

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EKMEK MAYASI ENDÜSTRİSİ SEPERASYON PROSESİ
ATIKSULARINDA OZON VE OZON/HİDROJEN PEROKSİT
OKSİDASYONU İLE RENK GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tuğba ÜNAL**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2011

**EKMEK MAYASI ENDÜSTRİSİ SEPERASYON PROSESİ
ATIKSULARINDA OZON VE OZON/HİDROJEN PEROKSİT
OKSİDASYONU İLE RENK GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tuğba ÜNAL
(501081749)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Işıl BALCIOĞLU (B.Ü.)
Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Tez konusu seçimimde ve çalışmam süresince bana yol gösterip çalışmamın her adımında yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK'e,

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar her türlü destek ve yardımda bulunan, hocam Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ'a,

Çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm Ülkü PAK'a ve Katı Atık Laboratuvarı'nda çalışan arkadaşlarıma,

Çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında; ilgisini, hoşgörüsünü, sabrını hissettiğim ve daima, verdiğim kararlarda benim yanımda olan anneme, babama ve kardeşlerime şükranlarımı arz ederim.

Mayıs 2011

Tuğba ÜNAL

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Ekmek Mayası Endüstrisi Atıksuları ve Arıtma Yöntemleri.....	5
2.1.1 Maya üretimi.....	5
2.1.1.1 Kullanılan hammadde ve yardımcı kimyasallar.....	6
2.1.1.2 Üretim prosesi ve işlemler	7
2.1.1.3 Ürün oluşumu ve paketlenme	9
2.1.2 Maya endüstrisi emisyonları.....	10
2.1.3 Maya atıksularının özellikleri ve arıtma yöntemleri.....	10
2.1.3.1 Temel kirletici parametreler ve maya atıksularının özellikleri	10
2.1.3.2 Maya atıksuları deşarj limitleri	11
2.2 Ekmek Mayası Endüstrisi Atıksularında Renk Problemi ve Renk Giderme Yöntemleri	12
2.2.1 Renk.....	12
2.2.1.1 Rengin tanımı	12
2.2.1.2 Rengin atıksuda önemi	13
2.2.1.3 Renk ölçüm yöntemleri.....	15
2.2.2 Ekmek mayası endüstrisi atıksularından renk giderim yöntemleri.....	18
2.2.2.1 Fiziksel arıtma yöntemleri	19
2.2.2.2 Biyolojik arıtma yöntemleri	20
2.2.2.3 Kimyasal arıtma yöntemleri.....	20
2.2.3 Ozon ile oksidasyon.....	23
2.2.3.1 Ozonun bulunuşu	23
2.2.3.2 Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	23
2.2.3.3 Ozonun oksidasyon mekanizması	24
2.2.3.4 Ozon oksidasyonuna pH'ın etkisi	26
2.2.3.5 Ozon oksidasyonunun da Temas tankı etkisi	26
2.2.3.6 Ozon–Hidrojen Peroksit prosesi (O ₃ / H ₂ O ₂).....	26
2.2.3.7 Ozon /UV prosesi (O ₃ /UV)	27
2.2.3.8 O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesi.....	28
2.2.3.9 Ozonlama prosesinin avantaj ve dezavantajları	29
2.2.4 Maya atıksularının kimyasal oksidasyon ile arıtımı ile ilgili çalışmalar .	30
3. MATERYAL ve METOT	37

3.1 Atıksu Karakterizasyon Çalışması	37
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3.3 Deneysel Çalışma Düzenegi	39
3.4 Ölçülen Parametreler ve Ölçüm Teknikleri	41
3.5 Ozonlama Sistemi Maliyet Bileşenlerinin Hesaplama Esasları	43
3.5.1 İlk yatırım maliyeti	43
3.5.2 İşletme maliyetleri	44
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	47
4.1 İncelenen Maya Seperasyon Atıksuyunun Karakterizasyon Çalışması	47
4.2 Dane Boyut Dağılım Analizi	49
4.2.1 Dane boyut dağılımı ile KOİ sonuçlarının değişimi	51
4.2.2 Dane boyut dağılımına göre renk ölçümü sonuçları	52
4.3 Ham Atıksu Üzerinde Yapılan Çalışmalar	54
4.3.1 Ozonlama prosesinde uygun pH seçimi	56
4.3.2 Ozonlama prosesinde sıcaklık etkisi	61
4.3.3 Ozonlama prosesinde uygun ozon dozu seçimi	65
4.3.4 Ozon ve Ozon/ H ₂ O ₂ prosesinde uygun H ₂ O ₂ dozunun seçimi	70
4.3.5 Uygun koşullarda yürütülen Ozon ve Ozon/ H ₂ O ₂ deneylerinin sonuçları	75
4.3.6 Tesisdeki diğer akımların arıtılan atıksuyun renk değerine etkisi	80
4.3.7 Yürütülen Ozon ve Ozon/ H ₂ O ₂ deneylerinin maliyet analizi	81
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ	95

KISALTMALAR

ABS	:Absorbans
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ_ç	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ_t	:Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ₅	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TN	: Toplam Azot
TP	: Toplam Fosfor
MF	: Mikrofiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
TO	: Ters Osmoz
NF	: Nanofiltrasyon
TÇM	: Toplam Çözünmüş Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
AKM	: Askıda Katı Madde
RO	: Ters Osmoz
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
PO₄-P	: Fosfat
NO₃-N	: Nitrat
NO₂-N	: Nitrit
NH₄-N	: Amonyum azotu
NH₃	: Amonyak
TÇK	: Toplam Çözünmüş Katı
THM	: Trihalometan
MWCO	: Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
DO	: Çözünmüş Oksijen
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
RES	: Renklilik Sayısı
Sep.	: Seperasyon
BW	: Kuyu Suyu Ters Osmoz Membranı
S	: Sıvı
G	: Gaz
UC100T	: Ultrafiltrasyon Membranı
NF90	: Bir Çeşit Nanofiltrasyon Membranı
Pt-Co	: Platin-Kobalt

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 : Ekmek mayasının yaklaşık bileşimi	7
Çizelge 2. 2 : Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler...	10
Çizelge 2. 3 : Maya endüstrisi atıksuyu alıcı ortama deşarj standartları	12
Çizelge 2. 4 : Işık absorpsiyonu ve renk.....	13
Çizelge 2. 5 : Arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri (Clarke ve Knowles, 1982).....	21
Çizelge 2. 6 : Saf ozonun özellikleri (EPA, 1986)	24
Çizelge 2. 7 : Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırması (Sevimli, 2000) ...	28
Çizelge 3. 1 : Çalışma kapsamında ölçülen parametreler ve ölçüm teknikleri.....	38
Çizelge 4. 1 : Maya seperasyon prosesinden alınan atıksu örneğinin karakterizasyonu	47
Çizelge 4. 2 : Yapılan çalışmanın atıksu karakterizasyonunun literatür ile karşılaştırılması.....	48
Çizelge 4. 3 : Dane boyut analizi için kullanılan membran tipleri ve MWCO aralıkları.....	50
Çizelge 4. 4 : Dane boyut dağılımı ile KOİ sonuçları	51
Çizelge 4. 5 : Filtrasyon sonrası elde edilen süzüntünün RES değerleri ve Pt-Co biriminde renk ölçüm sonuçları.....	53
Çizelge 4. 6 : Uygun koşullarda yürütülen Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin ölçüm sonuçları	79
Çizelge 4. 7 : Maya seperasyon atıksuyunun doğrudan ozon ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi	81
Çizelge 4. 8 : Ultrafiltrasyondan geçen maya seperasyon atıksuyunun uygun şartlarda O ₃ (a) ve O ₃ /H ₂ O ₂ (b) ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Ekmek mayası hücreleri	6
Şekil 2. 2 : Melasın görünümü.....	7
Şekil 2. 3 : Maya üretim prosesi genel akım şeması (Öztürk vd., 2010).....	9
Şekil 2. 4 : Görünür spektrum (Nanometre dalga boyunda).....	13
Şekil 2. 5 : Ozonun sulu çözeltide gerçekleşen iki tip reaksiyonu (Hoigné ve Bader 1977).....	25
Şekil 3. 1 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi	40
Şekil 3. 2 : Laboratuvarda kurulan ozon sisteminin deney düzeneğine ait fotoğraflar.....	41
Şekil 4. 1 : Filtrasyon sisteminin akım şeması (1.Filtrasyon hücresi, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Basınç ayarlayıcılı azot gazı tüpü).....	49
Şekil 4. 2 : Filtrasyon Hücresi	50
Şekil 4. 3 : Kullanılan membran gözenek büyüklüğüne bağlı KOİ değişim grafiği .	52
Şekil 4. 4 : RES ve Pt-Co karşılaştırılması	54
Şekil 4. 5 : KOİ parametresinin temas süresine bağlı değişimi	54
Şekil 4. 6 : Renk parametresinin temas süresine bağlı değişimi.....	55
Şekil 4. 7 : Ozonlama prosesinde temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri	55
Şekil 4. 8 : Maya sep. atıksuyunun 8 saatlik ozonlanması sonucu gözlenen renk değişimi	56
Şekil 4. 9 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi	57
Şekil 4. 10 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi.....	57
Şekil 4. 11 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi.....	58
Şekil 4. 12 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi.....	58
Şekil 4. 13 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi	59
Şekil 4. 14 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri.....	60
Şekil 4. 15 : 4 Saatlik ozonlama sonucu pH 6, 7, 8, 9 ve 10 gözlenen renk değişimi	61
Şekil 4. 16 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi.....	62
Şekil 4. 17 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	62
Şekil 4. 18 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi.....	63
Şekil 4. 19 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	63

Şekil 4. 20 :	Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk	64
Şekil 4. 21 :	Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı KOI ve renk giderim verimleri	64
Şekil 4. 22 :	4 Saatlik ozonlama sonucu T=10 °C, 20 °C ve 30 °C’de gözlenen renk değişimi.....	65
Şekil 4. 23 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi.....	66
Şekil 4. 24 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	66
Şekil 4. 25 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	67
Şekil 4. 26 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	68
Şekil 4. 27 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi	68
Şekil 4. 28 :	Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı KOI ve renk giderim	69
Şekil 4. 29 :	4 saatlik ozonlama sonucu 995 mg O ₃ /L, 2150 mg O ₃ /L ve 5328 mg O ₃ /L de gözlenen renk değişimi.....	70
Şekil 4. 30 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi.....	71
Şekil 4. 31 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	71
Şekil 4. 32 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	72
Şekil 4. 33 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi	73
Şekil 4. 34 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi	73
Şekil 4. 35 :	Farklı H ₂ O ₂ dozları için temas süresine bağlı KOI ve renk giderim verimleri	74
Şekil 4. 36 :	4 saatlik ozonlama prosesine farklı H ₂ O ₂ dozları eklenmesiyle gözlenen renk değişimi.....	75
Şekil 4. 37 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak KOİ parametrelerinin değişimi	76
Şekil 4. 38 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 436 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi	76
Şekil 4. 39 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 525 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi	77
Şekil 4. 40 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 620 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi	77
Şekil 4. 41 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, Pt-Co biriminde renk parametrelerinin değişimi	78
Şekil 4. 42 :	Ozon ve Ozon/H ₂ O ₂ deneylerinin, temas süresine bağlı KOI ve renk giderim verimleri	78
Şekil 4. 43 :	Uygun şartlarda yürütülen 4 saatlik ozonlama prosesinde gözlenen renk değişimi.....	79
Şekil 4. 44 :	Uygun şartlarda yürütülen 4 saatlik Ozon/H ₂ O ₂ prosesinde gözlenen renk değişimi.....	80
Şekil 4. 45 :	Aritma tesisine ozonla oksidasyon sisteminin dahil edildiğini gösteren akım şeması.....	80

Şekil 4. 46 : Arıtma tesisine ozon ve ultrafiltrasyon sistemlerinin dahil edildiğini gösteren akım şeması (Atıksuyun pH'ı 8 olarak seçilir.).....	80
Şekil 4. 47 : Arıtma tesisinde Ozon/H ₂ O ₂ ve ultrafiltrasyon sistemlerinin bulunduğunu gösteren akım şeması (pH 5,3'de, O ₃ sistemine 500 mg/L H ₂ O ₂ ilave edilir.)	81

EKMEK MAYASI ENDÜSTRİSİ SEPERASYON PROSESİ ATIKSULARINDA OZON VE OZON/HİDROJEN PEROKSİT OKSİDASYONU İLE RENK GİDERİMİ

ÖZET

Maya endüstrisi atıksuları; yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşik gibi çok çeşitli kirleticiler içermektedir. Kirliliği oluşturan bu maddelerin atıksudan, bilinen proseslerle gideriminin zor olduğu yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Son yıllarda, atıksularında renk sorunu olan endüstrilerde konvansiyonel parametreler yanında rengin de izne tabi kritik parametre olması eğilimi gözlenmektedir. Ekmek mayası proses atıksuları, ana hammadde olarak kullanılan melastan gelen koyu kahverengi renkte atıksulardır. Bu çalışmada Marmara Bölgesi'nde faaliyette bulunan büyük bir ekmek mayası üretim tesisi atıksularında, kimyasal oksidasyonla ile renk giderimi araştırılmıştır. Renk gidermek amacıyla kimyasal oksidan olarak genelde ozon kullanılmaktadır. Ozonla renk giderme prosesi hidrojen peroksitle hızlandırılmaktadır.

Çalışmanın ilk kısmında maya seperasyon atıksuyuna doğrudan ozonla kimyasal oksidasyon uygulanmıştır. Daha sonra maya seperasyon atıksuyu ultrafiltrasyon ön işleminden geçirildikten sonra süzüntü ozonla oksidasyona tabi tutularak, uygun pH değeri, ozon dozu ve sıcaklık, ozon/hidrojen peroksit prosesi için de uygun H_2O_2 miktarı belirlenmiştir.

Ozon oksidasyonu için uygun şartlar pH 8, 20°C, 2000 mg O_3/L , O_3/H_2O_2 prosesi için ise atıksuyun pH'ı, 20°C, 2000 mg O_3/L ve 500 mg H_2O_2/L olarak belirlenmiştir.

En uygun şartlarda yürütülen ozon oksidasyonu deneyinde %13 KOİ giderimi ve %93 renk giderimi bulunmuş olup ozon/ H_2O_2 oksidasyonu deneyinde ise KOİ giderimi %10 ve renk giderimi %94 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel çalışma sonuçları değerlendirilerek, yaklaşık maliyet analizi yapılmıştır.

DECOLORIZATION OF BAKER'S YEAST INDUSTRY'S SEPERATION WASTEWATER BY OZONE/HYDROGEN PEROKSIDE AND OZONE OXIDATION

SUMMARY

The effluent of baker's yeast industry is one of the sources of pollution as it has high chemical oxygen demand (COD), nitrogen, dark color and nonbiodegradable organic compounds. The removal of these pollutants from wastewater by other conventional processes has been proven difficult with the pre-studies. In recent years, for the industries which has color problem in their wastewaters, color is to be a subject to permission critic parameter besides conventional parameters is a new tendency. Baker's yeast processing wastewater, is dark brown color wastewaters from the main raw material molasses used in the industry. In this study, a large baker's yeast production plant's wastewaters operating in the Marmara region, the color removal was investigated with chemical oxidation . For color removal, ozone is usually used as a chemical oxidant. If hydrogen peroxide is used, ozone oxidation process is accelerated.

On the first step of the laboratory tests, chemical oxidation with ozone was applied to baker's yeast industry wastewater directly. Then, yeast separation wastewater was passed through ultrafiltration for pre-treatment. Filtrate were subjected to oxidation with ozone for determined optimum pH value, the ozone dose, temperature and amount of H_2O_2 .

Suitable conditions of ozone oxidation; pH 8, 20°C, 2000 mg O_3 /L and for O_3/H_2O_2 process, optimum conditions are orginal pH of the wastewater, 20°C, 2000 mg O_3 /L, 500 mg H_2O_2 /L were determined.

The ozone oxidation experiment's results, that is conducted suitable conditions, were found 13% of COD removal and 93% of color removal. The O_3/H_2O_2 experiment's results were found 10% COD removal and 93% color removal at optimum conditions. A cost analysis were performed by considering the experimental study results.

1. GİRİŞ

1.1 Konunun Anlam ve Önemi

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler, doğal dengenin bozulmasına ve çeşitli çevresel sorunları ortaya çıkmasına yol açmıştır. Günümüzde çevre kirlenmesi konusunda en büyük payı endüstri kuruluşları ve bu endüstrilerden kaynaklanan atıksular oluşturmaktadır.

Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre karakter, kaynak ve miktar açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların, çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Yukarıda sözü edilen endüstrilerden biri olan ekmek mayası endüstrisi en büyük fermentasyon endüstrilerinden biridir. Dünya da yıllık üretilen ekmek maya miktarı yaklaşık 2 milyon tondur. Bunun yaklaşık % 15 - 20 'si ülkemizde üretilmektedir.

Ekmek mayası üretimi sonucu oluşan atık suyunun neden olduğu kirlilikler çevreyi olumsuz etkilemekte ve bilhassa insan sağlığını tehdit etmektedir.

Ekmek mayası endüstrisi atık suyu yüksek kimyasal oksijen içeriğine (KOİ) sahip olup koyu renkli ve biyolojik olarak çözünemeyen organik kirlilikler içermesi nedeniyle önemli bir kirlilik kaynağıdır (Pala ve Erden, 2005). Bu endüstride koyu kahve renk, hammadde olarak kullanılan şeker pancarı melaslarında bulunan yüksek moleküler ağırlıklı melonoidin türü bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Yüksek oranda renk veren bu bileşiklerin parçalanması oldukça zordur.

Renk giderimi yeterli şekilde sağlanamadığı durumlarda, maya atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek ışık geçirgenliğini azaltır. Bu durum çözünmüş oksijen miktarının düşmesine, canlıların yok olmasına sebep olmasının yanısıra suyun yeniden kullanım imkânlarını da kısıtlamaktadır. Maya atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda literatürde bir çok yöntem geliştirilmiştir. Renk

gidermek amacıyla bilinen yöntemler içerisinde en etkili ve ekonomik yöntemlerden biri ozon ile oksidasyondur.

Kimyasal oksidasyon teknolojisinde ozon ve/ veya hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler atık sulardaki organiklerin giderilmesinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Kimyasal oksidan olarak ozonun organik maddeleri ve kimyasalları indirgeyici etkisi ispatlanmış olup, ozon aynı zamanda atıksularda koku ve renk giderimi de sağlamaktadır. Ayrıca ozon, hidrojen peroksitle birlikte uygulandığında renk giderim verimi belirgin oranda artmaktadır.

Son yıllarda işletmelerde çevre kirlenmesinin önlenmesine yönelik olarak kullanılan teknolojilerin iyileştirilmesi ve atıksu oluşumunun en aza indirilmesi, değerli maddelerin kazanılması ve suların tekrar kullanımı büyük önem kazanmıştır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Maya endüstrisi atıksuları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşik gibi çok çeşitli kirlilikler içermektedir. Son yıllarda, atıksularında renk sorunu olan endüstrilerde konvansiyonel parametreler yanında rengin de izne tabi kritik parametre olması eğilimi gözlenmektedir. Ekmek mayası proses atıksuları, ana hammadde olarak kullanılan melastan gelen koyu kahverengi renkte atıksulardır. Bu çalışmada Marmara Bölgesi'nde faaliyette bulunan büyük bir ekmek mayası üretim tesisi atıksularında, kimyasal oksidasyonla renk giderimi araştırılmıştır.

Kimyasal bakımdan en güçlü oksitleyicilerden biri olan ve önceleri sadece dezenfeksiyon amacına yönelik olarak kullanılan ozon, yüksek renk giderme verimi sağlaması, biyolojik arıtma proseslerinin verimini artırması ve mevcut arıtma sistemlerine kolayca entegre olması dolayısıyla son yıllarda yaygın bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır (Sevimli, 2000). Bu tez çalışmasının konusu, ekmek mayası endüstrisi seperasyon atıksularının renk gideriminde ozon ve ozon/hidrojen peroksit ile oksidasyon teknolojileri uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

Deneyisel çalışmalarda Marmara Bölgesi'nde kurulu bir ekmek mayası üretim tesisinden elde edilen maya seperasyon atıksuları kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında, ekmek mayası endüstrisi atıksularına renk giderimi için ozon ile ozon ve H₂O₂ oksidasyonu prosesleri uygulanmıştır.

Bu kapsamda öncelikle ekmek mayası endüstrisinin ve proseslerinin genel tanıtımı yapılmıştır. Atıksularda renk oluşum nedenleri, renk ölçümü ve renk giderme yöntemleri ile ozon oksidasyonu prosesi ve prosese etki eden faktörler üzerinde durulmuştur.

Daha sonra atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan deneysel yöntem tanıtılmış, çalışma sırasında kullanılan analiz yöntemleri açıklanmıştır.

Deneysel çalışmalarda aya seperasyon atıksuyuna doğrudan veya ultrafiltasyon ön işlem sonrası ozonla kimyasal oksidasyon uygulanmıştır. Bu çerçevede; mühendislik yaklaşımı ile belirlenen optimum koşullarda ozon ve ozon/hidrojen peroksit çalışması yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli renk giderimi çalışması verileri ışığında, gerçek ölçekli bir ozon oksidasyonu sisteminin incelenen endüstri özelinde bir ön fizibilite çalışması yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Ekmek Mayası Endüstrisi Atıksuları ve Arıtma Yöntemleri

Ekmek Mayası üretimi; Türkiye’de ve Dünya’da önemli bir yere sahiptir. Ekmekğin tarihi 8 bin yıl öncesinden; insanların hububatı taşlar arasında kırıp ufaladığı, sonra da bunlara su katıp elde ettiği hamuru yassı bir kaya üzerine yayarak ateşte pişirdiği günlere kadar uzanmaktadır.

Endüstriyel maya üretimi ise yine 19.yüzyılda Avusturya'da başlamış ve o günden bu yana teknolojiye çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir.

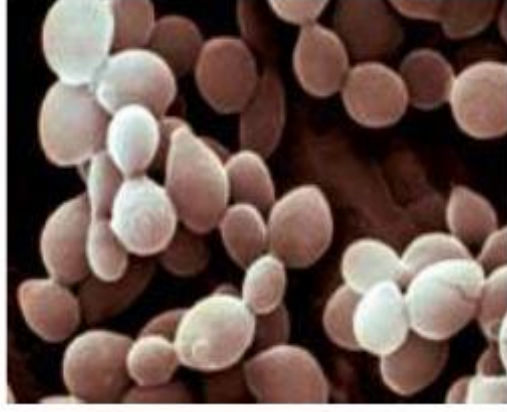
Ülkemizde ekmek mayası (yaş maya, kuru maya, instant maya) olarak üretim yapan 4 ayrı şirkete ait 7 ekmek mayası fabrikası bulunmaktadır. Toplam üretim 160.000 ton/yıl civarında olup bunun 100.000 tonu iç piyasada tüketilmektedir. Gıda katkı maddeleri ve işlem yardımcılarının, dünya ticaretinde önemli bir yer tutmakta ve zaman içerisinde bu yerin artması beklenmektedir.

Türkiye canlı maya ihracatında dünyada ilk sırada yer almaktadır. Cansız maya ihracatında ise dünya sıralamasında 32. sırada bulunmaktayız. Dünya canlı maya ithalatında 3. sırada yer alan Cezayir, yurt dışı talebinin büyük bir kısmını (%63) Türkiye’den karşılamaktadır. (Maya Sektör Raporu, 2008)

Ülkemizde maya ithalatının büyük bir kısmını cansız maya oluşturmakla birlikte düşük bir miktarda canlı maya ithalatı gerçekleştirilmektedir. Maya ithalatının büyük bir kısmını İngiltere’den yapmaktayız.

2.1.1 Maya üretimi

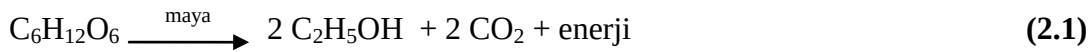
Mayalar, mikroorganizma ailesine mensup, çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük ve tek hücreli canlılardır. Maya hücreleri yuvarlak veya oval şeklinde olup, boyutları 2-3 µm ile 20-50 µm arasında değişir ve 1gram yaş maya yaklaşık on milyon hücre içerir (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1 : Ekmek mayası hücreleri

Bilinen maya türü yaklaşık 600 adettir. Bu maya türlerinden sadece birkaç tanesi ticari öneme sahiptir. Ekmek yapımında kullanılan maya türü “ *Saccharomyces Cerevisiae*” ‘dır (Stone, 1998). Bu maya türü ekmek yapımı ve etil alkol üretiminde kullanılan endüstriyel bir mikroorganizmadır. Uygun pH ve sıcaklıkta, gerekli besinleri içeren sıvı ortama bir miktar aktif maya (biyokütle) aşılanırsa, biyokütle üremeye başlar. Bu aşamada biyokütle tarafından çevredeki besinler tüketilir ve biyokütlenin ortamdaki derişimi artar.

Maya hücresi gelişebilmesi için gerek duyduğu besini ve enerjiyi şekerden sağlar. Temel gereksinimlerinden bir diğeri de oksijendir. Mayanın uygun besi ortamında havalı koşullarda üremesiyle ortamda karbondioksit ve su oluşur. Havasız ortamda ise etil alkol ve karbondioksit gelişimi olur. Eğer ortamda yeterli oksijen yoksa maya etanol üreterek çoğalmaya devam eder. Mayanın istenilen şekilde üretilebilmesi için ortamdaki oksijen aktarımının iyi, etanol oluşumunun az olması gerekmektedir. Ekmek mayası hamurdaki fermente edilebilir şekeri, karbondioksit ve etanole dönüştürür.



2.1.1.1 Kullanılan hammadde ve yardımcı kimyasallar

Ekmek mayası üretimi için ana hammadde olarak şeker endüstrisinin yan ürünü olan şekerpancarı melası kullanılmaktadır. Bu melastan *Sacchchromyces cerevisiae*’nin aerobik fermentasyonu ile ekmek mayası üretilmektedir.



Şekil 2. 2 : Melasın görünümü

Ekmek mayasının yaklaşık olarak bileşimi Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 : Ekmek mayasının yaklaşık bileşimi

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

2.1.1.2 Üretim prosesi ve işlemler

Maya hücreleri, bir dizi fermentasyon tankları içinde geliştirilirler. Maya fermentasyon tankları, aerobik şartlar altında (serbest oksijen veya aşırı hava ortamı) işletilirler, çünkü anaerobik (oksijensiz) şartlarda, fermente olabilen şekerler, etanol ve karbondioksit oluşumunda tükenirler. Bu da maya üretim verimini düşürür (Safriet, 1994).

Birbirini takip eden fermantasyon aşamaları sırasıyla aşağıda yer almaktadır. Ayrıca Şekil 2.3’ te maya üretim prosesi akım şeması bulunmaktadır.

- Eğik agar

Eğik agar aşamasında mayanın gelişmesi için gerekli besin maddeleri eklenerek gelişim sağlanmaktadır.

- Aşı balonu

İkinci aşama olan aşı balonuna aktarılan maya gerekli tuzlar, şeker ve oksijen ile gelişime bırakılmaktadır. İlk iki aşama aşılama prosesidir.

- Pür kültür fermantasyonu

Üçüncü aşama pür kültür fermantasyonudur. Fermantasyonun gerçekleşeceği fermentöre gerekli tuzlar, nutrientler, üretimin hammaddesi olan melas ve su ilave edilmekte ve fermentör steril edildikten sonra aşı balonunda geliştirilmiş maya aşılansaktadır.

