon proseslerinin tasarımındaki kriterler pek çok klasik prosesle ortaklık arz ederken, pek çok açıdan da farklılık gösterebilmektedir (Bolton 2001). Bu benzerliklerin başında sisteme giren ve çıkan bir kirliliğin olmasıdır. Ancak buradaki en önemli farklılık ise sistemde gerçekleşen proses kinetiklerinin ve bu kinetiklere bağlı olarak proseslerde kullanılan bileşenlerin farklı olmasıdır. Şekil 6.38'de de özetlendiği gibi processte giriş ve çıkış kirlilik yükünün yanında ortamda harcanan bir enerji söz konusudur.



Şekil 6.38 Fotokimyasal oksidasyon prosesinin temel bileşenlerinin şematik genel gösterimi

Şekilden görüleceği üzere fotokimyasal proseslerin tasarımında öncelikle tüm girdilerin belirlenmesi gerekmektedir. Bu girdilerin belirlenmesi için yapılması gereken

en önemli çalışma laboratuvar ölçeğinde veya pilot ölçekte hazırlanmış tesislerde artırılabilirlik çalışmaları uygulamaktır. Bu uygulamalarda prosesin arıtımında incelenen parametreler, prosesin optimum değerleri (pH, kimyasal veya katalist dozu, harcanan elektrik enerjisi vb) belirlendikten sonra tasarım yapılmalıdır. Bunun için en önemli husus proseste kullanılan elektrik enerjisinin bulunması ve buradan hareketle de tam ölçekli sistemlerin tasarımının yapılmasıdır. Bunun için Bolton ve arkadaşları (2001a) tarafından ortaya konan ve Bölüm 5.2.1.7'de verilen formüller esas alınarak laboratuvar veya pilot ölçeğinde kurulan sistemin elektrik enerji tüketim değerleri birim debi veya birim kirletici kütlesi başına hesaplanabilmektedir. Bu formüllerden faydalanarak da aynı çalışılan atıksu için tam ölçekli sistemlerin tasarımı yapılabilir. Belirlenen elektrik enerjisi ihtiyacından hareketle de sistemde kullanılması gereken lamba sayısı kullanılması planlanan birim lamba gücünden hareketle belirlenebilmektedir.

Bir fotokimyasal oksidasyon prosesi için gerekli olan faktörler sadece bununla sınırlı değildir. Bu proseslerde kullanılacak olan dozaj sistemleri, elektrik, kuvars malzemeler, metal malzemeler, otomasyona ait esaslar ve prosesi koruyucu faktörler de dikkatle irdelenmeli ve ona göre proses tasarımı yapılmalıdır. Bunun için ilerleyen bölümlerde her bir proses için maliyet hesapları çeşitli örnek debi ve nüfus değerleri dikkate alınarak hesaplanmış ve tablolar halinde sunulmuştur.

Bununla ilgili olarak, ilk önce Bölüm 6.5'de H_2O_2/UV prosesi için hesaplanan EE/M değerleri dikkate alınarak çeşitli tasarımlar yapılmıştır. Örneğin, $50 m^3/gün$ debide ve $250 mg/L$ 'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun $50 mg/L$ 'lik çıkış KOİ değerinin hedeflendiği bir durumda fotokimyasal oksidasyon sistemi tasarlanmıştır. Yapılan tasarımda $16 cm$ çapında $1,1 m$ boyunda hazır paslanmaz borulardan kesilmek suretiyle kolay bir şekilde imal edilebilecek çok hücreli bir reaktör sistemi tasarlanmıştır. Bir diğer açıdan da reaktörün tek bir hacimden oluşup UV lambaların bu reaktörün içerisine yerleştirildiği düşünülmüştür. Bu durumda da $700 L$ hacimde bir reaktör tasarlanmıştır. Proseste $115 W$ gücünde lambaların kullanıldığı düşünülerek hareket edilmiş ve ekler kısmında verilen tablolarda hem her iki türde tasarlanan reaktör sisteminin hem de aynı kapasiteye sahip klasik aktif çamur prosesli paket atıksu arıtma tesisinin ilk yatırım maliyet hesapları yapılarak Ekler kısmında sunulmuştur.

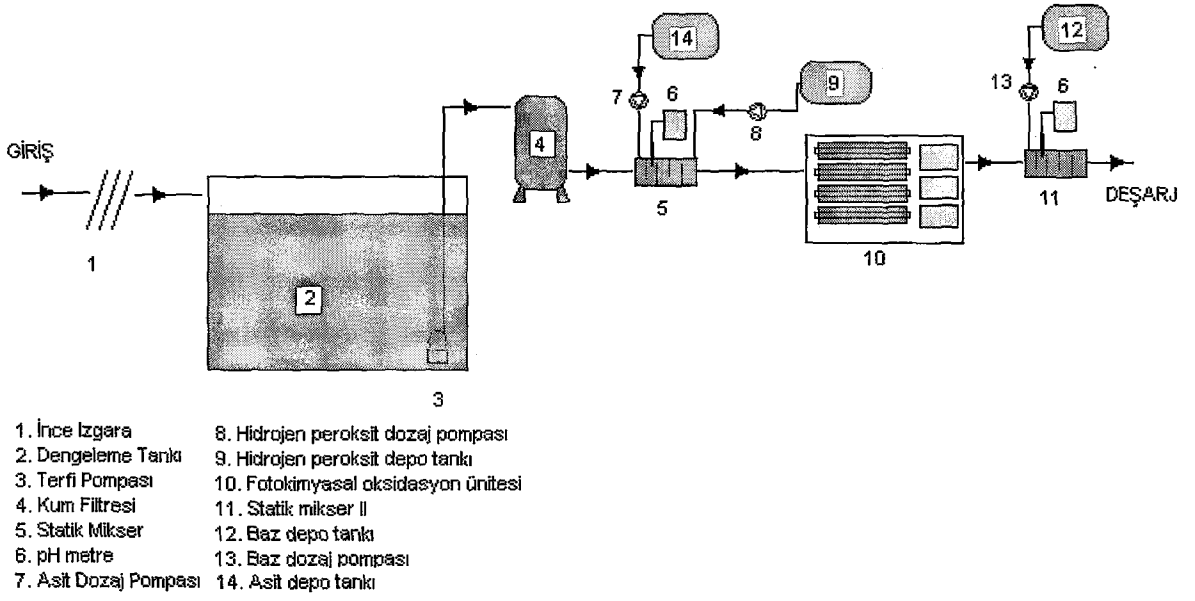
Yapılan maliyet hesaplamalarında çeşitli debi değerleri için hesaplamalar yapılmıştır. İlk olarak $10 m^3/gün$ ($\cong 40-50$ kişi) kapasiteli bir sistem tasarlanmış (Tablo

Ek 1) ve bu tasarım sonucunda tek hacimden oluşan reaktör sisteminin maliyetinin 6072 Euro olduğu belirlenmiştir. Çok hücreli olarak tasarlanan UV/H₂O₂ prosesinin maliyeti ise 6060 Euro olarak belirlenmiştir. Klasik aktif çamur sistemi ile çalışan paket tip atıksu arıtma tesisinin maliyeti ise 6660 Euro civarında belirlenmiştir. Yine aynı şekilde 50 m³/gün (\cong 200-250 kişi) için aynı proste yapılan hesaplamalarda (Tablo Ek 2) tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 8628 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 8352 Euro olduğu belirlenmiştir. Klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesi ise 9780 Euro olduğu görülmektedir. 100 m³/gün (\cong 400-500 kişi) için yapılan hesaplamalarda ise tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 12.858 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 12.588 Euro olduğu hesaplanmış, klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesinin maliyetinin ise 13716 Euro olduğu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda elde edilen maliyetler sabit rakamlar değildir. Bu maliyetler imalat teknikleri, süreçleri, işçilik ve kullanılan maliyetlerden birinci derecede etkilenmektedirler. Ancak genel olarak bir inceleme yapıldığında, ilk yatırım maliyeti açısından bu proses bir miktar daha cazip gözükmektedir. Ancak bunun ötesinde bu proseslerin bir de işletme maliyetleri söz konusudur. İşletme maliyetlerinin yanı sıra bir diğer önemli husus ise proseslerin birbirine göre ortaya çıkacak olan avantaj ve dezavantajlarıdır. Paket Tip Evsel Atıksu Arıtma Tesisleri ile Fotokimyasal Oksidasyon Esasına dayanarak çalışan sistemlerin birbirlerine karşı olabilecek avantaj ve dezavantajları kısaca Tablo 6.24'de özetlenmeye çalışılmıştır.

Tablodaki verilerden de görüleceği gibi H₂O₂/UV prosesi hem ilk yatırım maliyetleri açısından hem de işleme maliyetlerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle uygulanabilir bir seviyededir. İşletme maliyeti her ne kadar günde 1,9 YTL yüksek gözükse de klasik prosesler karşısında pek çok avantaja sahip olmasından dolayı üstünlük arz etmekte ve bu koşullar için uygulanabilir bir proses olduğu görülebilmektedir. Bu amaçla küçük yerleşim yerleri (N<1000 kişi) için uygulanabilecek bir UV/H₂O₂ prosesini de bünyesinde barındıran bir atıksu arıtma tesisi akım şeması aşağıda sunulmuştur (Şekil 6.39).

Tablo 6.24. UV/H₂O₂ Sistemi ile Klasik Sistemin Avantaj ve Dezavantajları

	Fotokimyasal Oksidasyon (UV/H ₂ O ₂)	Klasik Arıtma (Aktif Çamur)
Alan ihtiyacı	4 m ²	14 m ²
Enerji tüketimi	3,45 kW (6,2 YTL/gün)	4,75 kW (8.6 YTL/gün)
Kimyasal ihtiyacı		
H ₂ O ₂	2,5 L (2.5 YTL/gün)	-
Sülfirik Asit	10 L (1.8 YTL/gün)	-
Sodyum Hidroksit	12 L (2.0 YTL/gün)	-
Hipoklorit		3 L (2.0 YTL/Gün)
Toplam günlük işletme maliyeti	12,5 YTL/gün	10.6 YTL/gün
Ani şok yüklemelere karşı güvenli	Güvenli	Güvenli Değil
İşletmeye alma süresi	1 saat	20 gün
Çıkış suyu kalitesi	Sabit	Değişken
Mevsimsel değişikliklere	Dayanıklı	Dayanıksız
Koku problemi	Yok	Kısmen
Periyodik bakım	Yılda bir kez	3 ayda bir kez
Korozyona karşı dayanım	Yüksek	Düşük
Düzenli bakım masrafı	250 Euro /yıl	200 Euro /yıl
Herhangi bir ekipman arızasında sistemin dayanıklılığı (Blower veya lamba)	Herhangi bir bakteriyel yaşam olmadığı için sorun giderilmesinden sonra aynı verimde çalışabilir	Blower arızasında mikroorganizmalar maksimum 6 saat havasızlığa dayanabilir. Aksi halde sistem bozulur.
Çamur problemi	Sadece kum filtresinde tutulan AKM'nin bertaraf sorunu (3 kg/gün)	Fazla aktif çamurun bertaraf sorunu (20 kg/gün)
İşletme kolaylığı	Tam otomatik sistemlerde sadece bir sorumlu yeterli	Kalifiye işletmeci eleman bulunması zorunlu
Biyolojik yaşamın düzenli kontrolü	Gereksiz	Hergün gerekli
Çıkış suyu patojen sorunu	Yok	Yüksek



Şekil 6.39. UV/H₂O₂ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması

6.6. Sürekli Olarak Yapılan O₃/UV Prosesi Çalışmaları

O₃/UV prosesi için sürekli sistemle yürütülen çalışmalarda daha önce kesikli sistemde ele alınan değişken parametrelerden pH sabit olarak çalışılmış ve bu değer pH=9 olarak belirlenmiştir. Sürekli sisteme verilmeden önce atıksuyun pH değeri 0,1 N H₂SO₄ veya 0,1 N NaOH ile 9'a ayarlanmıştır.

Yapılan denemeler ayrıca UV güç değişiminin ne kadar etkili olduğunun görülmesi amacıyla da UV lambalarının gücü 8 W, 16 W ve 32 W olacak şekilde değiştirilerek sisteme uygulanmıştır.

Yapılan uygulamalarda, bir önceki sistemde olduğu gibi 8 W, 16 W ve 32 W'lık lambalar ile işletilen sistemler 20 °C'de, ve pH=9 olacak şekilde çalışılmış ve bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ve sabit koşullarda en az 1 saat sürecek şekilde işletilmiştir. Her bir çalışma en az 3'er kez tekrarlanmış ve sonuçlar bir arada değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerlerden hareketle sistemin EE/M (elektrik enerjisi /kütle, Watt / g. KOİ. Saat) değerleri Bolton

ve arkadaşlarının (2001a) önerdikleri formül (6.4) esas alınarak hesaplanmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

8 W'lık lamba ile çalışmalar sonucunda bulunan değerler Tablo 6.25'da, 16 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.26'de ve 32 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.27'de görülmektedir.

Tablo 6.25. 8 W.h'lik lamba ile yürütülen UV/ O₃ prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	236	166	29,7	6,34
15	236	124	47,4	5,95
20	236	110	53,0	7,05
30	236	76	67,7	8,33
45	236	38	83,9	10,1
60	236	22	90,7	12,46

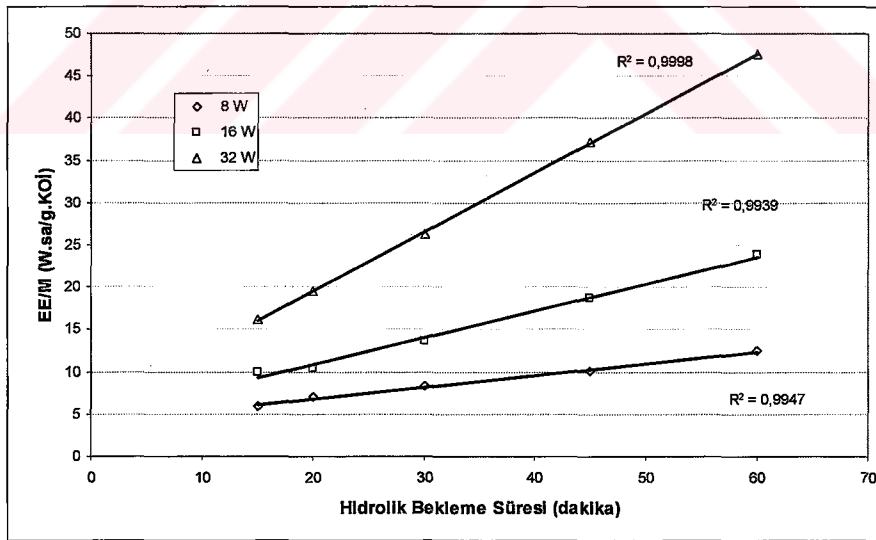
Tablo 6.26. 16 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	236	122	56,77	7,79
15	236	102	64,4	9,95
20	236	66	71,1	10,45
30	236	40	86,0	13,65
45	236	22	91,1	18,69
60	236	12	94,9	23,81

Tablo 6.27. 32 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	236	102	56,77	13,26
15	236	72	69,5	16,26
20	236	54	76,9	19,53
30	236	33	0,83	26,27
45	236	21	90,7	37,21
60	236	12	94,9	47,61

Elde edilen EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman güç arttıkça harcanan enerji miktarının arttığı tablolardan da açıkça görüldüğü gibi gerekli gücün istenilen verimle karşılaştırıldığı zaman hemen hemen aynı değerlerde kaldığı da gözlenmektedir (Şekil 6.40). Şekil 6.40 incelendiğinde ise hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin lineer değiştiği bu proseste de gözlenmektedir.



Şekil 6.40 O₃/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değişimi.

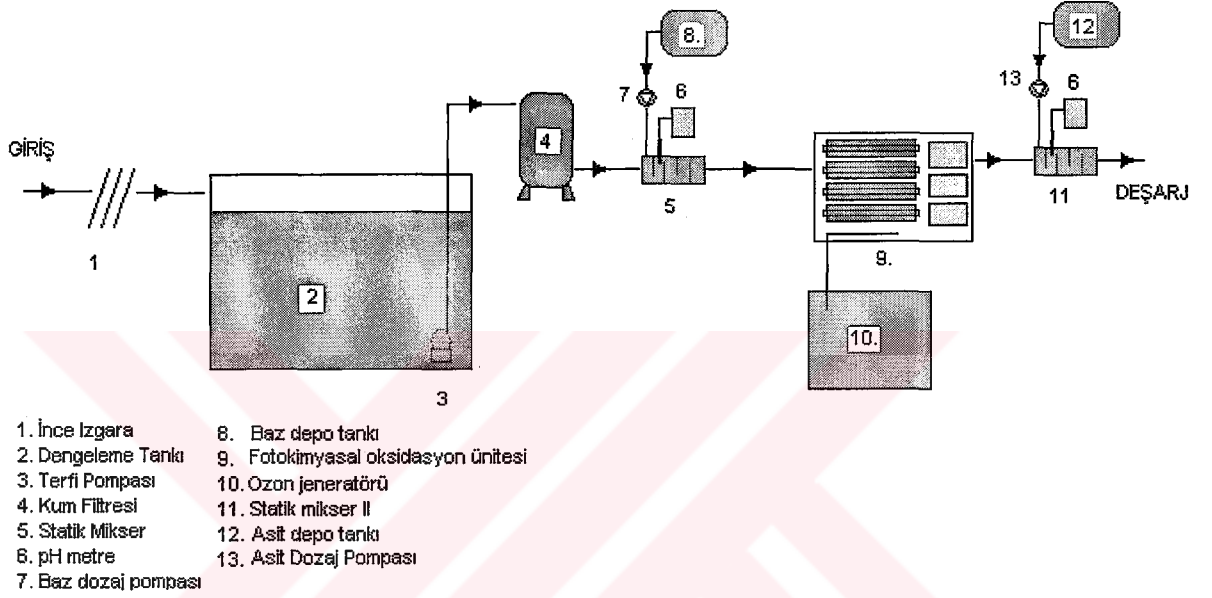
Tablolardan görüldüğü gibi hedeflenen deşarj kriteri olan 100 mg/L'lik değere yaklaşıldığında hesaplanan EE/M değerleri 8 W'lık lamba ile yapılan denemede, 8,00

W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemede, 10 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemede, 14 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde 50 mg/L'lik çıkış KOİ değerleri göz önüne alındığında ise 8 W'lık lamba ile yapılan denemede, 10 W/g.KOİ.saat, 16 W'lık lamba ile yapılan denemede, 12 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemede, 19 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 10 watt/g.KOİ.saat olması gerektiği de açıkça görülmektedir. Bekleme süresinin 15-20 dakika ortalama olduğu ancak güvenli tarafta kalmak için 20 seçilebileceği düşünülmektedir. Burada en dikkat çekici olan, bu proste bulunan EE/M değerlerinin diğer proseslerle aynı seviyelerdedir. Bir önceki bölümde verilen tasarıma benzer olarak yapılan tasarım neticesinde çeşitli debi değerleri için sistemin ilk yatırım maliyeti bulunmuş ve Ekler kısmı Tablo Ek.4, Tablo Ek.5 ve Tablo Ek.6'da verilmiştir.

Yapılan maliyet değerlendirmesinde ilk olarak 10 m³/gün (\cong 40-50 kişi) kapasiteli bir sistem tasarlanmış (Tablo Ek 4) ve bu tasarım sonucunda tek hacimden oluşan reaktör sisteminin maliyetinin 10.212 Euro olduğu belirlenmiştir. Çok hücreli olarak tasarlanan UV/O₃ prosesinin maliyeti ise 10200 Euro olarak belirlenmiştir. Bu maliyet değerleri birbirine çok yakındır ve fark gözlenmemektedir. Klasik aktif çamur sistemi ile çalışan paket tip atıksu arıtma tesisinin maliyeti ise 6660 Euro civarında belirlenmiştir. Yine aynı şekilde 50 m³/gün (\cong 200-250 kişi) için aynı proste yapılan hesaplamalarda (Tablo Ek 5) tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 15708 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 15312 Euro olduğu belirlenmiştir. Klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesi ise 9780 Euro olduğu görülmektedir. 100 m³/gün (\cong 400-500 kişi) için yapılan hesaplamalarda ise tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 22.998 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 22.728 Euro olduğu hesaplanmış, klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesinin maliyetinin ise 13716 Euro olduğu belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmede ilk yatırım maliyeti açısından prosesin yaklaşık paket tip atıksu arıtma sistemden %60 daha pahalı olduğu görülmektedir. İşletme maliyeti de bu proses için yaklaşık olarak 28,80 YTL/gün dolayında gerçekleştirmektedir. Bu işletme maliyetinin en önemli kısmı ozon üretiminden gelmektedir. 1 kg ozon üretimi için gerekli olan enerji 9 kW civarında olduğu

düşünülürse bunun maliyeti de yaklaşık olarak 2,64 USD dolayında gerçekleşmektedir. Diğer bir ifadeyle proses işletme maliyeti açısından da diğer prosesin 1,8 katı dolayındadır. Ancak bu proseslerin diğer avantajları göz önüne alındığında özellikle turistik getirisinin yüksek olduğu işletmelerde kullanımının ileriki dönemlerde mümkün olabileceği ihtimal dahilindedir.

Sistemin uygulanması durumunda oluşacak akım şeması Şekil 6.41’de verilmiştir.