- Ana maya fermantasyonu

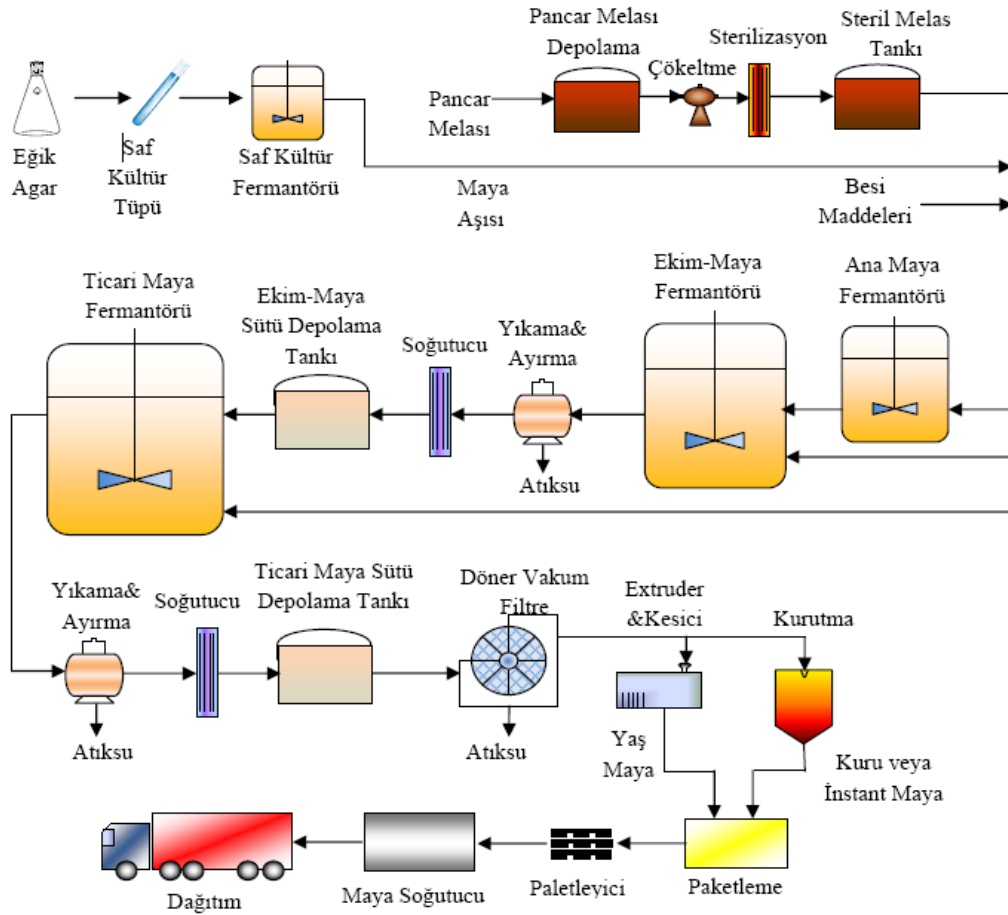
Dördüncü aşamada ana maya fermantasyonu için pür kültürde olduğu gibi önceden gerekli nutrientler ve su ilave edilerek yine sistem sterilize edilmektedir. Daha sonra pür kültür fermantasyonundan elde edilen mayanın bir kısmı bu ortama aktarılmaktadır.

- Ekim maya fermantasyonu

Ana maya fermantasyonundan sonra elde edilen mayanın bir kısmı ekim maya fermantasyonuna aktarılmakta ve bu işlem sonunda elde edilen maya separatörler yardımıyla fermantasyon ortamından ayrılmaktadır. Maya böylece ekim maya sütü olarak adlandırılan hale getirilmiş olur.

- Ticari maya fermantasyonu

Son aşama olan ticari maya fermantasyonunda ise amaç, maya üretiminin yanı sıra maya kalitesinin de artırılmasıdır. Bu kapsamda mayaya kurutma ve paketlemeye hazır olmasını sağlayacak, ayrıca raf ömrünü arttıracak nitelikler kazandırılır.



Şekil 2.3 : Maya üretim prosesi genel akım şeması (Öztürk vd., 2010)

2.1.1.3 Ürün oluşumu ve paketlenme

Üretilen %4–5 kuru madde muhtevalı maya çözeltisi separatörlerde süzülükten sonra %18–22 kuru madde muhtevalı maya sütü elde edilmektedir. Maya sütünün kuru madde muhtevasının yükseltilmesiyle yaş maya üretilmektedir. Yaş mayanın kuru madde muhtevası yükseltilerek kuru maya ve instant maya gibi ürünler elde edilebilmektedir. Maya ürününün çeşidine göre paketlenme yapılır.

- Yaş maya

Ticari maya fermantasyonu sonucu elde edilen ticari maya sütünün döner vakum filtreden geçirilip kuru madde muhtevasının %30-33'e yükseltilmesiyle elde edilen üründür.

- İstant maya

Yaş mayanın kurutma işlemi ile kuru madde muhtevasının %90–96'ya yükseltilmesiyle elde edilen üründür.

2.1.2 Maya endüstrisi emisyonları

Uçucu organik bileşik emisyonları mayalanma sürecinin yan ürünü olarak oluşmaktadır. Yayılan iki ana uçucu bileşik etanol ve asetaldehittir. Diğer yan ürünler; bütanol, izopropil alkol, 2,3 bütandiol, organik asitler ve asetatlardır. Toplam uçucu organik bileşik emisyonlarının % 80-90'ı etanol ve kalan % 10-20'si alkol ve aset aldehytleri içerir. Asetaldehit hava kirliliğine sebep olur (Safriet, 1994).

2.1.3 Maya atıksularının özellikleri ve arıtma yöntemleri

2.1.3.1 Temel kirletici parametreler ve maya atıksularının özellikleri

Maya endüstrisi atıksuyundaki temel kirletici parametreleri; COD, BOD, AKM, türbidite, yağ ve gres, toplam azot, toplam fosfordur. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Çizelge 2.2' de verilmiştir (Tünay, 1996).

Çizelge 2. 2 : Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler

<i>Fiziksel Parametreler</i>	<i>Kimyasal Parametreler</i>	<i>Biyolojik Parametreler</i>	<i>Deşarj bilgileri</i>
Renk	pH	BOD ₅	Ortalama günlük akış oranı
Koku	COD	Patojenik mikro-organizmalar	Sürekli maksimum akış oranı
Radyoaktivite	TOC	Toksisite	Akış değişimin maksimum oranı
Sıcaklık	İnorganik bileşenler		
AKM	Klor ihtiyacı		
DO	Yağ ve hidrokarbonlar		
Köpük	Fenol		
Korozyon	Toplam çözünmüş tuzlar		
Bulanıklık	Sülfatlar		
	Azot ve fosfor		
	Sertlik		
	Klor iyonu		

Oluşan proses atıksuları başlıca 3 ana gruba ayrılabilir:

- Yüksek kirlilikte atıksular: ($KOI > 8000 - 10.000 \text{ mg/L}$). Döner filtre yıkama, evaporasyon tesisi yıkama ve melas tankı yıkama suları.
- Orta seviyede kirli atıksular: ($KOI = 500 - 3000 \text{ mg/L}$). Evaporasyon kondensatı, fabrika kesonuna gelen proses/yıkama suları.
- Düşük kirlilikte sular: ($KOI < 100 \text{ mg/L}$). Ekipman durulama, kazan blöfleri, soğutma suyu taşkınları vb.

Bu sulardan yüksek ve orta kirlilikte sular, Buffer tankı üzerinden anaerobik arıtmaya alınmak, bir kısım orta kirlilikte sular ile çok düşük kirlilikli sular doğrudan aerobik arıtmaya verilmektedir.

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

2.1.3.2 Maya atıksuları deşarj limitleri

Ekmek mayası endüstrisi atıksuları, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (31 Aralık 2004)'ne göre Gıda Sanayi kategorisi Maya Üretimi alt kategorisine girmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Maya atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOI_5 , KOI , toplam AKM, yağ ve gres parametreleridir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde sektör bazında çeşitli maya endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.4'te verilmiştir. Bu Yönetmelik, 31 Aralık 2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi gazetede yayınlanmıştır.

Çizelge 2. 3 : Maya endüstrisi atıksuyu alıcı ortama deşarj standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT	KOMPOZİT
		NUMUNE 2	NUMUNE 24
		SAATLİK	SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	1200	1000
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
Yağ ve Gres	(mg/L)	60	30
pH		6-9	6-7

2.2 Ekmek Mayası Endüstrisi Atıksularında Renk Problemi ve Renk Giderme Yöntemleri

2.2.1 Renk

2.2.1.1 Rengin tanımı

Renk, ışığa bağlı bir kavramdır. Gözümüz sadece ışığa karşı duyarlı olduğundan, ancak ışığın varlığında renkler fark edilebilir. Renk kelimesi birçok anlamda kullanılır (Gönder, 2004).

Psikolojik renk, insan beyninde uyandırılan bir duygu olarak ifade edilebilir.

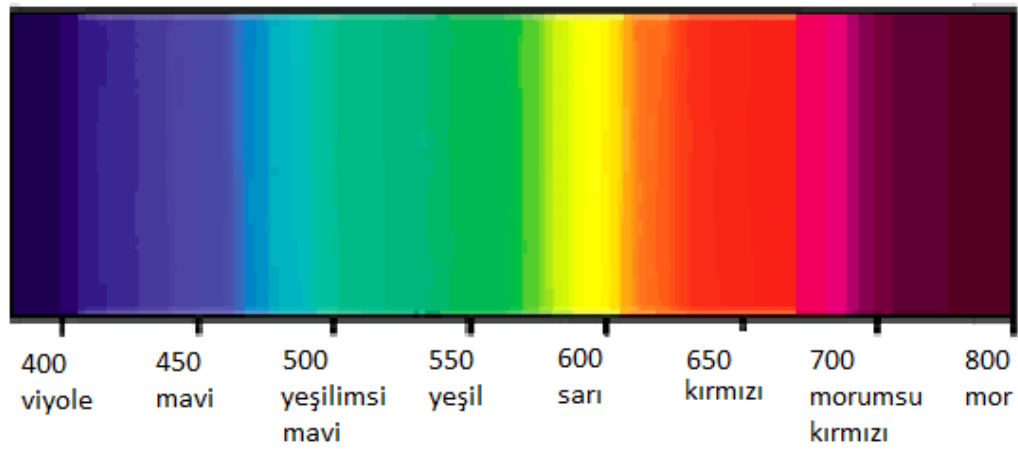
Fizyolojik renk, farklı ışık türlerinin (örn. Güneş ışığı, elektrik lambası vs.) gözümüzün retinasında ve görme sinirlerinde oluşturduğu fizyolojik olaylar topluluğudur.

Fiziksel renk ise belirli bir ışığın hangi dalga boylarını hangi oranda içerdiğinin ölçü ve rakamlarla kesin olarak belirtilmesidir. Fiziksel renk, spektroskopik yöntemlerle ölçülmektedir (Gönder, 2004).

Renk, organik bileşiğin yapısında yer alan ve "kromofor grup" adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucunda göz tarafından görülen karakteristik şeklinde tanımlanabilir. Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara "adsorplanan renk", yansıttığı kısımlara ise "komplementer renk" adları verilir (Birgül, 2006). Çizelge 2.4'te absorplanan dalga boylarına göre yansıtılan renkler verilmiştir.

Çizelge 2. 4 : Işık absorpsiyonu ve renk

Absorplanan Işık		Bileşiğin Rengi (komplementer renk)
400-440 nm	Viyole	Sarımsı yeşil
440-480 nm	Mavi	Sarı
480-490 nm	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500 nm	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560 nm	Yeşil	Eflatun
560-580 nm	Sarımsı yeşil	Viyole
580-595 nm	Sarı	Mavi
595-605 nm	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605-750 nm	Kırmızı	Mavimsi yeşil



Şekil 2. 4 : Görünür spektrum (Nanometre dalga boyunda)

Görünen ışık 400 - 750 nm dalga boyunda olup, elektromagnetik spektrumun çok küçük bir kısmını oluşturur(Şekil 2.4). Sarı renkli görünen maddede mavi ışığın dalga boyu ($\lambda=440-480$ nm), yeşil renkli görünen maddede kırmızı ışığın dalga boyu ($\lambda=605-750$ nm) absorplanmıştır.

2.2.1.2 Rengin atıksuda önemi

Renk, endüstriyel atıksularda karşımıza çıkan problemlerden biridir. Tekstil, vernik ve boya, kağıt hamuru ve kağıt, mürekkep, kozmetikler, plastikler, deri ve gıda endüstrisi atıksularında renk problemi mevcuttur.

Ekmek mayası endüstrisi atıkları, yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve koyu kahve rengi nedeniyle önemli bir kirlilik kaynağıdır. Atıksuyun koyu kahve rengi genellikle bir tür şeker-azot karmaşık bileşikler olan melanoidin türü bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Melanoidin bileşikler ise ekmek mayası endüstrisinde hammadde olarak kullanılan şeker pancarı

melasından, üretimdeki çeşitli işlemler sonucunda atık suya geçmektedir (Mutlu ve diğ., 2001).

Melanoidin pigmenti alkol damıtma veya ticari maya üretimi sonucunda çıkan, melas içeren atık sularda bulunan koyu kahve renkli, yapısı karmaşık olan biyopolimerdir. Melanoidinler doğal olarak gıda ve içeceklerde de yaygın olarak bulunmaktadır (Painter, 1998). Yüksek oranda renk veren bu bileşiklerin parçalanması oldukça zordur (Miyata, 2000). Organik maddelerde bulunan amino ve karbonil grupları arasındaki maillard reaksiyonlarının sonucunda oluşur. İçerisinde melas gibi yüksek oranda renk içeren atık sular göl, nehir, deniz gibi ortamlara deşarj edildiğinde, alıcı ortamların bulanıklılığını arttırarak, güneş ışığının suyun içerisine girişini azaltırlar. Bunun sonucunda sudaki yaşam fotosentez aktivitesi ve buna bağlı olarak çözünür oksijen konsantrasyonunun azalması nedeniyle zarar görür (Kumar ve diğ., 1997).

Bu endüstrinin atıksularının anaerobik-aerobik arıtma kombinasyonu sonrasında proses suyundaki KOİ giderimi büyük ölçüde sağlanmış olsa bile atıksudaki renk ve koku (bozuk yumurta ve lağım kokusuna benzeyen spesifik bir koku) giderilmiş olmamaktadır. Bu koyu renk, maya üretiminin hammaddesi olan melastan kaynaklanmaktadır. Yeterli renk ve koku giderimi sağlanamadığı durumlarda, maya atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik görünümü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır (Delipınar, 2007).

Renk, maya endüstrisi atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyısal deşarj standartında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir (Mahramanlıoğlu ve diğ., 2006)

Türkiye’de yasal mevzuatta renk parametresi bazı yönetmeliklerde yer almaktadır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)’nde Bölüm 6’da verilen “Alıcı Su Ortamına Atıksu Deşarj İzni” ile ilgili maddelerden Madde 37’de renk parametresine değinilmektedir. Bu maddeye göre: Alıcı su ortamında renk parametresi 300 birim (Pt-Co) den fazla ölçülür ise ortama deşarj yapan ilgili işletmelerin sektör

tablolarındaki analizler yeniden yapılır. Yapılan analiz sonucunda sektör tablosunda belirtilen parametrelerde istenilen limitlerin sağlanmaması halinde gerekli işlem yapılır. Ayrıca, SKKY Yönetmeliği gereğince (Ekler-Tablo 1), alıcı su ortamına deşarj edilen suyun rengi alıcının sınıfına göre 5 (Sınıf I), 50 (Sınıf II), 300 (Sınıf III) Pt-Co' dan yüksek olmamalıdır.

24 Nisan 2011 tarih ve 27914 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde değişiklik yapılmasına dair yönetmelikte renk parametresine sınır getiren bir tablo eklenmiştir. Sınırlandırmaya göre renk değeri 2 saatlik kompozit numune için 280 Pt-Co, 24 saatlik kompozit numune için ise 260 Pt-Co'u geçmemelidir.

2.2.1.3 Renk ölçüm yöntemleri

İki tür renk kavramı vardır:

Gerçek renk: Atıksu numunesi içindeki bulanıklık oluşturuıcı partiküllerin doğurduğu rengin önüne geçilmesi için santrifüj ve filtrasyon tatbik edilmiş numudeki renktir. Gerçek renk organik maddelerden kaynaklanır.

Zahiri renk: Santrifüj veya filtrasyon yapılmaksızın doğrudan ölçülen renktir. Zahiri renge kolloid ve askıda maddeler sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksularda her iki renk türü de ölçülmelidir.

Standart çözeltilerle mukayese (görsel mukayese) metodu, arazi metodu ve renk ölçme cihazları (spektrofotometre) ile renk tayini yapılmaktadır. Endüstriyel atıksularda kirlenmeler farklı renkler üretebileceği için bu tip suların renk tayini ölçme cihazları ile yapılmalıdır (Barlas, 1999).

Görsel Karşılaştırma Metodu: Rengin, numunenin bilinen konsantrasyonlardaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu "mg/l Pt-birimi" şeklinde tespit edilir. Karşılaştırma işlemi özel olarak yapılmış ve uygun bir şekilde kalibre edilmiş renkli cam disklerle yapılır.

Platin-Kobalt (Hazen Metodu) metodu standart bir metod olup, kloroplatinat iyonu şeklindeki 1 mg Pt/L konsantrasyonu ile oluşturulan 1 renk birimidir.. Ölçümlerde 500 mg/L platin için K_2PtCl_6 (Potasyum kloroplatinat)'dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur.

0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin distile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır (Barlas, 1999).

Platin-kobalt metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir (Barlas, 1999). Çok hafif bir bulanıklık bile, görülen rengin gerçek renkten çok büyük çıkmasına neden olur. Bu nedenle bulanıklık, gerçek rengin ölçümünden önce giderilmelidir. Suyun renk değeri, pH'daki artışa bağlıdır. Renk değerleri kaydedilirken, tespit edilen her renk için pH değeri belirtilmelidir (Barlas, 1999). Bu yöntemde çevre kirletici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir.

Spektrofotometrik Yöntem: Bir çözeltinin rengi demek, bunun içinden geçen ışığın fiziksel ya da çoğunlukla psikolojik rengi demektir. Bu metotta, bir maddenin görüldüğü renginin komplementer rengindeki dalga boyu absorplanır ve spektrofotometre yardımı ile adsorplanma miktarı tespit edilir (Barlas, 1999).

Tristumulus (Üç Boyutlu) Filtre Metodu: Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış üç adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözeltiden geçen tristumulus ışığının yüzdesi her üç adet filtre için de belirlenir. Belirlenen transmittans değerleri trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür. Bu yöntem içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir. Bazı durumlar dışında spektrofotometrik yöntemle benzer sonuçlar verir (Barlas, 1999).

ADMI Tristumulus Filtre Metodu : Bu metot tristumulus metodunun geliştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemle numunenin rengi renk tonuna bağlı olarak, Adams-Nickerson tarafından bulunmuş olan formül yardımıyla numuneler arasındaki renk farklılıkları hesaplanarak belirlenir. Örneğin iki numunenin rengi görsel olarak birbirinin aynısıysa ADMİ renk değerleri de aynı olacaktır. Yöntemin modifikasyonu Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından yapılmıştır (Barlas, 1999).

Renklilik Sayısı : Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisiyle numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin “mg/L Pt-Birimi” şeklinde belirlendiği bu yöntemde

evre kirletici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği lkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887’ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Numunenin 0.45  m membran filtreden süzülmesinden sonra ölçüm yapılır. Burada söz konusu olan renk “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin Őiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve absorpsiyonun (ektinksiyonun) bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge alan sular ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularının rengi $\lambda=436$ nm dalga boyunda ölçülürler. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ektinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında lmler yapılır. Endüstriyel atıksuların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan  dalga boyu seçilmiştir:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm}$$

$\lambda=436$ nm (Hg 436 nm)’de lm zorunludur. $\lambda (2)$ ve $\lambda (3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ektinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olabilir (Barlas, 1999).

lm yapılan spektrofotometrik cihaz 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında lmlere uygun olmalıdır. lmden önce çözünmemiŐ maddelerin giriŐimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir. Fakat filtrasyonun kendisi de bazı istenmeyen durumlara neden olabilir (rnek: Hava ile temas sonucu oluŐabilecek çökelmeler).

Demir ve mangan bileşikleri filtre tarafından tutulabilir veya bu esnada renkli bir oksidasyon basamağına ykseltgenebilirler. Çok ince kolloidlerin var olması durumunda berrak bir süzüntü elde edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir (Barlas, 1999).

Ölçüme başlarken ilk olarak spektrofotometre işletmeye alınır. Su numunesi, spektrofotometre küvetine konur. Karşılaştırma küvetine de, optikçe saf su konur. Doğal suların, 436 nm dalga boyunda adsorbansları, optikçe saf suya karşı ölçülür. Doğal sular gerektiğinde, endüstriyel atıksular ise mutlaka 525 nm ve 620 nm dalga boyunda da adsorbansları ölçülür. Avrupa Normuna göre belirlenen limitler, 436 nm için 7 m⁻¹, 525 nm için 5 m⁻¹, 620 nm için 3 m⁻¹'dir (Barlas, 1999).

Spektral Absorpsiyon değeri α (λ), denklem (2.2) ile hesaplanır (EN ISO 7887):

$$\alpha = \frac{A}{d} \times f \quad (2.2)$$

A: λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu

d: Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)

f: Spektral Absorpsiyon değerini m⁻¹ biriminde elde etmek için faktör, burada

f = 1000

Bu durumda RES birimi m⁻¹ olmaktadır. Tüm bu ifadelerde Lambert-Beer Kanunu geçerlidir (Barlas, 1999).

2.2.2 Ekmek mayası endüstrisi atıksularından renk giderim yöntemleri

Ekmek mayası endüstrisi atıksuyundaki koyu renk; melanoidin bileşiklerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Melanoidin pigmenti alkol damıtma ve maya üretim fabrikalarından çıkan atıklara koyu kahverengi renk veren biyopolimer kompleksidir. Organik maddelerde amino ve karbonil grupları arasında oluşan bir takım reaksiyonlar sonucunda meydana gelir. Bu renkli maddeler zor parçalanır ve verdikleri rengin giderimi zordur (Alkan, 2010).

Dünyanın gelişmiş birçok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin giderilmesi ile ilgili değişik arıtma uygulamaları yapılmakta ve çok sayıda çalışma sürdürülmektedir. Renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileri; iyon değişimi, koagülasyon, adsorpsiyon, membran prosesler, oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleridir (Öztürk ve diğ., 2005, Altınbaş ve diğ., 2003).

En önemli renk giderim metotlarından birisi kimyasal oksidasyondur. Klor, hidrojen peroksit, ozon ve ıslak hava oksidasyonu (wet-air oxidation) ve ileri arıtma oksidasyonu (O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV) renk gideriminde kullanılan kimyasal oksidasyon metotlarındandır.

2.2.2.1 Fiziksel arıtma yöntemleri

Membran Prosesler: Membran arıtma işlemi, bir sıvının yüksek basınç altında polimerik bir membrandan geçirilerek bileşenlerine ayrılması ile gerçekleşmektedir. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve ters osmoz başlıca membran ayırma prosesleridir.

Ters osmoz ve Ultrafiltrasyon prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Basınçlı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Osmotik basınç dengelenene kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında, akış yönü aksine çevrilir, su molekülleri geri dönmeye başlarlar. Bir süre sonra basınç uygulanan yönde sadece konsantre kısım kalır. Böylece basınç altında polimerik membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması işlemi gerçekleşmiş olur (Sert, 2006).

Adsorpsiyon: Renk giderimi açısından en etkili metotlardan biridir. En yaygın kullanılan ve pahalı olan adsorban madde olan aktif karbondur. Kömür, silika jel, boksit, zeolit ve bentonit gibi kolay elde edilen ve ucuz adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Ancak, ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorpsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesini gerektirmektedir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır (Sevimli, 2000).

İyon Değişimi: İyon değişimi renkli atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. İyon değişiminde doğal (alüminyum silikatlar, zeolit) ve sentetik reçineler kullanılır. Moleküllerinde SO_3H^- ve NH_4^+ aktif grupları yerleştirilmiş polimerler yaygın olarak kullanılan sentetik reçinelerdir. Atıksu iyon değiştirici reçineden kullanılabilir kapasitesi dolana kadar geçer. Bu metodun avantajı iyon değiştiricilerin rejenere edilebilmesidir (Sert, 2006).

İyon değişiminde performans ve maliyet reçinenin iyon değiştirme kapasitesi ve rejenerantın miktarına bağlıdır (Öztürk ve diğ.,2005).

2.2.2.2 Biyolojik arıtma yöntemleri

Renkli atıksuların arıtımı için genellikle biyolojik arıtma sistemlerinden uzun havalandırmalı aktif çamur prosesi kullanılmaktadır. Fakat alışlagelmiş biyolojik arıtma sistemleri istenilen ölçüde renk gideriminde başarılı olamamaktadır.

Bazı anaerobik ve aerobik bakteri türlerinin, hammadde olarak melas kullanan endüstriler için renk yönünden ciddi problem olan melanoidin pigmentini parçalayıp kullanma özellikleri olmasına karşın, bakterilerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine adapte edilmesi, her bir türün optimum isteklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalarda zorluklar, melanoidin pigmentinin renk giderimi çalışmalarını zorlaştırıcı etkenler olarak belirtilmiştir. Bu nedenle mikroorganizmalarla renk giderimine yönelik çalışmalar, laboratuvar düzeyinden endüstriyel boyuta taşınamamıştır (Alkan, 2010).

2.2.2.3 Kimyasal arıtma yöntemleri

Koagülasyon: İyi bir verim için etkili koagülantın bulunması gerekmektedir. İnorganik koagülantların atıksuya eklenmesiyle, arıtılan atıksuyun fizikokimyasal özelliklerinde değişiklikler (pH değişmesi gibi) oluşabilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı; çamur tabakasının oluşmasıdır. Oluşan çamurun uzaklaştırılması ve bertarafı, arıtma maliyetini arttıracığından bu tür problemlerle karşılaşmamak için koagülant olarak polielektrolit kullanılabilir (Dikmen, 1998).

Kimyasal Oksidasyon: Su ve atıksu arıtımında, renk, koku, zehirlilik gibi özellikleri olan istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ve daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanmaktadır.

Kimyasal oksidasyon ile atıksulardaki kirleticiler son ürünlere veya daha kolay ayrışabilen ara ürünlere dönüştürülür (Öztürk ve diğ., 2005). Oksitlenme proseslerinde, uygun oksitleyici maddeler ile organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmesi sağlanır. Bu amaç doğrultusunda klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi kimyasal oksidanlar veya bunların kombine sistemleri oksitleme prosesinde kullanılmaktadır.

Su ve atıksu arıtımında kullanılan çeşitli oksidantların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2. 5’de verilmektedir.

Çizelge 2. 5 : Arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri
(Clarke ve Knowles, 1982)

TÜR	Oksidasyon Potansiyelleri (V)
Flor	3.03
Hidroksil serbest radikali	2.80
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.76
Permanganat	1.68
Hipoklorik asit	1.49
Klor	1.36
Hipobromik asit	1.33
Brom	1.07
Klordioksit	0.95
İyot	0.54
Oksijen	0.40

Kimyasal oksidasyon uygulanmasında, oksidasyon mekanizmasına bağlı olarak birtakım kısıtlamalar bulunmaktadır. Kullanılan oksitleyici madde de arzu edilen özellikler:

- Reaksiyon sonucunda ürünler oluşturmaması,
- Yüksek arıtma verimi,
- Diğer arıtma işlemlerini olumsuz etkilememesi,
- Kolay uygulanabilir,
- Ekonomik olmasıdır.

Klor ve hipoklorit ile oksidasyon: Klor gazı ve sodyum hipoklorit bileşiğinin oksidasyon potansiyelleri yüksektir. Genellikle dezenfektan olarak kullanılmalarının yanı sıra endüstriyel atıksularda renk giderimi amacıyla da kullanılmaktadırlar. Klor gazı ve hipoklorit suda iyonlaşarak hipoklorit iyonunu oluştururlar. Hipoklorik asit aktif oksitleyicidir ve pH azaldıkça oluşumu artar.

Klorun (Cl_2) belli başlı bileşikleri sodyumhipoklorit (NaOCl), hipoklorik asidi (HOCl) ve klordioksittir (ClO_2).

Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Renk giderimi için klor gazı kullanılması durumunda;



Bir klor molekülünün iyonlaşması sonucu bir hipoklorit iyonu oluşmaktadır (Ölmez, 1999).

Klor gazı ve hipoklorit ile yüksek oranda KOİ ve renk giderimi elde etmek mümkündür. Ancak rengin tamamen giderilmesi için diğer klorlu birleşiklerin kullanımında istenmeyen yan reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu kanserojen klorlu organik maddeler (AOX-adsorplanabilen organik halojenler yada organo klorür bileşikler) açığa çıkabilir.

Fenton Prosesi: Hidrojen peroksit ve demir (II) tuzunun karışımı ile OH radikali üretilmesidir. Fenton prosesinin atıksu arıtımındaki başarısı yüksek oksitleyici özelliğe sahip olan hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirdiği için avantajlıdır.

Fenton reaktanı kullanımında yatırım ve işletme maliyetleri ile enerji tüketimi çok düşüktür fakat kimyasal tüketimi çok yüksektir.

Fenton prosesinin en önemli dezavantajı, prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğudur (Marechal ve ark. 1997, Arslan 2000).

Islak Hava Oksidasyonu, Katalitik Islak Hava Oksidasyonu: Hava oksidasyonu süreci (WAO), yüksek sıcaklık (tipik olarak 288 °C) ve basınçta (tipik olarak 136 atm) oksijen veya hava ile sulu çözelti veya süspansiyondaki organik ve inorganik maddelerin oksidasyonudur.

Bu yöntemle çözünmeyen organik maddeler, daha basit çözünen organik bileşiklere dönüşmektedir. Bu organik bileşikler tamamen oksitlenmekte ve NO_x, HCl, dioksin vb. olmadan su ve karbondioksit dönüşmektedir (Baladın, 2007).

Proses verimi, atıksuya heterojen veya homojen bir katalizör ilavesi ile artırılabilir. Katalizör ilave edilmiş bir prosese “Katalitik Islak Hava Oksidasyonu” adı verilmektedir. Katalizör ilavesi reaksiyon hızını arttırmakla birlikte gerekli basınç ve sıcaklık seviyelerini düşürmekte ve reaksiyon süresini kısaltmaktadır. Bu yöntemin dezavantajları; işletme problemlerinin olması ve yüksek maliyetler gerektirmesidir (Sevimli, 2000).

Fotokatalitik oksidasyon: Katalizör yüzeyine uygulanan UV yardımıyla kirleticilere karşı yüksek oksitlenme kapasitesine sahip bir ortamın oluşmasıdır. Bu prosesin uygulanması bakımından basit oluşu, maliyetinin düşük oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedenleriyle ticari açıdan da ilgi görmektedir.

TiO₂ diğer katalizörlere göre, yöntemi daha etkili ve ucuz hale getirmek için yapılan çalışmalarda daha iyi sonuç vermiştir. TiO₂ katalizör olarak oldukça stabildir, toksik değildir. Ayrıca oda sıcaklığında çalışabilir ve bol miktarda mevcut olup ucuzdur.

2.2.3 Ozon ile oksidasyon

2.2.3.1 Ozonun bulunuşu

Ozon 1781 yılında içinden elektrik kıvılcımları geçirilen havada oluşan koku nedeniyle Van Marum tarafından fark edilmiş daha sonra 1840 yılında C.F.Schoenbein tarafından yeniden keşfedilerek ozon adı verilmiştir. Marignac, Becquerel ve Fremy tarafından incelenerek yapısı ve Soret’in yaptığı araştırmalar sonucu da formülü bulunmuştur (Batinay, 2008).

2.2.3.2 Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ozon, oksijenin O₃ formundaki allotropudur. Redoks potansiyeli birçok maddeye göre yüksektir. Bu nedenden dolayı kuvvetli bir oksidan olarak aynı zamanda içme suyunda dezenfeksiyon amacıyla, organik madde kontrolünde etkin olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Normal sıcaklıkta kendine has bir kokusu ve mavimsi bir rengi vardır. Ancak düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında rengi fark edilmez.

Çizelge 2. 6 : Saf ozonun özellikleri (EPA, 1986)

Moleküler Ağırlık, g	48
Kaynama Noktası, °C	-111,9±0,3
Kritik Sıcaklık, °C	-12,1
Erime Noktası, °C	-192,5±0,4
Kritik Hacim, cm ³ /M	111
Kritik Basınç, atm	54,6

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır; bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozon üretiminde en çok kullanılan yöntemler, elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleridir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Bunların çalışma prensibi; yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi için, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur (Batinay, 2008).

2.2.3.3 Ozonun oksidasyon mekanizması

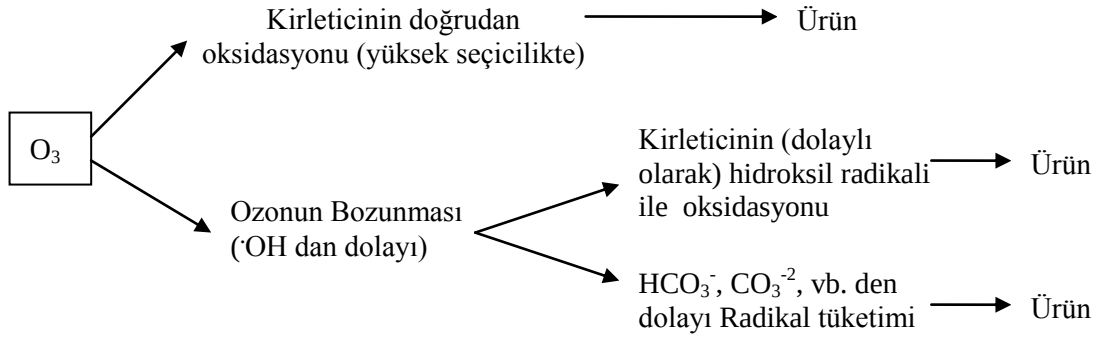
Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde olmadığı için başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Ozon bu güçlü oksitlenme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder.

Ozonun çözünürlüğü, genellikle sıcaklığa ve ozonun kısmi basıncına bağlı olmakla birlikte havadan ozon elde edildiği durumda aşağıdaki yöntemler kullanılarak ozonun çözünürlüğü artırılabilir.

- Sıcaklığı düşürmek
- Havadaki (oksijendeki) ozon konsantrasyonunu arttırmak
- Hava (oksijen) basıncını arttırmak
- Etkin hava (oksijen) karışımını / dağıtımını sağlamak ve temas süresini arttırmak (Horvath ve diğ., 1985).

Ozon gazı teorik olarak, organik ve inorganik maddeleri en üst oksidasyon kademesine okside edebilmesine rağmen moleküler seçicilik ve bozunma hızları önem taşımaktadır.

Ozon su içerisinde çözündüğü zaman iki yolla organik bileşiklerle reaksiyona girer. Doğrudan moleküler ozon şeklinde veya dolaylı olarak serbest OH radikalleri olarak organik bileşiklerle reaksiyona girmektedir.



Şekil 2. 5 : Ozonun sulu çözeltide gerçekleşen iki tip reaksiyonu (Hoigné ve Bader 1977)

Çözeltinin O_3 molekülleri ile hızla reaksiyona girebilmesi durumunda veya asidik koşullarda, kirletici doğrudan yüksek seçicilikle O_3 molekülleri ile reaksiyona girmektedir. Diğer taraftan OH radikalleri esas oksidasyona sebep olan türler olarak, ortam koşullarının ozonun bozunmasına sebep olmasıyla karşımıza çıkar. Bununla birlikte OH radikalleri O_3 moleküllerine göre oksidasyonda daha az seçici davranmaktadırlar.

Ozon ile oksidasyonda en önemli girişim karbonat ve bikarbonat iyonlarının OH radikali ile meydana gelen ve ozon tüketimine sebep olan reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar karbonat iyonlarının OH radikaline elektron transferi doğrultusunda oluşur (Ölmez, 1999).



Ozonun stabilitesi, ozon konsantrasyonu, pH, iyonik kuvvet, ultraviyole ışını ve radikal ara ürün konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilmektedir. (Tomiyaso ve diğ. 1985)

Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidanlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş reaksiyon verebildiği veya reaksiyona girmediği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu şartlar altında, kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalının oluşumuna yönelik UV/O₃, H₂O₂/O₃ ve H₂O₂/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Arslan ve diğ., 1999).

2.2.3.4 Ozon oksidasyonuna pH'ın etkisi

Genel olarak, nötr pH' larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür. Düşük pH' larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH' larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır (Çizelge 2.5).

2.2.3.5 Ozon oksidasyonun da Temas tankı etkisi

Diğer bir kimyasal dezenfeksiyon yöntemi de ozonlamadır. Ozon temas tanklarına beslenen gaz içerisindeki ozon konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bu nedenle, gaz-sıvı transfer verimi sistemin ekonomisi açısından oldukça önemlidir ve bunun için derin ve kapalı temas tankları yapılır (AAT Teknik usuller tebliği, 2010).

2.2.3.6 Ozon–Hidrojen Peroksit prosesi (O₃/ H₂O₂)

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksidin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO₂⁻ moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan, 2000).

Düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları, başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO_2^- iyonları (2.9) denkleminde göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2 , HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Zhou ve ark., 2002).

2.2.3.7 Ozon /UV prosesi (O_3/UV)

Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye $h\nu$ foton enerjisini alarak geçer ve fotonun enerjisi uyarılmış moleküle aktarılmış olur. Depolanan bu enerji başka bir moleküle aktarılabilir, ısı veya ışık olarak çevreye yayılabilir. Bu geçiş enerjisi genellikle görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışınlarla karşılık gelmektedir. Ozonlama reaksiyonlarında ise UV radyasyonunun kullanılması da bu temele dayanmaktadır. Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir (Küni, 2009).



O_3/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H_2O_2 ile açıklanabilir. Bu mekanizmanın verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe eder ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet eder (Kılıç, 2008).

2.2.3.8 O₃/H₂O₂/UV prosesi

Bu proseste meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda OH· radikalleri üretilir.



Stokiyometrik denkleme göre (2.17) ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elimine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir. Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan OH· radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses OH· radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır (Birgül, 2006).

Çizelge 2. 7 : Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırması (Sevimli, 2000)

Proses	Avantajları	Dezavantajları
Fenton oksidasyonu	• Prosesi ve ekipmanı çok basit • Çok düşük ilk yatırım ve düşük işletme maliyeti • Çok düşük enerji tüketimi	• Çamur oluşumu • Özel atık • Tuz oluşumu • Uzun reaksiyon süreleri • Kimyasal ihtiyacı yüksek
UV/H ₂ O ₂	• Çamur oluşumu yok • Tuz oluşumu yok • Yüksek güvenlik,kolay uygulama • Kısa reaksiyon süreleri • KOİ giderimi • Kimyasal ihtiyacı çok düşük	• Askıda katı maddenin giderilmesi gerekir • Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti • Enerji tüketimi çok yüksek
O ₃ /H ₂ O ₂	• Çamur oluşumu yok • Tuz oluşumu yok • Çok kısa reaksiyon süreleri • Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süreleri • Çok düşük kimyasal ihtiyacı • İlk yatırım maliyeti çok yüksek • İşletme maliyeti ve enerji tüketimi çok yüksek	• Sıyırma etkisi • Düşük KOİ giderimi • Kullanılmayan ozonun yok edilmesi • Toksikite, güvenlik ve işletme problemleri

2.2.3.9 Ozonlama prosesinin avantaj ve dezavantajları

Avantajları:

Ozonlama sisteminin maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir. Yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir.

Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidanlara göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir.

Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.

Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya giremediği, suya koku, renk, tat veren maddeler, siyanür, demir, mangan, pestisitler, fenol ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.

Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolaması söz konusu değildir.

Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre çok daha iyidir.

Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun pH'sından ve suda bulunan NH_3 'den etkilenmez.

Arıtma tesisinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır. Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilir.

Ozon çok çabuk olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

Ozonla oksidasyon sonucunda çamur üretilmez.

Ozon yüksek oksidasyon gücüyle sanayide de çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Şehirsel içme suyu arıtma tesislerinde ön ozonlamada (ön klorlamanın yerine), içme suyu şişeleme tesislerinde (şişenin dolumdan önce dezenfekte edilmesi), yüzme havuzlarının dezenfekte edilmesinde, balık üreten kuluçkahanelerde suların dezenfeksiyonunda, kimya sanayinde kimyasal sentez için kağıt sanayinde ağartma amacıyla klor/klordioksit yerine, kozmetik sanayinde ilaç kutularında bakteri oluşumunu engellemek için kullanılmaktadır.

Havadan koku gideriminde, atıksuların biyolojik arıtılabilirliğinin optimizasyonunda ve fenol, azotoksitler, pestisitler, klorlu hidrokarbonlar gibi zehirli maddelerin oksidasyonunda da ozon uygulamaları kullanılmaktadır (Sevimli, 2001).

Dezavantajları:

Dezenfeksiyonda ozon kullanımında, kararlı bir yapıya sahip olmayan ozon hızlı bir şekilde oksijene bozulma eğilimindedir. Ozon suda bakiye bırakmadığı için ozonlamadan sonra son klorlamaya işlemi gerekmektedir.

Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.

Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.

Ozon teknolojisi, genelde tek başına kullanılması ekonomik olmamaktadır. Bu uygulama, ancak çok kademeli bir arıtma tesisinin bir arıtma ünitesi olarak kullanılabilir.

2.2.4 Maya atıksularının kimyasal oksidasyon ile arıtımı ile ilgili çalışmalar

Maya endüstrisi atıksuları, yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve koyu renkle karakterize edilen çok çeşitli kirlilikler içerdiğinden biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bu biyolojik arıtma yöntemleri atıksulardaki kalıcı organiklerin ve rengin giderilmesinde yeterli olmayabilmektedir. Bu nedenle atıksulardaki kalıcı organiklerin gideriminde deşarj kriterlerini sağlamak için bu yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte farklı yöntemlerin de araştırmaları yapılmaktadır.

Biyolojik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş maya endüstrisi çıkış suyundaki renk ve KOİ giderimi için Fenton oksidasyonu ile kimyasal oksidasyonun etkisi araştırılmıştır (Altınbaş ve diğ., 2002). Bu çalışmaya göre, KOİ ve renk giderim verimliliği, sırasıyla, yaklaşık %86 ve %92 olarak 30 dakikalık reaksiyon süresi için tespit edilmiştir. Ayrıca, Fenton oksidasyon prosesi ile maya atıksuyundaki çözünmüş ve inert KOİ içeren organiklerin pek çoğunu giderme yeterliliğine sahip olduğu raporlanmıştır.

Ekmek mayası endüstrisi biyolojik işlem görmüş atıksuyunun ozonasyon ve Fenton oksidasyonu ile arıtımını çalışmışlardır (Altınbaş ve diğ., 2003). Ozonasyon çalışması 15 psi basınçta ve oda sıcaklığında pH 8 alınarak oluşturulmuş ve

reaksiyon 80 dk. sürmüştür. Ozonasyon çalışmasında % 43 KOİ ve % 96 renk giderilmiştir. Fenton oksidasyonu çalışması ise oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon 30 dk. sürmüştür. pH, % 98'lik sülfirik asitle 4'e ayarlanmıştır. Reaksiyon sonunda % 96 KOİ ve % 94 renk giderilmiştir.

Biyolojik olarak ön arıtılmış melaslı fermentasyon atıksuyunun ozon ile kimyasal oksidasyonu araştırılmıştır. (Coca ve diğ. 2003) Renk ve organik madde gideriminde uygulanan ozon dozu etkisini belirlemek için ozon dozu 1,6 ile 11,5 g/h arasında değiştirilmiştir. 30 dakikalık reaksiyon sonrasında % 15–25 kadar KOİ azalma sağlanmıştır. Atıksu renk giderimi ağırlıklı olarak reaksiyonun ilk aşamasında (reaksiyonun 20 dakikası) oluşmuştur. 20 dakikalık reaksiyonla 4,2 g/h'dan yüksek ozon dozlarıyla 80% in üzerinde renk giderimi sağlanmıştır ve reaksiyon süresinin 30 dakikaya çıkmasıyla verimlilik %80 den %90 a yükselmiştir. 30 dakikalık ozonlama süresi sonrası, 3,7 g/h den düşük ozon dozları renk giderim yüzdesinin 80% den daha az olmasına neden olmuştur.

Çalışmada biyolojik olarak ön arıtılmış Pancar melaslı fermentasyon endüstrisi atıksularında ozonun, H_2O_2 'nin, Fenton oksidasyonunun ve O_3/H_2O_2 prosesinin kullanıldığı farklı oksidasyon prosesleri oluşturularak renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır (Coca ve diğ. 2005). Ozonlama 30 dk boyunca 2,3 g O_3 /h L arıtılan atıksu hızında yapılmıştır. Sadece ozonlama ile 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda yaklaşık 76% renk giderim verimi sağlanmıştır. Aynı reaksiyon süresi sonunda 13% KOİ giderimi elde edilmiştir. Yüksek reaksiyon süresi daha fazla giderime yol açmamıştır. Yalnız hidrojen peroksitle yürütülen deneylerde, başlangıçta 0.002 M H_2O_2 atıksuya eklenmiştir. Ancak renk 18 saat reaksiyon süresinden sonra sabit kalmıştır. 18 ve 23 saat sonra basamaklı eklenen H_2O_2 (0.02 M), atıksu rengine azalma görülmemiştir. O_3/H_2O_2 deneylerinde ise başlangıçta 0.002 M H_2O_2 atıksuya eklenmiş hemen sonra, ozon (2,3 g O_3 /h litre arıtılan atıksu) sürekli olarak 30 dk ya kadar beslenmiştir. Renk giderimi 30 dakikalık reaksiyon sonucu 89% a yükselirken, KOİ giderimi 23% e yükselmiştir.

Biyolojik arıtma sistemleri için inert olan organik maddelerin ozonla parçalanması araştırılmıştır (Turan, 2001). Aerobik ve anaerobik arıtma proseslerinden geçmiş, değişik konsantrasyonda fermentasyon endüstrisi atıksuyu ve glikoz çözeltisi ozonlamaya tabi tutulmuştur. Fermentasyon endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtma çıkış suyunun ozonlanması sonucunda, 60–90 dakikalık ozonlama ile çözünmüş

KOİ'de %50–70 arasında giderim sağlanmıştır. Giderilen mg KOİ başına ortalama 2 mg O₃ tüketilmiştir. Ozonlama esnasında KOİ parametresinde düşme BOİ parametresinde artış olduğu gözlenmiştir. Ozonlamadan önce BOİ/KOİ oranı 0,05'den küçük bulunurken, ozonlamadan sonra bu oranın ortalama 0,29 olup, maksimum 0,35'e çıktığı saptanmıştır. Fermantasyon endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtma çıkış suyunda ozonlaması ile %80–100 renk giderim verimi elde edilmiştir. Moleküler ağırlık analizleri sonucunda ozonlamadan önce 1K'dan küçük bölüm %12 iken, bu oran ozonlamadan sonra %31'e çıkmıştır. Ayrıca glikozun aerobik arıtma sonucunda oluşan çözünmüş mikrobial ürünlerin ozonlanması sonucunda, 60 dakikalık temas süresi ile %80 KOİ giderimi sağlanmıştır. Giderilen mg KOİ başına ortalama 2,7 mg O₃ kullanılmıştır. glikozun anaerobik arıtma sonucunda oluşan çözünmüş mikrobial ürünlerin ozonlanması sonucunda, 30 dakikalık temas süresi ile %55 KOİ giderimi sağlanmıştır. Giderilen mg KOİ başına ortalama 4 mg O₃ kullanılmıştır.

Melas fermentasyon atıksuyunun ozon varlığında, SnO₂ katalizörü ile oksidatif renk giderimi reaksiyonu araştırılmıştır (Zeng ve diğ., 2009). NH₄OH ile hazırlanan SnO₂'nin ozonla katalitik aktivitesi NaOH or Na₂CO₃ ile hazırlanan SnO₂'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Araştırmalar sonucu, melaslı fermentasyon atıksuyunun renk giderim veriminin, atıksuyun seyreltme oranının, ozon konsantrasyonunun ve katalizör dozunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte fermentasyon atıksuyunun renk gideriminde, reaksiyon süresinin açık bir etkisi olmamasına karşın, reaktifin pH değerinin önemli bir etkisi olduğuna ulaşılmıştır. Yapılan deneyler sonucu uygun koşullar; melaslı fermentasyon atıksuyunun seyreltme oranı 1:10, hava akış hızı 80 L·h⁻¹, katalizör dozu 2.5 g L⁻¹ ve pH değeri 4.2 olarak tespit edilmiş ve bu koşullar altında 60 dakikalık reaksiyonla renk ve KOİ giderim verimi %60,2 %44,5 olarak bulunmuştur.

Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılarak maya fabrikasının arıtma tesisi çıkış suyunda kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk giderimi araştırılmıştır. Değişik oranlarda seyrelmiş atıksularda çalışılarak kullanılan oksidanların renk gideriminde optimum derişimlerinin bulunması amaçlanmıştır. Hidrojen peroksitle seyreltik atıksulardan renk giderim verimi konsantre atıksularda göre daha düşük bulunmuştur. 1/10 seyreltilmiş suda (pH=7,5) renk giderimi ancak %50 iken ½ seyrelmiş atıksuda %5 derişimli H₂O₂ ile renk giderme verimi %70

olmuştur. Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yapılan deneylerde verim çok kısa sürelerde (10 dk) yüksek değerlere ulaşmış ve suyu seyreltmeden bile kabul edilebilir renk giderimi sağlanabilmiştir. En iyi arıtma verimi ½ seyrelmede %97 olup %5 derişimli NaOCl kullanılarak pH 7,5 'ta 3 saatte sağlanmıştır. İki oksitleyicinin kombinasyonu ile elde edilen sonuçlar NaOCl ile elde edilenlerden farklı olmadığı için sodyum hipokloritin tek aşına kullanılmasını yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. (Kargı, 1999)

Maya endüstrisi atıksu arıtma tesisini geliştirmek için ozon oksidasyonunun kullanımı araştırılmıştır (Blonskaja ve diğ., 2006). Deneysel sonuçlar, ozonlamanın, renk, koku ve genel kirletici konsantrasyonu giderimi için maya atıksuyunun üçüncül arıtımında kullanılabileceğini göstermektedir. Ozonlama sırasında atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin yükselmesi nedeniyle, ozonlamayı anaerobik ve aerobik biyo-oksidasyon ile aynı anda kombine arıtma prosesine uygulanabileceği belirtilmiştir.

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

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

Foto-oksidasyon süreci ile ekmek mayası endüstrisi atıksuyunda renk giderimini ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğine etkisini incelemiştir. En yüksek renk giderim verimi UV/H₂O₂/TiO₂'de % 60.98 olarak gözlenmiştir. UV/ TiO₂'de ışınlama süresi ve katalizör miktarının optimizasyonu BOİ/KOİ oranına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Biyolojik olarak arıtılabilirlikteki iyileşme (BOİ/KOİ) 2 saat sonra 0.11'den 0.18'e çıkmıştır. Ham atıksuyun reaksiyon hız sabiti başlangıçta

0,167 gün⁻¹ iken 3 saat foto-katalizlenmiş atık suda 0,201 gün⁻¹'e çıkmıştır (Can, 2003).

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

Maya endüstrisi proses çıkış suyundan renk giderimi sağlamak amacı ile membran bazlı arıtım sistemleri-mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile çalışılmıştır. Ayrıca optik yoğunluk, renk ve COD giderimi üzerinde ön arıtım metotlarından koagülasyon ve kaba filtrasyonun etkileri de incelenmiştir. Bu araştırma çalışmaları neticesinde, 4000 mg/l giriş COD, 11000 Pt-CO renk değerinde ve 2,39 optik yoğunluk değerine sahip maya endüstrisi atıksuyunun mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon membran kombinasyonu ile başarılı olarak arıtıldığı görülmüştür. COD, renk ve optik yoğunluk giderim değerleri, sırası ile, %72, %89 ve %94 olarak tesbit edilmiştir. Permeatın renksiz olduğu görülmüştür. Spesifik olan bu suda koagülasyon ve klasik filtrelemenin, önarıtım aşaması olarak etkili olmadığı tespit edilmiştir (Mutlu ve diğ. 2001).

Maya sanayi atıksuları ile yürütülen bir çalışmada ters osmoz membranları ile başta renk olmak üzere, KOİ, amonyak ve iletkenlik parametrelerinde %80–99 giderme verimi elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, ters osmoz membranlarıyla yaklaşık olarak %15–20 geri kazanım elde edilmiştir. Renk değeri 4500–5200 Pt-Co, KOİ değeri 2400–3300 mg/L, amonyak değeri 400–680 mg/L, iletkenlik değeri 6310–10100 µS/cm arasında değişen maya fabrikası atıksularında ultrafiltrasyon ve BW membranları ile bu parametreler, 10–70 Pt-Co, 10–100 mg/L, 45–60 mg/L ve 100–1000 µS/cm'e düşürülmüştür. SW membranıyla BW membranına göre daha yüksek verim elde edilmiştir. Ultrafiltrasyon ve SW membranına verilen atıksuda renk, KOİ ve amonyak değerleri sırasıyla; 130 Pt-Co, 47 mg/L ve 45 mg/L'ye indirilmiştir. Renk giderimi %97–98, KOİ giderimi % 98-99 ve amonyak giderimi %93 olarak gerçekleşmiştir (Yalçın, 1998).

Bir başka çalışmada, biyolojik olarak anaerobik-aerobik ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularında kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon metotları uygulanarak COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve spektral absorbans giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada ilk bölümde, maya endüstrisi atıksularından COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve absorbans giderimi amacıyla uygulanan kimyasal oksidasyon prosesleri hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton ($H_2O_2+Fe_2(SO_4)_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) oksidasyonu ile yürütülmüştür. H_2O_2 oksidasyonunda optimum doz 1000 mg/l, optimum pH:3, optimum reaksiyon zamanı 30 dakika bulunmuştur. Tanımlanan optimum koşullarda maksimum COD giderimi 58%, maximum renk giderimi 51%, maximum TOC giderimi %50, maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %59 olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyonunda, 1200 mg/l Fe^{+2} , 1000 mg/l H_2O_2 ilavesinde, pH:4'de, ve 30 dakikada reaksiyon süresinde, maksimum COD giderimi %88, maximum renk giderimi %99, maximum TOC giderimi %90 maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %94 olarak bulunmuştur. $KMnO_4$ oksidasyonu çalışmalarında, optimum doz 700 mg/l, optimum pH:8, optimum reaksiyon süresi 60 dakika bulunmuştur. Tanımlanan optimum koşullarda maksimum COD giderimi %65, maximum renk giderimi %79, maximum TOC giderimi %64, maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %71 olarak bulunmuştur (Erden, 2003).

Aynı çalışmada, biyolojik olarak ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularına adsorpsiyon prosesi uygulanarak; COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve değişik dalga boylarında absorbans giderimleri araştırılmıştır. Çalışmada sorbent olarak linyit kömürü, mangal kömürü, zeolit, toz aktif karbon (pürolit), perlit, uçucu kül, mısır koçanı, toz aktif karbon (410 S/PW), yağı alınmış pirinadan elde edilen toz aktif karbon, magnetit, odun külü ve kaolin kullanılmıştır. Farklı dozajlarda uygulanmış sorbentlerin her dozu için COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve değişik dalga boylarında absorbans giderimleri belirlenmiştir. Giderme verimleri göz önüne alınarak biyolojik olarak ön arıtılmış maya endüstrisi atıksuyu için en uygun sorbentler toz aktif karbon (410 S/PW) ve pürolit olarak bulunmuştur. Her iki sorbent için de optimum doz 10g/l olarak tanımlanmıştır. Toz aktif karbonun bu dozunda, %88 COD, %100 renk, %92 TOC, %99 aromatik bileşiklerin giderme verimine ulaşılmıştır. Pürolitin aynı dozu kullanıldığında ise COD, renk, TOC ve aromatik bileşiklerin giderme verimi sırasıyla %78, %100, %83 ve %97 olarak bulunmuştur.

Sorbentlerin adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermi kullanılmıştır (Erden, 2003).

Şeker pancarı melasından ekmek mayası üreten Pakmaya İzmit Fabrikası'nda atıksuyun anaerobik-aerobik arıtma işlemlerini çalışmışlardır. Anaerobik reaktörlerde, mezofilik anaerobik adımında ortalama % 75 KOİ giderilmiştir. Günlük biyogaz üretim hızı $20000 \text{ m}^3 / \text{gün}$ 'dür. Biyo gaz dönüşüm verimi giderilen KOİ' nin kilogramı başına $0,65 \text{ m}^3$ 'tür. Kazan dairelerinde kullanılan biyo gaz enerji üretimi, fabrikanın toplam enerji ihtiyacının % 35'idir. Aerobik adım uygulandığında ve aktif çamur sisteminin havalandırması olarak çalıştırıldığında % 60-75 KOİ giderilmiştir (Öztürk ve diğ., 1995)

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Atıksu Karakterizasyon Çalışması

Karakterizasyon çalışmaları için, ilgili ekmek mayası üretimi tesisinin maya seperasyonu prosesi çıkışından atıksu numuneleri alınmış, alınan numunelerde KOI_T , KOI_C , BOI_5 , AKM, UAKM, TKN, TN, NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N , toplam P, PO_4-P , sülfat, TÇM, tuzluluk, iletkenlik, pH, klorür, florür, 3 farklı dalga boyunda absorbans ve Pt-Co biriminde renk parametreleri analiz edilmiştir

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen analizler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar Çizelge (3.1) 'de topluca verilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar distile deiyonize su ile hazırlanmış olup laboratuvar çalışmaları sırasında pH ayarlama işlemi duruma göre NaOH veya H_2SO_4 kullanılarak yapılmıştır.

Ozonlama prosesinde ozon, %98'lik saf oksijenden üretilmiştir. Ozon dozunu belirlemek için %2'lik potasyum iyodür (Carlo Erba, İtalya), sodyum tiyosülfat ve potasyum bi-iyodat (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. Ozon/ H_2O_2 oksidasyonunda ise H_2O_2 (%35 w/w, Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır.

KOI ölçümü sırasında gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi, cıva sülfatlı dikromat çözeltisi, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Demir Amonyum Sülfat), ferroin indikatörü kullanılmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya).

- Potasyum İyodür (KI) Çözeltisi: Uygulanan ozon dozunu tespit etmek için ve atıksu ile reaksiyona girmeden reaktörü terk eden ozon miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Bunun için 250 ml'lik gaz yıkama şişelerine %2 'lik (20 g/L) KI çözeltisi konulmuştur.
- Sülfürik Asit, H_2SO_4 , (2N): 56 mL (90.0 - 91.0 %) konsantre sülfürik asit dikkatlice 1L distile suya eklenir. İyice karıştırılır ve soğutulur.