Şekil 6.41. UV/O₃ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması

6.7. Sürekli Olarak Yapılan O₃/H₂O₂/UV Prosesi Çalışmaları

O₃/H₂O₂/UV prosesi ile yapılan sürekli sistemle yürütülen çalışmalarda diğer proseslerde olduğu gibi daha önce kesikli sistemde ele alınan değişken parametreler pH ve H₂O₂ dozu olarak çalışılmış ve bu değerler pH=3 ve H₂O₂ dozu 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Sürekli sisteme verilmeden önce atıksuyun pH değeri sülfirik asitle 3’e ayarlanmış ve üzerine hidrojen peroksit konsantrasyonu 25 mg/L olacak şekilde %35’lik Riedel de Haen marka hidrojen peroksit eklenmiştir.

Yapılan denemeler ayrıca UV güç değişiminin ne kadar etkili olduğunu görülmesi amacıyla da UV lambalarının gücü 8 W, 16 W ve 32 W olacak şekilde değiştirilerek sisteme uygulanmıştır.

Yapılan uygulamalarda, bir önceki sistemde olduğu gibi 8 W, 15 W ve 30 W'lık lambalar ile işletilen sistemler 20 °C'de, 10 mg/L H₂O₂ dozunda ve pH=3 olacak şekilde çalışılmış ve bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve sabit koşullarda en az 1 saat sürecek şekilde işletilmiştir. Her bir çalışma en az 3 kez tekrarlanmış ve sonuçlar bir arada değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerlerden hareketle sistemin EE/M (elektrik enerjisi /kütle, Watt / g. KOİ. Saat) değerleri Bolton ve arkadaşlarının (2001a) önerdikleri formülasyon (6.4) esas alınarak hesaplanmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

8 W'lık lamba ile çalışmalar sonucunda bulunan değerler Tablo 6.28'da, 16 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.29'de ve 32 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.30'de görülmektedir.

Tablo 6.28. 8 W.h'lik lamba ile yürütülen UV/H₂O₂/O₃ prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	246	144	41,5	4,36
15	246	108	56,1	4,83
20	244	87	64,4	5,66
30	244	52	78,7	6,94
45	244	27	88,9	9,21
60	244	18	92,6	11,80

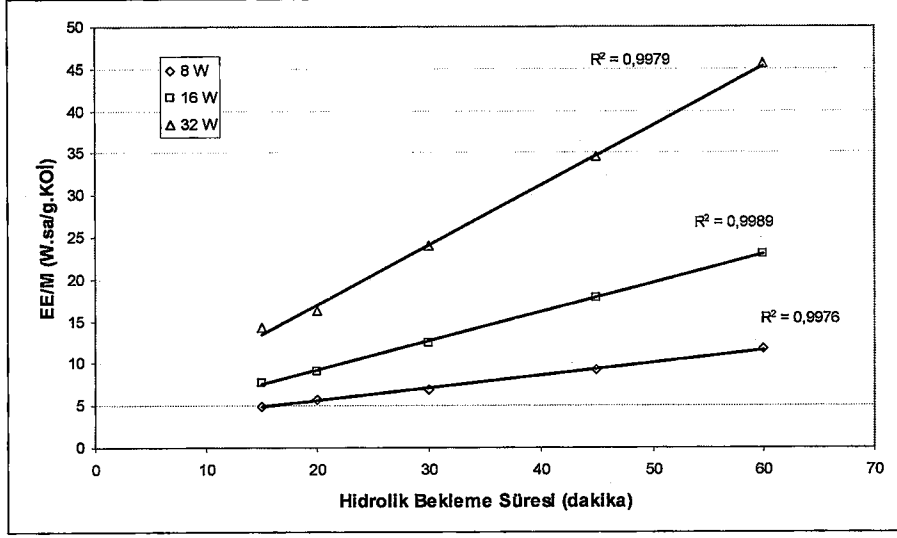
Tablo 6.29. 16 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	244	117	52	6,99
15	244	72	70,5	7,75
20	244	48	80,3	9,07
30	240	24	90,0	12,34
45	240	16	93,3	17,85
60	240	8	96,6	22,98

Tablo 6.30. 32 W.h'lik lamba ile yürütülen sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	240	96	60,0	12,34
15	240	54	77,5	14,33
20	240	21	91,3	16,23
30	240	18	92,5	24,02
45	240	8	96,7	34,48
60	240	6	97,5	45,58

Elde edilen EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman güç arttıkça harcanan enerji miktarının arttığı tablolardan açıkça görüldüğü gibi gerekli gücün istenilen verimle karşılaştırıldığı zaman hemen hemen aynı değerlerde kaldığı da gözlenmektedir (Şekil 6.42). Şekil 6.42 incelendiğinde ise hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin diğer iki proste olduğu gibi lineer değiştiği gözlenmektedir.

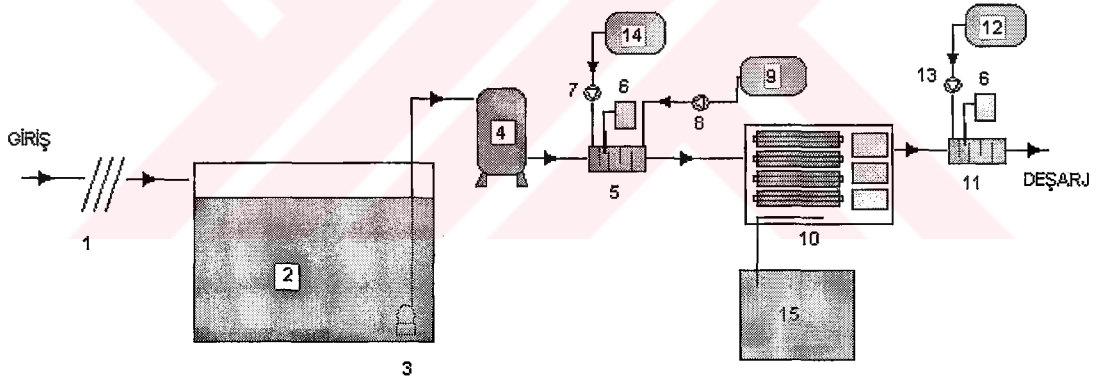


Şekil 6.42 H₂O₂/O₃/UV prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değişimi.

Tablolardan görüldüğü gibi hedeflenen deşarj kriteri olan 100 mg/L'lik değer 10 dakikanın altındaki bir bekleme süresinde erişilebilmektedir. Hesaplanan EE/M değerleri 8 W'lık lamba ile yapılan denemede, 5,66 W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemede, 7 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemede, 12 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Buradan hareketle yaklaşık 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 8 watt.sa/g.KOİ olması gerektiği ve bekleme süresinin de 15-20 dakika ortalama olduğu açıkça görülmektedir. Burada en dikkat çekici olan, bu proseste bulunan EE/M değerlerinin diğer prosesin altında kalmış olmasıdır. Buradaki en önemli etken ise ortamda H₂O₂'e yardımcı olarak O₃'nun da bulunması gösterilebilir. Bu kısımda çeşitli debi değerleri için hesaplanan maliyet hesaplama tabloları Ekler kısmında Tablo Ek.7, Tablo Ek.8 ve Tablo Ek.9'da verilmiştir.

Diğer iki prosestekine benzer şekilde yapılan maliyet değerlendirmesinde ilk olarak 10 m³/gün (\cong 40-50 kişi) kapasiteli bir sistem tasarlanmış (Tablo Ek 7) ve bu tasarım sonucunda tek hacimden oluşan reaktör sisteminin maliyetinin 10.272 Euro olduğu belirlenmiştir. Çok hücreli olarak tasarlanan UV/H₂O₂/O₃ prosesinin maliyeti ise 10260 Euro olarak belirlenmiştir. Klasik aktif çamur sistemi ile çalışan paket tip atıksu arıtma tesisinin maliyeti ise 6660 Euro civarında belirlenmiştir. Yine aynı şekilde 50 m³/gün (\cong 200-250 kişi) için aynı proseste yapılan hesaplamalarda (Tablo Ek

8) tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 15828 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 15552 Euro olduğu belirlenmiştir. Klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesi ise 9780 Euro olduğu görülmektedir. 100 m³/gün (\cong 400-500 kişi) için yapılan hesaplamalarda ise tek hacimden oluşan reaktörün maliyetinin 23.046 Euro olduğu, çok hücreli olarak tasarlanan reaktörün fiyatının ise 22.788 Euro olduğu hesaplanmış, klasik aktif çamur sisteminde tasarlanan paket arıtma ünitesinin maliyetinin ise 13716 Euro olduğu belirlenmiştir. İşletme maliyeti de bu proses için yaklaşık olarak 31,20 YTL/gün dolayında gerçekleştirmektedir. Bu işletme maliyetinin en önemli kısmı da O₃/UV prosesinde olduğu gibi ozon üretiminden gelmektedir. İşletme maliyeti paket tik atıksu arıtma tesisinin çok çok üzerinde kalmaktadır. Ancak diğer bölümlerde de ifade edildiği gibi prosesin performansı göz önüne alındığında zorunlu kalınması halinde tamamen uygulanamaz olduğunu ifade etmek de yanlış olabilecektir. Şekil 6.43'da da bu proses için uygulanabilecek akım şeması sunulmuştur.

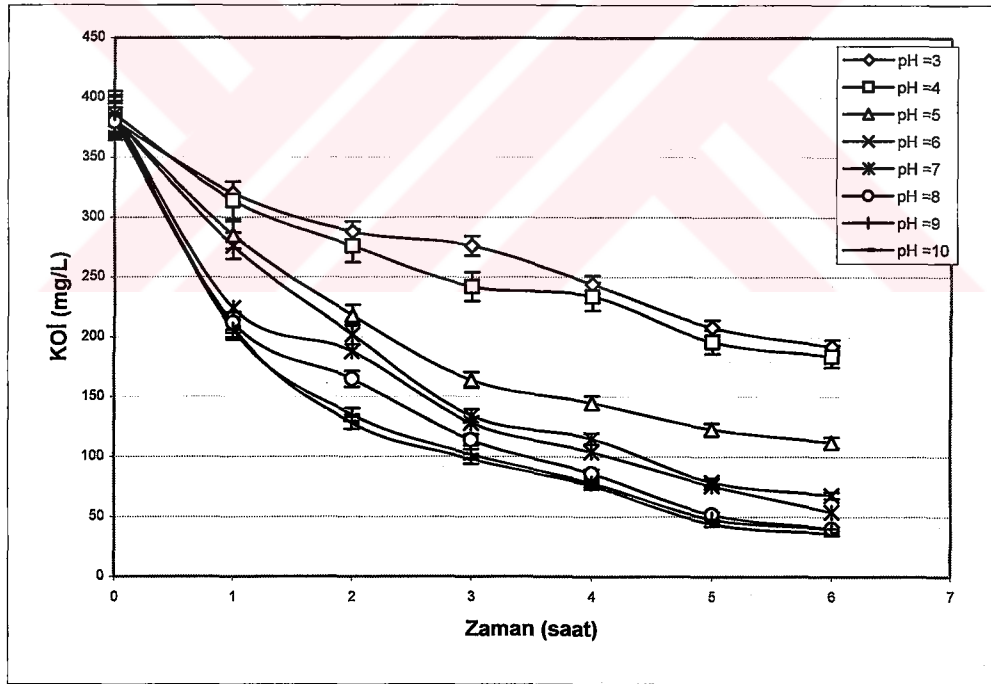


- | | |
|-----------------------|-------------------------------------|
| 1. İnce İzgara | 8. Hidrojen peroksit dozaj pompası |
| 2. Dengeleme Tankı | 9. Hidrojen peroksit depo tankı |
| 3. Terfi Pompası | 10. Fotokimyasal oksidasyon ünitesi |
| 4. Kum Filtresi | 11. Statik mikser II |
| 5. Statik Mikser | 12. Baz depo tankı |
| 6. pH metre | 13. Baz dozaj pompası |
| 7. Asit Dozaj Pompası | 14. Asit depo tankı |
| | 15. Ozon jeneratörü |

Şekil 6.43 UV/H₂O₂/O₃ sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması

6.8. Evsel Atıksu İle Yürütülen TiO_2/UV Fotokimyasal Oksidasyon Çalışma Sonuçları

Bu çalışmalarda heterojen fotooksidasyon proseslerinden olan TiO_2/UV prosesi çalışılmış olup proseste hidroksil radikalinin üretim kaynağı olarak bir yarı-iletken olan TiO_2 kullanılmıştır. TiO_2 Degussa firmasının ürettiği P-25 yurtdışından alınmak suretiyle edinilmiş ve kullanılmıştır. UV ışık kaynağı olarak Philips TLD 18 (350 nm) lamba kullanılmıştır. Bu çalışmada da diğer çalışmalarda olduğu gibi optimum pH belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bunun için ham atıksuyun pH değerleri yine 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 değerlerine 0,1 N NaOH (Merck) veya 0,1 N H_2SO_4 (Merck) kullanılarak ayarlanmış ve daha sonra 1 g/L TiO_2 sabit dozunda çalışılmıştır. İstenilen verimliliğin bazik pH değerlerinde daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 6.41). pH optimizasyonu sonucu elde edilen veriler Şekil 6.44'de sunulmuştur.



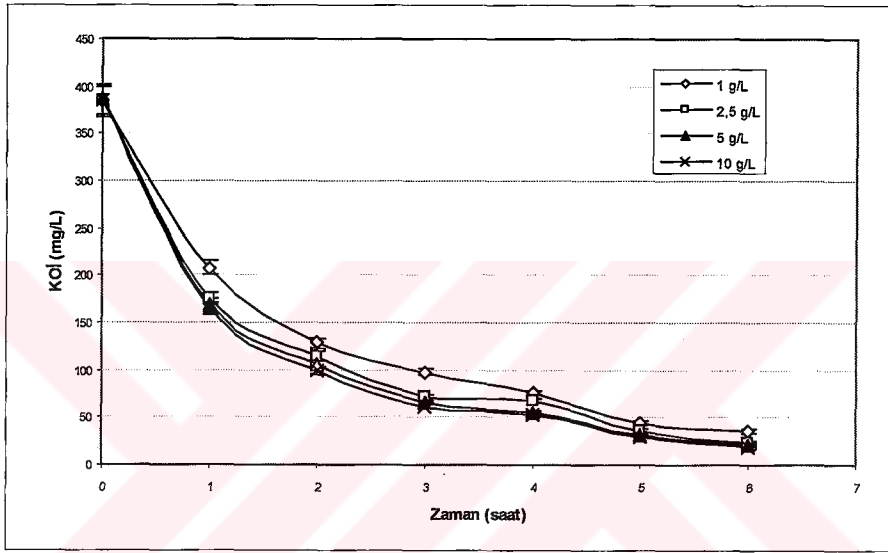
Şekil 6.44. Evsel ham atıksu ile yapılan TiO_2/UV prosesi için pH optimizasyon çalışma sonuçları ($C_{TiO_2} = 1$ g/L, $T = 22$ °C, $C_{o\ KOI} = 380$ mg/L, $UV_{dozu} = 18$ W.h)

Şekilde görüldüğü üzere pH değerleri bazik seviye de daha iyi sonuç vermektedir. Elde edilen pH değerleri literatürle mukayese edildiğinde Tanaka ve Saha,

(1994), Trillas ve arkadaşları, (1996) ve Choi ve Hoffmann, (1997) tarafından yapılan çalışmalarda da pH'ın bazik seviyelerde daha yüksek olduğunu bildirmektedirler.

Ancak bu proses için en dikkat çekici husus temas sürelerinin diğer homojen proseslere nazaran çok uzun olmasıdır.

Optimum pH değerinin belirlenmesinin ardından sabit pH altında TiO_2 'in optimum dozunun belirlenmesine çalışılmıştır. Bunun için farklı dozlarda TiO_2 (1, 2,5, 5,0 ve 10 g/L) tatbik edilmiştir. Elde edilen bulgular Şekil 6.45'de sunulmuştur.



Şekil 6.45. Eysel ham atıksu ile yapılan TiO_2 /UV prosesi için TiO_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($pH=10$, $T = 22$ °C, $C_0 KOİ = 385$ mg/L, $UV_{dozu} = 18$ W.h)

Yapılan çalışmalarda 5 g/L'nin üzerine çıkılmasının çok fazla bir giderim etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak prosesin verimliliği diğer homojen proseslere nazaran çok yavaştır. Diğer bir sorun ise çıkış suyundaki TiO_2 'in sudan ayrılmasının oldukça güç olması ve bunun içinde uygulama esnasında ayrı bir yatırımın yapılması gerekmektedir ki, bu da oldukça maliyeti arttırıcı bir unsurdur (Xi ve Geissen, 2001). Bu nedenlerden dolayı TiO_2 /UV prosesi diğer çalışılan prosesler gibi istenilen verimlilik yaklaşımından uzak kalmaktadır. Yukarıdaki hususlar dikkate alındığında, bu prosesle ilgili sürekli akışlı sistem performansının irdelenmesine lüzum görülmemiş ve bu proses için çalışmalara devam edilmemiştir.

6.9 Evsel Atıksu ile Yürütülen Fenton ve Foto-Fenton Çalışma Sonuçları

6.9.1 Fenton Çalışma Sonuçları

Fenton prosesi (Fenton, 1894), atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Ferrüz demir iyonunun H_2O_2 ile verdiği reaksiyon sonucu ($\cdot OH$) radikalinin oluşumu meydana gelir. Bu sistemin stokiyometrik denklemleri Bölüm 3.1.1.3.'de detaylı olarak verilmiştir.

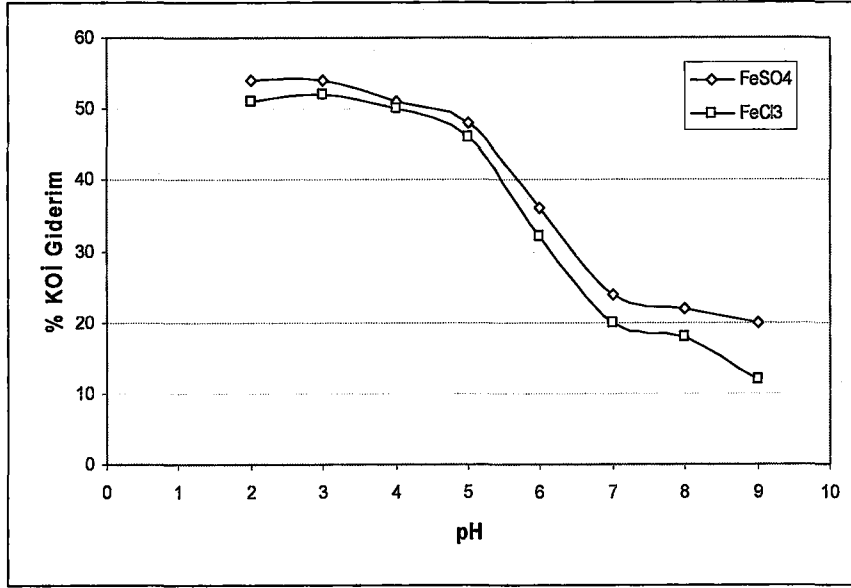
Fenton prosesi, demir tuzları (genellikle $FeSO_4$) ve H_2O_2 'in, beraber bulunduğu asidik ortamda meydana gelen bir prosestir (Yavuz, 2004, Külünk, 2000). Asidik ortamda oluşan kararlı reaksiyonlar neticesinde ($\cdot OH$) radikalleri oluşur ve bu radikaller ortamda bulunan organiklerle reaksiyona girerek organikleri ayrıştırırlar (Perez ve ark., 2002).

Fenton prosesinin etkin pH aralığı 2-5 arasındadır. pH 3,5'den düşük değerlerde demir tuzlarının ve H_2O_2 'in kararlılığı yüksek olduğundan oksidasyon gücü de yüksek olmaktadır. pH'ın 4'ün üzerine çıkmasıyla beraber demir (II) hidrokso kompleksleri oluşmaya başlar. Bu da çalışmanın verimini azaltır. Ortama ilave olan demir tuzlarının artması koagülasyon etkisini arttıracığından giderim verimi düşmektedir (Yavuz, 2004).

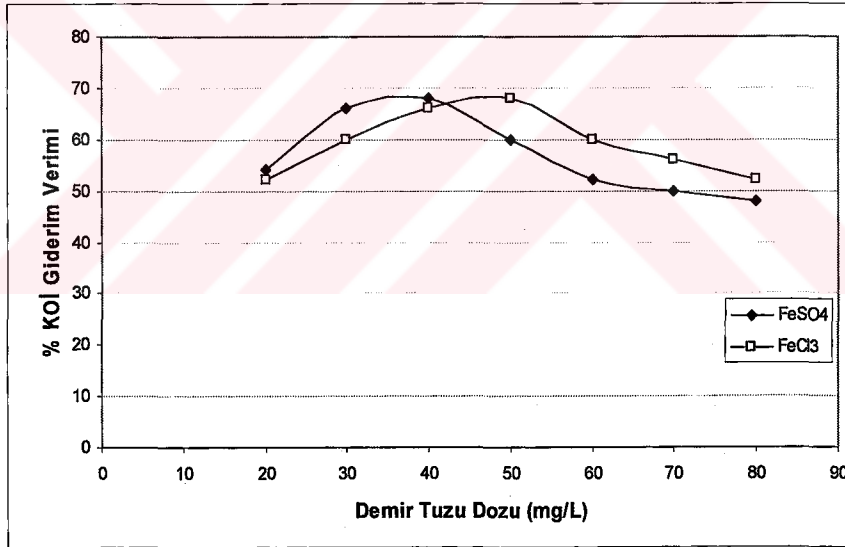
Fenton prosesi ile evsel atıksularda yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. TiO_2 , Foto-Fenton ve güneş ışığı altında modifiye Foto-Fenton proseslerinin sentetik evsel atıksudan organik kirliliklerin giderimi amacıyla Kozitsi ve arkadaşları (2004) tarafından bir çalışma yapılmış ve bu çalışmada katalist türünün verimliliği ve ilave edilen H_2O_2 ve $Na_2S_2O_8$ gibi kimyasal maddelerin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada, H_2O_2 ve $Na_2S_2O_8$ ile birlikte 0,2 g/L TiO_2 P-25'nin sinerjik etkisi altında prosesin akümülyasyon enerjisi 50 kJ/L olarak bulunmuş ve sistemdeki organiklerin %55 ile %73 arasında giderildiği tespit edilmiştir. Çalışmayı yürütenler, Foto-Fenton prosesinin TiO_2 /oksidan sistemiyle karşılaştırıldığında bu tip bir atıksu için daha verimli olacağını bildirmişlerdir. Fe^{+3}/H_2O_2 prosesinde akümülyasyon enerjisinin 20 kJ/L olması durumunda oksalat varlığında 80% organik içeriğin giderildiği ve ilave bir fotokatalitik etki artışı sağlandığı bildirilmiştir.