- Potasyum Bi-İyodat Çözeltisi (0,1N): 0.8124 g potasyum bi-iyodat tartılıp ve 1L distile suda çözündürülerek hazırlanmıştır.
- Nişasta Çözeltisi (10 gr/L): 1 g çözünür nişasta 150 mL'lik behere konur ve karıştırma devam erken macun oluşana kadar yaklaşık 5 mL su yavaş yavaş eklenir. Macuna 100 mL kaynar su eklenir ve soğutulur. 5 gr potasyum iyodat eklenir. Çözünme tamamlanana kadar karıştırılır.
- Sodyum tiyosülfat Na₂S₂O₃ Çözeltisi (0,1 N): 25 gr Na₂S₂O₃. H₂O henüz kaynamış 1 litre distile suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Kullanılan her gün dikromat metoduyla standardize edilmiştir (APHA, AWWA, 2005).

Standardizasyon: Standardizasyon 0,1N potasyum bi-iyodat çözeltisi yapılmıştır. 100 mL'lik behere konulan 80 mL distile su sabit şekilde karıştırılırken 1ml konsantre sülfürik asit ve 10 ml 0,1N potasyum bi-iyodat ilave edilmiş, üzerine 1 gr KI konularak bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenecek sodyum tiyosülfatla titre edilmiştir. Sodyum tiyosülfatın normalitesi denklem (3.1)'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Normalitesi} = \frac{1}{\text{Harcanan titrant (mL)}} \quad (3.1)$$

Çizelge 3. 1 : Çalışma kapsamında ölçülen parametreler ve ölçüm teknikleri

Parametreler	Analiz Yöntemi	Kullanılan Cihaz
pH		Thermo Orion 720a model cihaz
Tuzluluk, Toplam Çözünmüş Madde(TÇM) ve İletkenlik		Crison Multimeter 44 marka cihaz
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	APHA 2005-5220 B Titrimetrik Yöntem	Tablalı elektrikli ısıtıcı
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	APHA 2005-5210 B Titrimetrik Yöntem	İnkübatör
Nitrit, Nitrat, Klorür, Florür, Fosfat, Sülfat		Dionex ics-3000 marka iyon kromatograf

Çizelge 3. 1 (devam): Çalışma kapsamında ölçülen parametreler ve ölçüm teknikleri

Askıda Katı Madde (AKM)	APHA 2005-2540 D:103- 105°C Gravimetrik Yöntem	Etüv, Desikaötör, Analitik terazi
Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)	APHA 2005-2540 E:550 °C Gravimetrik Yöntem	Fırın, Desikaötör, Analitik terazi
Amonyak Azotu (NH ₃ -N)	APHA 2005-4500 - NH ₃ B Distilasyon Metodu	Distilasyon cihazı
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	APHA 2005-4500 N _{org} D Parçalama Metodu	Distilasyon cihazı
Toplam Fosfor (TP)	APHA 2005-4500 P-E Kolorimetrik Yöntem	Spektrofotometre
Renk		Perkin Elmer Lambda 25 marka UV Visible Spektrofotometre (ABS Cinsinden)
Renk		Hach Marka DR 2800 Model spektrofotometre (Pt-Co biriminde)

3.3 Deneysel Çalışma Düzenegi

Oksidasyon deneysel çalışmaları, sabit oda sıcaklığında ve ozonun sürekli olarak beslendiği yarı-kesikli cam reaktörde yürütülmüştür.

Ozon oksidasyonu deneysel çalışmalarında, ozon gazı giriş, çıkışı ve numune alımı için açıklıkları bulunan 100 cm yüksekliğinde ve 5 cm iç çapında cam bir reaktör kullanılmıştır. Ozon-hava karışımı reaktörün altına yerleştirilmiş gözenekli cam difüzör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon ve paslanmaz çelik borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan ozon, yüksek saflıkta saf oksijen gazından 1000 mg/saat kapasiteli Sander Model S1000 ozon jeneratörü ile korona deşarj metodu kullanılarak üretilmiştir.

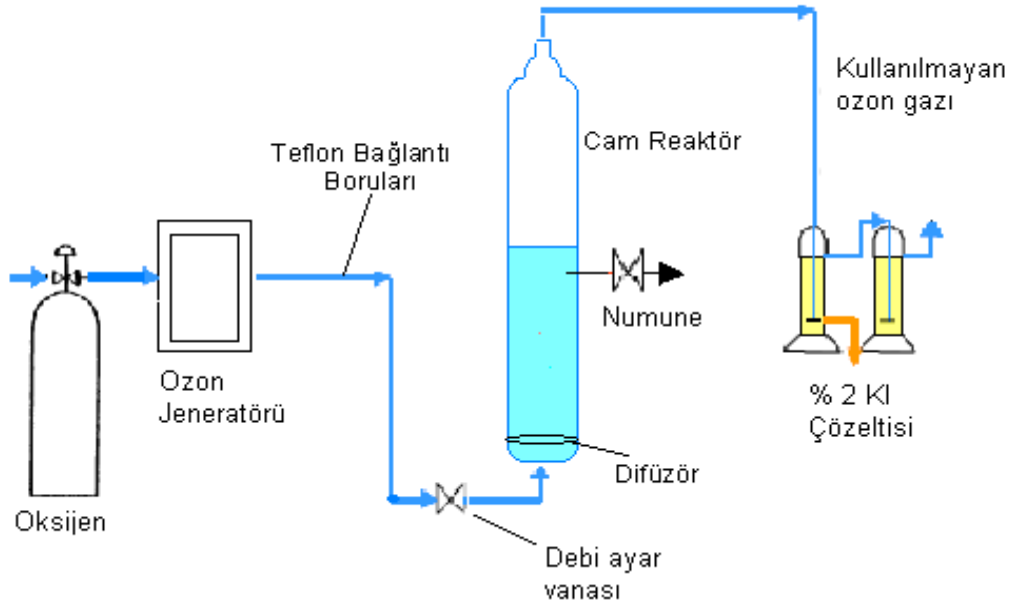
Deneyisel çalışmalar 1 litre numune hacminde yürütülmüştür. Oksidasyon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için bu reaktörü takip eden, içinde KI (Potasyum İyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Reaktörün çıkışına bağlanmış yıkama şişeleri ile ozonun Denklem 3.2’de verilen KI ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır. KI ile reaksiyona giren ozonun miktarı, daha sonradan Denklem 3.3’de verildiği gibi asidik ortamda KI çözeltisinin 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sodyum tiyosulfat) ve nişasta eklenerek titrasyonu neticesinde açığa çıkan I miktarıyla KI tarafından tutulan fazla ozon hesaplanabilmektedir.

Bu reaksiyonlara ait kimyasal denklemler aşağıda verildiği gibidir. Buna göre 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ten harcanan her 1 ml titrant değeri 2,4 mg O_3 değerine eşit olacaktır.



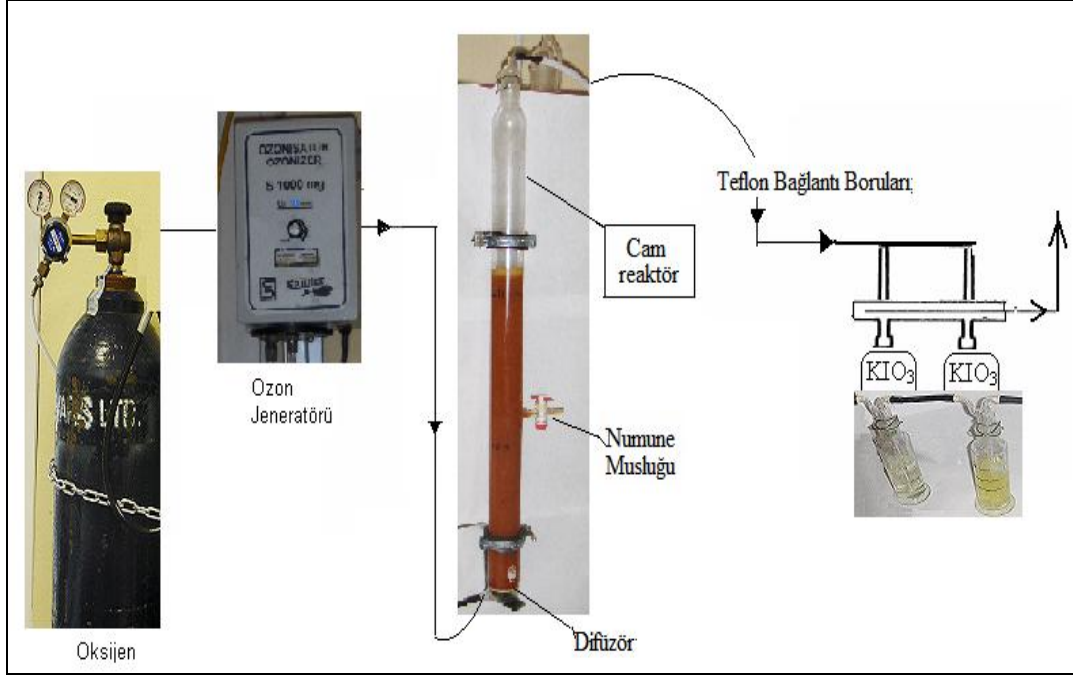
Bu suretle hem reaksiyona girmeyen ozon miktarı belirlenmiş hem de fazla ozon atmosfere salınmamıştır.

Çalışmada kullanılan deney düzeneğinin şeması şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi

Laboratuvarda kurulan ozon jeneratörü ve düzeneğine ait fotoğraflar ise şekil 3.2’ deki gibidir.



Şekil 3. 2 : Laboratuvarda kurulan ozon sisteminin deney düzeneğine ait fotoğraflar

3.4 Ölçülen Parametreler ve Ölçüm Teknikleri

Ölçümler esnasında uygulanan deneysel yöntemlerin tamamı standart metotlarda (APHA/WWA, 2005) belirtilen ölçüm yöntemleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

pH: pH ölçümleri, ORION marka 720 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

Renk: İki farklı spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır. Perkin Elmer Lambda 25 marka UV Visible Spektrofotometrede yapılan ölçümler 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında ve absorbans (abs) biriminde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm verileri daha sonra Denlem (2.2) ile renklilik sayısına (m^{-1}) dönüştürülmüştür.

Hach Marka DR 2800 spektrofotometredeki ölçümler ise, absorbans cinsinden 465 nm dalga boyunda Pt-Co biriminde gerçekleştirilmektedir.

KOİ: Çalışmalar kapsamında düşük klorür konsantrasyonu içeren numunelerde KOİ parametresi, Standart Metodlar'da verilen 5220 B no'lu metoda göre titrimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005).

Optimum arıtma sistemi için ise yukarıdaki parametrelere ilave olarak iletkenlik, tuzluluk ve TÇM, AKM, UAKM ve BOI_5 parametreleri ölçülmüştür.

İletkenlik, Tuzluluk ve TÇM: İletkenlik ölçümleri Hach Sension 5 marka iletkenlik, tuzluluk ve TÇM ölçer ile yapılmıştır.

BOİ₅: Standart Metodlar'da verilen APHA 2005-5210 B titrimetrik yöntemine göre tayin edilmiştir.

AKM: Askıda Katı Madde (AKM), Standart Metodlar'da verilen 2540 D no'lu metoda göre gravimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005). AKM, filtre kağıdının ve süzme sonrası üzerindeki kalıntının 103°C'de 1 saat kurutulduktan sonra tartılması ve tara farkının bulunmasıyla hesaplanmıştır. AKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

UAKM: UAKM değeri, Standart Metodlar'da verilen 2540 E no'lu metoda (AWWA, 2005) göre, askıda katı madde tayini sonrası filtre kağıdı ve üzerindeki kalıntının 550°C'de 30 dakika yakılması ile oluşan ağırlık kaybı üzerinden hesaplanmıştır. UAKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

Ozon dozunun belirlenmesi: İçerisinde belirli bir süre ozon geçirilen ve %2'lik KI çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri tek bir beherde toplanmış, sabit bir karışım altında içersine 10 mL 2N sülfürik asit ilave edilerek, nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenmiş sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Titrasyon sonunda, denklem (3.4) ve (3.5) kullanılarak ozon dozu hesaplamaları yapılmıştır.

$$\text{Ozon dozu (mg/L*dk)} = \frac{A \times N \times 24}{t} \quad (3.4)$$

Her saat için Ozon dozunun hesabı denklem (3.5) te verilmiştir.

$$\text{Ozon dozu (mg/L*sa)} = \frac{A \times N \times 24 \times 1000}{t \times V} \quad (3.5)$$

A: harcanan titrant (sodyum tiyosülfat) miktarı (mL)

N: sodyum tiyosülfat normalitesi

t : Ozonlama süresi (sa)

V: Reaktördeki numune hacmi (mL)

3.5 Ozonlama Sistemi Maliyet Bileşenlerinin Hesaplama Esasları

3.5.1 İlk yatırım maliyeti

İlk yatırım maliyetinin hesaplanmasında, ozon jeneratör sistemi, ozon jeneratör sistemi odası ve ozon-su/atıksu temas tankı göz önüne alınmıştır. Maliyet hesaplarında Hyde ve Walker'in (1985) hesap esasları, Türkiye şartları da göz önüne alınarak yeniden düzenlenmiş sonuçlar Amerikan Doları olarak verilmiştir (Sevimli, 2000).

Ozon jeneratör sistemi maliyeti (OJSM): Ozon jeneratör sisteminin maliyetini, hava hazırlama sistemi, ozon jeneratörü, ozon gidericiler, kontrol ve izleme birimleri ile difüzörler ve ara bağlantıları oluşturmaktadır. Maliyet hesaplarında taban difüzörlü kabarcıklı sistem seçilmiştir. Ozon jeneratör sisteminin ilk yatırım maliyeti denklem (3.6) ile hesaplanmıştır. Denklemde n, ozon jeneratörü sayısını ve G, her bir ozon jeneratörün tasarım kapasitesini (kg/saat) göstermektedir.

$$OJSM (\$) = n \times (99 + 91G^{0,8}) \times 10^3 \quad (3.6)$$

Ozonatör odası maliyeti (OOM): Ozonlama jeneratörünü ve hava hazırlama ünitelerini dış etkilere korumak ve gürültülü çalışan kompresörlerin gürültülerini azaltmak amacıyla ozon üretim sistemini bir oda içine almak gerekmektedir. Yapılan bu odanın maliyeti denklem (3.7) ile hesaplanmıştır. Denklemde, C tesisin toplam tasarım kapasitesini (nxG) kg/saat cinsinden göstermektedir.

$$OOM (\$) = 14600 \times C^{0,64} \quad (3.7)$$

Temas tankı maliyeti (TTM): Maliyete difüzörler arasındaki bağlantılar ve vanalar da dahildir. Ayrıca denklem (3.8)'de V, temas tankının hacmini göstermektedir.

$$(TTM) (\$) = 8000 \times V^{0,48} \quad (3.8)$$

Pompa maliyeti (PM) ve Terfi merkezi (TM): Bazı durumlarda temas tankında meydana gelen yük kayıplarının telafi edilmesi için pompaj yapılması gerekebilir. Bu durumda yatırım maliyetlerine pompa maliyetleri ile terfi merkezi de ilave edilmelidir. Bu çalışmada pompa yatırım ve işletme maliyetleri, hesaplarda göz önüne alınmamıştır.

Toplam yatırım maliyeti (TYM): Yukarıda ayrı ayrı hesaplanan yatırım maliyetlerinin toplamı, toplam yatırım maliyeti (TYM) vermektedir.

$$TYM (\$) = OJSM + OOM + TTM \quad (3.9)$$

Yıllık maliyet(YM): Hesabı için geri ödeme (amortisman), 15 yıl ve faiz, dolar bazında %10 olarak belirlenmiştir. Denklem (3.10) ile ilk yatırım maliyetinin yıllık bazındaki tutarı hesaplanmıştır.

$$YM (\$/yıl) = k \times TYM \quad (3.10)$$

k, sermaye ödeme faktörü olup, 15 yıl geri ödeme ve %10 faiz için 0,13147 olarak alınmıştır.

3.5.2 İşletme maliyetleri

Elektrik tüketim maliyeti (ETM): Bir ozonlama prosesinin en önemli işletme gideri elektrik tüketimidir. 1 kg ozon üretmek için 22-26,5 kW enerji tüketilmektedir (Langlais ve diğ.,1991; Rice ve diğ., 1981). Bu çalışmada hesaplamalar, 25 kW-saat/kg ozon değeri esas alınarak yapılmıştır. Hesaplamalarda tesisin yılda 365 gün hizmet verdiği ve ozon jeneratörünün %85 kapasitede çalıştırıldığı kabul edilmiştir. Endüstriyel tesisler için, elektriğin kW-saati, Nisan 2011 tarihi itibariyle 18,434 kr (0,113 \$)'dir. Hesaplarda bu miktar emniyetli olarak 0,12 \$ alınmıştır.

Ozon üretiminden kaynaklanan yıllık elektrik tüketim maliyeti denklem (3.11)'den hesaplanmıştır.

$$ETM(\$/yıl)=24(\text{saat/gün}) \times C(\text{kg/saat}) \times 365(\text{gün/yıl}) \times 0,85 \times 25(\text{kW.sa/kgO}_3) \times 0,12(\$/\text{kW.sa}) \quad (3.11)$$

Soğutma suyu maliyeti (SSM): 1kg ozon üretimi için 2 m³ soğutma suyu gereklidir. Diğer birimlerin yanında ihmal edilecek küçüklükte olmasından dolayı soğutma suyu temini bu çalışmada hesaba katılmamıştır.

Bakım-onarım maliyeti (BOM): Yıllık bakım-onarım maliyeti olarak, ozon jeneratör sistemi maliyetinin %3-5'i alınmaktadır. Büyük tesislerde oran küçük, küçük tesislerde oran yüksek alınmalıdır. Bu çalışmada BOM, ozon jeneratör sistemi maliyetinin %4'ü olarak alınıp, denklem (3.12) ile hesaplanmıştır.

$$BOM (\$/yıl) = 0,04 \times OJSM \quad (3.12)$$

Yıllık kimyasal madde maliyeti (KMM): Ozon Sistemi, seçilen atıksu pH değerine(pH=8) göre tasarlanmak istenirse 6N NaOH kullanılacaktır. 6N NaOH ‘in ton su başına maliyeti 212,4 \$/yıl ‘dır. 1 litre atıksuya 8,5ml (6N) NaOH eklenmiştir. Yıllık 87.600.000 L/yıl atıksu debisi için gerekli olan (6N) NaOH miktarı 744.600L olup, yıllık NaOH maliyeti 158.153 \$/yıl olarak bulunmuştur.

Atıksuyun doğal pH değerinde (pH=5,3), hidrojen peroksitin ilave edileceği bir ozon sistemi tasarlanmak istenirse, %35 saflıkta H₂O₂ kullanılacaktır. (%35) H₂O₂ ‘in ton su başına maliyeti 1097,4 \$/yıl ‘dır. 1 litre atıksuya 1,26ml (%35) H₂O₂ eklenmiştir. Yıllık 87.600.000 L/yıl atıksu debisi için gerekli olan (%35) H₂O₂ miktarı 110.376 L olup, yıllık H₂O₂ maliyeti 121.127\$/yıl olarak bulunmuştur.

Yıllık işletme maliyeti (YİM): Yıllık elektrik tüketim maliyeti (ETM), yıllık kimyasal madde maliyeti (KMM) ve yıllık bakım-onarım maliyetlerinden oluşmaktadır. YİM hesabı için denklem (3.13) kullanılmaktadır.

$$YİM (\$/yıl) = ETM + KMM + BOM \quad (3.13)$$

Birim arıtma maliyeti (BAM): Yıllık yatırım maliyeti ile yıllık işletme maliyeti toplamının, yıllık debiye bölünmesi ile elde edilir.

$$BAM (\$/m^3) = (YM (\$/yıl) + YİM (\$/yıl))/Q(m^3/yıl) \quad (3.14)$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 İncelenen Maya Seperasyon Atıksuyunun Karakterizasyon Çalışması

Tesiste %4-5 kuru madde muhtevalı maya çözeltisinin maya seperatörlerinde kuru madde muhtevası %18-22'ye yükseltilirken çok kirli atıksular (seperasyon atıksuları) ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4.1'de maya seperasyon prosesine ait atıksu için karakterizasyon çalışmasına ait sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 4. 1 : Maya seperasyon prosesinden alınan atıksu örneğinin karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
KOİ _T	mg/L	51600
KOİ _Ç	mg/L	41000
BOİ ₅	mg/L	24700
AKM	mg/L	2420
UAKM	mg/L	1670
TKN	mg/L	3947
TN	mg/L	3964
NH ₄ -N	mg/L	413
NO ₃ -N	mg/L	17
NO ₂ -N	mg/L	-
Toplam P	mg/L	10
PO ₄ -P	mg/L	0,01
Sülfat	mg/L	4283
Süzülmüş TKN	mg/L	1822
Süzülmüş NH ₄ -N	mg/L	386
TÇM	mg/L	24700
Tuzluluk	%o	29
İletkenlik	mS/cm	44
pH	-	5,03
Klorür	mg/L	8820

Çizelge 4. 1 (devam): Maya seperasyon prosesinden alınan atıksu örneğinin karakterizasyonu

Florür	mg/L	800
Renk	Pt.Co.	33460
Renk 436 nm	Abs	301,8
Renk 525 nm	Abs	324,7
Renk 620 nm	Abs	288,5

Bu çalışmanın sonuçları ile literatürde ekmek mayası endüstrisi seperasyon atıksularının karakterizasyonu için elde edilen değerler Çizelge 4.2'te derlenerek karşılaştırılmıştır

Çizelge 4. 2 : Yapılan çalışmanın atıksu karakterizasyonunun literatür ile karşılaştırılması

Parametre	Birim	Kalyuzhnyi ve diğ.,(2005)	Bu Çalışma, (2011)
KOİ _T	mg/L	17900-31100 (22500)	51600
KOİ _Ç	mg/L	15000- 26600 (19000)	41000
TKN	mg/L	993- 1651 (1179)	3947
NH ₄ -N	mg/L	186- 450 (278)	413
Toplam P	mg/L	12-78 (32)	10
PO ₄ -P	mg/L	2-32 (9)	0,01
Sülfat	mg/L	682-3028 (1828)	4283
pH	-	4,01-5,68 (5,14)	

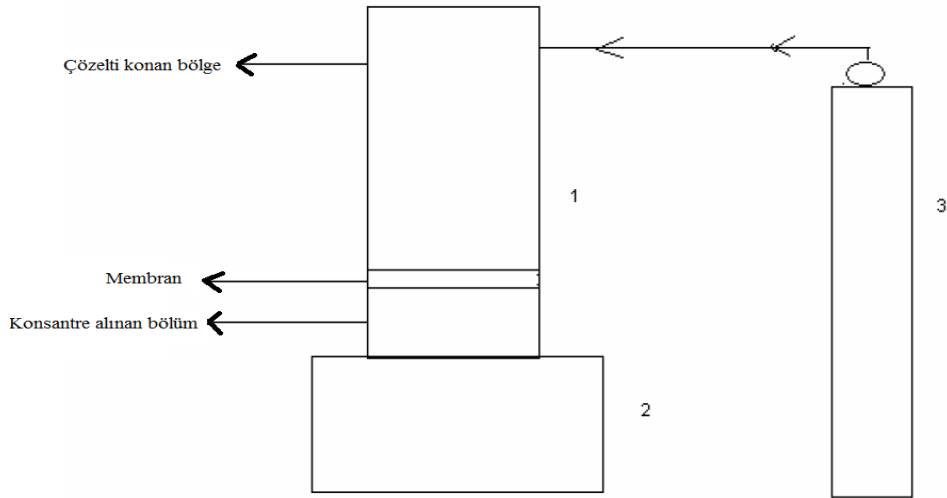
Yapılan karakterizasyon çalışmasında seperasyon atıksuyunda KOİ değeri ortalama 50000 mg/L olarak ölçülmüştür. Ancak literatürdeki çalışmada maya endüstrisi maya seperasyon atıksularının KOİ değeri ~22500 mg/L olarak bildirilmiştir. Aradaki bu büyük farkın numunenin alındığı seperasyon ünitesinde yıkama yapılmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Literatürde incelenen çalışmada çözünmüş KOİ değeri ortalama 19000 mg/l civarında iken, incelenen tesiste ise bu değer 41000 mg/l olarak bulunmuştur. Karakterizasyon için ölçülen TKN ve sülfat konsantrasyonlarında da literatüre ile karşılaştırdığında önemli derecede fark var

olduğu söylenebilir. $\text{PO}_4\text{-P}$ değeri literatür değerinden biraz düşük çıkmıştır. pH ve $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri ise literatürde incelenen çalışma ile uyumlu sonuçlar vermiştir.

4.2 Dane Boyut Dağılım Analizi

Dane boyut dağılımı analizi için farklı gözenek çapına sahip membranlar gözenek çapı büyükten küçüğe doğru ham atıksuya uygulanmıştır. 400 ml maya seperasyon atıksuyu filtrasyon hücresinin çözelti konan bölümüne konur ve azot gazı yardımıyla basınç 2 bara ayarlanarak, filtrasyon sistemine yerleştirilmiş 7,6 cm çapındaki membrana gönderilir. Bu arada membrandan geçen süzüntü ayrı bir behere alınır. Beherdeki bu süzüntü daha sonra sırayla diğer membranlardan geçirilir. Konsantre kısımlar ise ayrı kaptaki analiz edilmek üzere saklanır.

Filtrasyon sistemi Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi basınç ayarlayıcı azot gaz tüpü, manyetik karıştırıcı ve filtrasyon hücresinden oluşmaktadır. Analiz için Millipore Amicon 8400 marka filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Şekil 4.2’ de filtrasyon hücresi gösterilmiştir.



Şekil 4. 1 : Filtrasyon sisteminin akım şeması (1.Filtrasyon hücresi, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Basınç ayarlayıcı azot gazı tüpü)



Şekil 4. 2 : Filtrasyon Hücresi

Filtrasyon tekniğinde kullanılabilecek uygun membranların elde edilebilmesi için çalışmalar yapılarak, ilk aşamada bu çalışmada kullanılabilecek membranlar seçilmiştir. Filtrasyonda kullanılan membranlar Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4. 3 : Dane boyut analizi için kullanılan membran tipleri ve MWCO aralıkları

Kullanılan Membran	Membran Tipi	MWCO Aralığı
100 K	Ultrafiltrasyon	100 kDa
30 K	Ultrafiltrasyon	30 kDa
10 K	Ultrafiltrasyon	10 kDa
5 K	Ultrafiltrasyon	5 kDa
3 K	Ultrafiltrasyon	3 kDa
1 K	Ultrafiltrasyon	1 kDa
NF270	Nanofiltrasyon	0,2 kDa

Bu çalışmada maya seperasyon atıksuyundan 400 mL' lik numune filtrasyon hücresine koyulmuş ve basınç yardımıyla membrandan geçişi sağlanmıştır. Filtrasyon hücresinde 20 mL numune kalana kadar filtrasyon devam etmiştir. Membrandan geçiş tamamlandıktan sonra süzüntüden 30 mL, filtrasyon kabında kalan 20 mL'lik numune ise geçirilen membranın konsantresi olmakta ve ayrı bir kaptaki saklanmaktadır. 100 kDa'luk membrandan geçen süzüntü suyu (350mL) ikinci aşamada yukarıdaki işlemlerde olduğu gibi 30 kDa'luk membrandan geçirilmiş ve

süzüntüden 30 mL, konsantreden ise 20 mL numune alınmıştır. 10 kDa'luk membrandan elde edilen süzüntü suyu daha sonra aynı prosedürde ayrı ayrı 10kDa, 5 kDa, 3kDa ve 1 kDa'luk membranlardan geçirilmiştir. Süzüntü ve konsantre numunleri analiz için ayrı kaplarda tutulmuştur. konsantreden örnek alınarak analiz yapılmıştır. En son kalan 50 mL'lik süzüntü numunesi (1 kDa'luk membranla arıtma sonrası kalan süzüntü) ise 0,2 kDa'luk NF membranından geçirilmiştir. 30 mL süzüntü ve 20 mL konsantre numunesi alınıp analiz edilmiştir.

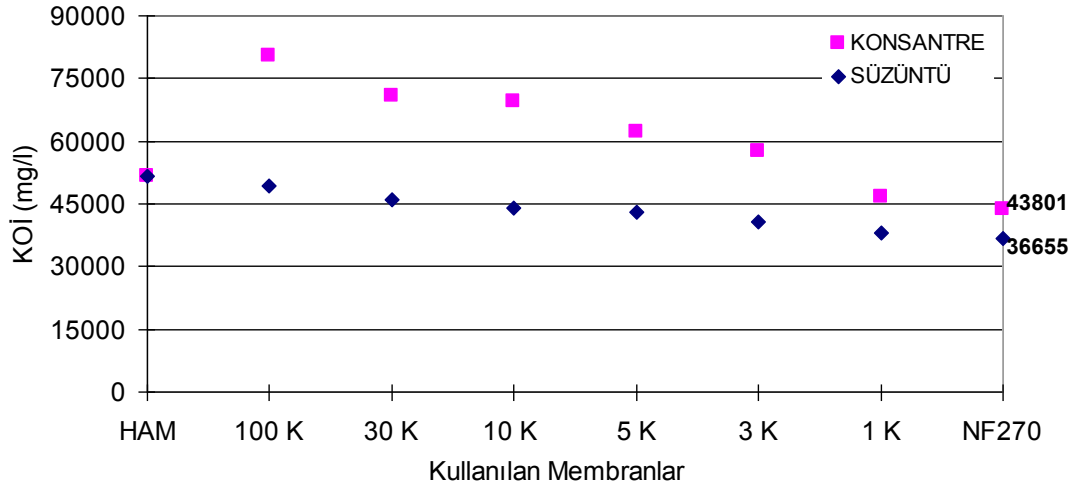
4.2.1 Dane boyut dağılımı ile KOİ sonuçlarının değişimi

Aşağıdaki Çizelge'de sırayla 100, 30, 10, 5, 3, 1 ve 0,2 kDa'luk membranlardan dik akışlı filtre edilen atıksuyun süzüntü ve konsantre kısımlarının KOİ değerleri verilmektedir. Her bir membrandan süzülen su sonraki membran filtrasyonu için besleme suyu olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 4. 4 : Dane boyut dağılımı ile KOİ sonuçları

	Konsantre KOİ Değerleri (mg/L)	Süzüntü KOİ Değerleri (mg/L)
HAMSU	51596	51596
100 kDa	80271	49369
30 kDa	70805	45842
10 kDa	69413	43986
5 kDa	62175	43012
3 kDa	57721	40692
1 kDa	46678	38001
0,2 kDa	43801	36655

Çizelge 4.4'ten de görüldüğü üzere KOİ değerleri hem süzüntü hem de konsantre kısım için gözenek çapı küçüldükçe azalmaktadır. Her membranın süzüntüsünün kendinden sonraki membran için besleme suyu olarak kullanılması ile doğru orantılı olarak KOİ değerlerinde düşüş görülmektedir. Şekil 4.3'te kullanılan membranlara bağlı KOİ değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 3 : Kullanılan membran gözenek büyüklüğüne bağlı KOİ değişim grafiği

Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi KOİ değeri ham atıksu numunesinde 51600 mg/L iken dane boyut analizi sonucu, 36655 mg/L'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir. KOİ gideriminin yaklaşık olarak %29 olduğu söylenebilir.

4.2.2 Dane boyut dağılımına göre renk ölçümü sonuçları

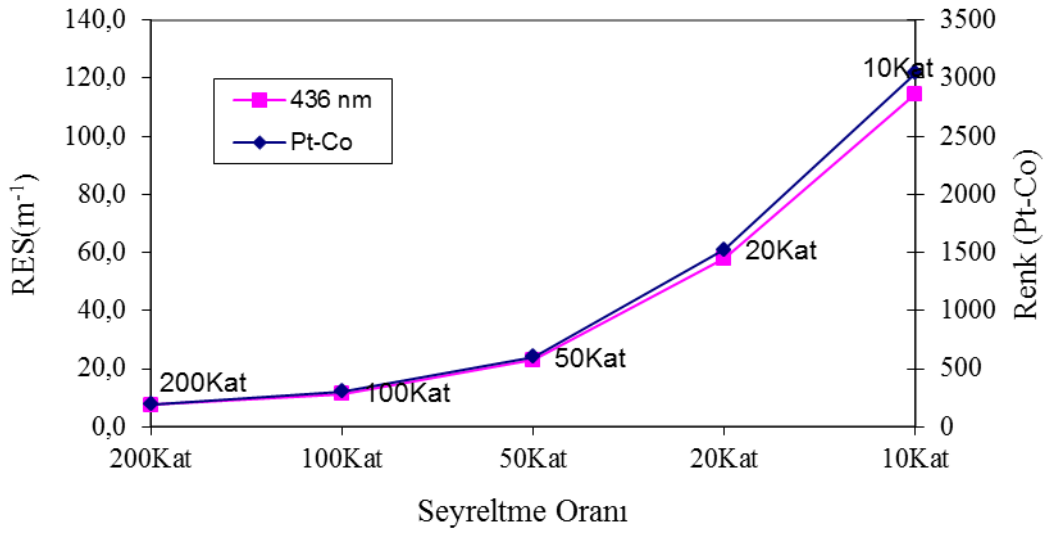
Filtrasyon sonrası elde edilen süzüntü numunelerinde renk ölçümü yapılmıştır. Renk ölçümü için iki farklı yöntem uygulanmıştır. İlk olarak süzüntü numuneleri Avrupa Normu'nda belirtilen standartlara göre 436, 525 ve 620 nm dalga boyunda spektrofotometre ile renk ölçümleri gerçekleştirildi. Spektrofotometrede üç farklı dalga boyunda ölçülen renk değerleri için denklem (2.2)'e göre RES hesabı yapılmıştır. İkinci ölçümde ise farklı bir spektrofotometrede Pt-Co biriminde renk ölçümü yapılmıştır. Çizelge 4.5'te süzüntü numunelerinin RES değerleri ve Pt-Co biriminde renk ölçüm sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4. 5 : Filtrasyon sonrası elde edilen süzüntünün RES değerleri ve Pt-Co biriminde renk ölçüm sonuçları

	SÜZÜNTÜ			
	RES DEĞERLERİ (m ⁻¹)			Pt Co
	436 nm	525nm	620 nm	-
HAM SU	301,8	324,7	288,5	33460
100 kDa	287,3	326,3	328,4	25660
30 kDa	275,2	312,1	249,8	19580
10 kDa	267,7	305,6	233,1	13260
5 kDa	260,2	283,5	167,4	11420
3 kDa	158,6	78	86,2	8680
1 kDa	153,9	65,6	30,8	2800
0,2 kDa	34,1	25,5	8,6	1500

Elde edilen renk sonuçları standartlar ile karşılaştırıldığında; süzüntü numunlerinde üç farklı dalga boyundaki ölçüm sonuçlarının hiç birinde Avrupa Normuna göre belirlenen limitler sağlanmamaktadır. Ayrıca 24.04.2011 tarihli Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde değişiklik yapılmasına dair yönetmelikte Madde 3'te renk parametre ve standartları eklenmiştir. Renk parametresinin Pt-Co biriminde 24 saatlik kompozit numunesinin değerinin 260 olması istenmektedir. Ancak ölçülen renk 1500 Pt-Co olduğu için standardı sağlanamamaktadır.

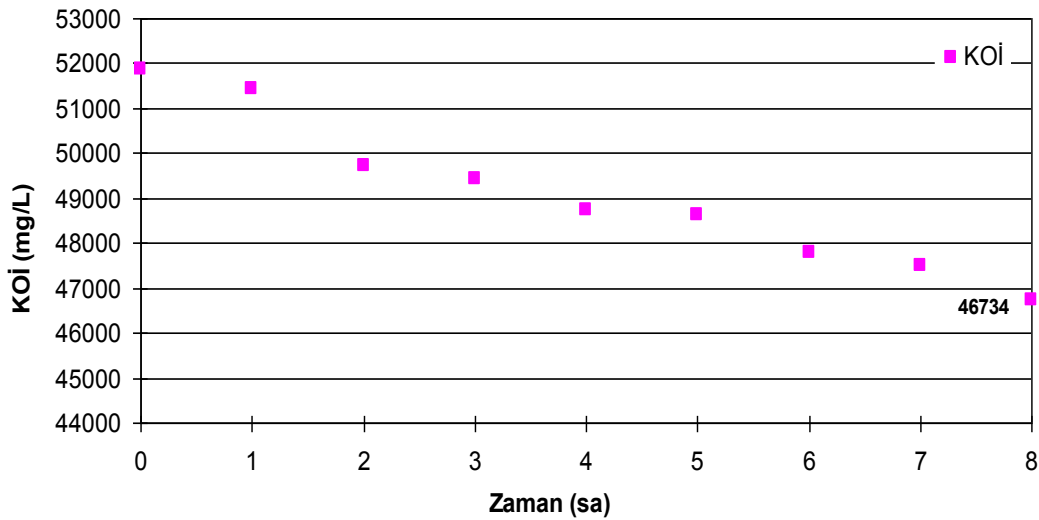
Tez çalışmaları süresinde renk parametresi Pt-Co ve m⁻¹ birimlerinde ölçülmüştür. Pt-Co ve m⁻¹ birimlerinin birbiriyle ilişkisini anlayabilmek amacıyla ham atıksuya değişik seyreltme oranları uygulanarak renk ölçümleri her iki birim için de yapılmıştır. Ölçümler sonrası elde edilen grafik Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. 4 : RES ve Pt-Co karşılaştırılması

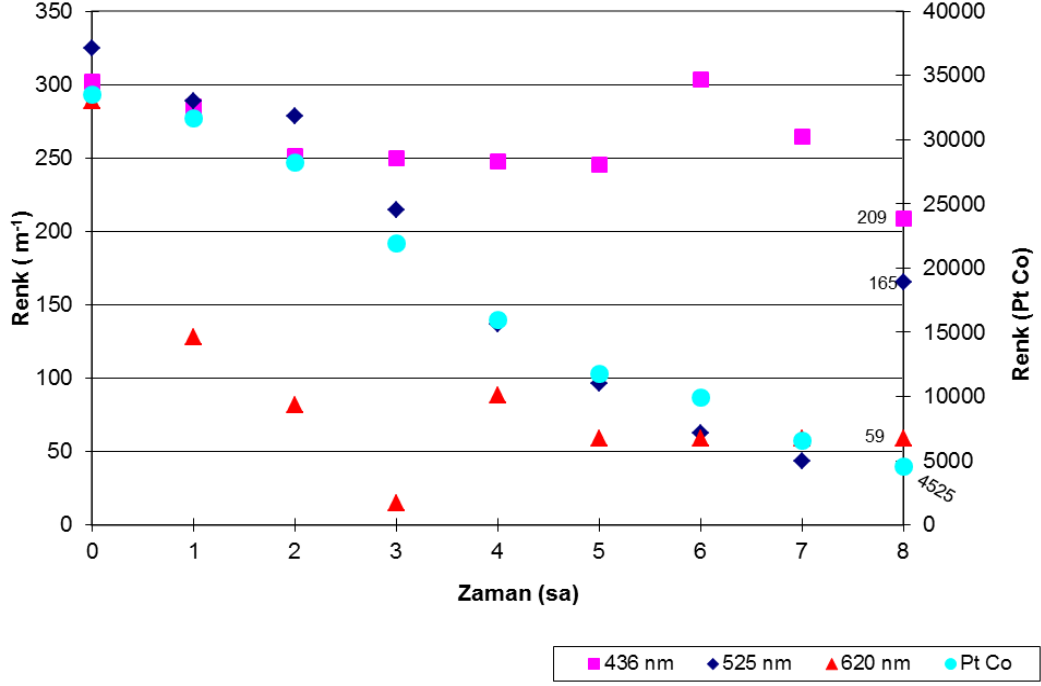
4.3 Ham Atıksu Üzerinde Yapılan Çalışmalar

523 mg O₃/sa sabit ozon dozunda 8 saat süre ile ozonlama yapılmıştır. 1'er saatlik aralıklarla reaktörden alınan numuneler ile KOİ ve renkte meydana gelen değişim incelenmiştir. Renk parametresi absorbans biriminde 3 farklı dalga boyunda (436 nm, 525 nm, 620 nm) ölçülerek RES değerine dönüştürülmüştür. Ayrıca "Pt-Co" biriminde de ölçüm yapılmıştır.



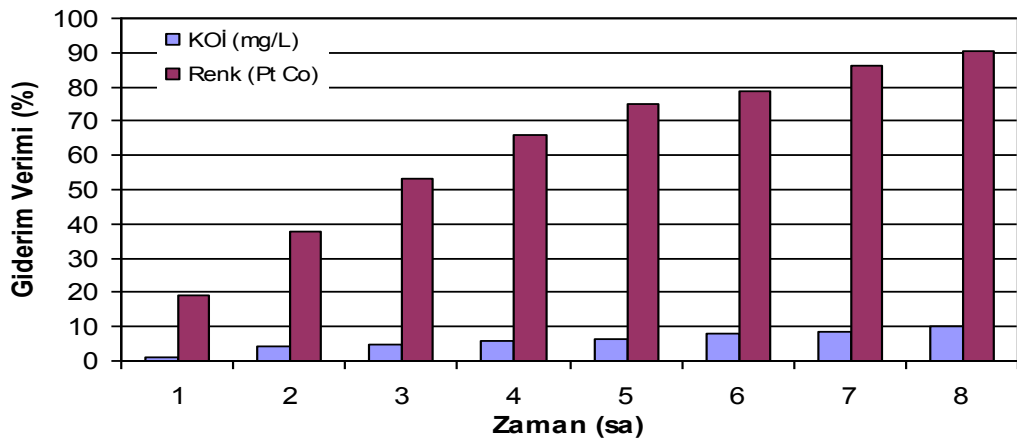
Şekil 4. 5 : KOİ parametresinin temas süresine bağlı değişimi

Şekil 4.5'te de görüldüğü üzere KOİ 'de iyi bir giderim verimine ulaşıl原因amıştır. Maya seperasyon atıksuyunun 8 saatlik ozonlanması sonucu KOİ değeri 51600 mg/L'den 46734 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %10 olarak gözlenmiştir.



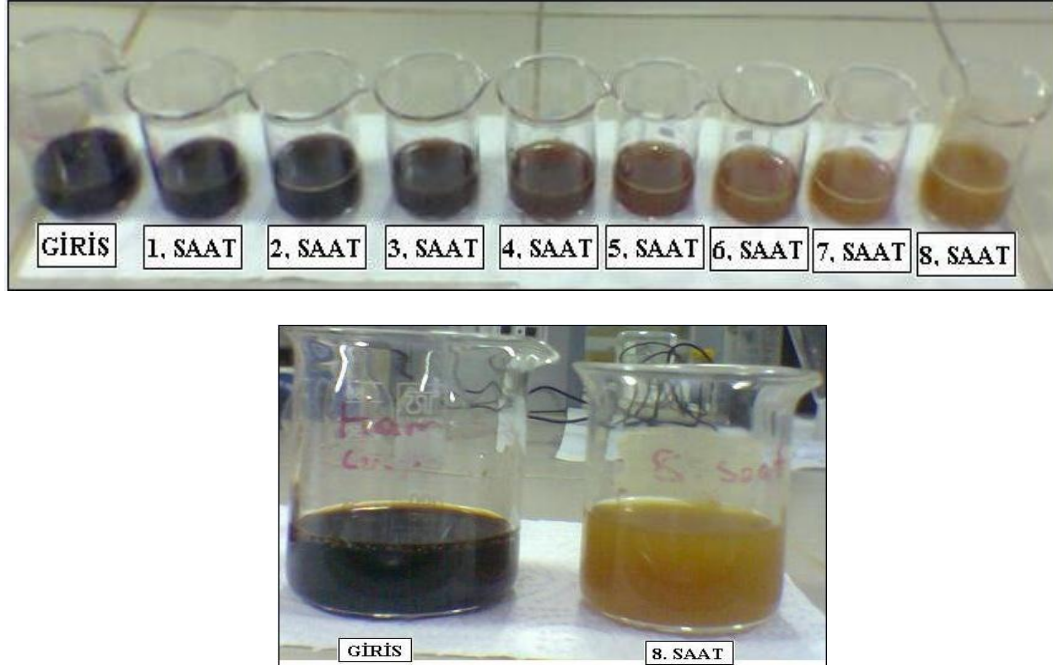
Şekil 4. 6 : Renk parametresinin temas süresine bağlı değişimi

Rengi giderilmesi istenen maya seperasyon atıksuyunun RES değerleri 436, 525, 620nm dalga boylarında sırasıyla 254 m⁻¹, 291 m⁻¹, 159 m⁻¹ olarak bulunmuştur. 8 saatlik ozonlama sonucunda renk giderim verilerini incelendiğinde 436nm için %14, 525nm için %90, 620nm için %93 ve Pt-Co birimde %90 giderim gözlenmiştir.



Şekil 4. 7 : Ozonlama prosesinde temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri

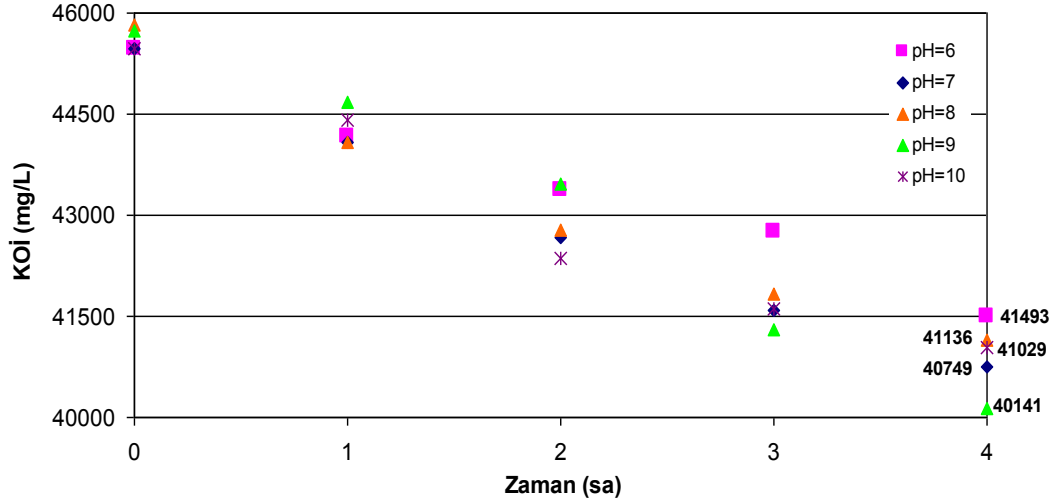
Reaktör 5361 mg O₃/L ozon dozu ile beslenmesine karşılık KOİ ve renk parametrelerinde düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle direkt olarak tesisten alınan maya seperasyon atıksuyuna ultrafiltrasyon önarıtma işlemi uygulanması uygun bulunmuştur.



Şekil 4. 8 : Maya sep. atıksuyunun 8 saatlik ozonlanması sonucu gözlenen renk değişimi

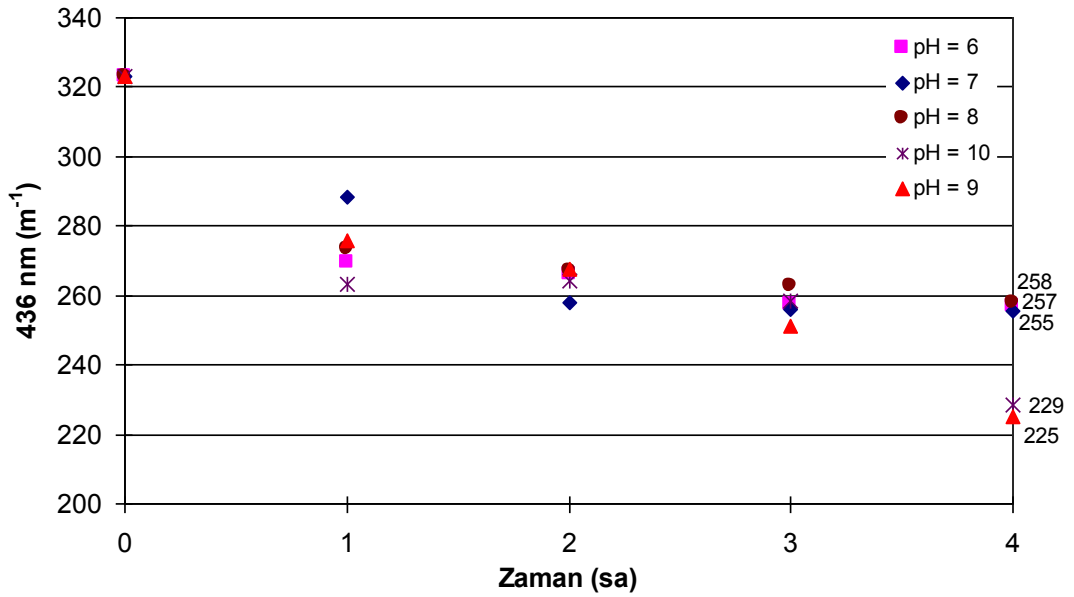
4.3.1 Ozonlama prosesinde uygun pH seçimi

Uygun ozonlama koşullarını belirlemek için pH değerinin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda beş farklı başlangıç pH değeri (pH: 6, 7, 8, 9, 10) seçilmiştir. Ultrafiltrasyon önışleminden geçen maya seperasyon atıksuyu seçilen her başlangıç pH değeri için 20 °C 'de 203 mg O₃/L*sa ozon dozunda 4 saat süre ile ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı pH değerlerinde yapılan ozonlama çalışmalarında KOİ ve renk giderim verimi Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 9 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi

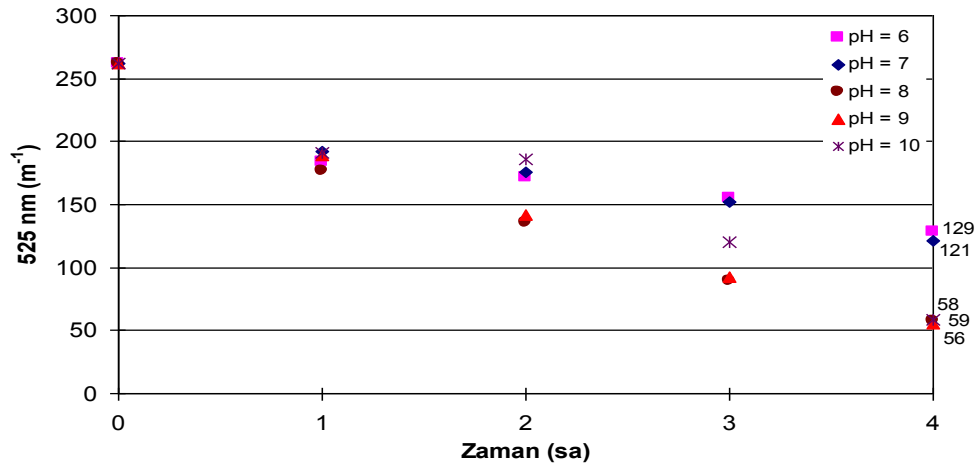
Şekil 4.9’de görüldüğü üzere KOİ değeri en fazla 40141 mg/L ‘ye düşmektedir. Bu değere de pH 9’da ulaşılmıştır. Ayrıca seçilen pH değerlerinin hepsinde giderim veriminin yaklaşık %10 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 10 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

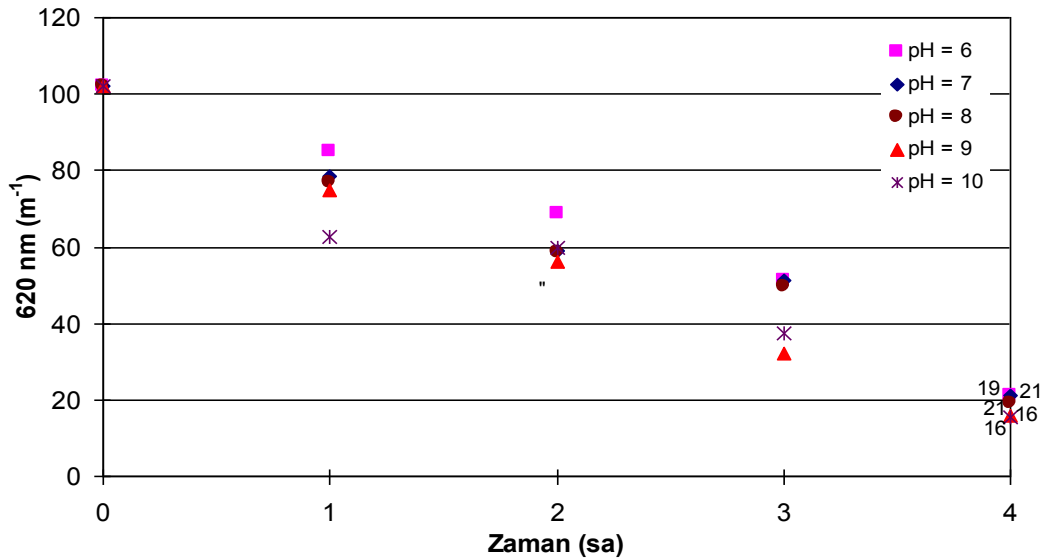
436 nm dalga boyundaki renk verilerinin farklı pH değerlerinde değişimi şekil 4,10’da sunulmuştur. Buna göre giderim verimi, pH 6, 7, 8 ‘de yaklaşık %20 iken pH 9, 10 da yaklaşık %30 olduğu gözlemlenmektedir. Atıksuyun 436 nm dalga

boyunda RES değeri 323 m^{-1} den en fazla 225 m^{-1} 'e düşmektedir. Bu değer ise pH 9 'da %30 'luk giderim verimi ile sağlanmıştır.



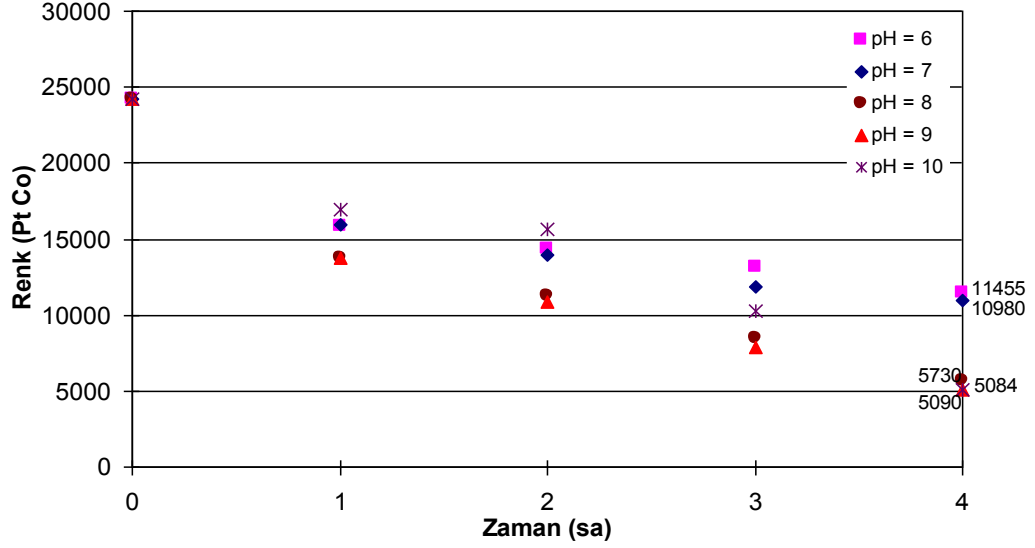
Şekil 4. 11 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

525 nm dalga boyundaki renk verilerinin, farklı pH değerlerinde değişimi şekil 4.11'da sunulmuştur. Buna göre giderim verimi, pH 6, 7'de yaklaşık %50 iken pH 8, 9, 10'da yaklaşık %30 olduğu gözlemlenmektedir. En iyi giderim verimine atıksu RES değeri 262 m^{-1} den 56 m^{-1} 'e düşerek ulaşılmıştır. Bu giderim verimi pH 9'da sağlanmıştır.



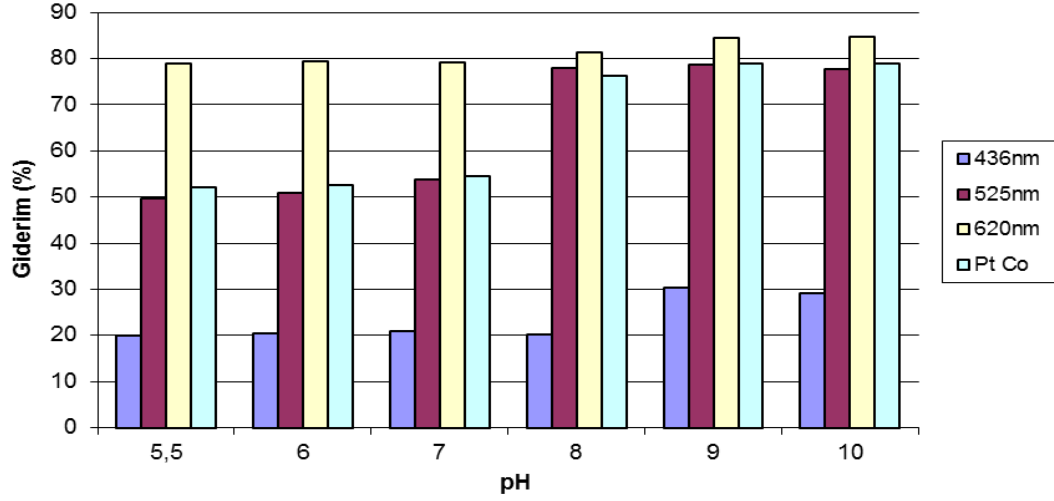
Şekil 4. 12 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

620 nm dalga boyundaki renk verilerinin farklı pH değerlerinde değişimi şekil 4.12’de sunulmuştur. Buna göre giderim verimi, pH 6, 7, 8 ‘de yaklaşık %80 iken pH 9, 10 da yaklaşık %85 olduğu gözlemlenmektedir. En iyi giderim verimine atıksu RES değeri 102 m^{-1} ‘den 16 m^{-1} ’e düşerek ulaşılmıştır. Bu giderim verimi pH 9 da sağlanmıştır.