Bunun dışında Fenton prosesi en çok renk giderimi amacıyla çalışılmıştır (Azbar ve ark., (2004), Kuo (1992), Kang ve Chang (1997), Lin ve Chen (1995), Lin ve Lo, (1997)). Yapılan çalışmaların çoğunda yüksek renk içeriğine sahip tekstil atıksuları veya saf boyar maddeler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde oldukça yüksek renk ve KOİ giderim verimlerinin elde edildiği gözlenmektedir.

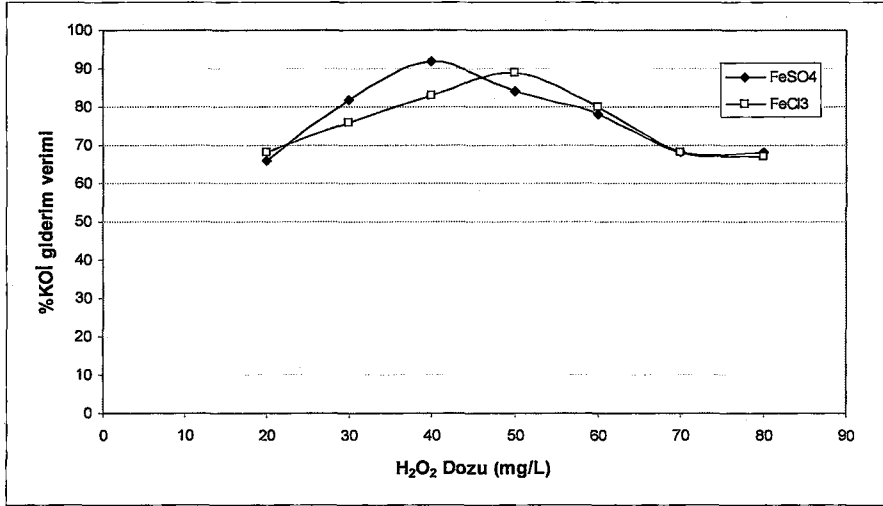
Ham evsel atıksularla yapılan ileri oksidasyon çalışmaları kapsamında Fenton ve Foto-Fenton denemeleri de yapılmıştır. Öncelikle yapılan fenton denemelerinde 1 L'lik beherlere konan atıksular üzerinde Jar test düzeneği kullanılarak deneyler yapılmıştır. Denemelerde demir tuzu olarak hem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) hem de FeSO_4 (Merck) kullanılmıştır. H_2O_2 ise Riedel De Haen (%35 w/w) marka kullanılmıştır. Öncelikle her iki kimyasal madde (20 mg/L) ile H_2O_2 dozu (20 mg/L) sabit tutularak pH'nın proses üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 6.46'dan da görüleceği üzere, her iki demir tuzu için de etkin olan pH aralığı asidiktir ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen pH sabit tutulmuş ve ortama ilave edilen demir tuzları ile H_2O_2 'in optimum dozajları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemelerde öncelikle pH 3 ve 20 mg/L H_2O_2 sabit doz değerlerinde tutulan atıksulara çeşitli dozlarda (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg/L) demir tuzları ilave edilmiş ve optimum miktarları belirlenmiştir (Şekil 6.47). Yapılan bu denemelerde FeSO_4 'in optimum dozunun 40 mg/L olduğu FeCl_3 için ise bu değer 50 mg/L olduğu belirlenmiştir. pH 3 değeri yine sabit olmak koşuluyla bu sefer de demir tuzlarının optimum değerleri sabit tutulmak koşuluyla H_2O_2 'in dozu değiştirilerek (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg/L) optimum doz belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 6.48).



Şekil 6.46. Fenton denemelerinde pH optimizasyonu sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri ($C_{H_2O_2} = 20$ mg/L, $C_{FeSO_4} = 20$ mg/L, $C_{FeCl_3} = 20$ mg/L)



Şekil 6.47. Fenton denemelerinde demir tuzu dozu optimizasyonu sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri ($C_{H_2O_2} = 20$ mg/L, pH= 3)



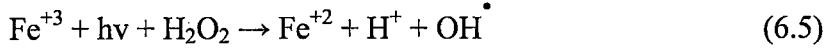
Şekil 6.48. Fenton denemelerinde H₂O₂ dozu optimizasyonu sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri ($C_{FeSO_4} = 40$ mg/L, $C_{FeCl_3} = 50$ mg/L, pH= 3)

Yapılan denemelerden görüleceği gibi ham evsel atıksular üzerinde uygulanan Fenton denemelerinde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. FeSO₄'ın kullanıldığı setlerde optimum pH 3, optimum FeSO₄ 40 mg/L ve optimum H₂O₂ dozu ise 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen maksimum KOİ giderim verimi de %92 olarak (27,2 mg/L çıkış KOİ'si) belirlenmiştir. FeCl₃ ile yapılan denemelerde ise optimum pH 3, optimum FeCl₃ dozu 50 mg/L ve optimum H₂O₂ da 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen maksimum KOİ giderim verimi %89 olarak (37,4 mg/L çıkış KOİ) belirlenmiştir.

Ancak elde edilen sonuçlar diğer denenen proseslerle karşılaştırıldığında fotokimyasal olarak uygulanan proseslerin verimlilik açısından az bir miktar da olsa geride kaldığını söylemek çok da yanlış olmayacağı açıktır. Fenton prosesinin bir diğer dezavantajı ise çamur problemidir. Oluşan çamurların küçük yerleşim yerlerinde bertarafı ayrı bir problem oluşturacağı tahmin edilmektedir. Başka bir açıdan bakıldığında bu tip bir sistemin kalifiye bir eleman tarafından işletilmesi zorunludur. Bu da çalışmanın başından beri savunulan çok ciddi bir sorundur. Ayrıca proses ilk yatırım maliyeti açısından da çok avantajlı olmayacaktır. Yapılacak sistemde kurulacak olan hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çöktürme tankları ve çamur susuzlaştırma üniteleri her koşulda diğer sistemler karşısında yüksek maliyete sahip olacaktır.

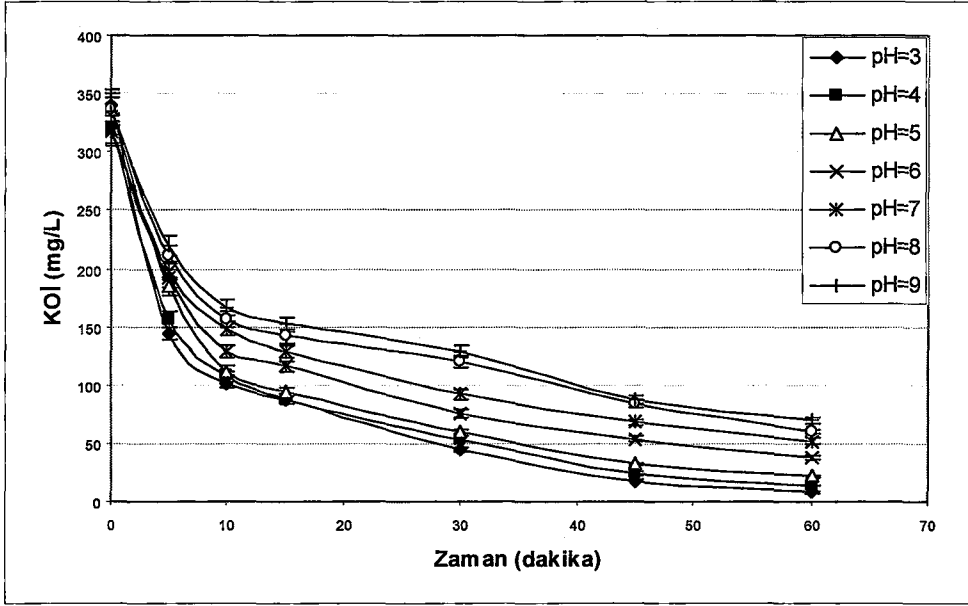
6.9.2 Foto-Fenton Çalışma Sonuçları

Fenton çalışmalarına benzer olarak demir tuzlarının ve H₂O₂'in bulunduğu ortamlarda bir ışık kaynağı vasıtasıyla enerji sağlanması foton üretimini artırıcı etki sağlamaktadır. Ancak tüm fotokatalitik prosesler aynı ışın demetini kullanmamaktadırlar. Örneğin, O₃ ve H₂O₂'le yürütülen çalışmalarda kısa dalga boyundaki ışınlar (UV-C) kullanılırken heterojen proseslerde dalga boyunun 380 nm'nin üzerine çıkılması gerekmektedir. Foto-Fenton prosesinde de foton absorpsiyonu yüksek dalga boyundaki UV ışık altında gerçekleşmektedir (Perez ve ark., 2002). Hatta Foto-Fenton prosesinin güneş ışığı ile uygulanması bile söz konusu olabilmektedir. Foto-Fenton reaksiyonu için genel bir denklem verilecek olursa (Arslan, 2000);

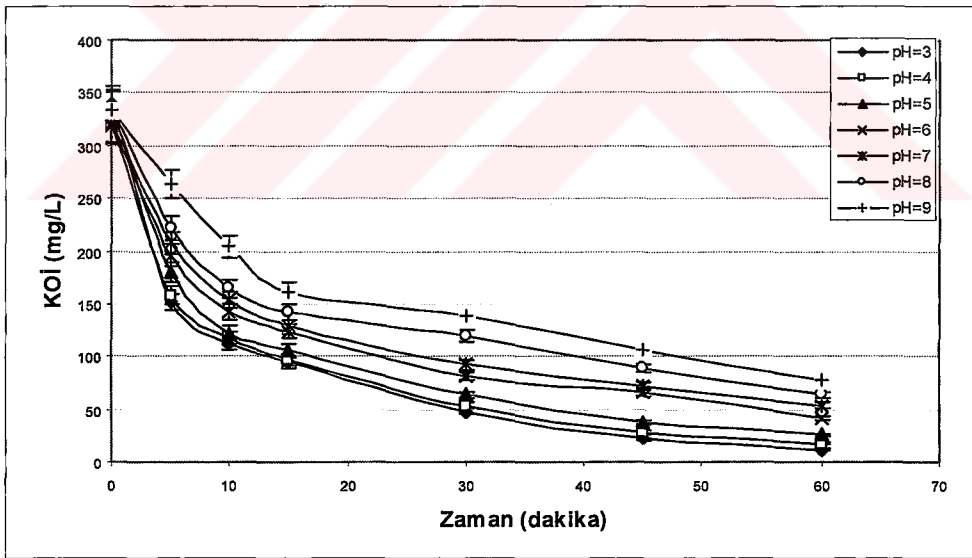


Fe⁺³'ün foto indirgenmesi esnasında ilave olarak (.OH) radikali oluşur ve oluşan Fe⁺² iyonları da H₂O₂'le reaksiyona girerek yeniden Fe⁺³ oluştururlar ve döngü bu şekilde devam eder. Sonuç olarak Fenton prosesiyle karşılaştırıldığından daha az demir kullanılır ve daha az çamur oluşur (Arslan, (2000), Bauer ve ark (1999), Chen ve ark. (2001)).

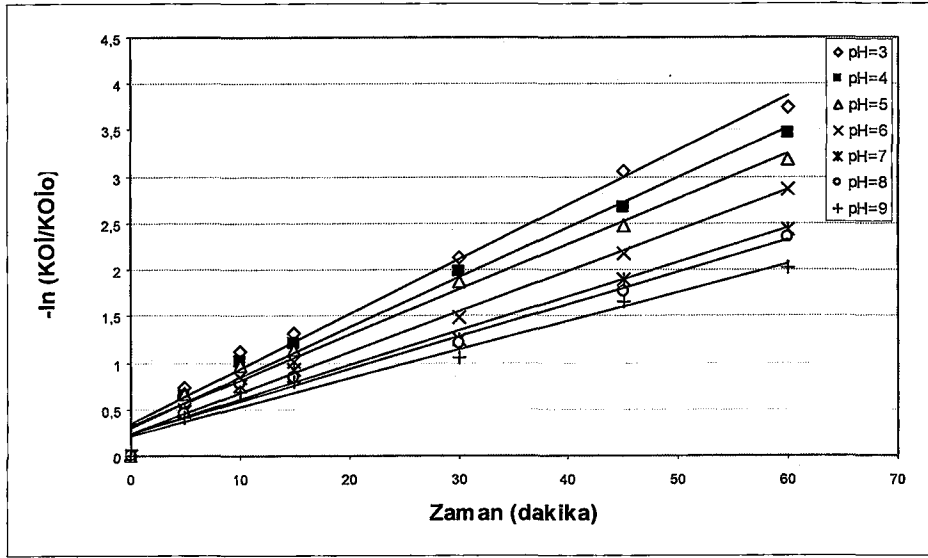
Foto-Fenton denemelerinde Fenton denemelerinde olduğu gibi pH'ın proses üzerindeki etkisi her iki kimyasal madde dozu (20 mg/L) ile H₂O₂ dozu (20 mg/L) sabit tutularak araştırılmıştır (Şekil 6.49 ve Şekil 6.50). Yapılan çalışmalarda her iki demir tuzu için de optimum pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir. Asidik pH değerlerinde KOİ giderim verimi bazik değerlere göre daha yüksek gerçekleşmiştir. Aradaki farkın daha iyi anlaşılabilmesi için birinci-derece kinetik grafikleri oluşturulmuş (Şekil 6.51 ve 6.52) ve bu grafiklerden elde edilen k_d değerler de grafiğe (Şekil 6.53) aktararak farklılık iyice ortaya konmuştur. Ayrıca bu deney grubu sonucunda her iki demir tuzu için elde edilen birinci derece kinetik verileri Tablo 6.31'de sunulmuştur.



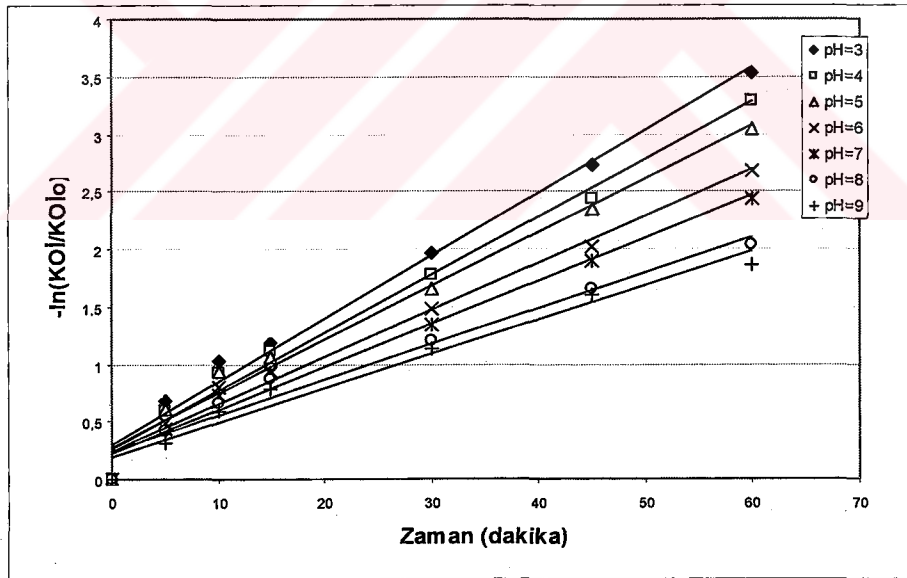
Şekil 6.49. Eysel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_o \text{ KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)



Şekil 6.50. Eysel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_o \text{ KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)



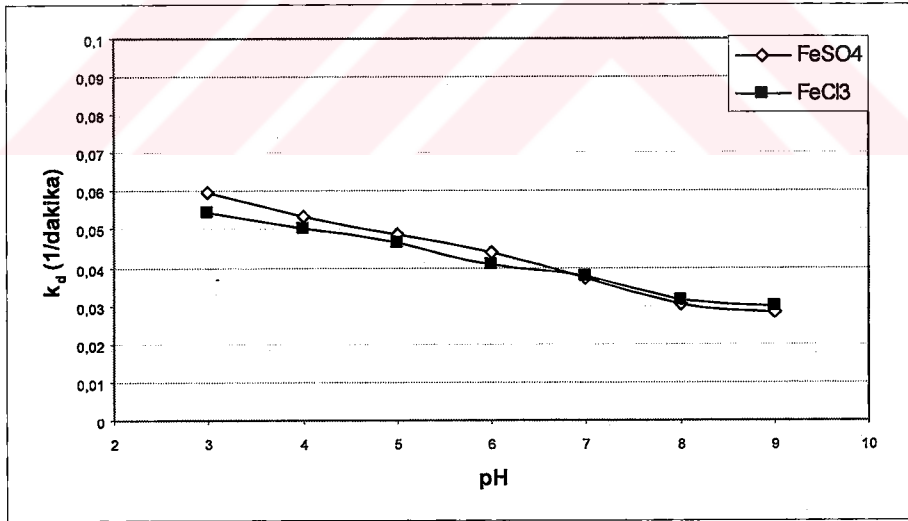
Şekil 6.51. Eysel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_o \text{ KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)



Şekil 6.52. Eysel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 kullanılarak yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_o \text{ KOI} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

Tablo 6.31 Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan pH optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o \text{ KOİ}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeCl}_3} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

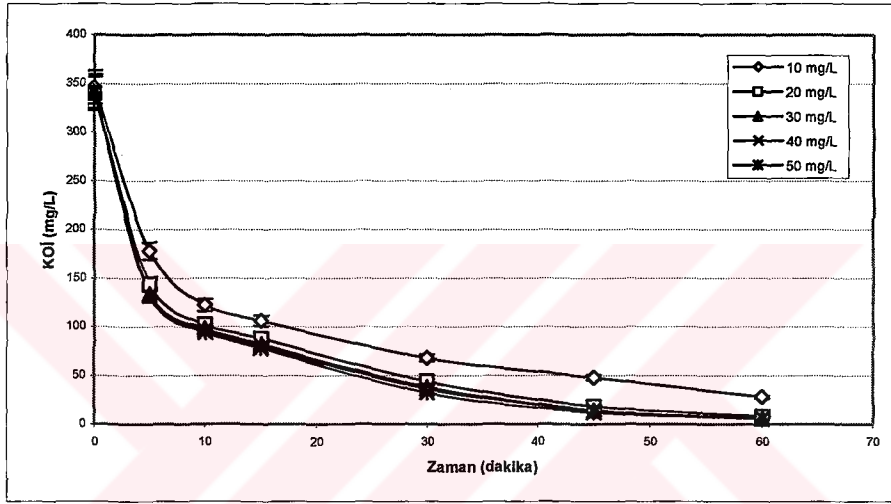
pH	FeSO ₄			FeCl ₃		
	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %
3	0,0598	0,9822	97,6	0,0547	0,9847	97
4	0,0536	0,9830	96,8	0,0504	0,9854	96
5	0,0588	0,9793	95,8	0,0465	0,9802	95
6	0,0440	0,9818	94,3	0,0409	0,9872	93
7	0,0370	0,9852	91,25	0,0376	0,9801	91,3
8	0,0306	0,9745	90,5	0,0312	0,9760	88
9	0,0281	0,9764	86,8	0,0296	0,9780	84,4



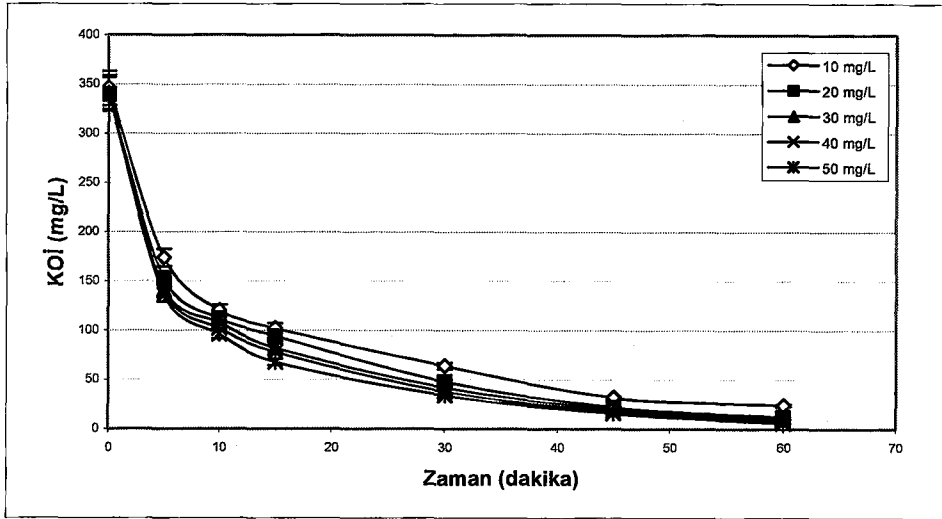
Şekil 6.53. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde pH optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin pH'la değişimi.

Şekil 6.53'den de görüleceği üzere demir tuzları açısından çok ciddi farklılık gözlenmemektedir. Diğer bir ifadeyle yapılacak olan Foto-Fenton uygulamalarından demir tuzu türünün değişmesi giderim verimliliği açısından çok büyük farklılık arz etmemektedir.