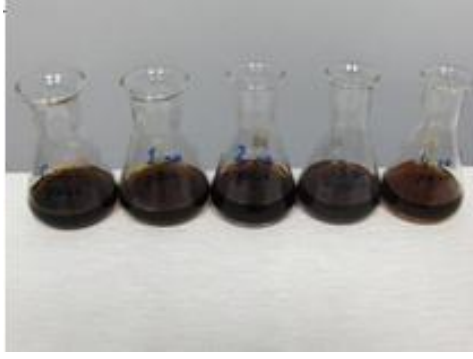
Şekil 4. 13 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi

Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin farklı pH değerleri ile değişimi şekil 4.13’de sunulmuştur. Buna göre giderim verimi, pH 6, 7’de yaklaşık %55 iken pH 8, 9, 10’da yaklaşık %77 olduğu gözlemlenmektedir. En iyi giderim verimine atıksu renk değeri 24180 Pt-Co’dan 5084 Pt-Co’a düşerek ulaşılmıştır. % 79 olan bu giderim verimi pH 10’da sağlanmıştır.



Şekil 4. 14 : Farklı pH değerleri için temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri

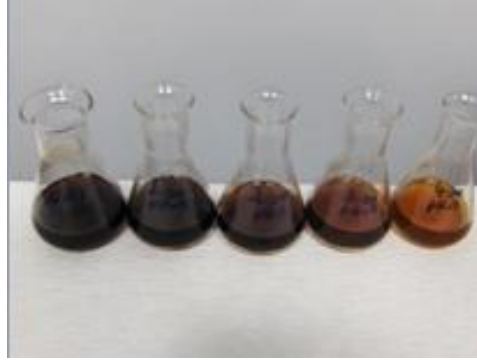
Yapılan pH çalışmaları neticesinde artan pH ile KOİ ve renk gideriminde artış gözlemlenmiştir. Ancak pH 8 değerinden sonra giderim verimlerinde önemli bir artışa ulaşılmamıştır. Bu nedenle elde edilen bilgiler ışığında en uygun pH değeri 8 olarak tespit edilmiştir. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen dört saatlik ozonlama deneyinde gözlenen renk değişimleri şekil 4.14’de görülmektedir.



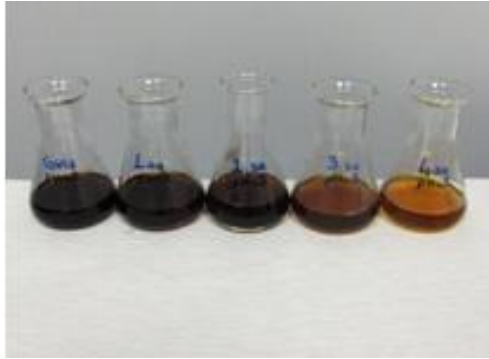
pH 6



pH 7



pH 8



pH 9

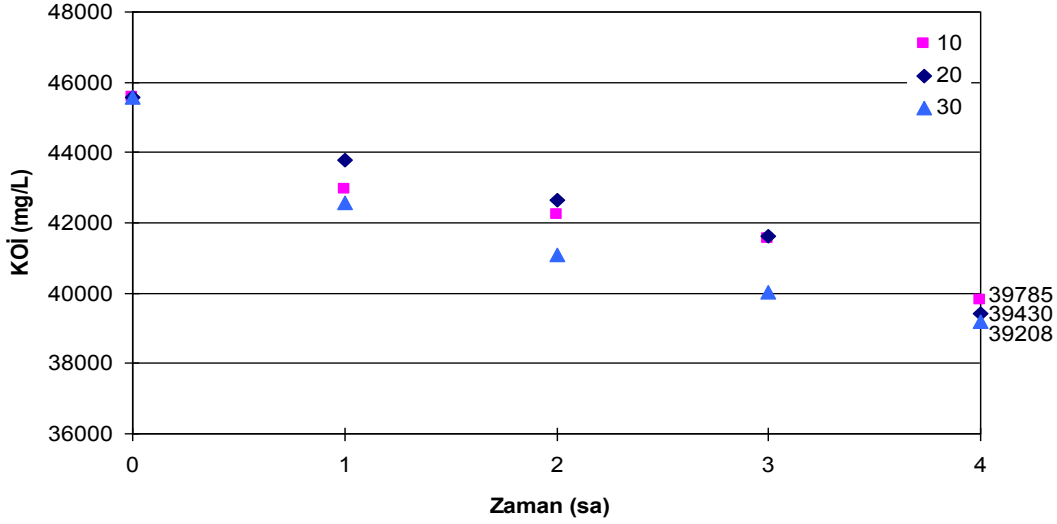


pH 10

Şekil 4. 15 : 4 Saatlik ozonlama sonucu pH 6, 7, 8, 9 ve 10 gözlenen renk değişimi

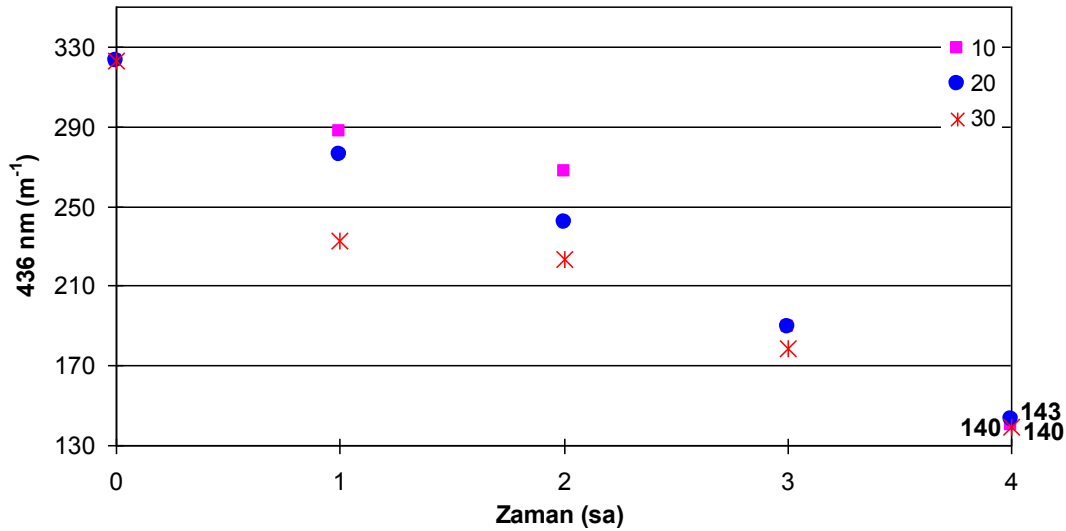
4.3.2 Ozonlama prosesinde sıcaklık etkisi

Uygun ozonlama koşullarını belirlemek için sıcaklık değerinin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda üç farklı sıcaklık ($T=10^{\circ}\text{C}$, 20°C , 30°C) seçildi. Ultrafiltrasyon önışleminden geçen maya seperasyon atıksuyu seçilen her sıcaklık için $323 \text{ mg O}_3/\text{L*sa}$ ozon dozunda 4 saat süre ile ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda yapılan ozonlama çalışmalarında KOİ ve renk giderim verimi Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 16 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi

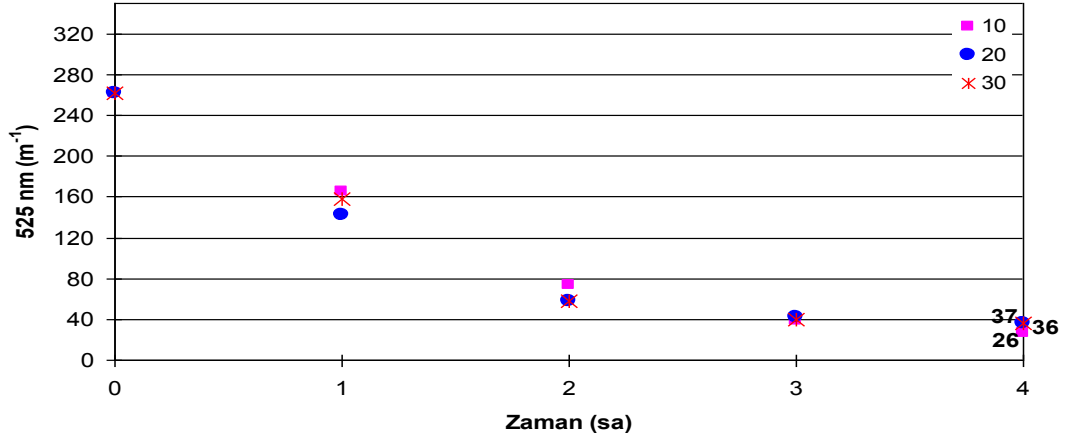
Şekil 4,16’de görüldüğü üzere atıksuyun 45558 mg/L KOİ değeri en fazla 39208 mg/L’ye düşmektedir. Bu değere 30 °C ‘de ulaşılmıştır. Ancak seçilen sıcaklık değerlerinin KOİ giderimleri karşılaştırıldığında giderim veriminin seçilen pH değerlerinin hepsinde yaklaşık %13 olduğu görülmektedir



Şekil 4. 17 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

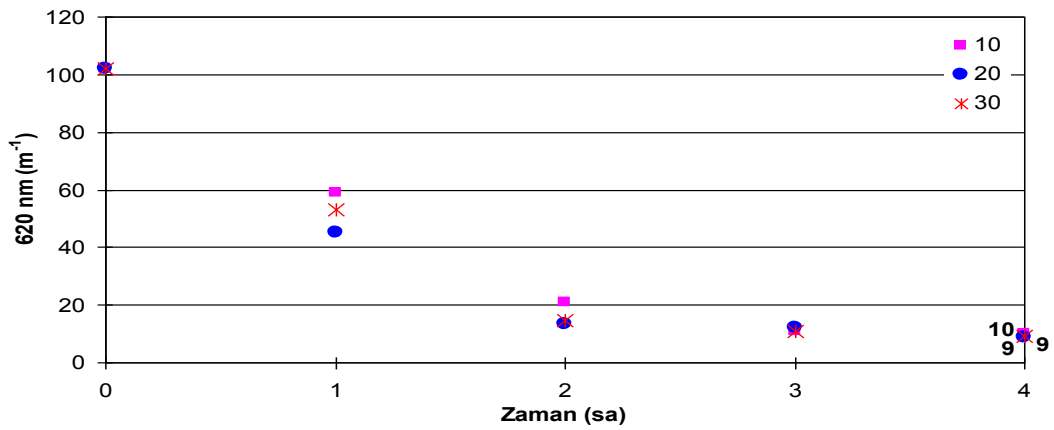
Farklı sıcaklık değerlerinde 436 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.17’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 10 °C ‘de %57, 20 °C’de %56, 30 °C’de %57 olarak bulunmuştur. Elde

edilen sonuçlar doğrultusunda farklı sıcaklıkların, 436 nm dalga boyunda renk giderim verimini değiştirmedigine ulaşılmıştır.



Şekil 4. 18 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

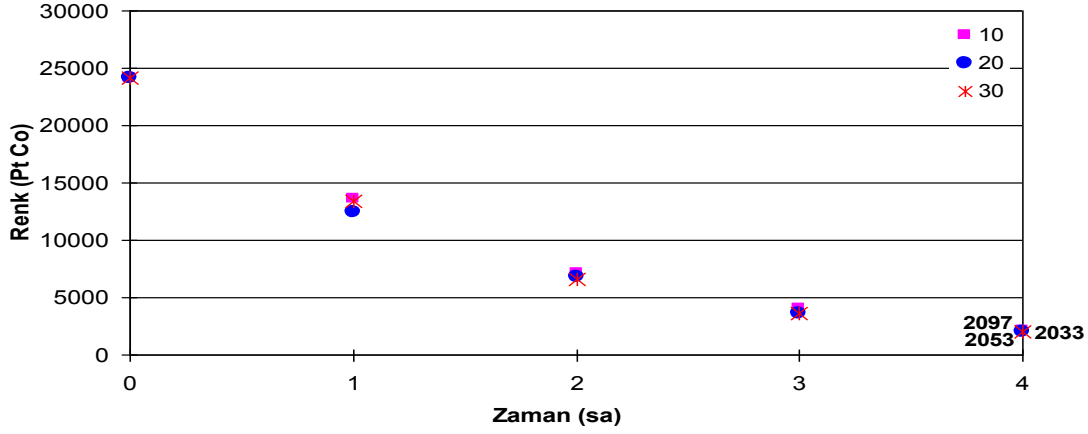
Farklı sıcaklık değerlerinde 525 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.18’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 10 °C ‘de %90 (27 m⁻¹), 20 °C’de %86 (37 m⁻¹), 30 °C’de %86 (36 m⁻¹) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 525 nm dalga boyunda en iyi renk giderim verimi 10 °C de gözlenmesine karşın 10 °C ‘deki renk giderim verimi diğer sıcaklık değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir değişim olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 19 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

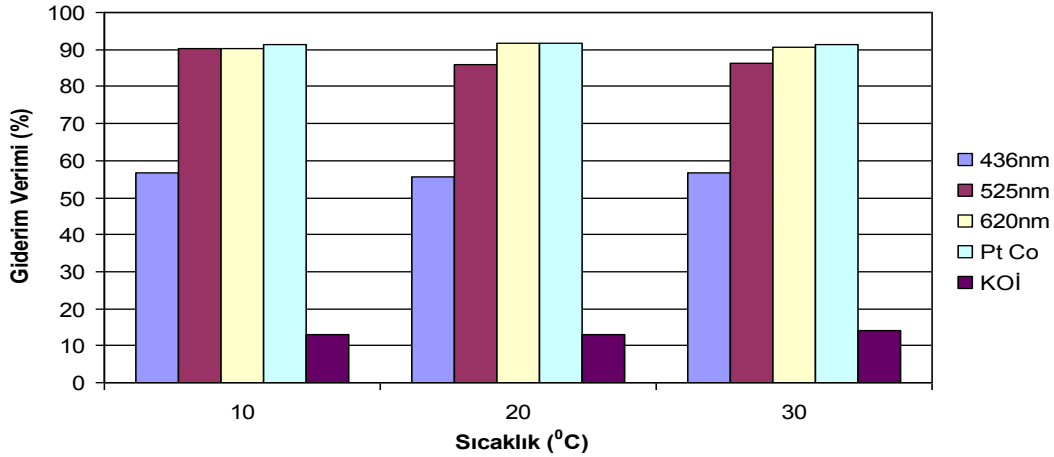
Farklı sıcaklık değerlerinde 620 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.19’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim

verimleri, 10 °C ‘de %90 (10 m⁻¹), 20 °C’de %92 (9 m⁻¹), 30 °C’de %91 (9 m⁻¹) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda farklı sıcaklıklarla 525 nm dalga boyundaki renk giderim verimlerinde değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4. 20 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi

Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin farklı sıcaklıklar ile değişimi şekil 4.20’de sunulmuştur. Tablodaki verilerin değerlendirilmesi ile giderim verimi, üç sıcaklık değeri için de yaklaşık %92 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin giderim verimlerinde, farklı sıcaklık nedeniyle bir değişime ulaşılmamıştır.



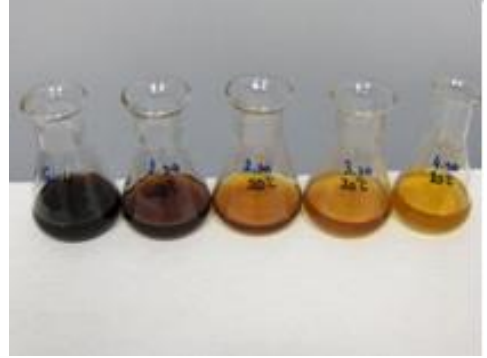
Şekil 4. 21 : Farklı sıcaklıklar için temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri

Yapılan sıcaklık çalışmaları sonucunda artan sıcaklık ile KOİ ve renk gideriminde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu nedenle elde edilen veriler ışığında en uygun sıcaklık değeri 20 °C olarak tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen dört saatlik ozonlama deneyinde gözlenen renk değişimleri şekil 4.22’de görülmektedir.



T=10 °C



T=20 °C

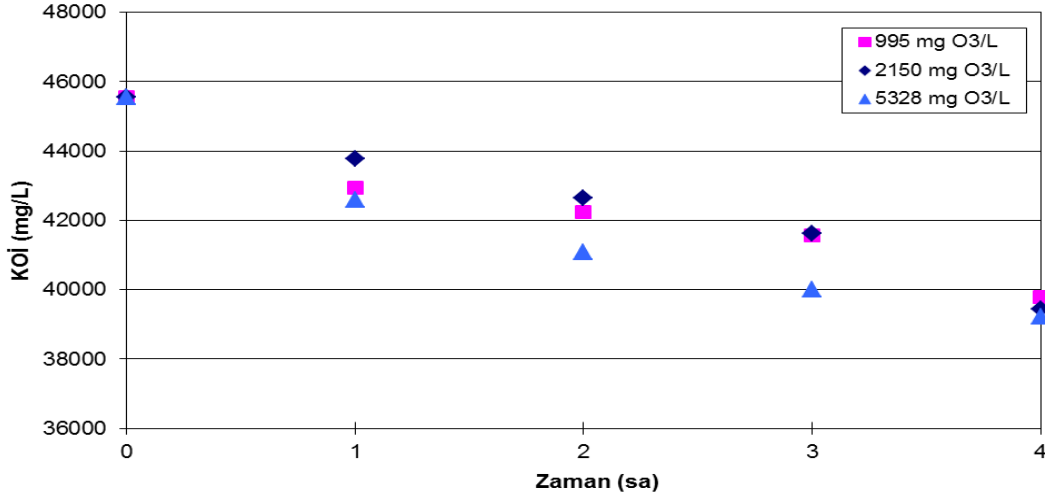


T=30 °C

Şekil 4. 22 : 4 Saatlik ozonlama sonucu T=10 °C, 20 °C ve 30 °C’de gözlenen renk değişimi

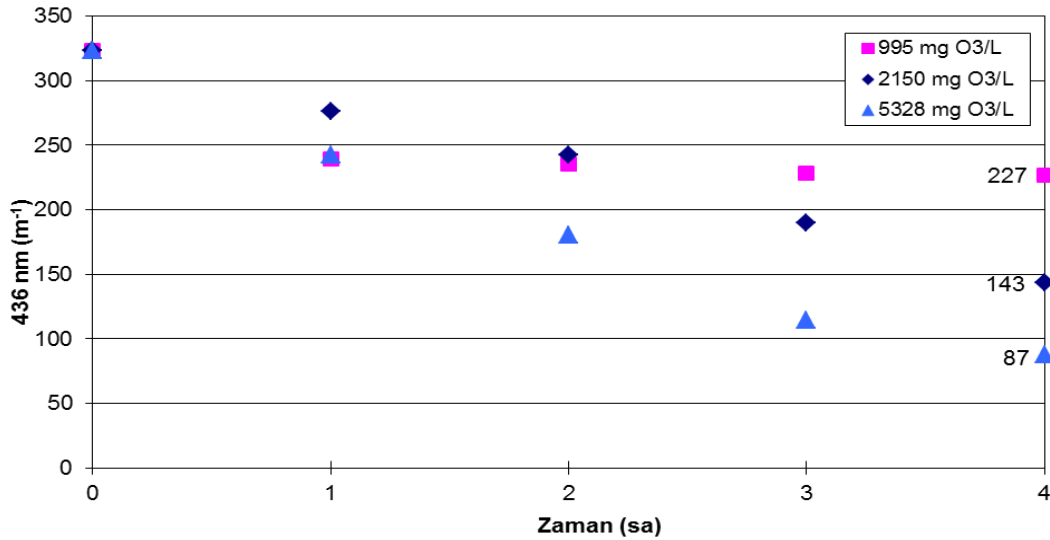
4.3.3 Ozonlama prosesinde uygun ozon dozu seçimi

Uygun ozonlama koşullarını belirlemek için ozon dozunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda üç farklı ozon dozu (995 mg O₃/L, 2150 mg O₃/L, 5328 mg O₃/L) seçildi. Belirtilen ozon dozları deney boyunca uygulanan toplam ozon dozunu temsil etmektedir. Ultrafiltrasyon ön işleminden geçen maya seperasyon atıksuyu seçilen her ozon dozunda 20 °C ‘de 4 saat süre ile ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı ozon dozlarında yapılan ozonlama çalışmalarında KOİ ve renk giderim verimi Şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4,28’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 23 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi

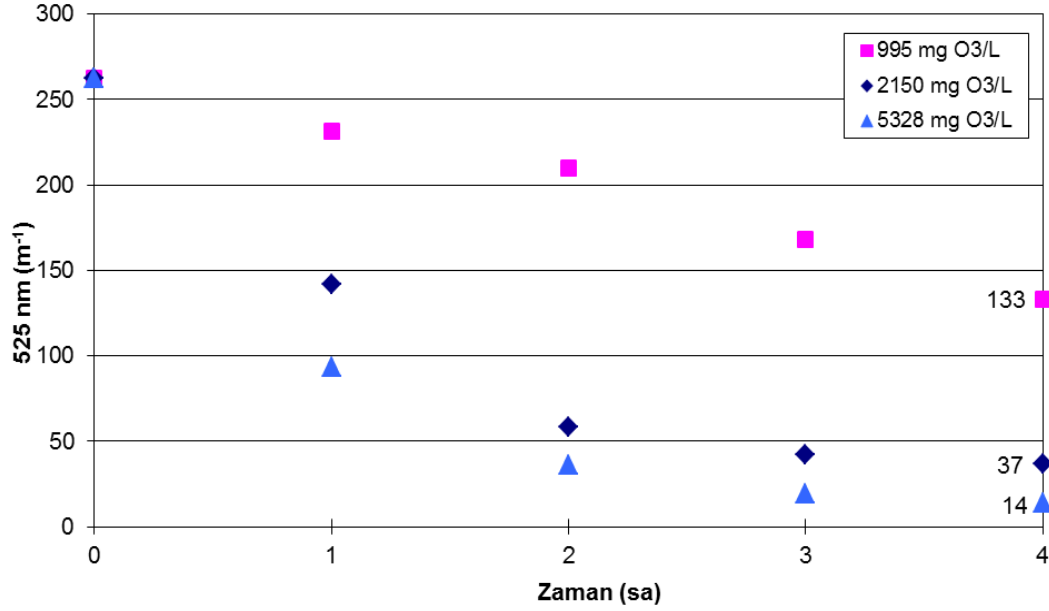
Şekil 4.23’de görüldüğü üzere atıksuyun KOİ değeri en fazla 45558 mg/L’den 36366 mg/L’ye düşmektedir. Bu değere 5328 mg O₃/L ozon dozu uygulanması ile ulaşılmıştır. KOİ giderimleri 995 mg O₃/L ozon dozunda %10 (41029 mg/L), 2150mg O₃/L ozon dozunda %13 (39430 mg/L), 5328 mg O₃/L ozon dozunda %20 (36366 mg/L) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 24 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

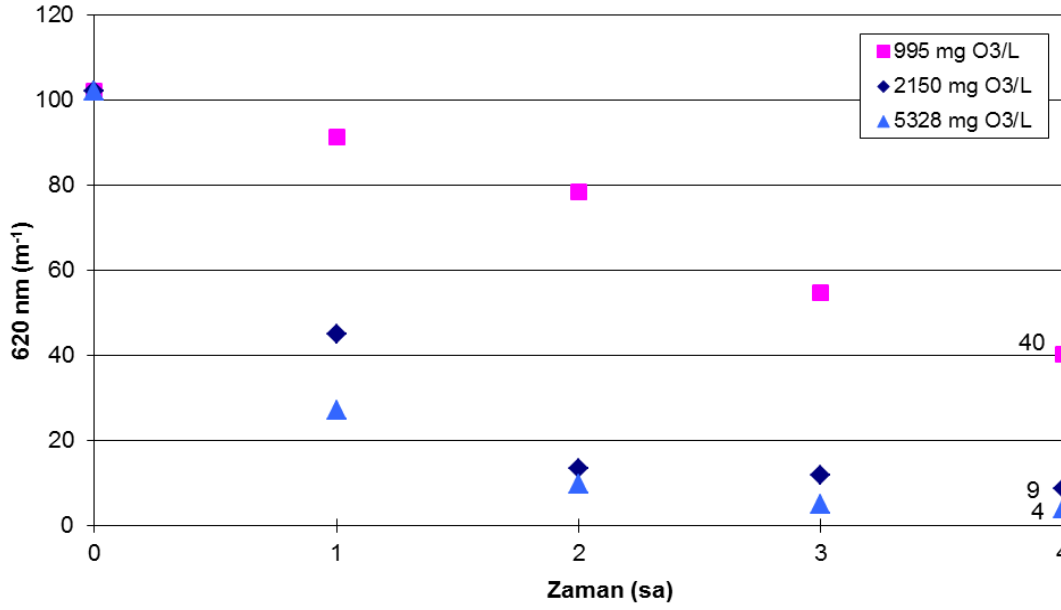
Farklı ozon dozlarında 436 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.24’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim

verimleri, 995 mg O₃/L ozon dozunda %30 (227 m⁻¹), 2150mg O₃/L ozon dozunda %56 (143 m⁻¹), 5328 mg O₃/L ozon dozunda %73 (87 m⁻¹) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 436 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



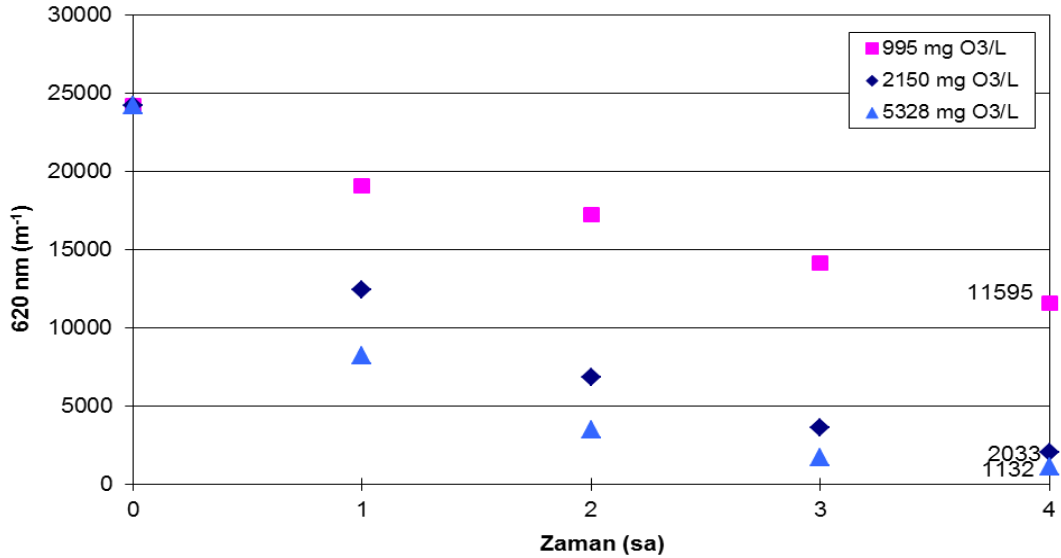
Şekil 4. 25 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

Farklı ozon dozlarında 525 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.25’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 995 mg O₃/L ozon dozunda %49 (133 m⁻¹), 2150mg O₃/L ozon dozunda %86 (37 m⁻¹), 5328 mg O₃/L ozon dozunda %95 (14 m⁻¹) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 525 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4. 26 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

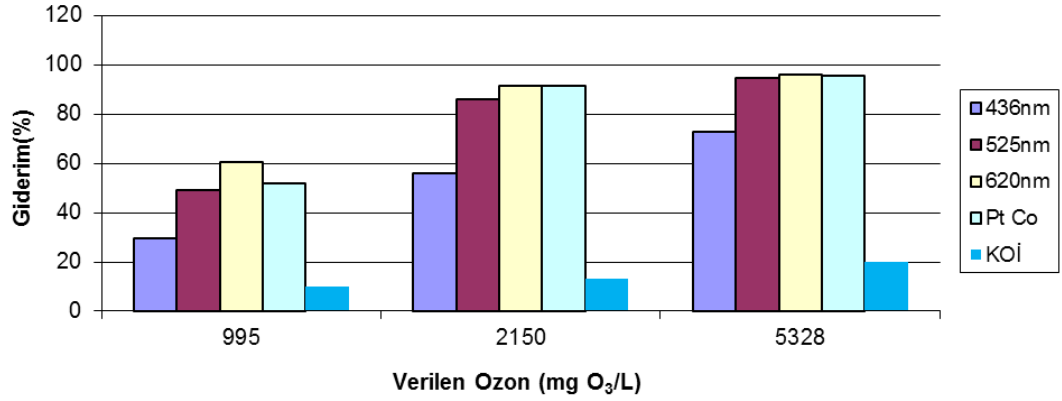
Farklı ozon dozlarında 620 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.26’de sunulmuştur. Renk giderim verimleri, 995 mg O₃/L ozon dozunda %60 (40 m⁻¹), 2150mg O₃/L ozon dozunda %92 (9 m⁻¹), 5328 mg O₃/L ozon dozunda %96 (4 m⁻¹) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 620 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4. 27 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi

Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin farklı ozon dozları ile değişimi şekil 4.27’de sunulmuştur. Renk giderim verimleri 995 mg O₃/L ozon dozunda %60

(11595 Pt-Co), 2150mg O₃/L ozon dozunda %92 (2033 Pt-Co), 5328 mg O₃/L ozon dozunda %96 (1132 Pt-Co) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.