Bu amaçla belirlenen optimum pH değerinde (her iki demir tuzu için pH=3) sabit H₂O₂ dozunda (20 mg/L) demir tuzlarının konsantrasyonu değiştirilerek (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) optimum demir tuzunun dozu belirlenmiştir (Şekil 6.54 ve Şekil 6.55).

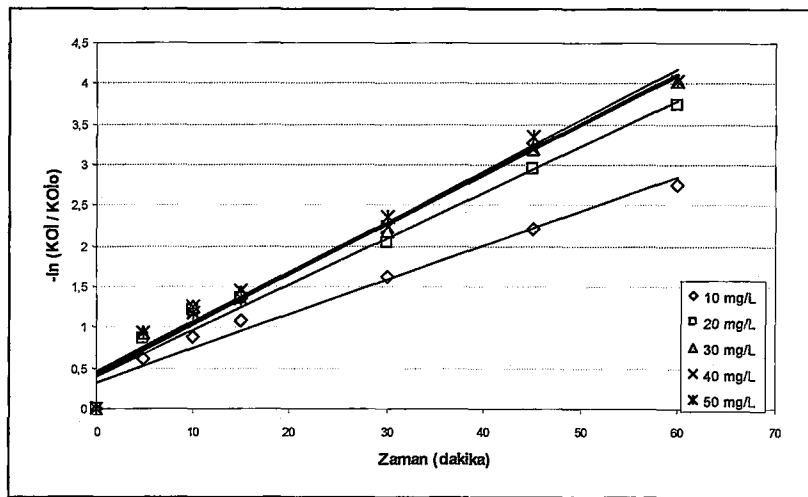


Şekil 6.54. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO₄ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (T = 22 °C, C_o KOI = 330 mg/L, C_{h2o2} = 20 mg/L, pH=3, UV_{dozu350 nm} = 18 W.h)

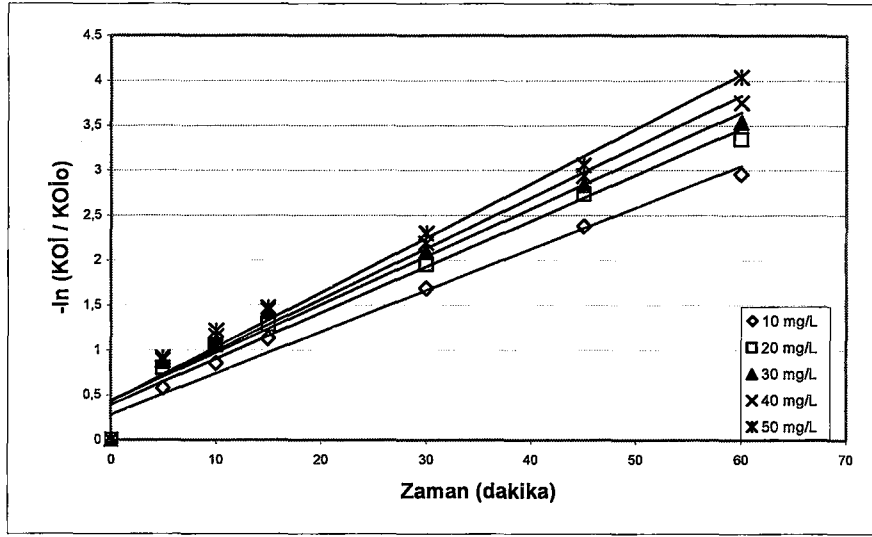


Şekil 6.55. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl₃ dozu optimizasyon çalışma sonuçları (T = 22 oC, C₀ KOİ = 330 mg/L, C_{H2O2} = 20 mg/L, pH=3, UVdozu350 nm = 18 W.h)

Yapılan farklı doz denemelerinde optimum doz hem demir sülfat için hem de demir (III) klorür için 20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle Foto-Fenton denemelerinde uygulanan demir tozları arasında çok ciddi bir farklılık gözlenmemiştir. Durumun daha iyi anlaşılabilmesi için elde edilen veriler birinci-derece kinetiğe aktarılarak incelenmiş ve elde edilen bulgular bir kez daha teyit edilmiştir (Şekil 6.56 ve Şekil 6.57)

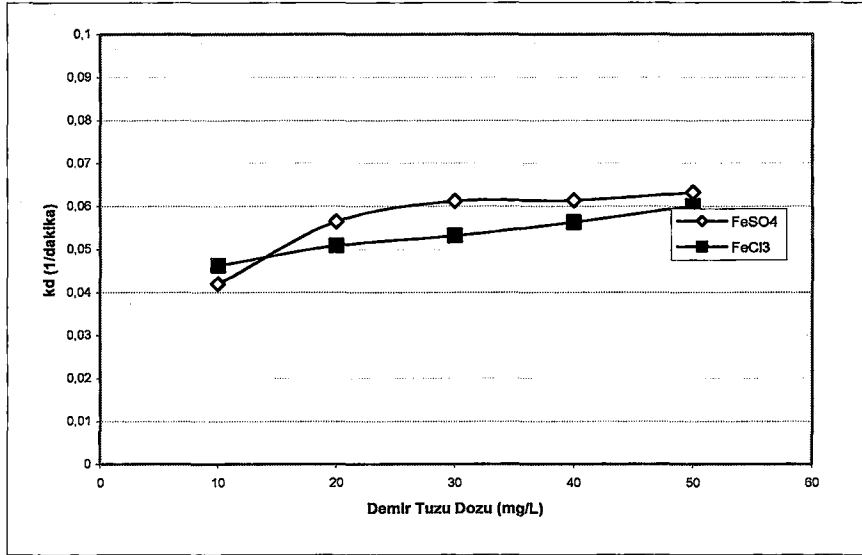


Şekil 6.56. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO₄ optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri (T = 22 °C, C₀ KOİ = 330 mg/L, pH = 3, C_{H2O2} = 20 mg/L UV_{dozu350 nm} = 18 W.h)



Şekil 6.57. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 optimizasyon çalışma sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22^\circ\text{C}$, $C_{o\text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

Birinci-derece kinetik grafikleri de incelendiğinde durumun çok farklı olmadığı açıkça görülmektedir. Diğer bir ifadeyle uygulanan dozajlar ve demir tuzu açısından da çok ciddi bir farklılık göze çarpmamaktadır. Aynı durum Tablo 6.32'de de ifade edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen k_d değerleri hem demir sülfat hem de demir (III) klorür için grafiğe aktarılmış ve durumun yukarıda açıklandığı şekilde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.58).

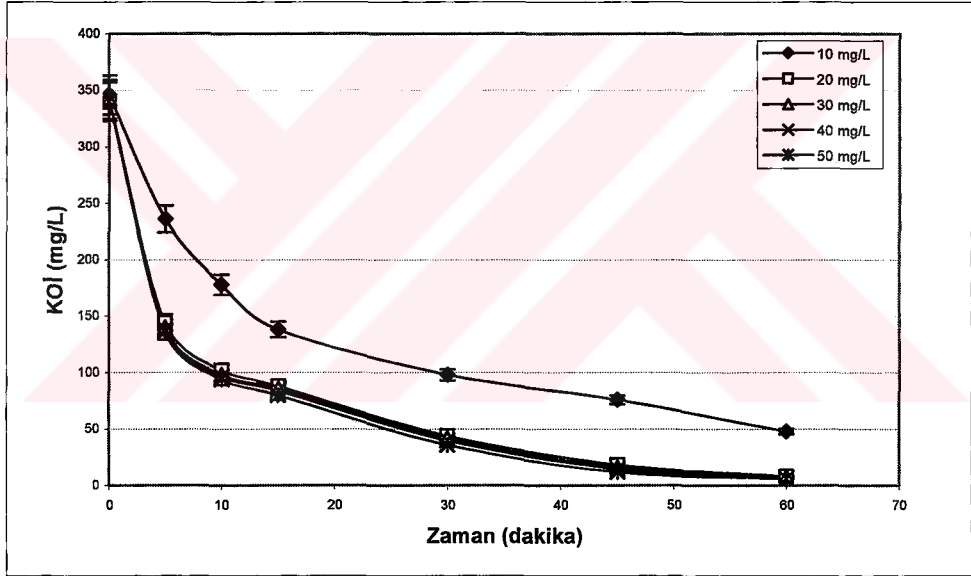


Şekil 6.58. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde demir tuzu dozu optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin demir tuzu konsantrasyonu ile değişimi.

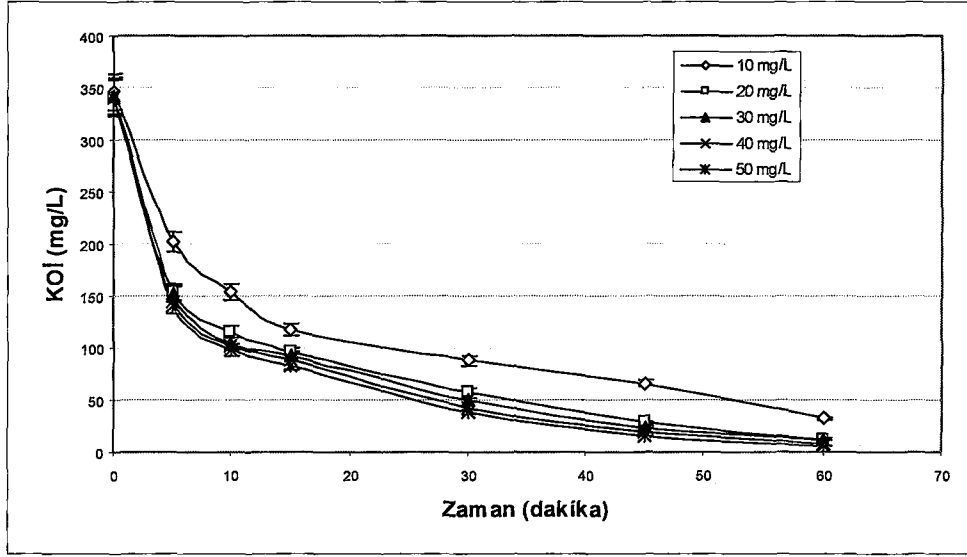
Tablo 6.32 Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan demir tuzu dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o \text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mg/L}$ $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

Dozaj (mg/L)	FeSO ₄			FeCl ₃		
	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %	k _d (1/dakika)	R ²	KOİ gid. verimi %
10	0,0420	0,9793	93,6	0,0463	0,9814	94,8
20	0,0598	0,9822	97,6	0,0547	0,9847	96,5
30	0,0612	0,9855	98	0,0552	0,9787	97
40	0,0614	0,9845	97,6	0,0563	0,9887	97,6
50	0,0632	0,9875	97,2	0,0601	0,9893	97,6

Bu çalışmaların ardından belirlenen optimum pH olan 3 ve 20 mg/L'lik demir tuzları dozu eşliğinde hidrojen peroksidin konsantrasyonu değiştirilerek (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) optimum hidrojen peroksit dozu belirlenmiştir (Şekil 6.59 ve Şekil 6.60). Yapılan çalışmalarda proses olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla sadece demir sülfat, demir (III) klorür, hidrojen peroksit ve UV-A ışığının kontrol denemeleri uygulanmıştır. Yapılan denemelerde demir sülfatın %10 ve demir (III) klorürün %12 UV-A ışık altında giderim verimi sağladığı belirlenmiştir. Sadece hidrojen peroksit ve UV-A ışığının bulunduğu ortamda ise hiçbir giderim gözlenmemiştir. Benzer durum, Zhao ve arkadaşları (2004), Catastini ve arkadaşları (2002) ve Gürses (2004) tarafından yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir.

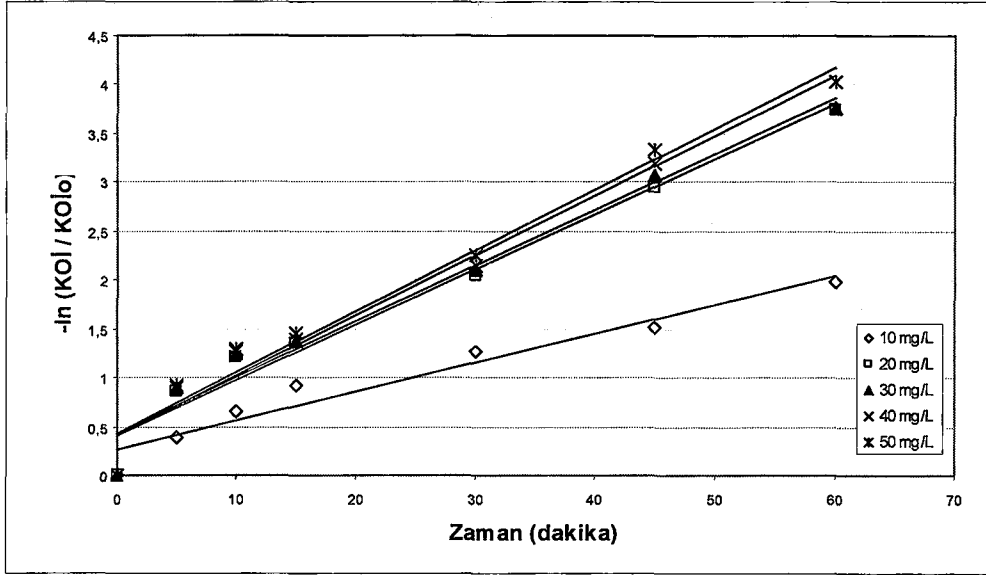


Şekil 6.59. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 ile yapılan çalışmalarda H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o \text{ KOI}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

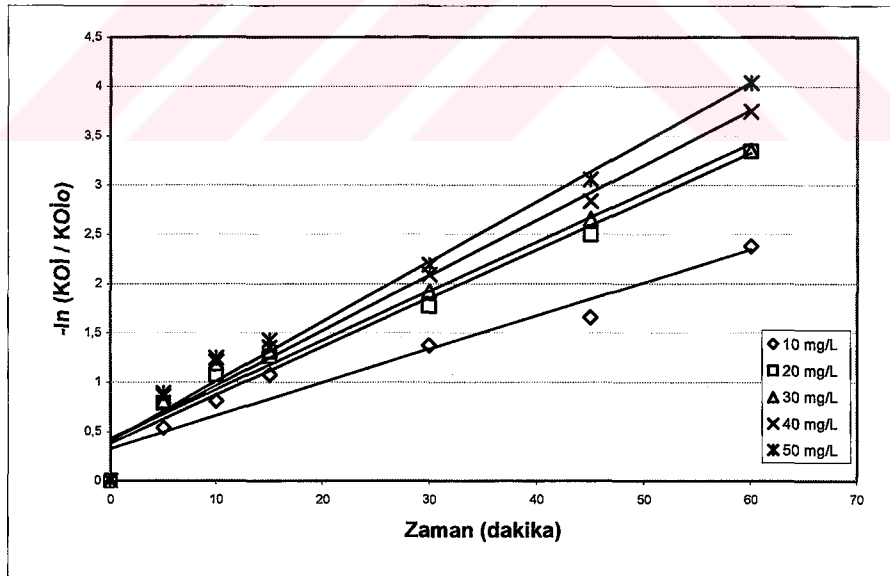


Şekil 6.60. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 ile yapılan çalışmalarda H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçları ($T = 22^\circ\text{C}$, $C_{o\text{KOI}} = 330$ mg/L, $C_{\text{FeCl}_3} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18$ W.h)

H_2O_2 yapılan farklı doz denemelerinde de optimum doz hem FeSO_4 için hem de FeCl_3 için 20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Yine aynı şekilde demir tuzu denemelerinde olduğu gibi Foto-Fenton denemelerinde uygulanan demir tozları arasında çok ciddi bir farklılık gözlenemediği gibi H_2O_2 dozunda da bir farklılık gözlenmemiştir. Yine durumun daha iyi anlaşılabilmesi için elde edilen veriler birinci-derece kinetiğe aktarılarak incelenmiş ve elde edilen bulgular bir kez daha doğrulanmaya çalışılmıştır (Şekil 6.61 ve Şekil 6.62).



Şekil 6.61. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeSO_4 ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon deney sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22^\circ\text{C}$, $C_{0\text{KOI}} = 330\text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18\text{ W.h}$)

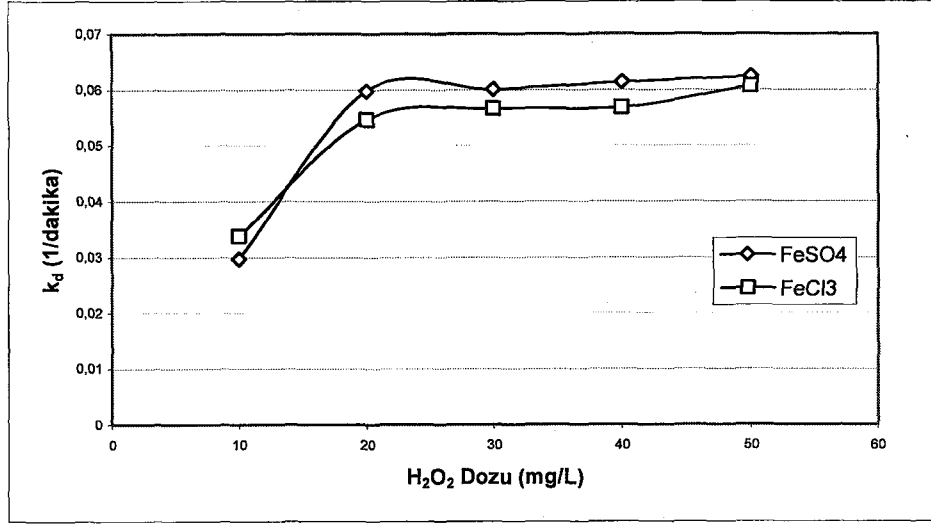


Şekil 6.62. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde FeCl_3 ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon deney sonuçlarına göre elde edilen birinci-derece kinetik grafikleri ($T = 22^\circ\text{C}$, $C_{0\text{KOI}} = 330\text{ mg/L}$, $C_{\text{FeSO}_4} = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{\text{dozu}350\text{ nm}} = 18\text{ W.h}$)

Birinci-derece kinetik grafikleri de incelendiğinde durumun çok farklı olmadığı açıkça görülmektedir. Diğer bir ifadeyle hem H_2O_2 hem de demir tuzu açısından da çok ciddi bir farklılık göze çarpmamaktadır. Elde edilen k_d değerleri hem $FeSO_4$ hem de $FeCl_3$ için grafiğe aktarılmış ve durumun yukarıda açıklandığı şekilde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.63). Ayrıca elde edilen veriler Tablo 6.33'te sunulmuştur. Ayrıca, optimum dozlarda elde edilen çıkış sularının karakterizasyonu Tablo 6.34'te görülmektedir.

Tablo 6.33 Foto-Fenton Prosesi ile evsel ham atıksu ile yapılan H_2O_2 dozu optimizasyon çalışma sonuçlarına göre her iki demir tuzu için elde edilen birinci-derece kinetik verileri ve KOİ giderim verimleri ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{o \text{ KOİ}} = 330 \text{ mg/L}$, $C_{FeSO_4} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{FeCl_3} = 20 \text{ mg/L}$, $pH=3$, $UV_{\text{dozu}350 \text{ nm}} = 18 \text{ W.h}$)

Dozaj (mg/L)	FeSO ₄			FeCl ₃		
	k_d (1/dakika)	R^2	KOİ gid. verimi %	k_d (1/dakika)	R^2	KOİ gid. verimi %
10	0,0297	0,9464	86,1	0,0338	0,9578	90,7
20	0,0598	0,9822	97,6	0,0547	0,9847	96,5
30	0,0601	0,9898	97,7	0,0567	0,9832	96,5
40	0,0614	0,9857	97,6	0,0569	0,9761	97,6
50	0,0624	0,9841	97,6	0,0607	0,9886	98,0



Şekil 6.63. Evsel ham atıksu ile yapılan Foto-Fenton denemelerinde H₂O₂ dozu optimizasyon çalışmalarında her iki demir tuzu için elde edilen k_d değerlerinin hidrojen peroksit konsantrasyonu ile değişimi.

Tablo 6.34. Foto-Fenton prosesi sonucu elde edilen çıkış suyu ($T = 22$ °C, $C_{o, KOİ} = 330$ mg/L, $C_{FeSO_4} = 20$ mg/L, $C_{FeCl_3} = 20$ mg/L, $C_{H_2O_2} = 20$ mg/L pH=3, $UV_{dozu 350\text{ nm}} = 18$ W.h)

Parametre	Birim	FeSO ₄	FeCl ₃
KOİ	mg/L	8 ± 1,6	11,8 ± 2,4
Bulanıklılık	NTU	0	0
Toplam N	mg/L	5,2 ± 1,8	6,1 ± 0,7
Toplam P	mg/L	0,21 ± 0,02	0,22 ± 0,24
AKM	mg/L	3 ± 1,2	2,2 ± 0,8
pH	-	3	3

Tablodan görüldüğü üzere tüm prosesler hem SKKY hem de AB yönetmeliklerindeki deşarj kriterleri açısından istenilen verimliliği sağlamaktadır. Ancak burada önemli olan uygun prosesin seçimidir. Proses seçiminin daha iyi ortaya konabilmesi için sistem bu çalışmalar sonucunda elde edilen optimum sonuçların

ışığında sürekli olarak işletilmiş ve bu sefer de ışık gücü değiştirilmek suretiyle ışık şiddeti değişiminin etkileri araştırılmıştır.

6.10. Sürekli Olarak Yapılan Foto-Fenton Prosesi Çalışmaları

Foto-Fenton prosesi ile yapılan sürekli sistemle yürütülen çalışmalar, daha önce diğer homojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde olduğu gibi kesikli sistemde elde edilen optimumların üzerinden hareketle yürütülmüştür. Bu amaçla, Foto-Fenton denemelerinin sürekli olarak çalışılmasında demir tuzu olarak en yüksek verimin elde edildiği FeSO_4 20 mg/L dozda, pH=3 ve H_2O_2 dozu da 20 mg/L olarak çalışılmıştır. Sürekli sisteme verilmeden önce atıksuyun pH değeri H_2SO_4 'le 3'e ayarlanmış ve üzerine konsantrasyonu 20 mg/L olacak şekilde %35'lik H_2O_2 eklenmiş, FeSO_4 da 20 mg/L olacak şekilde ilave edilmiştir. Yapılan denemeler ayrıca UV güç değişiminin ne kadar etkili olduğunun görülmesi amacıyla da UV lambalarının gücü 18 W ve 36 W olacak şekilde değiştirilerek sisteme uygulanmıştır.

Yapılan uygulamalarda, 18 W ve 36 W'lık lambalar ile işletilen sistemler 20°C'de, çalışılmış ve bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve sabit koşullarda en az 1 saat sürecek şekilde işletilmiştir. Her bir çalışma en az 3 kez tekrarlanmış ve sonuçlar bir arada değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerlere göre sistemin EE/M (elektrik enerjisi/kütle, Watt.saat/g.KOI) değerleri Bolton ve arkadaşlarının (2001a) önerdikleri formülasyon (1) esas alınarak hesaplanmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. 18 W'lık lamba ile çalışmalar sonucunda bulunan değerler Tablo 6.21'de, 16 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.35'de ve 36 W'lık lamba ile yapılan çalışma sonuçları Tablo 6.36'da görülmektedir.

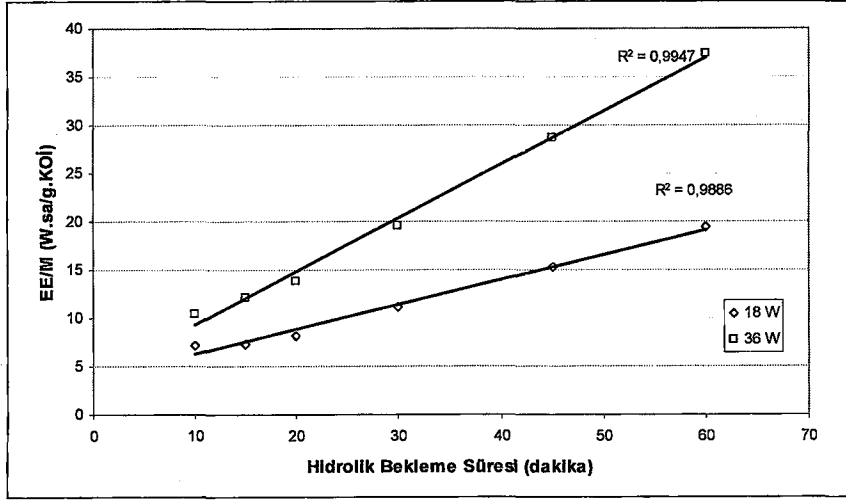
Tablo 6.35. 18 W.h'lik lamba ile yürütülen Foto-Fenton prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	348	208	40,2	7,14
15	342	138	204	7,35
20	340	96	71,7	8,19
30	338	68	79,9	11,11
45	342	48	86	15,3
60	340	32	90,6	19,48

Tablo 6.36. 36 W.h'lik lamba ile yürütülen Foto-Fenton prosesi için sürekli akışlı sistem ile elde edilen KOİ giderim verimleri ve hesaplanan EE/M değerleri

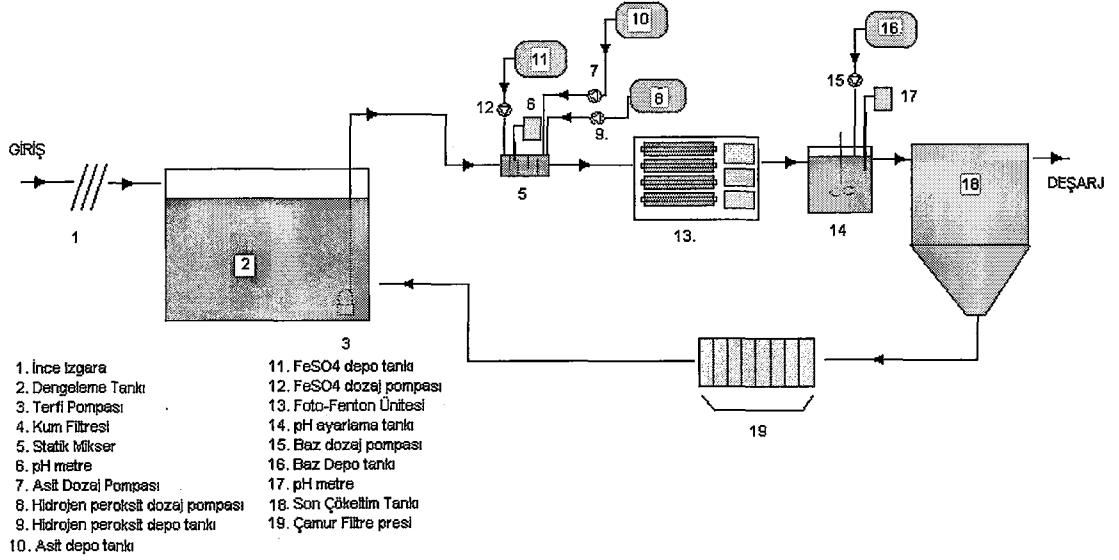
Bekleme Süresi θ (dakika)	KOİ Giriş konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	% Giderim Verimi	EE/M Değeri (W.sa/g.KOİ)
10	340	148	56	10,41
15	342	96	72	12,19
20	342	54	84	13,88
30	338	32	91	19,61
45	338	24	93	28,66
60	338	18	95	37,5

Elde edilen EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman güç arttıkça harcanan enerji miktarının arttığı tablolardan da açıkça görüldüğü gibi gerekli gücün istenilen verimle karşılaştırıldığı zaman hemen hemen aynı değerlerde kaldığı da gözlenmektedir (Şekil 6.61). Şekil 6.61 incelendiğinde ise hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin diğer proseslerde olduğu gibi lineer değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 6.64 Foto-Fenton prosesinde EE/M değerlerinin hidrolik bekleme süresine karşılık değişimi.

Tablolardan görüldüğü gibi hedeflenen deşarj kriteri olan 100 mg/L'lik değer 10 dakikanın altındaki bir bekleme süresinde erişilebilmektedir. Bu değer en yaklaşığında hesaplanan EE/M değerleri 18 W.saat'lik lamba ile yapılan denemede, 8,19 W.sa/g.KOİ ve 36 W.saat'lik lamba ile yapılan denemede 12,19 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Buradan hareketle yaklaşık 250 mg/L'lik giriş KOİ'ye sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 10 W.sa/g.KOİ olması gerektiği ve bekleme süresinin de 15-20 dakika ortalama olduğu açıkça görülmektedir. Bu prosesin verimliliği diğer proseslerle benzerdir. Hatta EE/M değerleri de birbirine yakındır. Ancak burada karşılaşılan en önemli sorun ilk yatırım ve işletme maliyetlerinde ortaya çıkmaktadır. Buradaki en önemli sorun ise prosesin çıkışında ortamdaki demirin uzaklaştırılması ve bertarafında çıkmaktadır. Bu prosesin maliyet hesapları Ekler kısmında çeşitli debiler için hesaplanan tablolar Tablo Ek.10, Tablo Ek.11 ve Tablo Ek.12'de ve uygulanabilir akım şeması da Şekil 6.65'de sunulmuştur.



Şekil 6.65 . Foto-Fenton sistemi ile küçük yerleşim yerlerine uygulanabilecek atıksu arıtma tesisi akım şeması

6.11. Evsel Atıksulara Uygulanan Tüm İleri Oksidasyon Proseslerinin Genel Değerlendirmesi

Evsel atıksularla yapılan arıtılabilirlik çalışmaları neticesinde elde edilen veriler doğrultusunda prosesler tasarlanmaya çalışılmış ve örnek debi değeri için tasarlanmıştır. Yapılan tasarımlar neticesinde de ilk yatırım ve işletme maliyetleri ortaya konmaya çalışılmıştır. Elde edilen veriler yukarıda verilen bölümlerde detaylı olarak sunulmuş olup bu kısımda tablolar halinde özetlenmeye çalışılmıştır (Tablo 6.37 ve Tablo 38).

Tablo 6.38'den de görülebileceği üzere ilk yatırım maliyetleri açısından sadece H_2O_2/UV prosesi uygulanabilir gözükmemektedir. İşletme maliyeti açısından ise çok büyük fark gözükmemektedir. Diğer prosesler ise hem ilk yatırım hem de işletme maliyetleri açısından fark ortaya çıkmaktadır.

Bu rakamların biraz daha anlam kazanması için ticari olarak ileri oksidasyon proseslerini ve fotokimyasal oksidasyon proseslerini üreten üreticilerin bazı verileri Tablo 6.39'da sunulmuştur. Tablodan görüleceği gibi proses türleri, işletme koşulları ve proses maliyetleri çok önemli derecede değişim göstermektedir. Bu proseslerin bir diğer özelliği ise ticari olarak uygulanan prosesler olmalarıdır. Yapılan çalışma sonuçları ile

karşılaştırıldığında giriş KOİ yükleri farklı olduğundan direkt bir kontrol yapmak mümkün değildir. Ancak kurulu UV güçleri ve reaksiyon koşulları göz önüne alındığında maliyetlerin çok da farklı olmadığı dikkati çekmektedir. Diğer bir ifadeyle çalışmalar sonucunda bulunan sonuçların uygulanabilir olduğu bu çalışmalarca da desteklenebilmektedir.



Tablo 6.37 Evsel atıksularla yürütülen ileri oksidasyon prosesleri için elde edilen optimum değerler

Proses Adı	Uygulanan Ön Arıtma	HRT (dakika)	pH	% KOİ Gid.	H ₂ O ₂ (mg/L)	O ₃ (g/saat)	TiO ₂ (mg/L)	Fe (mg/L)
H ₂ O ₂ /UV	-	60 dakika	3	95	50	-	-	-
	Kimyasal arıtma	60 dakika	3	95	50	-	-	-
	Filtrasyon	60 dakika	3	96	25	-	-	-
O ₃ /UV	-	60 dakika	9	98	-	0,208 g/saat	-	-
	Kimyasal arıtma	60 dakika	9	99	-	0,208 g/saat	-	-
	Filtrasyon	60 dakika	9	99	-	0,208 g/saat	-	-
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	-	60 dakika	3	95	10	0,208 g/saat	-	-
	Kimyasal arıtma	60 dakika	3	95	10	0,208 g/saat	-	-
	Filtrasyon	60 dakika	3	95	10	0,208 g/saat	-	-
TiO ₂ /UV	-	360 dakika	10	88	-	-	5000	-
Foto-Fenton	-	60	3	98	20	-	-	20 (FeSO ₄ veya FeCl ₃)

Tablo 6.38 İleri oksidasyon proseslerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin değerlendirilmesi

Proses Adı	Debi (m ³ /gün)	İlk Yatırım Maliyeti (Euro)	İşletme Maliyeti (Euro/m ³)
H ₂ O ₂ /UV	10	6.060	0,157
	50	8.352	0,151
	100	12.588	0,139
O ₃ /UV	10	10.200	0,375
	50	15.312	0,351
	100	22.728	0,345
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	10	10.260	0,394
	50	15.552	0,382
	100	22.788	0,364
Foto-Fenton	10	10.746	0,352
	50	15.672	0,346
	100	19.848	0,345
Paket Tip Klasik Aktif Çamur	10	6.660	0,133
	50	9.780	0,122
	100	13.716	0,120

Tablo 6.39 Bazı Ticari Fotokimyasal Oksidasyon Proseslerinin İşletme Maliyetleri

Üretici Firma	Proses Türü	Atıksu Türü	Arıtım koşulları	Maliyet
Calgon Perox-pure™	UV/H ₂ O ₂	Yer altı suyu	TCE: 50-400 mg/L, Q=510 L/dak, 15 kW UV lamba (254 nm)	İlk yatırım ve işletme : 0,08 USD/m ³
Matrix	UV/TiO ₂	Yer altı suyu	Çeşitli organikler	Arıtma maiyeti : 18 USD/m ³
Calgon Perox-pure™	UV/H ₂ O ₂	Kennedy Uzay Üssüne Ait Endüstriyel Atıksu	Aseton :20 mg/L, İzopropil alkol: 20 mg/L, 10 kW, 100 mg/L H ₂ O ₂	1,1 USD/m ³ (elektrik, H ₂ O ₂ ve bakım masrafları dahil)
Calgon Rayox Enox	Foto-Fenton	Elektronik endüstri atıksuyu (KOİ deşarj limiti yakalanmıştır)	KOİ: 3000 mg/L, UV dozu: 160 kWh/m ³	44 USD/m ³ (elektrik, H ₂ O ₂ , katalistler, pH ayarlama ve bakım masrafları dahil)
Calgon Rayox	UV/H ₂ O ₂	Kimya endüstri atıksuyu	KOİ: 1000 mg/L, NDMA: 600 µg/L, Q: 380 L/dak,	1,1 USD/m ³
WEDECO	UV/O ₃	Sızıntı suyu	KOİ: 900 mg/L, Q: 8 m ³ /sa, 1 kW lamba, HRT, 1,2 sa, %90 giderim verimi	6,80 USD/m ³ (ilk yatırım, işletme ve bakım maliyetleri dahil)

Kaynak: Anonim, 1998, "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US. EPA, Washington, DC. s.3-15, 3-18, 3-19, 3-26, 3-30

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, küçük yerleşim yerlerinden kaynaklanan evsel atıksular için İleri Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri (H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3 , $O_3/H_2O_2/UV$, TiO_2/UV , Fenton ve Foto-Fenton prosesleri) uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

2500 kişiye eşdeğer nüfusa tekabül eden beldeden atıksu numuneleri alınmış Standart Metotlara göre analizleri yapıldıktan sonra çeşitli fizikokimyasal ön arıtım işlemlerine tabi tutulmuştur. Yapılan bu çalışmalarda ilk olarak, atıksu İmhoff hunisinde kendiliğinden çökelmeye bırakılmış ve 3. dakika sonunda %14 KOİ, %21 Bulanıklılık, 1. saat sonunda %19 KOİ, %26,6 bulanıklılık ve 2. saat sonunda %20 KOİ ve %31.1 Bulanıklılık giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak elde edilen verimler çok yüksek değerler arz etmediğinden bu grupta yapılacak fotokimyasal oksidasyon denemeleri direk ham evsel atıksular üzerinde yapılmıştır.

Diğer bir ön arıtım çalışması olarak da, kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları yapılmış, koagülant madde olarak Alüminyum Sülfat kullanılmıştır. Optimum pH=7 ve optimum koagülant dozu 60 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde elde edilen KOİ giderim verimi %34 ve bulanıklılık giderim verimi de %68 olarak tespit edilmiştir.

Son olarak ham evsel atıksular, öncelikle 25 μm , 1 μm ve 0,45 μm 'lik filtrelerden geçirilmiştir ve sırasıyla %40, %41 ve %43'lük KOİ giderim verimleri ve %83, %94 ve %98'lük bulanıklılık giderim verimleri elde edilmiştir. Öncelikli olarak prosesin kartuş filtreler yardımıyla test edilebileceği düşünülmüştür. Ancak kartuş filtrasyon sisteminin her zaman rantabil olarak kullanımı söz konusu olamadığından bunun yerine kum filtrasyonu da test edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde 25 μm kartuş filtrenin çıkış KOİ değeri $221 \pm 6,8$ mg/L olurken, kum filtresinin çıkış KOİ değeri $245 \pm 5,6$ mg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle kum filtresi giderim verimi açısından daha az bir değer arz etmiş olsa da, işletim kolaylığı açısından daha avantajlı olduğu düşünülmüştür.

Bu çalışmaların ardından ham sular, kimyasal arıtım uygulanmış sular ve filtre edilmiş sular olmak üzere H_2O_2/UV , O_3/UV ve $H_2O_2/O_3/UV$ prosesleri ile denemeler

yapılmıştır. Ayrıca ham sular üzerinde TiO_2/UV , Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirlik çalışmaları da yapılmıştır.

7.1 H_2O_2/UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar

Ham evsel atıksular üzerinde sabit H_2O_2 (75 mg/L) dozu, sabit sıcaklık (22 °C) ve 254 nm UV (16 W) ışık altında, pH'ın H_2O_2/UV prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Denemeler neticesinde prosenin optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından, pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV ışık gücü sabit tutularak H_2O_2 'nin optimum dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda da optimum H_2O_2 dozu 50 mg/L ve birinci derece kinetik katsayısı da (k_d) 0,0447 1/dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında prosenin KOİ giderim verimi %95 (18 mg/L) olarak tespit edilmiştir.

Bir sonraki kademede, H_2O_2/UV prosesi ile kimyasal ön arıtım uygulanmış evsel atıksular üzerinde fotokimyasal oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemelerde pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV ışık altında optimum H_2O_2 dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemeler neticesinde optimum H_2O_2 dozu 25 mg/L (%83 KOİ giderim verimi, 38 mg/L çıkış KOİ'si) ve birinci derece kinetik katsayısı (k_d) değeri de 0,0269 1/dakika olarak tespit edilmiştir.

Yapılan ön arıtma işlemlerinden sonuncusu olan filtrasyon prosesinden geçirilmiş atıksularla yürütülen H_2O_2/UV prosesi denemelerinde de, pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV alınarak optimum H_2O_2 dozu 25 mg/L (%90 KOİ giderim verimi, 20 mg/L çıkış KOİ'si) ve k_d değeri de 0,0369 1/dakika olarak belirlenmiştir.

Ön arıtım çalışmaları neticesinde filtrasyon hem uygulama hem de bulanıklılık giderim verimi açısından en uygun proses olduğu kanaatine varılmış ve filtrasyon içeren akım şemasının ilk kuruluş ve işletme maliyetlerinin belirlenebilmesi amacıyla sürekli sistemde denemeler yapılmıştır.

H_2O_2/UV prosesi ile yapılan sürekli sistem fotokimyasal oksidasyon arıtılabilirlik çalışmalarında, farklı güçteki 254 nm'lik UV lambalar kullanılarak (8 W, 16 W ve 32 W) UV gücünün arıtım verimine olan etkisi de incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemelerde, kesikli sistemde filtrasyon uygulanmış atıksularla elde edilen

optimum değerler altında (22 °C sıcaklık, 25 mg/L H₂O₂ dozu ve pH=3) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Hidrolik bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve en az 1 saat sürecek şekilde deneysel sistem sürekli akışlı olarak işletilmiştir. Elde edilen bulgulara göre hesaplanan EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığında, uygulanan UV gücü arttıkça harcanan enerji miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. İstenilen KOİ giderim verimliliğine karşılık gelen birim enerji değerleri, kullanılan lamba güçleri ile karşılaştırıldığında ise, belirlenen EE/M değerlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğu ve hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin lineer değiştiği tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda, hedeflenen KOİ deşarj kriteri olan 120 mg/L' lik değer altında kalacak şekilde 100 mg/L deşarj değeri esas alınarak hesaplanan EE/M değerleri, 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 8,49 W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 8,77 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 12,7 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde 50 mg/L'lik çıkış KOİ değerleri göz önüne alındığında ise 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 14,03 W/g.KOİ.saat, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 19,41 W.sa/g.KOİ (32 mg/L KOİ çıkış değeri) ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 28,07 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Bu değerler UV gücünün değişiminin sadece bekleme süresini değiştirdiğini, birim KOİ'nin giderimi için harcanması gereken enerjinin ise birbirine çok yakın seyrettiğini göstermiştir. Buradan hareketle yaklaşık 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik (<120 mg/L) deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama olarak 10 W.sa/g.KOİ ve bekleme süresinin de 20 dakika olduğu ancak güvenli tarafta kalmak için 30 dakika seçilebileceği açıkça görülmüştür. Yine aynı şekilde 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 50 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama olarak 20 W.sa/g.KOİ olduğu tespit edilmiştir. Bekleme süresinin de yaklaşık 45 dakika olduğu, ancak yine güvenli tarafta kalmak için 60 dakika seçilebileceği düşünülmektedir.

Bu verilerden hareketle, küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan (<1000 kişi) evsel atıksuların, ızgara, dengeleme tankı, filtrasyon ve H₂O₂/UV prosesinde arıtılabilmesi için ilk yatırım maliyet değerleri 6060 Euro (10 m³/gün debi için), 8352 Euro (50 m³/gün debi için) ve 12588 Euro (100 m³/gün debi için) olarak tespit

edilmiştir. Aynı debi değerleri için belirlenen işletme maliyetleri ise sırasıyla 0,157, 0,151 ve 0,139 Euro/m³ olarak bulunmuştur. Aynı debiye tekabül eden klasik paket atıksu arıtma sisteminde ise ilk yatırım maliyetlerinin 10 m³/gün debi için 6060 Euro, 50 m³/gün debi için 8352 Euro ve 100 m³/gün debi için 12588 Euro olduğu tespit edilmiştir. Paket atıksu arıtma tesislerinin işletme maliyetleri de sırasıyla 0,133, 0,122 ve 0,120 Euro/m³ olduğu bulunmuştur.