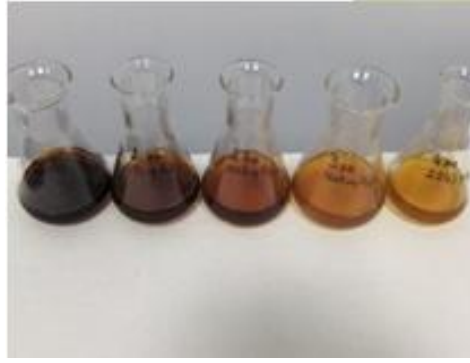


Şekil 4. 28 : Farklı ozon dozları için temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri

Yapılan ozon dozunu belirleme çalışmaları sonucunda, artan ozon dozu ile KOİ ve renk gideriminde artış gözlenmiştir. Uygulanan 2150 mg O₃/L ile 5328 mg O₃/L ozon dozunda renk giderimi verimleri arasında önemli bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle elde edilen veriler doğrultusunda en uygun ozon dozu 2150 olarak tespit edilmiştir. Farklı ozon dozlarında gerçekleştirilen dört saatlik ozonlama deneyinde gözlenen renk değişimleri şekil 4.29’de görülmektedir.



995 mg O₃/L



2150mg O₃/L

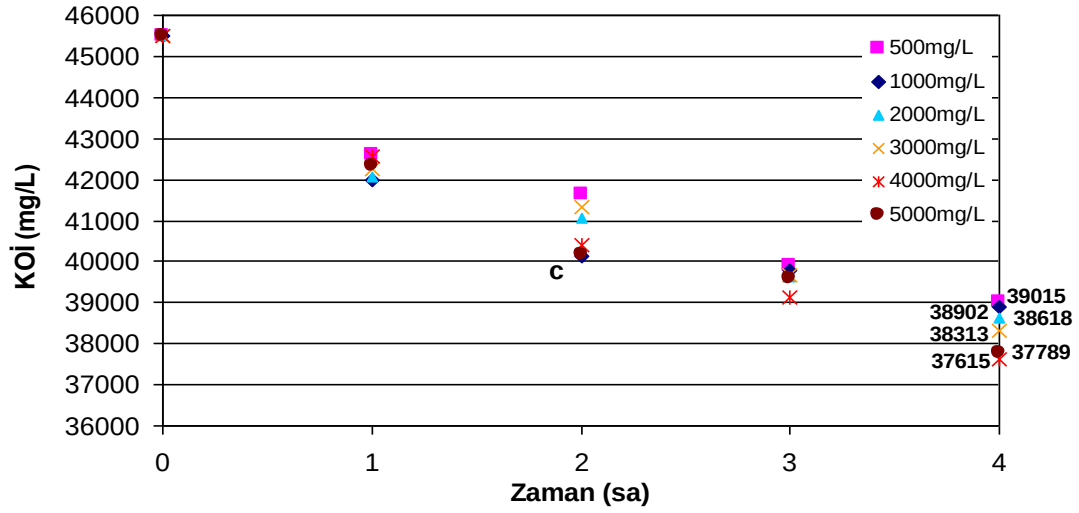


5328 mg O₃/L

Şekil 4. 29 : 4 saatlik ozonlama sonucu 995 mg O₃/L, 2150 mg O₃/L ve 5328 mg O₃/L de gözlenen renk değişimi

4.3.4 Ozon ve Ozon/ H₂O₂ prosesinde uygun H₂O₂ dozunun seçimi

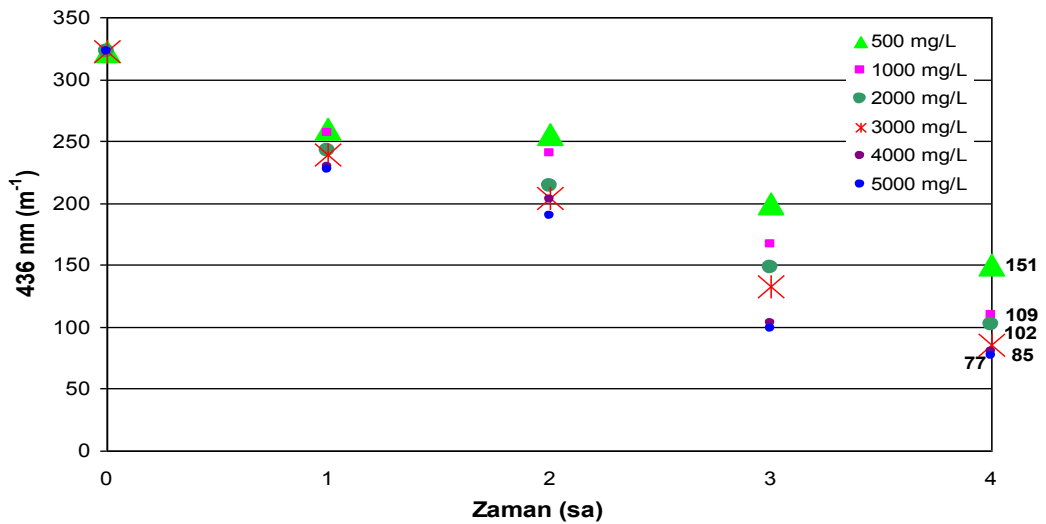
Ozon/ H₂O₂ prosesinde uygun H₂O₂ dozunu belirlemek için H₂O₂ dozunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda altı farklı H₂O₂ dozu (500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg H₂O₂/L) seçildi. Ultrafiltrasyon önışleminden geçen maya seperasyon atıksuyu seçilen her H₂O₂ dozunda 20 °C ‘de, atıksuyun doğal pH değerinde (pH 5,3), 576 mg O₃/L*sa ozon dozunda, 4 saat süre ile ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı H₂O₂ dozları ile yapılan ozonlama çalışmalarında KOİ ve renk giderim verimi Şekil 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 30 : Farklı H₂O₂ dozları için temas süresine bağlı KOİ parametresinin değişimi

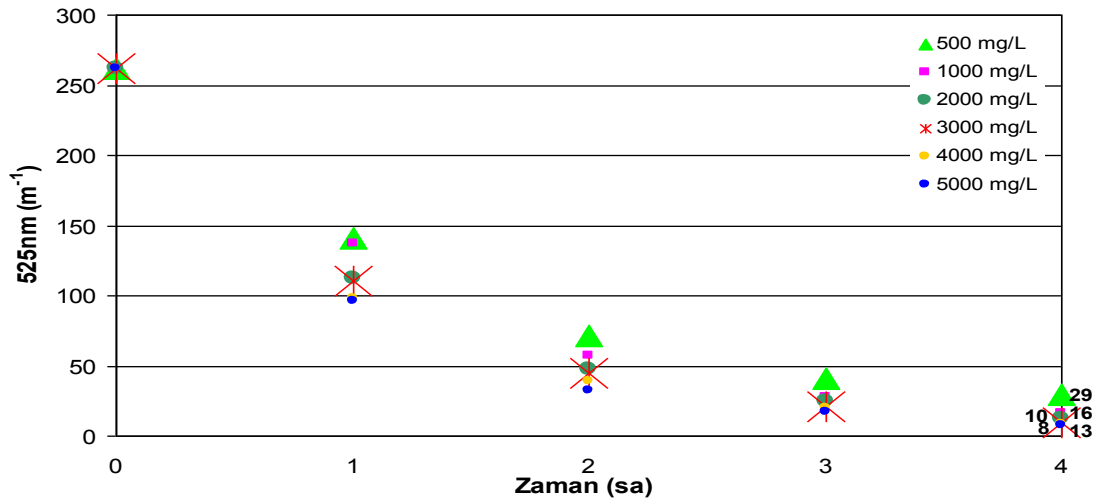
Şekil 4.30'da görüldüğü üzere atıksuyun KOİ değeri en fazla 45558 mg/L'den 37615 mg/L'ye düşmektedir. Bu değere, atıksuya 4000 mg/L H₂O₂ dozu ilave edilerek ozonlama yapılması sonucu ulaşılmıştır.

KOI giderimleri 500 mg/L H₂O₂ dozu ilavesi ile %14 (39015 mg/L), 1000 mg/L H₂O₂ dozunda %15 (38902 mg/L), 2000 mg/L H₂O₂ dozunda %15 (38618 mg/L), 3000 mg/L H₂O₂ dozunda %16 (38313 mg/L), 4000 mg/L H₂O₂ dozunda %17 (37615 mg/L) ve 5000 mg/L H₂O₂ dozunda %17 (37789 mg/L) olarak tespit edilmiştir.



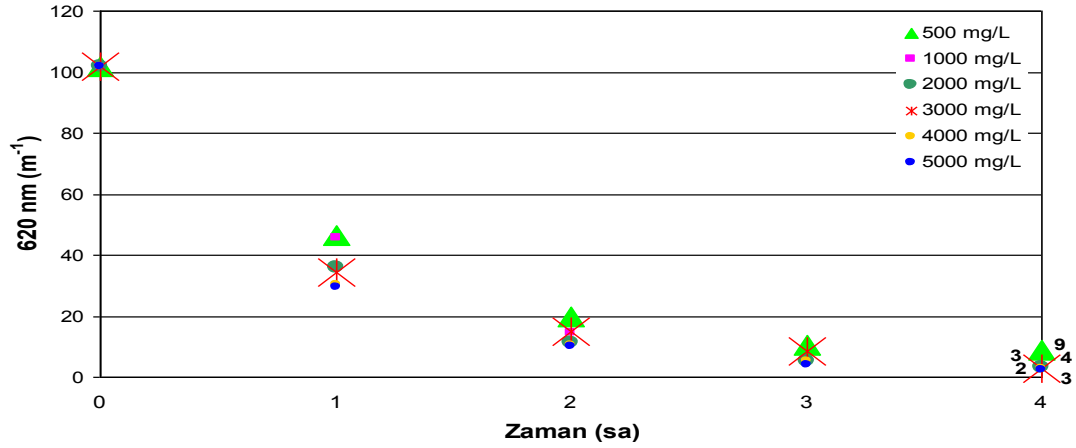
Şekil 4. 31 : Farklı H₂O₂ dozları için temas süresine bağlı 436 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

Ozon/ H_2O_2 prosesine farklı H_2O_2 dozlarının uygulanması ile 436 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.31’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 500 mg/L H_2O_2 dozu ilavesi ile %53 (151 m^{-1}), 1000 mg/L H_2O_2 dozunda %66 (109 m^{-1}), 2000 mg/L H_2O_2 dozunda %68 (102 m^{-1}), 3000 mg/L H_2O_2 dozunda %74 (85 m^{-1}), 4000 mg/L H_2O_2 dozunda %75 (80 m^{-1}) ve 5000 mg/L H_2O_2 dozunda %76 (77 m^{-1}) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 436 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



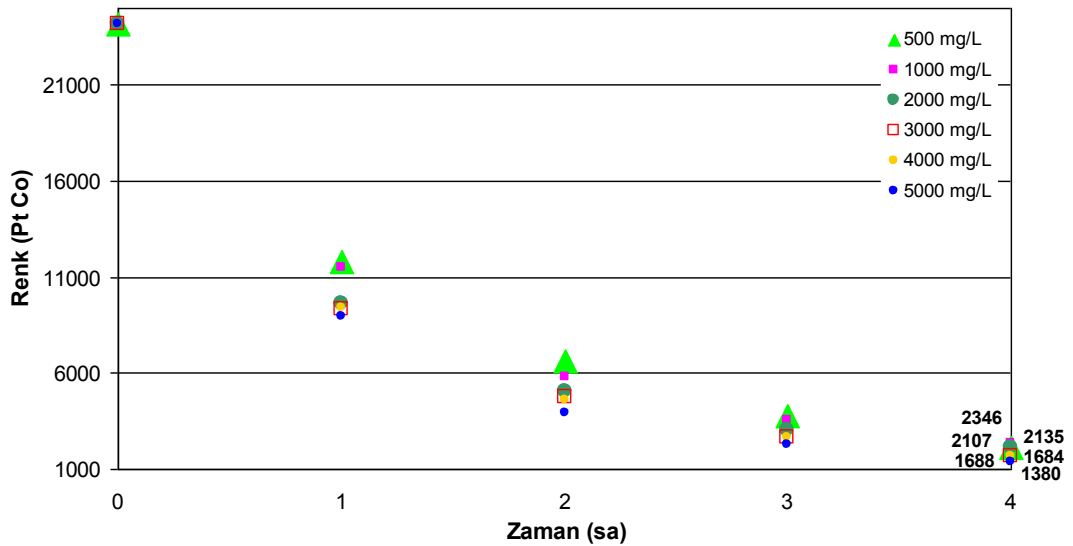
Şekil 4. 32 : Farklı H_2O_2 dozları için temas süresine bağlı 525 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

Ozon/ H_2O_2 prosesine farklı H_2O_2 dozlarının uygulanması ile 525 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.32’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 500 mg/L H_2O_2 dozu ilavesi ile %89 (29 m^{-1}), 1000 mg/L H_2O_2 dozunda %94 (16 m^{-1}), 2000 mg/L H_2O_2 dozunda %95 (13 m^{-1}), 3000 mg/L H_2O_2 dozunda %96 (10 m^{-1}), 4000 mg/L H_2O_2 dozunda %97 (8 m^{-1}) ve 5000 mg/L H_2O_2 dozunda %97 (8 m^{-1}) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 525 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



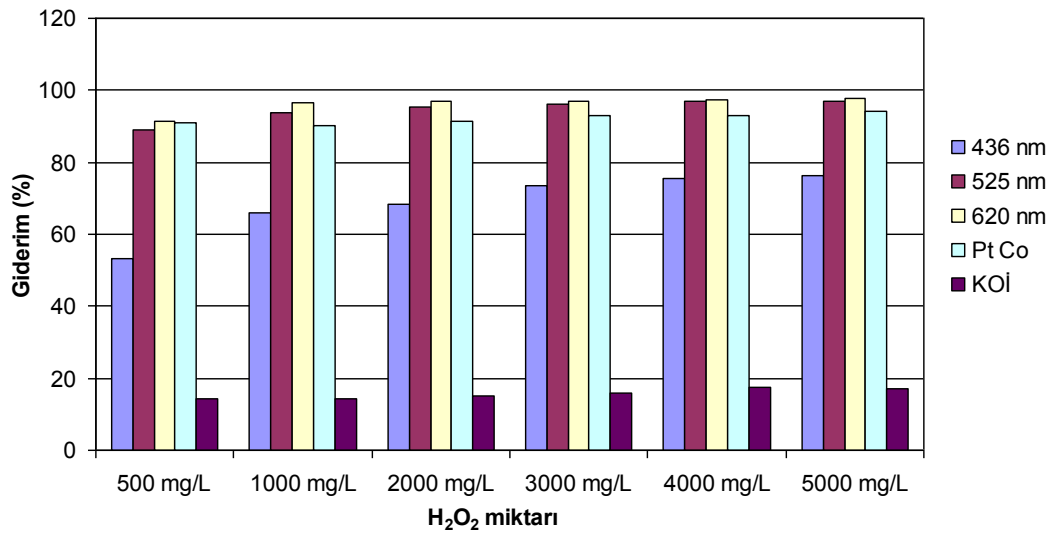
Şekil 4. 33 : Farklı H₂O₂ dozları için temas süresine bağlı 620 nm dalga boyunda renk parametresinin değişimi

Ozon/H₂O₂ prosesine farklı H₂O₂ dozlarının uygulanması ile 620nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.33’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 500 mg/L H₂O₂ dozu ilavesi ile %91 (9 m⁻¹), 1000 mg/L H₂O₂ dozunda %97 (4 m⁻¹), 2000 mg/L H₂O₂ dozunda %97 (3 m⁻¹), 3000 mg/L H₂O₂ dozunda %97 (3 m⁻¹), 4000 mg/L H₂O₂ dozunda %97 (3 m⁻¹) ve 5000 mg/L H₂O₂ dozunda %98 (2 m⁻¹) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan ozon dozuyla, 620 nm dalga boyundaki renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4. 34 : Farklı H₂O₂ dozları için temas süresine bağlı Pt-Co biriminde renk parametresinin değişimi

Ozon/H₂O₂ prosesine, farklı H₂O₂ dozları uygulanması ile Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin değişimi şekil 4.34’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, 500 mg/L H₂O₂ dozu ilavesi ile %91 (2135 Pt-Co), 1000 mg/L H₂O₂ dozunda %90 (2346 Pt-Co), 2000 mg/L H₂O₂ dozunda %91 (2107 Pt-Co), 3000 mg/L H₂O₂ dozunda %93 (1688 Pt-Co), 4000 mg/L H₂O₂ dozunda %93 (1684 Pt-Co) ve 5000 mg/L H₂O₂ dozunda %94 (1380 Pt-Co) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan H₂O₂ dozuyla, Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4. 35 : Farklı H₂O₂ dozları için temas süresine bağlı KOI ve renk giderim verimleri

Yapılan H₂O₂ dozunu belirleme çalışmaları sonucunda, artan H₂O₂ dozu ile KOİ ve renk gideriminde kayda değer bir artışa ulaşılmamıştır. Uygulanan 500 mg/L ile 5000 mg/L H₂O₂ dozlarının renk giderim verimleri arasında önemli bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle elde edilen veriler doğrultusunda en uygun H₂O₂ dozu 500 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Farklı ozon dozlarında gerçekleştirilen dört saatlik ozonlama deneyinde gözlenen renk değişimleri şekil 4.36’te görülmektedir.



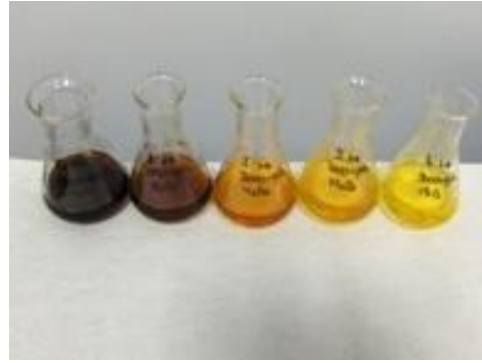
500 mg H₂O₂/L



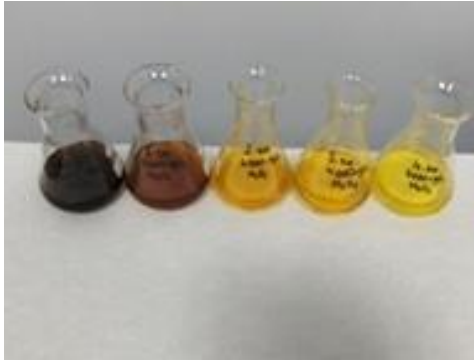
1000 mg H₂O₂/L



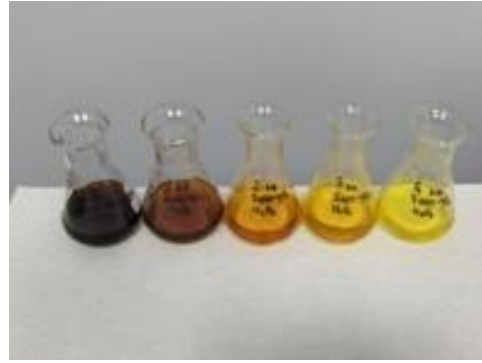
2000 mg H₂O₂/L



3000 mg H₂O₂/L



4000 mg H₂O₂/L



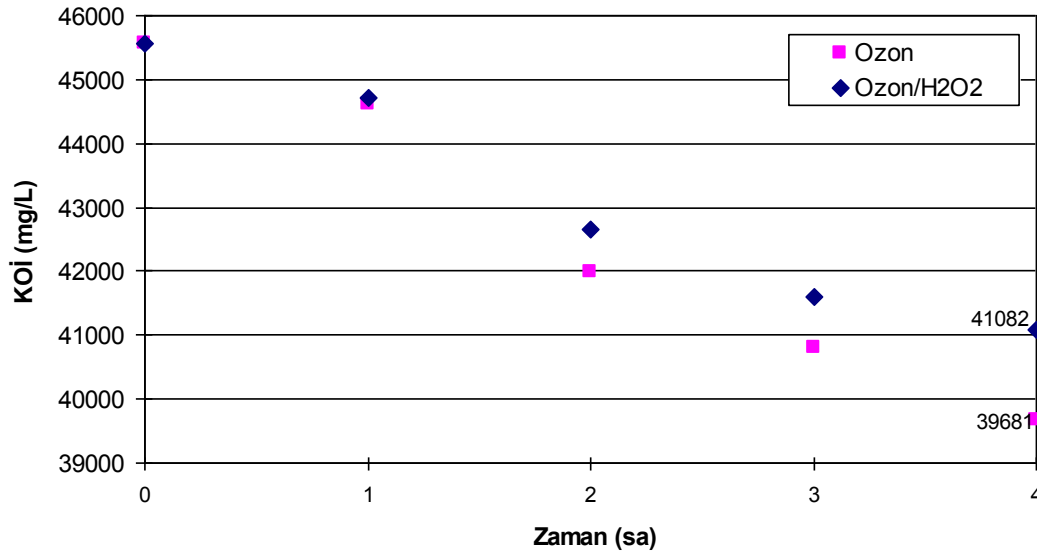
5000 mg H₂O₂/L

Şekil 4. 36 : 4 saatlik ozonlama prosesine farklı H₂O₂ dozları eklenmesiyle gözlenen renk değişimi

4.3.5 Uygun koşullarda yürütülen Ozon ve Ozon/ H₂O₂ deneylerinin sonuçları

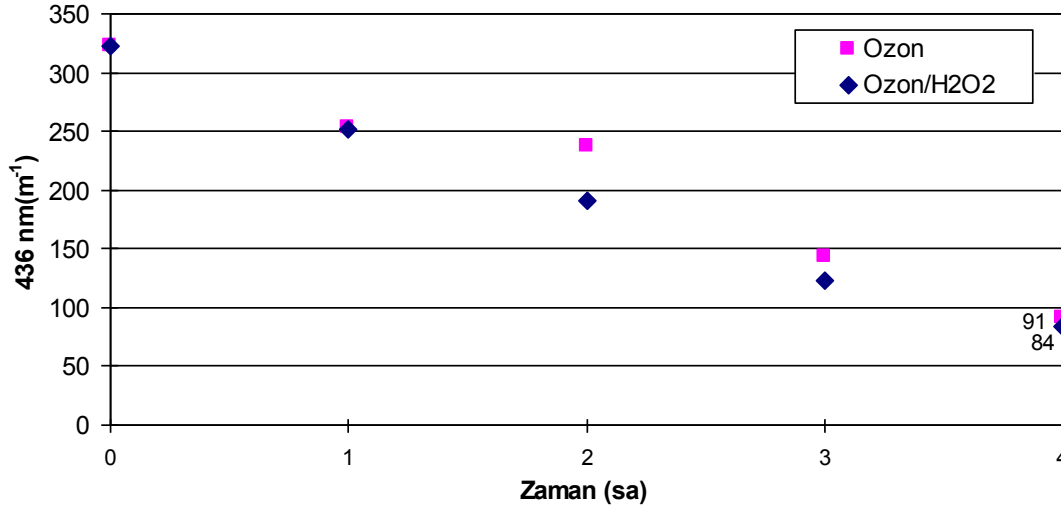
Ultrafiltrasyon önışlemden geçen maya seperasyon atıksuyu için uygun koşullarda 4 saatlik iki ayrı deney yürütülmüştür. Yürütülen ozon çalışması için tespit edilen uygun koşullar; sıcaklık 20⁰C, pH 8, ozon dozu 500±50 mg O₃/L*sa 'dır.

Diğer çalışma ise Ozon/H₂O₂ prosesi olup, tespit edilen uygun koşullar; sıcaklık 20⁰C, pH 5,3, ozon dozu 500±50 mg O₃/L*sa ve H₂O₂ dozu 500 mg H₂O₂/L'dir. Yapılan çalışmaların KOİ ve renk giderimleri şekil 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 ve 4.42'de gösterilmektedir.



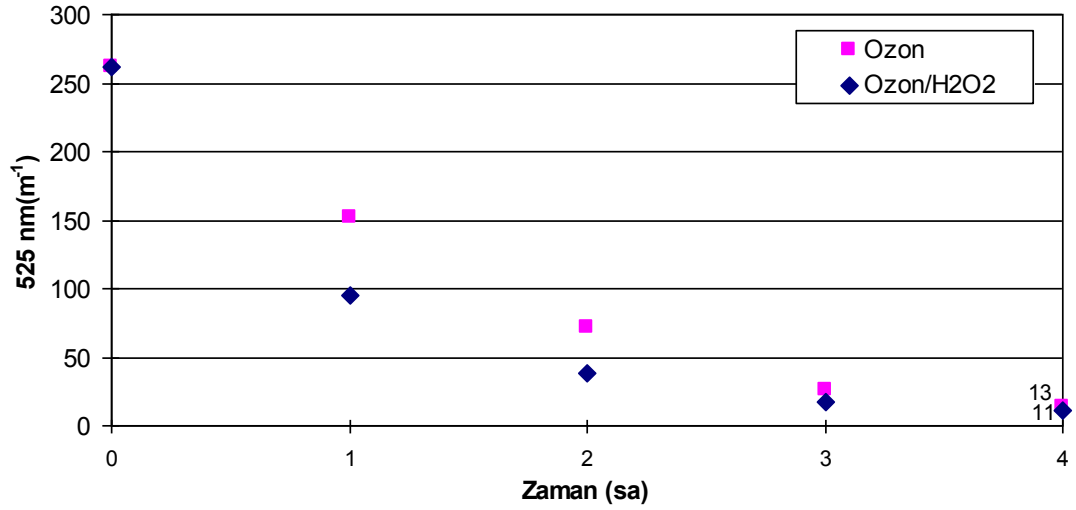
Şekil 4. 37 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak KOİ parametrelerinin değişimi

Ozon ile oksidasyon deneyi sonucu yapılan KOİ çalışmalarında %13 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Ayrıca ozon ve H₂O₂ ile oksidasyon deneyinde KOİ giderimi %10 olarak bulunmuştur.



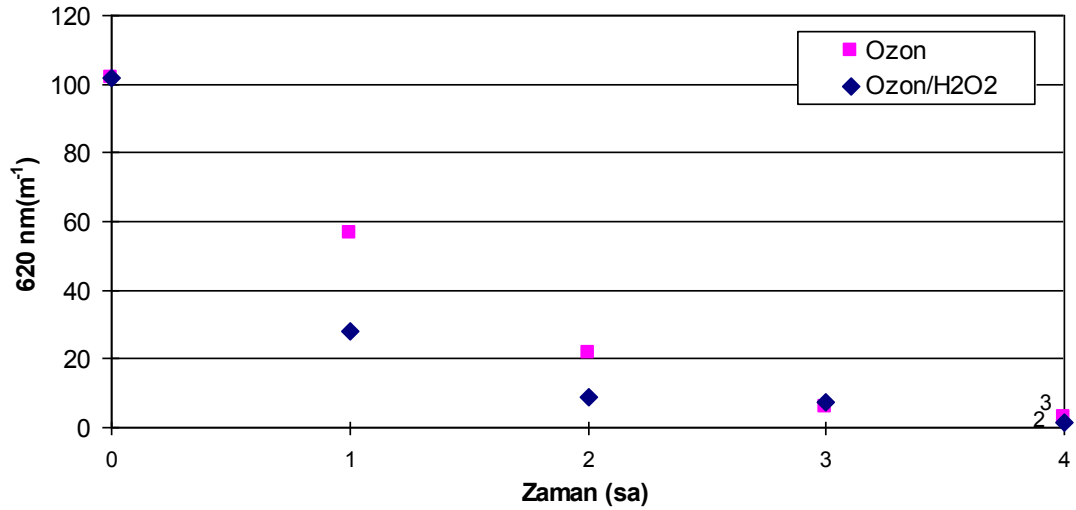
Şekil 4. 38 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 436 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi

436 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.38’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, ozon ile oksidasyon deneyinde %72, ozon ve H₂O₂ ile oksidasyon deneyinde %74 olarak bulunmuştur.