7.2 O₃/UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar

Diğer bir fotokimyasal oksidasyon prosesi olan O₃/UV prosesi ile yapılan çalışmalarda da öncelikli olarak evsel ham atıksular kullanılmıştır. Ham evsel atıksular üzerinde sabit ozon beslemesi (0,208 g/saat), sabit sıcaklık (22 °C) ve 254 nm UV (16 W) ışık altında, pH'ın O₃/UV prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu denemeler neticesinde prosesin optimum pH değeri 9 olarak belirlenmiştir. Ancak bu proses için, sadece ozon verilerek de denemeler yapılmıştır. Buradaki esas amaç ozonla beraber atıksuya verilen UV ışığının giderim verimliliğinin karşılıklı olarak kontrol edilmesidir. Ham suya sadece ozon verilerek yapılan denemelerde prosesin optimum pH değerinin 11 olduğu belirlenmiştir. O₃/UV ve O₃ prosesleri, KOİ giderim verimi açısından karşılaştırıldığında ise fotokimyasal olarak gerçekleştirilen O₃/UV prosesinin % 98'lik KOİ giderim verimine (8 mg/L çıkış KOİ'si) sahip olduğu ve ozonlamadan daha iyi sonuç verdiği (%76, 80 mg/L çıkış KOİ'si) ortaya çıkmıştır.

Kimyasal arıtım uygulanmış ve filtrasyondan geçirilmiş atıksularla, pH=9, 0,208 g/saat ozon, sıcaklık (22 °C) ve 254 nm UV (16 W) ışık eşliğinde yapılan O₃/UV prosesi denemelerinde de KOİ giderim veriminin %98 olduğu ve istenilen deşarj değerini (<120 mg/L) rahat bir şekilde sağladığı görülmüştür. Hem ham evsel sularla hem de ön arıtmadan geçmiş evsel atıksularla yapılan O₃/UV denemelerinde, her ne kadar yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiş olsa da prosesin sağlıklı bir şekilde işletilebilmesi ve bakım periyotlarının uzatılabilmesi amacıyla filtrasyon uygulamasının faydalı bir ön arıtma olacağı kanaati burada da ağır basmıştır. Bu nedenle prosesin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin belirlenebilmesi amacıyla sürekli olarak işletilen O₃/UV sisteminde deneysel çalışmalar yapılmıştır.

H_2O_2/UV prosesine benzer şekilde, O_3/UV prosesi ile yapılan sürekli sistem fotokimyasal oksidasyon artırılabilirlik çalışmalarında da, farklı güçteki 254 nm'lik UV lambalar kullanılarak, (8 W, 16 W ve 32 W) UV gücünün arıtım verimine olan etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemelerde, kesikli sistemde filtrasyon uygulanmış atıksularla elde edilen optimum değerler altında (22 °C sıcaklık, sabit ozon beslemesi (0,208 g/saat) ve pH=9) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Hidrolik bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve en az 1 saat sürecek şekilde deneysel sistem işletilmiştir. Elde edilen bulgulara göre hesaplanan EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman, uygulanan UV gücü arttıkça harcanan enerji miktarının da arttığı burada da açıkça görülmüştür. H_2O_2/UV prosesinde elde edilen verilere paralel olarak KOİ giderim verimliliğine karşılık gelen birim enerji değerleri, kullanılan lamba güçleri ile karşılaştırıldığında, belirlenen EE/M değerlerinin O_3/UV prosesinde de hemen hemen birbirine yakın olduğu ve hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin lineer değiştiği tespit edilmiştir.

Yine hedeflenen deşarj kriteri olan 120 mg/L lik değer dikkate alındığında 100 mg/L çıkış KOİ'si için hesaplanan EE/M değerleri 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 8 W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 10 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 14 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde 50 mg/L'lik çıkış KOİ değerleri göz önüne alındığında ise 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 10 W/g.KOİ.saat, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 12 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 19 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 10 watt.sa/g.KOİ.saat olması gerektiği de açıkça görülmektedir. Bekleme süresinin de 15-20 dakika dolayında olduğu ancak güvenli tarafta kalmak için 20 seçilebileceği düşünülmektedir. Burada dikkat çekici olan hususlardan bir diğeri de, bu proste bulunan EE/M değerlerinin H_2O_2/UV prosesi ile aynı seviyelerde olduğunun gözlenmiş olmasıdır.

Bu verilerden hareketle, küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan (<1000 kişi) evsel atıksuların, ızgara, dengeleme tankı, filtrasyon ve O_3/UV prosesinde artırılabilmesi için ilk yatırım maliyet değerleri 10260 Euro (10 m³/gün debi için), 15312 Euro (50 m³/gün debi için) ve 22728 Euro (100 m³/gün debi için) olarak tespit edilmiştir. Aynı debi değerleri için belirlenen işletme maliyetleri ise sırasıyla 0,375, 0,351 ve 0,345

Euro/m³ olarak bulunmuştur. Bu maliyet değerleri hem paket tip atıksu arıtma sisteminden hem de H₂O₂/UV prosesinden yukarıda kalmıştır. Buradaki en önemli neden ise proste kullanılan O₃'ün üretimi için gerekli olan O₃ jeneratörü yatırımının yapılmasıdır. İşletme maliyet değerlerinin de yüksek olmasının nedeni ozonun üretiminin elektriğe dayalı olmasıdır.

7.3 O₃/H₂O₂/UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar

Yukarıda sonuçları verilen proseslere paralel olarak H₂O₂/O₃/UV prosesinde de ham evsel atıksular üzerinde sabit ozon beslemesi altında (0,208 g/saat), sabit H₂O₂ (50 mg/L) dozu, sabit sıcaklık (22 °C) ve 254 nm UV (16 W) ışık altında, pH'ın H₂O₂/O₃/UV prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu denemeler neticesinde prosesin optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından, 0,208 g/h ozon beslemesi, pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV ışık gücü sabit tutularak H₂O₂'nin optimum dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda da optimum H₂O₂ dozu 10 mg/L (çıkış KOİ'si 12, mg/L) ve birinci derece kinetik katsayısı da (k_d) 0,0434 1/dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında prosesin KOİ giderim verimi %95 olarak tespit edilmiştir.

İkinci etapta, H₂O₂/O₃/UV prosesi ile kimyasal ön arıtım uygulanmış evsel atıksular üzerinde fotokimyasal oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemelerde 0,208 g/h ozon beslemesi, pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV ışık altında optimum H₂O₂ dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemeler neticesinde optimum H₂O₂ dozu 10 mg/L (%95 KOİ giderim verimi, 12 mg/L çıkış KOİ'si) ve birinci derece kinetik katsayısı (k_d) değeri de 0,0450 1/dakika olarak tespit edilmiştir.

Filtrasyon prosesinden geçirilmiş atıksularla yürütülen H₂O₂/O₃/UV prosesi denemelerde de, 0,208 g/h ozon beslemesi, pH=3, sıcaklık 22 °C ve 16 W (254 nm) UV koşulları altında optimum H₂O₂ dozu 10 mg/L (%95 KOİ giderim verimi, 12 mg/L çıkış KOİ'si) ve k_d değeri de 0,0432 1/dakika olarak belirlenmiştir.

Diğer iki proste oldu gibi, ön arıtım çalışmaları neticesinde filtrasyon hem uygulama hem de bulanıklık giderim verimi açısından en uygun proses olduğu

kanaatine varılmış ve filtrasyon içeren akım şemasının ilk kuruluş ve işletme maliyetlerinin belirlenebilmesi amacıyla sürekli sistemde denemeler yapılmıştır.

$H_2O_2/O_3/UV$ prosesi ile yapılan sürekli sistem fotokimyasal oksidasyon artırılabilirlik çalışmalarında, farklı güçteki 254 nm'lik UV lambalar kullanılarak (8 W, 16 W ve 32 W) UV gücünün arıtım verimine olan etkisi de incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan denemelerde, kesikli sistemde filtrasyon uygulanmış atıksularla elde edilen optimum değerler (0,208 g/h ozon beslemesi, 22 °C sıcaklık, 10 mg/L H_2O_2 dozu ve pH=3) altında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Hidrolik bekleme süreleri 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika olacak şekilde ayrı ayrı ve en az 1 saat sürecek şekilde deneysel sistem işletilmiştir. Diğer proseslerdeki benzer olarak, elde edilen bulgulara göre hesaplanan EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman, uygulanan UV gücü arttıkça harcanan enerji miktarının da arttığı açıkça görülmüştür. Yine benzer şekilde KOİ giderim verimlerine karşılık gelen birim enerji değerleri, kullanılan lamba güçleri ile karşılaştırıldığında, belirlenen EE/M değerlerinin birbirine yakın olduğu ve hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin lineer değiştiği tespit edilmiştir.

Yine hedeflenen deşarj kriteri olan 120 mg/L'lik değer dikkate alındığında 100 mg/L deşarj KOİ'si için hesaplanan EE/M değerleri 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 5,66 W.sa/g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 7 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 12 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde 50 mg/L'lik çıkış KOİ değerleri göz önüne alındığında ise 8 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 10 W.sa /g.KOİ, 16 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 12 W.sa/g.KOİ ve 32 W'lık lamba ile yapılan denemelerde, 19 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. 250 mg/L'lik giriş KOİ'sine sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine (<120 mg/L) indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 8 W.sa/g.KOİ.saat olması gerektiği de açıkça görülmektedir. Bekleme süresinin de 15-20 dakika dolayında olduğu ancak güvenli tarafta kalmak için 20 seçilebileceği düşünülmektedir.

Bu verilerden hareketle, küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan (<1000 kişi) evsel atıksuların, ızgara, dengeleme tankı, filtrasyon ve $H_2O_2/O_3/UV$ prosesinde artırılabilmesi için ilk yatırım maliyet değerleri 10260 Euro (10 m³/gün debi için), 15552 Euro (50 m³/gün debi için) ve 22788 Euro (100 m³/gün debi için) olarak tespit

edilmiştir. Aynı debi değerleri için belirlenen işletme maliyetleri ise sırasıyla 0,394, 0,382 ve 0,364 Euro/m³ olarak bulunmuştur. Bu maliyet değerleri hem paket tip atıksu arıtma sisteminden hem de şu ana kadar sonuçları verilen prosesinden yukarıda kalmıştır. Buradaki en önemli neden ise O₃/UV prosesindeki duruma benzer olarak bu, proseste kullanılan O₃'nun üretimi için gerekli olan O₃ jeneratörü yatırımının yapılacağı olmasıdır. İşletme maliyet değerlerinin de yükselmesindeki en önemli etken ozon üretimi ve buna ilave olan hidrojen peroksit ilavesidir.

7.4 TiO₂/UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar

Yukarıda bahsedilen homojen proseslerin dışında ham evsel atıksular üzerinde heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleriyle (TiO₂/UV) de artırılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Ham evsel atıksular üzerinde sabit TiO₂ dozu (1000 mg/L), sabit sıcaklık (22 °C) ve 350 nm UV (18 W) ışık altında, pH'ın TiO₂/UV prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu denemeler neticesinde prosesin optimum pH değeri 10 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından, pH=10, sıcaklık 22 °C ve 18 W (350 nm) UV ışık gücü sabit tutularak TiO₂'nin optimum dozu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda da optimum TiO₂ dozu 5000 mg/L olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında prosesin KOİ giderim verimi %88 (40 mg/L çıkış KOİ'si) olarak tespit edilmiştir.

Prosesin hidrolik bekleme süresi diğer fotokimyasal proseslerin tersine 6 saat gibi uzun süreler dolayında gerçekleşmektedir. Oysaki diğer homojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde maksimum 1 saat içerisinde tam mineralizasyonun sağlanabildiği tespit edilmiştir. Bu prosesin bir diğer dezavantajı ise maliyettir. Bunun en önemli nedenlerinin başında sistemde kullanılan TiO₂ gelmektedir. Yurtdışından sağlanan madde hem pahalı, hem fazla kullanım ihtiyacı göstermekte hem de çıkış suyu kalitesinin bozulmaması için sudan giderimi amacıyla ekstra bir yatırımı gerektirmektedir. Bu nedenle bu proses diğer proseslerle karşılaştırıldığında çok da uygun olmayacağı kanaatine varılmıştır.

7.5 Fenton ve Foto-Fenton Prosesi ile Yapılan Çalışmalar Neticesinde Elde Edilen Sonuçlar

Ham evsel atıksular üzerinde denenen bir diğer ileri oksidasyon prosesi Fenton prosesidir. Fenton prosesi iki farklı demir tuzu (FeSO_4 ve FeCl_3) kullanılarak yürütülmüştür. FeSO_4 'ın kullanıldığı setlerde optimum pH 3, optimum FeSO_4 dozu 40 mg/L ve optimum H_2O_2 dozu da 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen maksimum KOİ giderim verimi de %92 olarak (27,2 mg/L çıkış KOİ'si) belirlenmiştir. FeCl_3 ile yapılan denemelerde ise optimum pH 3, optimum FeCl_3 dozu 50 mg/L ve optimum H_2O_2 dozu da 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen maksimum KOİ giderim verimi de %89 olarak (37,4 mg/L çıkış KOİ'si) belirlenmiştir.

Ancak elde edilen sonuçlar, diğer denenen proseslerle karşılaştırıldığında verimlilik açısından az bir miktar da olsa geride kaldığının söylenmesi çok da yanlış değildir. Fenton prosesinin bir diğer dezavantajı ise çamur problemidir. Oluşan çamurların küçük yerleşim yerlerinde bertarafı ayrı bir problem oluşturacaktır. Başka bir açıdan bakıldığında ise bu tip bir sistemin kalifiye bir eleman tarafından işletilmesinin zorunlu olduğudur. Bu da çalışmanın başından beri savunulan çok ciddi bir sorundur. Ayrıca proses ilk yatırım maliyeti açısından da çok avantajlı olmayacaktır. Yapılacak sistemde kurulacak olan hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çöktürme tankları ve çamur susuzlaştırma üniteleri her koşulda diğer sistemler karşısında yüksek maliyete sahip olacağı düşünülmektedir.

Evsel atıksularla yürütülen ileri oksidasyon prosesleri denemelerinde son olarak Foto-Fenton prosesi uygulanmıştır. Foto-Fenton denemelerinde Fenton denemelerinde olduğu gibi pH'ın proses üzerindeki etkisi, sıcaklık (22 °C), UV (18 W, 350 nm), FeSO_4 ve FeCl_3 (20 mg/L) ile H_2O_2 dozu (20 mg/L) sabit tutularak araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda her iki demir tuzu için de optimum pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir. Bir sonraki adımda her iki demir tuzu için pH =3, sıcaklık, 18 W UV (350 nm) ve sabit H_2O_2 dozunda (20 mg/L) demir tuzlarının konsantrasyonu değiştirilerek (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) optimum demir tuzunun dozu belirlenmiştir. Yapılan farklı doz denemelerinde optimum doz hem FeSO_4 için hem de FeCl_3 için 20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle Foto-Fenton denemelerinde uygulanan demir tozları arasında çok ciddi bir farklılık gözlenememiştir. Son olarak da belirlenen optimum pH

olan 3 ve 20 mg/L'lik demir tuzları dozu eşliğinde H₂O₂ konsantrasyonu değiştirilerek (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) optimum H₂O₂ dozu belirlenmiştir. H₂O₂ için yapılan farklı doz denemelerinde de optimum doz hem FeSO₄ için hem de FeCl₃ için 20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Yine aynı şekilde demir tuzu denemelerinde olduğu gibi Foto-Fenton denemelerinde uygulanan demir tozları arasında çok ciddi bir farklılık gözlenemediği gibi H₂O₂ dozunda da bir farklılık gözlenmemiştir. FeSO₄'le yürütülen denemeler çıkış KOİ değeri 8 mg/L olarak tespit edilmiş, FeCl₃ ile yapılan denemelerde ise çıkış KOİ değeri 11,8 mg/L olarak belirlenmiştir.

Prosesin performansı sürekli sistem üzerinde belirlenen optimumlar sabit alınarak denemeler yapılmıştır. Bu amaçla, Foto-Fenton denemelerinin sürekli olarak çalışılmasında demir tuzu olarak en yüksek verimin elde edildiği FeSO₄ 20 mg/L dozda, pH=3 ve H₂O₂ dozu da 20 mg/L olarak çalışılmıştır. Yapılan denemeler ayrıca UV güç değişiminin ne kadar etkili olduğunun görülmesi amacıyla da UV lambalarının gücü 18 W ve 36 W olacak şekilde değiştirilerek sisteme uygulanmıştır.

Elde edilen verilere dayanılarak hesaplanan EE/M değerleri hidrolik bekleme süresine karşılık grafiğe aktarıldığı zaman güç arttıkça harcanan enerji miktarının arttığı görülmüş ve diğer tüm proseslerde olduğu gibi gerekli gücün istenilen verimle karşılaştırıldığı zaman hemen hemen aynı değerlerde kaldığı da gözlenmiştir. Ayrıca hidrolik bekleme süresiyle EE/M değerlerinin diğer proseslerde olduğu gibi lineer değiştiği tekrar tespit edilmiştir.

Hedeflenen deşarj kriteri olan 120 mg/L'lik değere 10-15 dakikanın altındaki bir bekleme süresinde erişilebilmektedir. Bu değer en yaklaştığında hesaplanan EE/M değerleri 18 W.saat'lik lamba ile yapılan denemelerde, 8,19 W.sa/g.KOİ ve 36 W.saat'lik lamba ile yapılan denemelerde 12,19 W.sa/g.KOİ olarak bulunmuştur. Buradan hareketle yaklaşık 250 mg/L'lik giriş KOİ'ye sahip olan bir atıksuyun 100 mg/L'lik deşarj değerine indirilmesi için gerekli EE/M değerinin ortalama 10 W.sa/g.KOİ olması gerektiği ve bekleme süresinin de 15-20 dakika ortalama olduğu açıkça görülmektedir.

Bu verilerden hareketle, küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan (<1000 kişi) evsel atıksuların, ızgara, dengeleme tankı ve Foto-Fenton prosesinde arıtılabilmesi için ilk yatırım maliyet değerleri 10746 Euro (10 m³/gün debi için), 15672 Euro (50 m³/gün debi için) ve 19848 Euro (100 m³/gün debi için) olarak tespit edilmiştir. Aynı debi

değerleri için belirlenen işletme maliyetleri ise sırasıyla 0,352, 0,346 ve 0,345 Euro/m³ olarak bulunmuştur. Bu maliyet değerleri hem paket tip atıksu arıtma sisteminden hem de şu ana kadar sonuçları verilen prosesinden yukarıda kalmıştır. Prosesin en ciddi dezavantajı ise proseste oluşan çamurların bertarafı ve kompleks bir yapıya sahip olacak olan tesisin işletiminin mutlak bir işleme mühendisinin istihdamını zorunlu kılmasıdır. Bu da prosesi hem klasik sistemler içerisinde hem de diğer ileri oksidasyon prosesi içerisinde dezavantajlı kılmakta ve prosesin uygulanabilirliğini güçleştireceği düşüncesini hakim kılmaktadır.

Bu doktora çalışmasının amacında açıklandığı gibi, biyolojik kütle oluşumuna dayanan atıksu arıtma sistemleri ile fotokimyasal esasa dayanan ileri arıtma sistemleri karşılaştırıldığında, fotokimyasal oksidasyon sistemlerinden bazıları için, maliyetleri yönünden çok fark olmadığı, buna ilave olarak işletim güvenliği, alan ihtiyacının az olması ve arıtım verimliliği gibi pek çok açıdan fotokimyasal oksidasyon proseslerinin evsel atıksuların arıtımı için daha uygun olabileceği görülmektedir. Ancak bu doktora çalışması sırasında, laboratuvar ölçekli bir deney düzeneği oluşturulup çalışıldığından dolayı, gerçek bir sistemde görülemeyen ve tespiti şu an için mümkün olmayan sorunlarla da karşılaşmak mümkündür. Bu sorunların görülebilmesi için sürekli akışlı sistemde çalışan daha büyük ölçekli pilot bir sistemin kurularak incelenmesi gereği vardır.

KAYNAKLAR

ABDESSEMED, D., G. NEZZAL, ve R. BEN AIM, 2000. Coagulation-Adsorption-ultrafiltration for Wastewater Treatment and Reuse. *Desalination*, 131: 307-314.

AHN, K.H. ve K.G. SONG, 1999. Treatment of Domestic Wastewater Using Microfiltration for Reuse of Wastewater. *Desalination*, 126: 7-14.

AIYUK, S., J. AMOAKO, L. RASKIN, A. van HAANDEL ve W. VERSTRAETE, 2004. Removal of Carbon and Nutrients from Domestic Wastewater Using a Low Investment, Integrated Treatment Concept. *Water Research*. 38: 3031-3042.

AKÇA, L. ve A. SAMSUNLU, 2000. Küçük arıtma sistemleri verimlerinin değerlendirilmesi, ODTÜ 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 4-6 Ekim 2000, Ankara. s. 240-246

AKAHMET, I., 1990, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds by TiO₂, Bogazici University, PhD Thesis, İstanbul.

AL-EKABI, H. ve N. SEPRONE, 1988. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Areated Solutions Over TiO₂ Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* 92: 5726-5731.

ALEXIOU, G.E. ve D.D. MARA, 2002. Performance of a Pilot-scale Anaerobic Stabilization Pond in Greece. Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1: 213-220.

ANDREZZOZZI, R., V. CAPRIO, A. INSOLA ve R. MAROTTA, 1999. Advanced oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53: 51-59.

ANDREZZOZZI, R., V. CAPRIO, A. INSOLA, G. LONGO ve V. TUFANO, 2000. Photocatalytic Oxidation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO₂ Slurries: An Experimental Validation of Literature Kinetic Models. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75: 131-142.

ANDREZZOZZI, R., V. CAPRIO ve R. MANOTTA, 2001. Oxidation of Benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-hydroxybenzothiazole in Aqueous Solution by Means of H₂O₂/UV of Photoassisted Fenton Systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76: 196-206.

ANONİM, 1985. Germicidal Lamps and Applications. Philips Lighting Division. Philips Lighting. Netherlands.

ANONİM, 1991. European Economic Community: Council Directive 91/271/EEC, Official Journal L 135, May 30, 1991.

ANONİM, 1998, "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US. EPA, Washington, DC.

ANONİM, 2002. Merck Chemicals Reagents. Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

ANONİM, 1999, Türk Çevre Mevzuatı Cilt- I, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara.

APHA, AWWA, WPCF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed.; American Public Health Association, Washington D.C., USA.

ARANA, J., E. TELLO-RENDON, J. DONA-RODRÍGUEZ, D.O. VALDES, C. CAMPA, J.A. HERRERA, O. GONZALEZ ve J. PEREZ, 2001. Highly Concentrated Phenolic Wastewater Treatment by heterogeneous and Homogeneous Photocatalyst: mechanism Study by FTIR-ATR. Wat. Sci. Tech., Vol. 44: 229-236.

ARSLAN, I. ve I. BALCIOĞLU, 1999a. Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and near -UV Light Assisted Fenton's Reagent. Chemosphere., 39: (15)2767-2783

ARSLAN, I. ve İ.A. BALCIOĞLU, 1999b. Degradation of Commercial Reactive Dye stuff by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study. Dyes and Pigments, 43: 95-108.

ARSLAN, I. (2000). Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.

ARSLAN, İ., İ.A. BALCIOĞLU ve D.W. BAHNEMANN, 2001. Photochemical Treatment of Simulated Dyehouse Effluents by Novel TiO₂ photocatalyst: Experience with the Thin Film Fixed Bed (TFFB) and Double Skin Sheet (DSS) Reactor, Wat. Sci. Tech., Vol. 44: 171-178.

AZBAR, N., T. YONAR ve K. KESTİOĞLU, 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere, 55: 35-43.

AZRAGUE, K., A.E. BONNELLE, V. PRADINES, A.V. PIMIENTA ve A.E. OLIVEROS, 2005. Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. Photochem. Photobiol. Sci., 4: 406-408.

BABAY, P.A., C.A. EMİLLO, R.E. FERREYRA, E.A. GAUTIER, R.T. GETTAR ve M.I. LİTTER, 2001. Kinetics and Mechanism of EDTA Photocatalytic Degradation with TiO₂. Wat. Sci. Tech., 44: 179-185.

BALCIOĞLU, İ.A. ve I. ARSLAN, 1997. Treatment of Textile Waste Water by heterogeneous Photocatalytic Oxidation Processes. Env.Tech., 18: 1053-1059.

BALI, U., 2004. Application of Box-Wilson Experimental Design Method for the Photodegradation of Textile Dyestuff with UV/H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*. 60: 187-195.

BALZANI, V. ve V. CARASSITI, 1970. Photochemistry of Coordination Compounds. Chapter 10. p: 145-192.

BAUER, R., G. WALDNER, H. FALLMANN, S. HAGER, M. KLARE, T. KRUTZLER, S. MALATO ve P. MALETZKY, 1999. The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment- Novel Developments. *Catalysis Today*, 53: 131-144.

BHATTACHARJEE, S. ve Y.T. SHAH, 1998. Mecanism for Advance Photooxidation of Aqueous Organica Waste Compounds. *Rev. Chem. Eng.* 14: p. 1.

BEHLING. E., A. DIAZ, G. COLINA, M. HERRERA, E. GUTIEREZ, E. CHACIN, N. FERNANDEZ, ve C.F. FORSTER, 1997. Domestic Wastewater Treatment Using a UASB Reartor. *Bioresource Technol.* 61: 239-245.

BELMONT, M.A., E. CANTELLANO, S. THOMPSON, M. WILLIAMSON, A. SANCHEZ ve C.D. METCALFE, 2004. Treatment of Domestic Wastewater in a Pilot-Scale Natural Treatment Systems in Central Mexico. *Ecological Engineering*. 23: 299-311.

BELTRAN, F.J., G. OVEJERO ve B. ACEDO, 1993. Oxidation of Aztrazine in Water by UV Radiation Combined with H₂O₂. *Water Res.*, 27: 1013-1021.

BELTRAN, F.J., J.F. GARCIA-ARAYA ve B. ACEDO, 1994. Advanced Oxidation Attrazine in Water: Part I: Ozonation. *Water Res.*; 28 (10): 2153-2160.

BELTRAN, F.J., J.F. GARCIA-ARAYA ve P.M. ALVAREZ, 2001. pH Sequential Ozonation of Domestic and Wine-Distillery Wastewaters. *Water Res.*, 35: 929-936.

BENITEZ, F.J., J.B. HERADIA, J.L. ACERO ve M.L. PINILA, 1997. Simultaneous photodegradation and Ozonation Plus UV Radiation of Phenolic Acids-Major Pollutants in Agro-Industrial Wastewaters. *J. Chem. Tech., Biotech.*, 253-260.

BENITEZ, J.F., J. BELTRAN-HENADIAN, J.L. ACERO ve F.J. RUBIO, 2000. Contribution of Free Radicals to Chlorophenols Decomposition by Several Advanced Oxidation Process. *Chemosphere*, 41: 1271-1277.

BENITEZ, F.J., J.L. ACERO, F.J. REAL, F.J. RUBIO ve A.I. LEAL, 2001a. The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of p-Hydroxy Phenylacetic Acid in Aqueous Solutions. *Water Research*, 35: p. 1338-1343.

BENÍTEZ, F.J., J.L. ACERO, T. GONZALEZ ve J. GARCÍA, 2001b. Organic Matter Removal From Wastewaters of a Black Olive Oil Industry by Chemical and Biological Procedures. *Process Biochemistry*, 37: 257-265.

- BENITEZ, F.J., J.L. ACERO ve F.J. REAL, 2001c. Degradation Of Carbofuran By Using Ozone, UV Radiation And Advanced Oxidation Processes. *J.of Hazardous Materials*, 89: 51-65.
- BOLTON, J.R., K.G. BIRCHER, W. TUMAS ve C.A. TOLMAN, 2001a: Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure Appl. Chem.* 73, (4): 627-637.
- BOLTON, J.R. 2001b. *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.
- BOSSMANN, S.H., E. OLIVEROS, S. GÖB, M. KANTOR, A. GÖPPERT, L. LEI, P.L. YUE ve A.M. BRAUN, 2001. Degradation of polyvinyl Alcohol "PVA" by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis Applied to the Photochemical Enhanced Fenton Reaction. *Wat. Sci. Tech.*, 44: 257-262.
- BRAUN, A.M., M.T. MAURETTE ve E. OLIVEROS, 1991. *Photochemical Technology*, Wiley & Sons, U.K.
- BRAUN, A.M. ve E. OLIVEROS, 1997, "How to Evaluate Photochemical Methods for Water Treatment" *Wat. Sci. Tech.*, 35: 17-23.
- CAREY, J.H., 1990. An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. A Symposium on Advanced Oxidation Process for Contaminated Water and Air. Proceedings, 4-5 June, Toronto, Canada.
- CATASTINI, C., M. SARAKHA, G. MAILHOT ve M. BOLTE, 2002. Iron (III) Aquacomplexes as Effective Photocatalysts for the Degradation of Pesticides in Homogeneous Aqueous Solutions. *The Science of the Total Environment*, 298: 219-228.
- CHAN, A.C.H., J.F. PORTER, J.P. BARFORD ve C.K. CHAN, 2001. Photocatalytic Thin Film Cascade Reactor for Treatment of Organic Compounds in Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 44: 187-195.
- CHANG, H.T., N.M. WU ve F. ZHU, 2000. A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin film TiO₂ Catalyst. *Water Research*, 34: 407-416.
- CHEN, F., Y. XIE, J. HE ve J. ZHAO, 2001. Photo-Fenton Degradation of Dye in Methanolic Solution Under both UV and Visible Irradiation. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138: 139-146.
- CHEN, J., W.H. RULKENS ve H. BRUNING, 1997. Photochemical elimination of Phenols and COD in Industrial Wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 231-238.

- CHEN, D. ve A.K. RAY, 1998. Photodegradation Kinetiks of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension. *Water Res.*, 32 (11): 322-3231.
- CHU, L., F. YANG ve X. ZHANG, 2005. Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater in a Membrane-coupled Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Reactor Under Moderate to Low Temperature. *Process Biochem.* 40: 1063-1070.
- CHOI, W. ve M.R. HOFFMANN, 1997. Novel Photocatalytic Mecanisms for CCl₄ Degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electron Donors. *Environ Sci. Technol.*, 39(10-11): 225-236.
- CLARKE, N. ve G. KNOWLES, 1982. High Purity Water Using H₂O₂ and UV Radiation. *Effluent and Water Treatment Journal.* 335-341.
- CONTRERAS, S., M. RODRÍGUEZ, E. CHAMARRO, S. ESPLUGAS ve J. CASADO, 2001, Oxidation of Nitrobenzene by UV/O₃: the Influence of H₂O₂ and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant” *Wat. Sci. Tech.*, 44: 39-46.
- CRITTENDEN, J.C., S. HU, D.W. HAND, ve S.A. GREE, S.A., 1999. A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in an Completely Mixed Batch Reactor. *Water Research*, 33: 2315-2328.
- DAUDE, D. ve T. STEPHENSON, 2002. Cost-effective Treatment Solutions for Rural Areas: Design and Operation of a New Package Treatment Plant for Single Households. *Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, Vol. 1*, p. 179-186.
- DE LAAT, J., H. GALLARD, S. ANCELÍN ve B. LEGUBE, 1999. Comperative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 39 (15): 2693-2706.
- DILBERT, R., U. SIEMAN ve D. BAHNEMANN, 1998. Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater. *Chemical Engineering and Technology*, 21: 356-358.
- ESPLUGAS, S., J. GIMENEZ, S. CONTRERAS, E. PASCUAL ve M. RODRIGUEZ, 2002. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Wat.Res.*, 36: 1034-1042.
- ECKENFELDER, W.W. Jr., 1989. *Industrial Wastewater Pollution Control*, Second Edition. Mc-Graw Hill, New York, 400 p.
- FAUST, B.C. ve J. HOIGNE, 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy Complexes as Sources of OH[•] Radicals in Clouds, Fog and Rain. *Atmos. Environ.* 24A: 79-89.
- FENG, C., N. SUGIURA, S. SHIMADA ve T. MAEKAWA, 2003. Development of a High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System. *Journal of Hazardous Materials B.* 103: 65-78.

FENTON, H.J.H., 1894. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron" J. Chem. Soc. 65: p. 899.

FOX, M.A. ve M.T. DULEY, 1993. Heterogeneous Photocatalysis. Chem. Rev. 93: 341-452.

GALINDO, C., P. JACQUES ve A. KALT, 2001. Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigolid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141, 47-56.

GEISSEN, S.U., W. XI, A. WEIDEMEYER, A. VOGELPOHL, L. BOUSSELMİ ve A. GHRABİ, 2001. Comparison of Suspended and Fixed Photocatalytic Reactor Systems. Wat. Sci. Tech., 44: 245-249.

GIMENEZ, J., D. CURCO ve P. MARCO, 1997. Reactor Modelling in the Photocatalytic Oxidation of Wastewater. Wat. Sci. Tech., 35: 207-213.

GLAZE, W.H., 1987. Drinking Water Treatment with Ozone. Environ.Sci. Tech. 21 (3): p. 224-232.

GLAZE, W.H., J.W. KANG ve D.H. CHAPIN, 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Oz. Sci & Eng. 9: 335-352.

GLAZE, W.H. ve J.W. KANG, 1989. Advanced Oxidation Processes: Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compounds with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semi-batch Reactor. Ind. Eng. Chem. Res., 28(11) : 1580-1587.

GOGATE, P.R. ve A.B. PANDIT 2004a. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Cconditions. Advances in Environmental Research. 8: 501-551.

GOGATE, P.R. ve A.B. PANDIT, 2004b. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. Advances in Environmental Research. 8: 553-597.

GÖNENÇ, D. ve M. BEKBÖLET, 2001. Interactions of Hypochlorite Ion and Humic Acid: Photolytic and Photocatalytic Pathways. Wat. Sci. Tech., 44: 205-210.

GRIFFIN, P. 2002, Ten Years Experience of Treating All Flows From Combined Sewerage Systems Using Package Plant and Constructed Wetland Combinations. Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1: 161-172.

GONZALEZ, M.C., A.M. BRAUN, A.B. PREVOT ve E. PELIZZETTI, 1994. Vacuum-ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Mineralization of Atrazine. Chemosphere, 28: 2121-2127.

GUROL, M.D. ve R. VATISTAS, 1987. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone-UV radiation: A comparative study. *Water Research*. 21: 895-900.

GÜRSES, F., 2004. Antibiyotik formülasyon atıksularının fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Maslak, İstanbul.

HARADA, H., 2001. Sonophotocatalytic decomposition of Water Using TiO₂ Photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8: p. 55-58.

HASHEM, T.M., M. ZIRLEWAGEN ve A.M. BRAUN, A.M., 1997. Simultaneous Photochemical Generation of Ozone in the Gas Phase and Photolysis of Aqueous Reaction systems Using One VUV light Source. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 41-48.

HEIT, G. ve A.M. BRAUN, 1997. VUV-Photolysis of Aqueous Systems: Spatial Deffereantion Between Volumes of Primary and Secondary Reactions. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 25-30.

HO, G., 2002. Small Water and Wastewater Systems: Pathways to Sustainable Development?, Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, Vol. 1, 7-18.

HOFFMANN, M.R., S.T. MARTIN, W. CHOÏ ve D.W. BAHNEMANN, 1995. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.Rev.*, 95: 69-96.

HOFSTADLER, K., R. BAUER, S. NOVALIC ve G. HEISER, 1994. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment With TiO₂ Immobilized on Fused-silica Glass Fibers.: Photomineralization of 4-chlorophenol. *Environ Sci. Technol.* 28: 670-679.

HOIGNE, J., 1997. Inter-Calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters. *Wat. Sci. Tech.*, 35: p. 1-8.

HOIGNE, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in: Hrubee, J (Ed). *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol: 5 part C, Quality and Treatment of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin, Heidelberg.

HÖLF, C., G. SIGL, O. SPECHT, I. WURDACK ve D. WABNER, 1997. Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes:A comparative study with two samples of pharmaceutical wastewater. *Water Sci.Technol.*, 35: 257-264

HÖRCSH, F., 2000. Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H₂O₂. *Vom Wasser* 95: p. 119-130.

HSU, C., C.F. OUYANG ve H.T. WENG, 2000. Purification of Rotating Biological Contactor (RBC) Treated Domestic Wastewater for Reuse in Irrigation by Biofilm Channel. *Resources, Conservation and Recycling*. 30: 165-175.

IOA Standardisation Committee-Europe, 001/87 (F), "Iodometric Method for the Determination of Ozone in a Process Gas, Brussels, 1987.

IRMAK, S., 2000. Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto-Fenton Yöntmiyle Parçalanmalarının İncelenmesi. Çukurova Üniv. Fen. Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, Adana.

JAKOB, L., T.M. HASHEM, M.M. KANTOR ve A.M. BRAUN 1993. Vacuum-Ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Oxidative Degradation of 4-Chlorophenol. *J. Of Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*. 75: 97-103.

KANG, S.F. ve H.M. CHANG, 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluent with Fenton's Reagent. *Water Sci. Technol.* 36 (12): 215-221.

KANG, S.F., C.H. LIAO ve S.T. PO, 2000. Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. *Chemosphere*, 41: 1287-1294.

KAYAALP, N.M., 2002, Wastewater Management in Coutry areas and New Developments in South Australia-Steds and Othe Collection, Treatment and Reuse Systems, Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, Vol. 1, p. 97-102.

KESTİOĞLU, K., T. YONAR ve N. AZBAR, 2005. Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40: 2409-2416

KISTIAKOWSKY, G.B., 1928. Photochemical Processes. The Chemical Catalog Company, Inc. , New York, USA.

KITIS, M., C.D. ADAMS ve G.T. DAIGGER, 1999. The Effects of Fenton's reagent Pretreatment on the Biodegradability on Nonionic Surfactans. *Wat. Res.*, 33 (11): 2561-2568.

KOH, I-O., X. CHEN-HAMACHER, K. HICKE ve W. THIEMANN, 2004. Leachate Treatment by the Combination of Photochemical Oxidation with Biological Process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162: 261-271.

KORKUSUZ, E.A., M. BEKLİOĞLU ve G.N. DEMİRER, 2005. Comparison of the Treatment Performances of Blast Furnace Slag-based and Gravel-based Flow Wetlands Operated Identicaly for Domestic Wastewater Treatment in Turkey. *Ecological Engineering*. 24: 187-200.

- KOSHY, K. ve M. MATAKİ, 2000. Photochemical Oxidation and Flow Injection Conductivity Determination of Dissolved Organic Carbon in Estuarine and Coastal Waters. *Laboratory Robotics and Otomation*, 12: 157-163.
- KOSITZI, M., I. POULIOS, S. MALATO, J. CACERES ve A. CAMPOS, 2004. Solar Photocatalytic Treatment of Synthetic Municipal Wastewater. *Water Res.*, 38: 1147-1154.
- KU, Y., L. Wang, V., Shen, 1998. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *J.Hazard.Mater.*, 60:41-45.
- KUO, W.G., 1992. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Wat. Res.* 26: p: 881-886.
- KUO, C.Y. ve S. LO, 1999, "Oxidation of Aqueous Chlorobipheniyls with Photo-Fenton Process", *Chemosphere.*, 38 (9): 2041-2051.
- KÜLÜNK, A., 2000. Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, İ.T.Ü., Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- LEGRINI, O., E. OLIVEROS ve A.M. BRAUN, 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698.
- LEITNER, N.K., E. LE BRAS ve E. FOUCAULT, 1997. A New Photochemical Reactor Design for The Treatment of Absorbing Solutions. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 215-222.
- LI, Z.M., P.J. SHEA ve S.D. COMFORT, 1998. Nitrotoluene Destruction By UV-Catalysed Fenton Oxidation. *Chemosphere*, 36 (8): 1849-1865.
- LIN, S.H. ve L.N. CHEN, 1995. A Continious Fenton's Process for Threatment of Desizing Wastewater. *Water research* 31 (8): 2050-2056.
- LIN, L.S., C.T. JOHNSTON ve E.R. BLATCHLEY, 1999. Inorganic Fouling at Quartz: Water Interfaces in Ultraviolet Photoreactors- I. Chemical Characterization. *Water Research*, 33: 3321-3329.
- LIN, S.H. ve C.C. LO, 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31: 2050-2058.
- LIZAMA, C, M.C. YEBER, J. FREER, J. BAEZA ve H.D. MANSILLA, 2001, Reactive Dyes Decolouration by TiO₂ Photo-Assisted Catalysis" *Wat.Sci.Tech.*, 44: 197-203.

LORAINÉ, G.A. ve W.H. GLAZE, 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA.p. 367-376.

MALETZKY, P. ve R. BAUER, 1998. The Photo-Fenton Method- Degradation of nitrogen Containing Organic Compounds. *Chemosphere*, 37 (5): 899-909.

MANSILLA, H.D., M.C. YEBER, J. FREER, J. RODRIGUEZ ve J. BAEZA, 1997. Homogeneous and Heterogeneous Advanced Oxidation of a Bleaching Effluent From The Pulp and Paper Industry. *Wat.Sci.Tech.*, 35(4): 273-278.

MARECHAL, M.L., Y.M. SLOKAR ve T. TAUFER, 1997. Decoloration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H_2O_2/UV ". *Dyes and Pigments*, 33: 181-289.

MARTIN, N. ve C. GALEY, 1994. Use of Static Mixer for Oxidation and Disinfection by Ozone. *Ozone Sci. Eng.* 16 (6): 455-452.

MC GINNIS, B.D., V.D. ADAMS ve E.J. MIDDLEBROOKS, 2001. Degradation of Ethylene Glycol Using Fenton's Reagent and UV. *Chemosphere*, 45: 101-108.

MOKRINI, A., D. OUSSE ve S. ESPLUGAS, 1997. Oxidation of Aromatic Compounds With UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 95-102.

MUKHERJEE, P.S. ve A.K. RAY, 1999. Major Challenges in the Design of a Large Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chem. Eng. Technol.* 22 (3): 253-261.

MYUNG, G.N. ve M.J. YU, 2002. Application of Small Community Sewer systems for Improving the Quality of Water Resource in Korea. Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1:145-152.

NAFFRECHOUX, E., S. CHANOUX, C. PETRIER ve J. SUPTIL, 2000. Sonochemical and Photochemical Oxidation of Organic Matter. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7: 255-259.

NEAMTU, M., A. YEDILER, I. SIMINICEANU ve A. KETTRUP, 2003. Oxidation of Commercial Reactive Azo Dye Aqueous Solutions by the Photo-Fenton and Fenton-like Processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 161: 87-93.

OLIVEROS, E., O. LEGRINI, M. HOHL, T. MÜLLER ve A.M. BRAUN, 1997. Industrial Waste Water Treatment: Large Scale Development of a Light-enhanced Fenton Reaction. *Chemical Engineering and Processing*, 36: 397-405.

ORMAD, M.P., J.L. OVELLEIRO ve J. KIWÍ, 2001. Photocatalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2,4-dichlorophenol Using Low Energy Light Identification of Intermediates. *Applied catalysis B: Environmental*, 32: 157-166.

- OTTERPOHL, R., U. BRAUN ve M. OLDENBURG, 2002. Innovative Technologies for Decentralised Wastewater Management in Urban and Peri-Urban Areas. Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1: 27-36.
- PENUELA, G.A. ve D. BARCELO, 1998. Photosensitized Degradation of Organic Pollutants in Water. Processes and Analytical Applications. Trends in Analytical Chemistry, 17 (10): 605-612.
- PEREZ, M., F. TORRADES, J.A.G. HORTAL, X. DOMENECH ve J. PERAL, 2002. Removal of organic Contaminants in Paper Pulp treatment Effluents Under Fenton and Photo-Fenton Conditions. Applied Catalysis B. Environmental, 36: 63-74.
- PEYTON, G.R. ve W.H. GLAZE, 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation. Environ.Sci.Technol., 22 :761.
- PIGNATELLO, J.J., 1992. Dark and photassisted Fe^{+3} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ.Sci.Technol., 26 : 944-951.
- PREIS, S, Y. TRENTYEVA ve A. ROZKOV, 1997. Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds in Wastewater from Oil Shale Treatment. Wat. Sci. Tech., 35: 164-174.
- PRIEST, G., J. BYRNE, M. ANDA, K. MATHEW ve G. HO, 2002. On-site Domestic Greywater Treatment Systems in Western Australia-Opportunities and Limitations for Landscape Irrigation, Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, (1): 195-202.
- POULIOS, I., D. MAKRI ve X. PROHASKA, 1999. Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water: Oxidation of Protocatechuic Acid. Global Nest: The Int. Journal, 1: 55-62.
- RIBORDY, P., C. PULGARIN, J. KIWI ve P.I. PERINGER, 1997. Electrochemical Versus Photochemical Pretreatment of Industrial Wastewaters. Wat. Sci. Tech., 35: 293-302.
- RIVAS, F., F.J. BELTRAN ve O. GIMENO, 2001. Joint treatment of wastewater from table olive processing and urban wastewater. Integrated ozonation-aerobic oxidation., Chem.Eng.Technol., 23(2): 177-181.
- RODRIGUEZ, J., C. PARRA, D. CONTRERAS, J. FREER ve J. BAEZA, 2001. Dihydroxybenzenes: Driven Fenton Reactions. Wat. Sci. Tech., 44: 251-256.
- RUPPERT, G., R. BAUER ve G.J. HEISLER, 1993. The Photo-Fenton Reaction-an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process. J. Photochem. Photobiol., A:Chem.. 73: 75-78.

- SAFARZADEH-AMIRI, A., J.R. BOLTON ve S.R. CATER, 1996. The Use of Iron in Advanced Oxidation Process. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1, (1): 18-26.
- SAFARZADEH-AMİRİ, A., J.R., BOLTON ve S.R., CATER, 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, 31 (4): 787-798.
- SALINARO, A., A.V. EMELINE, J. ZHAO, H. HIDAKA, V.K. RYABCHUK ve N. SERPONE, 1999. Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental Determination of Quantum Yields. *Pure and Appl. Chem.*, 71 (2): 321-325.
- SAMSUNLU, A., L. AKÇA, G. ÇIPLAKOĞLU, İ. TORÖZ ve V. UYAK, 2002. Package Treatment Plants in Turkey: Technical and Institutional Aspects, Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1: 67-74
- SARIKAYA, H.Z., M.F. SEVİMLİ, İ. KOYUNCU ve E. YÜKSEL, 2002. Joint Operation of Small Wastewater Treatment Plants in Southern Turkey, Fifth Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatments Systems, 1: 127-136.
- SCHRODER, H., 1998. Characterization and Monitoring of Persistent Toxic Organics in the Aquatic Environment. *Water Res.* 38: 151-158.
- SCHRANK, S.G., H.J. JOSE', R.F.P.M. MOREIRA ve H.Fr. SCHRODER, 2005. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV Reactions in the Treatment of Tannery Wastewaters. *Chemosphere.* 60: 244-255.
- SPACEK, W. ve R. BAUER, 1995. Heterogeneous and Homogeneous Wastewater Treatment Comparison Between Photodegradation with TiO₂ and The Photo-Fenton Reaction. *Chemosphere*, 30 (3): 447-484.
- STEAHLIN, J. ve J. HOIGNE, 1982. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 676-681.
- SUN, Y. ve J.J. PIGNATELLO, 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 304-310.
- TANAKA, S. ve U.K. SAHA, 1993. Effects of pH on Photocatalysis of 2,4,6-trichlorophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Water Sci. Technol.*, 30: 47-56.
- TANAKA, K., K. PADERMPOLE ve T. HISANAGI, 2000. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye. *Water Research*, 34: 327-333.
- TANG, W.Z. ve C.P. HUANG, 1996. 2,4-diclorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. *Environ. Technol.* 17: 1371-1382.

TCHOBANOGLIOUS, G. ve F. BURTON, 1991. Wastewater Engineering-Treatment, Disposal and Reuse. Metcalf & Eddy, Inc., USA.

TRACH, R.J. 1996. Ultraviolet/Oxidation Treatment. GWRTAC Technology Overview Report.

TOMA, S., A. GAPLOVSKY ve J.L. LUCHE, 2001. The Effect of Ultrasound on Photochemical Reactions. Ultrasonics Sonochemistry, 8: 201-207.

TRILLAS, M., J. PERAL ve X. DONENECH, 1996. Photocatalysed Degradation of Phenol, 2,4-diclorophenol, Phenoxyacetic acid and 2,4-diclorophenoxyacetic Acid Over TiO₂ in a Flow System. J. Chem. Tech. Biotechnol. 71: 237-246.

UNKROTH, A., V. WAGNER ve R. SAUERBREY, 1997. "Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment. Water Sci. and Technol., 35: 181-188.

VLISSIDES, A.G., P.K. KARLIS, N. RORI ve A.A. ZORPAS, 2002. Electrochemical Treatment in Relation to pH of Domestic Wastewater Using Ti/Pt Electrodes. Journal of Hazardous Materials. B, 95: 215-226.

WALLING, C. ve S.I. KATO, 1974. The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: The Effect of Copper Ion. J. Am. Chem. Soc., 133-139.

WALLING, C. 1975. Fenton's Reagent Revised. Acc. Chem. Res., 8: p. 125-131.

WANG, G.S., H.W. CHEN, H.W. ve S.F. KANG, 2001. Catalyzed UV Oxidation of Organic Pollutants in Biologically Treated Wastewater Effluents. The Science of the Total Environment. 277: 87-94.

WENZEL, A., A. GAHR ve R. NIESSNER, 1999. TOC-Removal and Degradation of Pollutants in Leachate Using a Thin-Film Photoreactor. Water Research, 33: 937-946.

WU, K., Y. XIE, J. ZHAO ve H. HIDAKA, 1999. Photo-Fenton Degradation of a Dye Under Visible Light Irradiation. J. Of Molecular Catalysis A: Chemical, 144 : 77-84.

XI, W. ve S. GEISSEN, 2001. Separation of Titanium Dioxide From Photocatalytically Treated water by Cross-flow Microfilter. Water Research, 35: 1256-1262.

XIE, Y., F. CHEN, J. HE, J. ZHAO ve H. WANG, 2000. Photoassisted Degradation of dyes in the presence of Fe⁺³ and H₂O₂ Under Visible Irradiation. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 136: 235-240.

YANG, Y., D.T. WYATT ve M. BAHORSKY, 1998. Decolorization of Dyes Using UV/H₂O₂ Photochemical Oxidation. Textile Chemist and Colorist, 30: 27-35.

YAMAZAKI, S., S. MATSUNAGA ve K. HORI, 2001. Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Water Using TiO Pellets. Water Res. 35 (4): 1022-1031.

YAVUZ, E., 2004. Tekstil Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi, Uludağ Üniv. Fen. Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

YUE, P.L., 1997. Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment. Wat. Sci. Tech., 35: p. 189-196.

ZHAO, X. K., G.P. YANG, Y.J. WANG ve X.C. GAO, 2004. Photochemical Degradation of Dimethyl Phthalate by Fenton Reagent. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 161, (2/3): 215-220.

ZELTNER, W.A., C.G. HILL ve M.A. ANDERSON, 1993. Enhanced Photocatalytic Activity of Mesoporous and Ordinary TiO₂ Thin Films by Sulphric Acid Treatment. Appl. Catal. B. Environ., 36 (1): 21-32.

ZEPP, R.G. ve J. HOIGNE, 1992, "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide. Environ. Sci. Technol., 26: 313-319.

<http://www.cevreorman.gov.tr>

<http://www.die.gov.tr>

<http://www.dsi.gov.tr>

<http://www.osram.com>

<http://www.philips.com>

<http://www.wedeco.com>



EKLER

Ek.1 Maliyet Hesaplama Tabloları

H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV ve Foto-fenton prosesleri için hazırlanan maliyet hesap tabloları H₂O₂/UV 10 m³/gün debi için Tablo Ek.1'de, 50 m³/gün debi için, Tablo Ek.2'de ve 100 m³/gün debi için Tablo Ek.3'de sunulmuştur. O₃/UV prosesinin hesap tabloları 10 m³/gün debi için Tablo Ek.4'de, 50 m³/gün debi için, Tablo Ek.5'de ve 100 m³/gün debi için Tablo Ek.6'da sunulmuştur. O₃/H₂O₂/UV prosesi için hazırlanan maliyet tabloları ise 10 m³/gün debi için Tablo Ek.7'de, 50 m³/gün debi için, Tablo Ek.8'de ve 100 m³/gün debi için Tablo Ek.9'da sunulmuştur. Foto-fenton prosesine ait hesaplama tabloları da 10 m³/gün debi için Tablo Ek.10'da, 50 m³/gün debi için, Tablo Ek.11'de ve 100 m³/gün debi için Tablo Ek.12'de sunulmuştur.

Tablo Ek.1. H₂O₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m³/gün, 40-50 kişi/gün)

Ekipman Adı	Fiyat	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba		25 x 8	200	200	--
Kuvars Kılıf		25 x 50	1250	1250	--
Paslanmaz saç		100 kg x 1,5	150	--	--
Paslanmaz Φ15 boru		80 kg x 1,5	--	140	--
Terfi Pompası		1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası		ad x 90	270	270	90
Difüzör		Ad x 20	--	--	120
Saç ve profiller		3000 kg x 0,5	--	--	1500
Boya		L x 10	50	50	100
Blower		1 x 850	--	--	850
Asit depo tankı		1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı		1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı		1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı		1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.		1 x 150	150	150	--
pH metre		2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik		--	1000	1000	850
Kaba ve ince ızgara		1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik			1000	1000	1650
ARA TOPLAM			5060	5050	5550
ARA TOPLAM x %20 Kar			6072 Euro	6060 Euro	6660 Euro

Tablo Ek.2. H₂O₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m³/gün, 200-250 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	30 x 18	540	540	--
Kuvars Kılıf	30 x 50	1500	1500	--
Paslanmaz saç	225 kg x 1,5	340	--	--
Paslanmaz Ø20 boru	140 kg x 1,5	--	210	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	320
Saç ve profiller	6000 kg x 0,5	--	--	3000
Boya	L x 10	100	100	300
Blower	1 x 950	--	--	950
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 250	250	250	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1600	1400	2250
ARA TOPLAM		7190	6960	8150
ARA TOPLAM x %20 Kar		8628 Euro	8352 Euro	9780 Euro

Tablo Ek.3. H₂O₂ /UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m³/gün, 400-500 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	60 x 18	1080	1080	--
Kuvars Kılıf	60 x 50	3000	3000	--
Paslanmaz saç	450 kg x 1,5	675	--	--
Paslanmaz Ø20 boru	300 kg x 1,5	--	450	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	600
Saç ve profiller	9500 kg x 0,5	--	--	4750
Boya	L x 10	200	200	400
Blower	1 x 1150	--	--	1150
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 400	400	400	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	2200	2200	1150
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1900	1900	2900
ARA TOPLAM		10715	10490	11430
ARA TOPLAM x %20 Kar		12858 Euro	12588 Euro	13716 Euro

Tablo Ek.4. O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m³/gün, 40-50 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	25 x 8	200	200	--
Kuvars Kılıf	25 x 50	1250	1250	--
Paslanmaz saç	100 kg x 1,5	150	--	--
Paslanmaz Ø15 boru	80 kg x 1,5	--	140	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	120
Saç ve profiller	3000 kg x 0,5	--	--	1500
Boya	L x 10	50	50	100
Blower	1 x 850	--	--	850
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 150	150	150	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1000	1000	1650
OZON JENERATÖRÜ	1 x 3000	3000	3000	--
ARA TOPLAM		8510	8500	5550
ARA TOPLAM x %20 Kar		10212 Euro	10200 Euro	6660 Euro

Tablo Ek.5. O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m³/gün, 200-250 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	30x18	540	360	--
Kuvars Kılıf	30 x 50	1500	1000	--
Paslanmaz saç	225 kg x 1,5	340	--	--
Paslanmaz Φ16 boru	140 kg x 1,5	--	210	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	320
Saç ve profiller	6000 kg x 0,5	--	--	3000
Boya	L x 10	100	100	300
Blower	1 x 950	--	--	950
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 250	250	250	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1600	1400	2250
OZON JENERATÖRÜ	1 x 6000	6000	6000	--
ARA TOPLAM		13090	12760	8150
ARA TOPLAM x %20 Kar		15708 Euro	15312 Euro	9780 Euro

Tablo Ek.6. O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m³/gün, 400-500 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	60 x 18	1080	1080	--
Kuvars Kılıf	60 x 50	3000	3000	--
Paslanmaz saç	450 kg x 1,5	675	--	--
Paslanmaz Φ16 boru	300 kg x 1,5	--	450	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	600
Saç ve profiller	9500 kg x 0,5	--	--	4750
Boya	L x 10	200	200	400
Blower	1 x 1150	--	--	1150
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 400	400	400	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	2200	2200	1150
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1900	1900	2900
OZON JENERATÖRÜ	1 x 8500	8500	8500	--
ARA TOPLAM		19165	11430	11430
ARA TOPLAM x %20 Kar		22998 Euro	22728 Euro	13716 Euro

Tablo Ek7. H₂O₂/O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m³/gün, 40-50 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	25 x 8	200	200	--
Kuvars Kılıf	25 x 50	1250	1250	--
Paslanmaz saç	100 kg x 1,5	150	--	--
Paslanmaz Φ16 boru	80 kg x 1,5	--	140	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	120
Saç ve profiller	3000 kg x 0,5	--	--	1500
Boya	L x 10	50	50	100
Blower	1 x 850	--	--	850
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 150	150	150	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1000	1000	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğtma ve genel işçilik		1000	1000	1650
OZON JENERATÖRÜ	1 x 3000	3000	3000	--
ARA TOPLAM		8560	8550	5550
ARA TOPLAM x %20 Kar		10272 Euro	10260 Euro	6660 Euro

Tablo Ek.8. H₂O₂/O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m³/gün, 200-250 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	30 x 18	540	540	--
Kuvars Kılıf	30 x 50	1500	1500	--
Paslanmaz saç	225 kg x 1,5	340	--	--
Paslanmaz Φ16 boru	140 kg x 1,5	--	210	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	320
Saç ve profiller	6000 kg x 0,5	--	--	3000
Boya	L x 10	100	100	300
Blower	1 x 950	--	--	950
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.	1 x 250	250	250	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama ve genel işçilik		1600	1400	2250
OZON JENERATÖRÜ	1 x 6000	6000	6000	--
ARA TOPLAM		13190	12960	8150
ARA TOPLAM x %20 Kar		15828 Euro	15552 Euro	9780 Euro

Tablo Ek.9. H₂O₂/O₃/UV Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m³/gün, 400-500 kişi/gün)

Ekipman Adı	Fiyat	Adet x birim	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba		60 x 18	1080	1080	--
Kuvars Kılıf		60 x 50	3000	3000	--
Paslanmaz saç		450 kg x 1,5	675	--	--
Paslanmaz Φ16 boru		300 kg x 1,5	--	450	--
Terfi Pompası		1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası		ad x 90	270	270	90
Difüzör		Ad x 20	--	--	600
Saç ve profiller		9500 kg x 0,5	--	--	4750
Boya		L x 10	200	200	400
Blower		1 x 1150	--	--	1150
Asit depo tankı		1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı		1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı		1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı		1 x 50	--	--	50
Basınçlı Kum F.		1 x 400	400	400	--
pH metre		2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik		--	2200	2200	1150
Kaba ve ince ızgara		1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik			1900	1900	2900
OZON JENERATÖRÜ		1 x 8500	8500	8500	--
ARA TOPLAM			19205	18990	11430
ARA TOPLAM x %20 Kar			23046 Euro	22788 Euro	13716 Euro

Tablo Ek.10. Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=10 m³/gün, 40-50 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	25 x 8	200	200	--
Pyrex Kılıf	25 x 5	125	125	--
Paslanmaz saç	130 kg x 1,5	245	--	--
Paslanmaz Φ 16 boru	80 kg x 1,5	--	120	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	120
Saç ve profiller	3000 kg x 0,5	--	--	1500
Boya	L x 10	100	100	100
Blower	1 x 850	--	--	850
FeSO ₄ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Son Çök. Tankı	1 X 700	700	700	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1600	1400	1650
Filtrepores	1 x 3500	3500	3500	--
ARA TOPLAM		9280	8955	5550
ARA TOPLAM x %20 Kar		11136 Euro	10746 Euro	6660 Euro

Tablo Ek.11. Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=50 m³/gün, 200-250 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	45 x 12	540	540	--
Pyrex Kılıf	45 x 6,7	300	300	--
Paslanmaz saç	225 kg x 1,5	340	--	--
Paslanmaz Φ 16 boru	140 kg x 1,5	--	210	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	320
Saç ve profiller	6000 kg x 0,5	--	--	3000
Boya	L x 10	100	100	300
Blower	1 x 950	--	--	950
FeSO ₄ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Son Çök. Tankı	1 X1000	1000	1000	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	1500	1500	850
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		1600	1400	2250
Filtrepores	1 x 6700	6700	6700	--
ARA TOPLAM		13390	13060	8150
ARA TOPLAM x %20 Kar		16068 Euro	15672 Euro	9780 Euro

Tablo Ek.12. Foto-Fenton Sistemin Maliyet Analizi (Q=100 m³/gün, 400-500 kişi/gün)

Fiyat Ekipman Adı	Adet x birim Fiyat (Euro)	Tek reaktör	Çok hücreli reaktör	Klasik Arıtma
UV Lamba	90 x 12	1080	1080	--
Pyrex Kılıf	90 x 6,7	600	600	--
Paslanmaz saç	450 kg x 1,5	680	--	--
Paslanmaz Φ 16 boru	300 kg x 1,5	--	450	--
Terfi Pompası	1 x 140	140	140	140
Dozaj Pompası	ad x 90	270	270	90
Difüzör	Ad x 20	--	--	600
Saç ve profiller	6000 kg x 0,5	--	--	4750
Boya	L x 10	100	100	400
Blower	1 x 950	--	--	1150
FeSO ₄ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Asit depo tankı	1 x 50	50	50	--
Baz depo tankı	1 x 50	50	50	--
H ₂ O ₂ depo tankı	1 x 50	50	50	--
Klor depo tankı	1 x 50	--	--	50
Son Çök. Tankı	1 X1000	1000	1000	--
pH metre	2 x 250	500	500	--
Elektrik malzeme + İşçilik	--	2500	2500	1150
Kaba ve ince ızgara	1 x 200	1 x 200	1 x 200	1 x 200
Borulama, soğutma ve genel işçilik		2800	2800	2900
Filtrepores	1 x 6700	6700	6700	--
ARA TOPLAM		16770	16540	11430
ARA TOPLAM x %20 Kar		20124 Euro	19848 Euro	13716 Euro

ÖZGEÇMİŞ

İlkokul öğrenimini Ankara Mehmet Akif İlkokulunda, orta öğrenimini Ankara Mehmet Akif Ortaokulu ve Ankara Aydınlikevler Lisesinde tamamlayan Taner YONAR, 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya hak kazanmış ve Yüksek Lisans Eğitimini 2000 yılında tamamlamıştır.

Haziran 1996-Ağustos 1997 tarihleri arasında Dar Mühendislik Müşavirlik A.Ş. Bursa ve İstanbul ofislerinde Çevre Mühendisi olarak çalışmıştır. Ağustos 1997- Kasım 1997 tarihleri arasında Bursa Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Daire Başkanlığı Yerel Gündem 21 Şube Müdürlüğü'nde Çevre Mühendisi olarak görev yapmıştır. 1997 senesinin Aralık ayından bu yana Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu doktora çalışmasının yapılması esnasında kıymetli hocam, Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU'na, tez izleme çalışmalarında sabırla beni dinleyen ve yol gösteren saygıdeğer hocalarım, Doç. Dr. Nuri AZBAR ve Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, bilgi ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Hüseyin Savaş BAŞKAYA'ya, her zaman yanımda olan ve bugünleri görmemdeki en büyük destekçim annem Aynur LÜLECİ'ye, bir yıldır bu çalışmayı gönülden destekleyen ve yardım eden eőim Gonca YONAR'a, bana her zaman yardımcı olan arkadaşlarım Arő. Gör. Mehmet őEN, Arő. Gör. Berna KIRIL ve Arő Gör. Melike YALILI'ya, deney sisteminin oluşturulmasında yardımlarını esirgemeyen Betül ORAKÇI, Andone GAVAZOV, Erhan YUNUSOĞLU ve Cumhuriyet ÜSTÜNDAĞ'a, bana her zaman yardımcı olan ve bundan sonra da yardımlarını esirgemeyeceğini bildiğim Arif MALYER, Yavuz őENÜSTEK, Ahmet ATALAY ve Alaattin AKIN'a, çalıőmalarım esnasında ihtiyaç duyduğum her zaman yardımına koőan Süleyman LÜLECİ, Naci KAPLAN, Fatma KAPLAN, Cumali YEŞİL, Emine EĞİLMEZ, Sıtkı EĞİLMEZ ve Teoman PAZARLI'ya ve yardımını olup da burada sayamadığım herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.