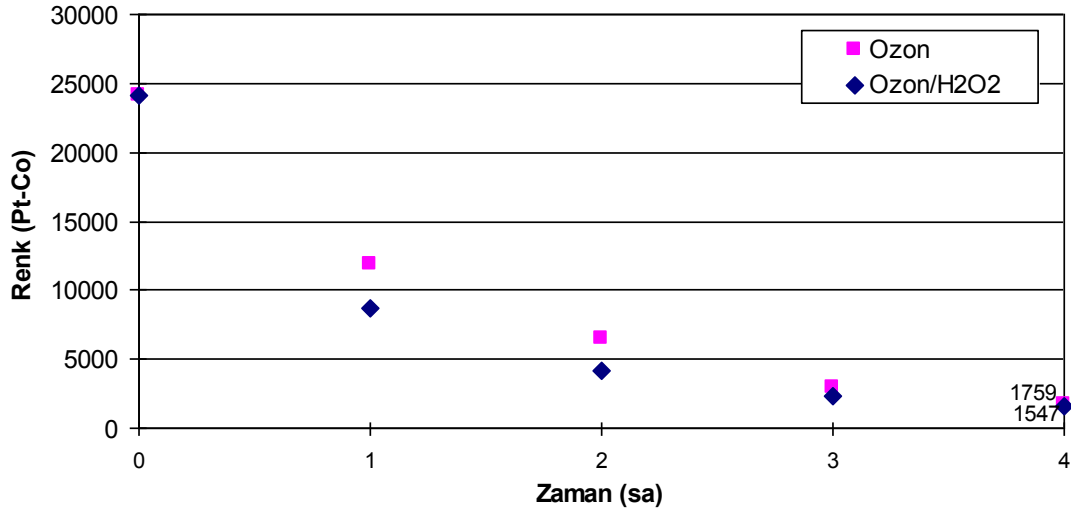
Şekil 4. 39 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 525 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi

525 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.39'da sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, ozon ile oksidasyon deneyinde %95, ozon ve H₂O₂ ile oksidasyon deneyinde %96 olarak bulunmuştur.



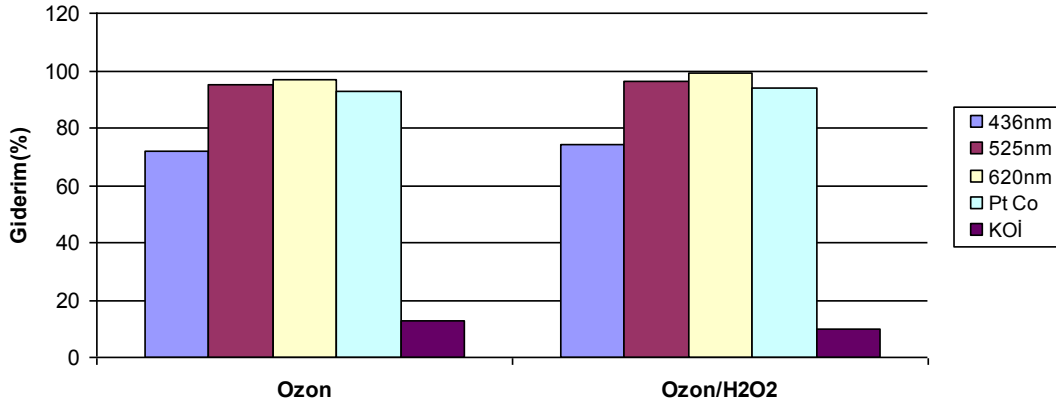
Şekil 4. 40 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, 620 nm dalga boyunda renk parametrelerinin değişimi

620 nm dalga boyundaki renk verilerinin değişimi şekil 4.40'da sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, ozon ile oksidasyon deneyinde %97, ozon ve H₂O₂ ile oksidasyon deneyinde %98 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 41 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı olarak, Pt-Co biriminde renk parametrelerinin değişimi

Pt-Co birimi olarak ölçülen renk değerlerinin değişimi şekil 4.41’de sunulmuştur. Verilen grafikteki veriler değerlendirilmiştir ve renk giderim verimleri, ozon ile oksidasyon deneyinde %93, ozon ve H₂O₂ ile oksidasyon deneyinde %94 olarak bulunmuştur.



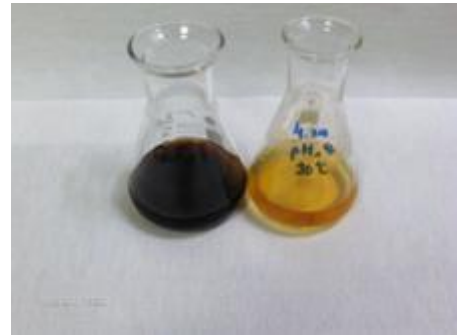
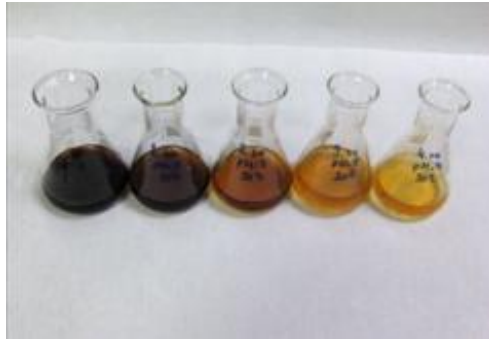
Şekil 4. 42 : Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin, temas süresine bağlı KOİ ve renk giderim verimleri

Yapılan Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin sonucunda, KOİ ve renk değerlerinde kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. İki çalışmada da KOİ giderimi yaklaşık %12 olarak tespit edilmiştir. Renk giderimleri ise 436, 525, 620 nm dalga boylarında ve Pt-Co renk biriminde sırasıyla yaklaşık olarak %73, %96, %98 ve %94 olarak bulunmuştur.

Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin sonuçları çizelge 4.6’da, gözlenen renk değişimleri ise şekil 4.43 ve 4.44’te görülmektedir.

Çizelge 4. 6 : Uygun koşullarda yürütülen Ozon ve Ozon/H₂O₂ deneylerinin ölçüm sonuçları

	O ₃			O ₃ /H ₂ O ₂		
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİDERİM (%)	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİDERİM (%)
Cond. (ms/cm)	50,5±0,1	49,4±0,1	2	47,7±0,1	47,2±0,1	1
Salt. (%)	33,1±0,1	32,3±0,1	2	31±0,1	30,7±0,1	1
TDS (g/L)	31,8±0,1	30,8±0,1	3	29,9±0,1	29,5±0,1	1
pH	8,08±0,1	6,31±0,1	-	5,28±0,1	4,96±0,1	-
436	323±5	91±5	72	323±5	84±5	74
525	262±5	13±5	95	262±5	11±5	96
620	102±5	3±1	97	102±5	2±1	98
Pt-Co	24180±50	1759±50	93	24180±50	1547±50	94
KOİ (mg/L)	45558±100	39681±100	13	45558±100	41082±100	10
BOİ (mg/L)	3820±50	3635±50	5	3820±50	3600±50	6



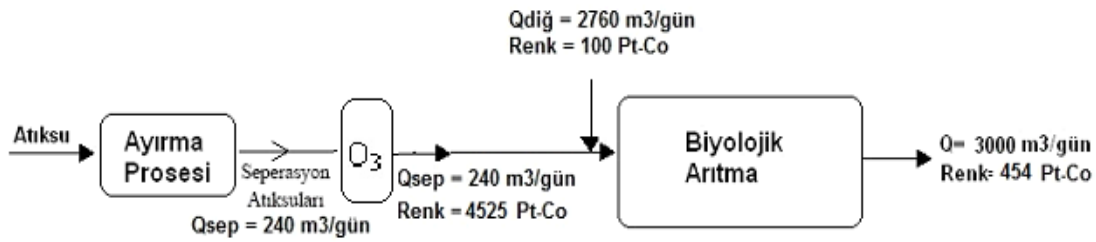
Şekil 4. 43 : Uygun şartlarda yürütülen 4 saatlik ozonlama prosesinde gözlenen renk değişimi



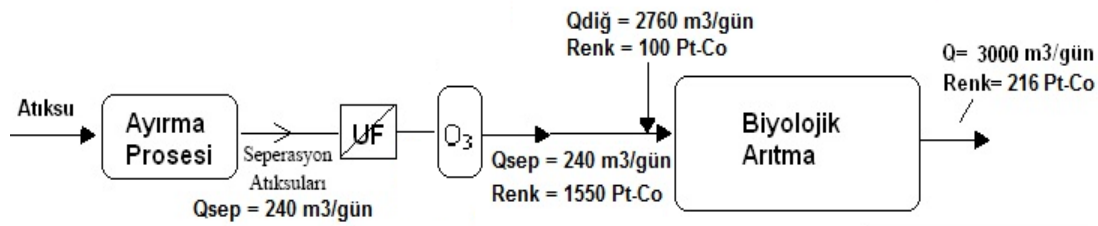
Şekil 4. 44 : Uygun şartlarda yürütülen 4 saatlik Ozon/ H_2O_2 prosesinde gözlenen renk değişimi

4.3.6 Tesisdeki diğer akımların arıtılan atıksuyun renk değerine etkisi

Doğrudan ozon uygulanan seperasyon atıksuyunun diğer akımlarla birleşmesi sonucu renk değeri 454 Pt-Co'a kadar düşebileceği öngörülmektedir. Ancak bu değer SKKY'de belirtiler deşarj limit değerini (280 Pt-Co) sağlamamaktadır.

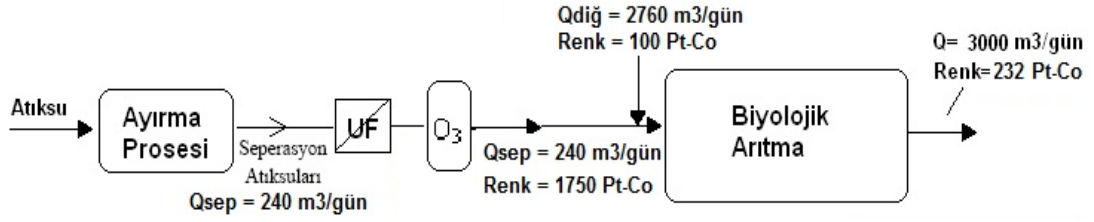


Şekil 4. 45 : Arıtma tesisine ozonla oksidasyon sisteminin dahil edildiğini gösteren akım şeması



Şekil 4. 46 : Arıtma tesisine ozon ve ultrafiltrasyon sistemlerinin dahil edildiğini gösteren akım şeması (Atıksuyun pH'ı 8 olarak seçilir.)

Seperasyon atıksuyunun ultrafiltrasyon önartımdan geçerek ozonlanması ve diğer akımlarla karışmasıyla, renk değerinin 216 Pt-Co değerine ulaşılacağı öngörülmektedir. Bu değer SKKY'deki limit değeri sağlamaktadır.



Şekil 4. 47 : Arıtma tesisinde Ozon/H₂O₂ ve ultrafiltrasyon sistemlerinin bulunduğunu gösteren akım şeması (pH 5,3’de, O₃ sistemine 500 mg/L H₂O₂ ilave edilir.)

Seperasyon atıksuyunun ultrafiltrasyon prosesinden geçerek ozonlanması ve diğer akımlarla karışmasıyla, renk değerinin 232 Pt-Co değerine ulaşılacağı öngörülmektedir. Bu değer, SKKY’deki limit değeri sağlamaktadır.

Sonuç olarak, UF + O₃ + H₂O₂ prosesleri uygulanmış maya seperasyon atıksularının, fabrikanın diğer atıksuları ile karışımı sonrası, nihai deşarjda SKKY renk limitlerinin sağlanması mümkün olabilecektir.

4.3.7 Yürütülen Ozon ve Ozon/ H₂O₂ deneylerinin maliyet analizi

Maya seperasyon atıksuyunun doğrudan ozon ile oksidasyonu düşünülerek yapılacak olan sistemin maliyet analizi hesaplanmıştır (Çizelge 4.7). Yapılan analiz sonucunda sistemin birim seperasyon atıksuyu başına maliyeti 14,83 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 7 : Maya seperasyon atıksuyunun doğrudan ozon ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi

HAMSU		
İlk Yatırım Maliyeti		
OSJM	\$	2197380
OOT	\$	154764
TTM	\$	65550
TYM	\$	2417695
YM	\$/yıl	317854
İşletme Maliyeti		
ETM	\$/yıl	893520
BOM	\$/yıl	87895

Çizelge 4. 7 (devam) : Maya seperasyon atıksuyunun doğrudan ozon ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi

YİM	\$/yıl	981415
BAM	\$/m ³	14,83
Q=	240	m ³ /gün
θ _h =	8	sa
V=	80	m ³
ozon dozu=	500	mg/L*sa
ozonatör kapasitesi=	40	kg/sa
n=	2	

Maya seperasyon atıksuyunun ultrafiltrasyon prosesinden geçtikten sonra ozon ile oksidasyonu düşünülerek yapılacak olan sistemin maliyet analizi hesaplanmıştır (Çizelge 4.8 (a)). Yapılan analiz sonucunda sistemin birim seperasyon atıksuyu başına maliyeti 9,80 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 (b)'de maya seperasyon atıksuyunun ultrafiltrasyon prosesinden geçtikten sonra O₃/H₂O₂ ile oksidasyonu düşünülerek yapılacak olan sistemin maliyet analizi hesapları bulunmaktadır. Yapılan analiz sonucunda sistemin birim atıksu başına maliyeti 9,38 \$/m³ olarak öngörülmüştür.

Çizelge 4. 8 : Ultrafiltrasyondan geçen maya seperasyon atıksuyunun uygun şartlarda O₃ (a) ve O₃/H₂O₂ (b) ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi

(a)			(b)		
O ₃			O ₃ / 500 mg/L H ₂ O ₂		
İlk Yatırım Maliyeti			İlk Yatırım Maliyeti		
OSJM	\$	1346342	OSJM	\$	1346342
OOT	\$	99314	OOT	\$	99314
TTM	\$	46998	TTM	\$	46998
UF sistemi	\$	10000	UF sistemi	\$	10000
TYM	\$	1502655	TYM	\$	1502655
YM	\$/yıl	197554	YM	\$/yıl	197554
İşletme Maliyeti			İşletme Maliyeti		
ETM	\$/yıl	446760	ETM	\$/yıl	446760
BOM	\$/yıl	53854	BOM	\$/yıl	53854
KMM	\$/yıl	158153	KMM	\$/yıl	121127

Çizelge 4. 8 (devam) : Ultrafiltrasyondan geçen maya seperasyon atıksuyunun uygun şartlarda O_3 (a) ve O_3/H_2O_2 (b) ile oksidasyonu sonucu maliyet analizi

UF işletme maliyeti	\$/yıl	2500
YİM	\$/yıl	661267
BAM	\$/m ³	9,8
Q= 240	m ³ /gün	
θ_h = 4	sa	
V= 40	m ³	
ozon dozu= 500	mg/L*sa	
ozonatör		
kapasitesi= 20	kg/sa	
n= 2		

UF işletme maliyeti	\$/yıl	2500
YİM	\$/yıl	624241
BAM	\$/m ³	9,38
Q= 240	m ³ /gün	
θ_h = 4	sa	
V= 40	m ³	
ozon dozu= 500	mg/L*sa	
ozonatör		
kapasitesi= 20	kg/sa	
n= 2		

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bir ekmek mayası üretim tesisi maya seperasyon atıksuları ile çalışılmıştır. KOİ, azot, organik kirlilik miktarı yüksek olan bu atıksuyun rengi de çok koyudur. Maya seperasyon atıksuyunda öncelikle bir karakterizasyon çalışması yapılmış ve ardından ozon ile oksidasyon uygulanarak arıtılan atıksuyun kanala deşarjı ya da tesiste yeniden kullanımı araştırılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları ile KOİ değeri 52000 mg/L civarında olup, BOİ5 değeri 24700 mg/L olarak bulunmuştur. Toplam azot miktarı (4377 mg/L)'nın % 90'ının TKN olduğu tespit edilmiştir. Renk değeri ise Pt-Co biriminde, 33460 olarak ölçülmüştür. Bu değer, 24.04.2011 tarihli 24971 sayılı resmi gazetede yayınlanan SKKY'nin, revize edilen renk parametresi için belirtilen sınırlamayı (24 saatlik kompozit numune ile 260 Pt-Co) aşmaktadır. Ayrıca Avrupa Normu'nun belirlediği sınırlandırmaya göre üç farklı dalga boyunda 436, 525 ve 620 nm'de yapılan renk ölçümleri sonrası hesaplanan RES sayıları sırasıyla; 7, 5 ve 3 m⁻¹ olması gerekirken, 309, 337 ve 106 m⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Maya seperasyon atıksuyunda renk giderimi için direkt ozon ile oksidasyon çalışması yapılmıştır. Deneyler sonucunda 5361 mg O₃/L ozon uygulanmasına karşın ölçülen renk değerlerinin, belirtilen standartların sınırlamalarını aştığı belirtilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda renk ve KOİ gideriminde maya seperasyon atıksuyunun direkt ozon ile oksidasyonu verimsiz bulunmuş olup, ultrafiltrasyon önışleminden geçirilerek ozonlama uygulanmasına karar verilmiştir.

Ultrafiltrasyondan süzülen maya seperasyon atıkuyunun ozon ile oksidasyonunda renk giderim veriminin en iyi olduğu koşullar tespit edilmiştir. Bunun için farklı pH, sıcaklık, ozon dozu değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca renk gideriminde O₃/H₂O₂ prosesinin uygunluğu da incelenmiş ve bunun için ozonlama işlemine farklı H₂O₂ konsantrasyonları uygulanmıştır.

Atıksuyun pH değerinin ozonlama prosesine etkisi incelendiğinde, artan pH ile renk giderim veriminde artış olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda pH

8 değerinden yüksek pH'larda, renk giderim veriminde kayda değer bir artış olmadığı için uygun pH değeri 8 olarak belirlenmiştir.

Atıksuyun sıcaklığının, etkisi incelendiğinde ise, sıcaklıktaki değişimin renk giderim verimini etkilemediğine ulaşılmıştır. Bu nedenle en uygun sıcaklık 20°C olarak tespit edilmiştir.

Ozon dozunun renk giderim verimine etkisi araştırıldığında, artan ozon dozu ile renk giderim veriminde artış sağlanmıştır. Ancak uygulanan yaklaşık 2000 mgO₃/L ile 5000 mgO₃/L'nin renk giderim verimleri karşılaştırıldığında, aralarında kayda değer bir farklılık olmadığı görülmüştür. Bu veriler ekonomik yönden de değerlendirildiğinde 2000 mgO₃/L ozon dozu uygun bulunmuştur.

H₂O₂ dozunun ozon ile oksidasyona etkisini incelemek amacı ile maya seperasyon atıksuyuna O₃/H₂O₂ prosesi uygulanmıştır. Farklı H₂O₂ dozları eklenerek yapılan ozonlama çalışmalarında, H₂O₂ dozundaki artışın renk giderim veriminde önemli bir değişime yol açmadığı tespit edilmiştir. Bunun için O₃/H₂O₂ prosesi (576 mg O₃/L*sa ozon dozunda) uygulanacak en uygun H₂O₂ dozu 500 mg/L olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda, maya seperasyon atıksuyunun ozon ile oksidasyonu için en uygun şartlar; pH 8, 20 °C ve 2000 mgO₃/L ozon dozu, O₃/H₂O₂ prosesi için en uygun şartlar; atıksuyun doğal pH değeri (5,3) , 20°C, 2000 mgO₃/L ozon dozu ve 500 mg H₂O₂/L olarak belirlenmiştir.

Uygun koşullarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları ışığında birim arıtma maliyetleri analizleri hesaplanmıştır. Ayrıca tesisin bulunduğu yerden dolayı, hidrojen peroksit temini ve depolanmasında problem olacağı düşünülmektedir. Bu veriler ışığında, UF ön arıtımı sonrası sodyum hidroksit ile pH (pH 8 için) kontrolü ozon sisteminin, büyük ölçekli çalıştırılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Renk giderimi için UF + NF veya TO sistemlerinin de mutlaka araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, C.S., ve Pandey, G.S.**, 1994, Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. *Journal of Environmental Biology*, **15**: 49-53.
- Alkan, R.**, 2010, Melanoidin içeren atık suların renginin mikroorganizmalarla giderilmesi, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, **2**, 89-94.
- Altınbaş, M., Aydın, A., F., Sevimli, M., F., Öztürk, İ.**, 2003, Advanced Oxidation of Biologically Pretreated Baker's Yeast Industry Effluents for High Recalcitrant COD and Color Removal, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol.**A38**, No.10, 2229-2240.
- APHA, AWWA, WEF**, 1995, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 0-87553-223-3.
- Arhan, Y., Öztürk, İ., Çiftçi, T.**, 1996, Settling and Dewatering Characteristics of Sludge from Baker's Yeast Production Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, **34**, 459-467.
- Arslan, İ. ve Balcıoğlu İ. A.**, 1999, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes Pigments*, **43**: 95-108.
- Arslan, İ.**, 2000, Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation process, Doktora tezi, Boğaziçi Üniversitesi.
- Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik usuller tebliği**, 2010 Resmî Gazete, Sayı : 27527
- Babürşah, S., Çakmakçı, M. ve Kınacı, C.**, 2004, Tekstil atıksularının geri kazanımı ve yeniden kullanılmasının maliyet analizi, *İTÜ 9. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 2-4 Haziran, 303-311.
- Baker, R.W.**, 2004, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley&Sons, Ltd., England.
- Barlas, H.**, 1999, Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, *Türkiye' de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, 14-15 Ekim Tübitak Gebze YTE., 576-585.
- Barlas, H.**, 2002, "Suların arıtımında ileri teknolojiler" ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- Birgül, A.**, 2006, Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

- Birgöl, A., Solmaz, S.K.A.,** 2007, Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması, *Ekoloji Dergisi*.
- Blonskaja, V., Kamenev, I., ve Zub, S.,** 2006, Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **55**, 1, 29–39.
- Brick, M., Schoeberl, B., Chamam, R., Braun, Fuchs W.,** 2006, Advanced Treatment of Textile Wastewater Towards Reuse Using a Membrane Bioreactor, *Process Biochemistry* **41**, 1751-1757.
- Büyükdere, A.,** 2008, Tekstil endüstrisi atıksularının membran teknolojileri ile arıtılması ve geri kazanılması, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Büyükmurat, S.,** 1991, Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Can, E.,** 2003, Atıkların Biyolojik Arıtılabilirliğine Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Etkisi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit.
- Cardew, P.T. ve Le, M.S.,** 1998, *Membrane Processes: A Technology Guide*, Athenacum Press Ltd., England.
- Çatalkaya, E., Ç., Şengül, F.,** 2006, Application of Box-Wilson Experimental Design Method for the Photodegradation of Bakery's Yeast Industry with UV/H₂O₂/Fe(II) Process, *Journal of Hazardous Materials*, **128**, 201-207.
- Çiftçi, T., Öztürk, I.,** 1993, Anaerobic Treatment of the High Strength Wastes from the Yeast Industry, *Water Science and Technology*, **28**, 199-209
- Çiftçi, T., Öztürk, I.,** 1995, Nine Years of Full Scale Anaerobic-Aerobic Treatment Experiences with Fermentation Industry Effluents, *Water Science and Technology*, **32**, 131-139.
- Clarke, N., Knowles, G.,** 1982. High Purity Water using H₂O₂ and UV Radiation. *Effluent and Water Treatment Journal*, **9**:335-341.
- Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G., Rioja, R., Garcia, M.T.,** 2003, Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, **51**, 893–900.
- Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G.,** 2005, Chemical Oxidation Processes for Decolorization of Brown-Colored Molasses Wastewater, *Ozone: Science and Engineering*, **27**: 365–369.
- Dağasan, L., Alkan, R., Yonsel, Ş., Arhan, Y.,** 1996, Maya atıksularında renk giderimi çalışmaları, *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı*, 2. cilt.

- Delipinar, Ş.**, 2007, Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü
- Deniz G.**, 2006, Maya fermentasyonunda gerçek zamanlı çok değişkenli istatistiksel analiz, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Dikmen, F.** 1998, Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Eckenfelder, W.**, 1989, *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw Hill International Editions.
- Eren, H.A., Anış, P.**, 2006, Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama ile Renk Giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik, Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1.
- Fried, J.R.**, 2003, *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall PTR, pp. 485-525.
- Gönder, Z.B., Kaya, Y., Vergili, İ., Barlas, H.**, 2003, Determination of capacity loss in anion exchange resins fouling with organic materials, *12th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact on Life in The Mediterranean Region*, 4-8 October, Antalya-TURKEY.
- Gönder, Z.B.**, 2004, Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Gönder, Z.B., Barlas, H.**, 2005, Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOI Giderimi, 2. *Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*.
- Gönüllü, M.T.**, 2004, *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, Cilt 1, Birsan Yayınevi İstanbul.
- Görün, M.**, 2010, Atıksularda Renk Problemi ve Maya Endüstrisi Atıksularında Renk Giderimi İçin Bir Ticari Ürünün Uygulaması, Lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi
- Horvath M, Bilitzky L, Huttner J.** 1985. *Ozone*. New York: Elsevier. 350 p.
- Kaleli, B.**, 2006, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kalyunzyhi, S.**, 2005, Integrated Biological (Anaerobic-Aerobic) and Physico-Chemical Treatment of Baker's Yeast Wastewater, *Water Science and Technology*, 52, 273- 280.

- Kapdan, İ.K. ve Kargı, F.,** 2000, Tekstil boyarmaddeleri içeren atıksuların aktif çamur ünitesinde adsorpsiyonlu biyolojik arıtımı, *I. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, 4-6 Ekim, 71-80.
- Kargı, F., ve Özmihçı, S.,** 1999, Pak maya atıksuyundan kimyasal oksidasyonla renk giderimi, *III. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*.
- Kaya, A.,** 2007, Ağır metallerin sulu çözeltilerden polimer membranlar ve polimer adsorplayıcılar kullanılarak ayrılması, Yüksek lisans tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kaya, Y.,** 2007, Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımının araştırılması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kayar, M.,** 2003, Membran Filtrasyonu Yöntemi ile Atık Sularda Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Kaykioğlu, G.,** 2010, Biyolojik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı, Doktora tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kaykioğlu, G., Debik, E.,** 2006, Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*.
- Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K.,** 2008, Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Prosesleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 13, Sayı 1.
- Kocaer, F.O., Alkan, U.,** 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi* Cilt 7, Sayı 1.
- Koyuncu, İ.,** 1997, Membran teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanım potansiyeli ve ters osmoz ile amonyum iyonu giderimi, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koyuncu, İ., Yalçın, F., Öztürk, İ.,** 1999, Color Removal of High Strength Paper and Fermentation Industry Effluents with Membrane Technology.
- Koyuncu, İ.,** 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Küni G.,** 2009, Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin ileri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kumar, V., Wati,L., Nigam, P., Banat, I.M., Macmullan, G., Singh, D. ve Marchant, R.** 1997, Microbial decolorization and bioremediation of anaerobically digested molasses spent wash effluent by aerobic bacterial culture. *Microbios*, **89**: 81-89.

- Kumar, P., Chandra, R.,** 2006, Decolorization and detoxification of synthetic molasses melanoidins by individual and mixed cultures of *Bacillus* spp. *Bioresource Technology*, **97** (16):2096-2102.
- Kural, E.,** 2000, Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mahramanhoğlu, M., Kızılcıklı, İ., Çınarlı, A.,** 2006, Bazik Boyar Maddelerin Ağaçlı Kömürlerinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonu, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt **21**, Sayfa 3 - 4.
- Miyata, N., Mori, T., Iwahori, K. ve Fujita, M.,** 2000, Microbial decolorization of melanoidin containing wastewaters: Combined use of activated sludge and the fungus *Coriolus hirsutus*. *J.Biosci. Bioeng*, **89**: 145-150.
- Mollah, M.Y.A., Pathok, S.R., Patil P.K., Vayuvegulas, M.,** 2004, Treatment of orange II azo-dye electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials B*, **109**, 165-171.
- Mollah, MYA., Schennach, R., Parga, JR., Cocke, DL.,** 2001, Elektrocoagulation (EC) Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.
- Mulder, M.,** 1996, *Basic principles of membrane technology*, Kluwe Academic Publisher, Netherlands, 0-7923-4248-8
- Mutlu, S., H., Yetiş, U., Gürkan, T., Yılmaz, L.,** 2001, Decolorization of Wastewater of a Baker's Yeast Plant by Membrane Processes, *Water Research*, **36**, 609-616.
- Narlin Gıda Turizm İthalat İhracat San. Ve Tic. Ltd. Şti. Maya Üretim Tesisi Nihai Çed Raporu,** 2010, Denizli İli, Sarayköy İlçesi, Duacılı Beldesi Kemiklik Mevkii
- Orkun, O.M., Kuleyin, A.,** 2007, Elektokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Kristal Viyole Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Sayfa 765 – 769.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O.,** 2003, Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi, *SKKD*, Cilt **13**, Sayı 1, Sayfa 19 – 24
- Öztürk, İ., Ö., Timur, H., Koşkan, U.,** 2005, “Atıksu Arıtımının Esasları”, *T.C Çevre ve Orman Bakanlığı*, 181-243.
- Painter, T.J.,** 1998, Carbohydrate polymers in food preservation: an integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in Sphagnum-dominated peat bogs. *Carbohyd.Polym*, **36**: 335-347.

- Pala, A., Erden, G.,** 2005, Decolorization of a Beaker's Yeast Industry Effluent by Fenton Oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, **127**, 141-148.
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P. and Cordero, B.M.,** 1999, Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes, *Laboratory Automation and Information Management*, **34**, pp. 115-130.
- Rautenbach R., Linn T., Eilers L.,** 2000, Treatment of Severely Contaminated Wastewater by a Combination of RO, High-Pressure RO and NF-Potential and Limits of Process, *Journal of Membrane Science* **174**, 231-241.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P.,** 2001, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Biores. Technology*, **77(3)**: 247-255.
- Saeki, T., Sanda, Y., Michiki Y., Itomine, A., Murakami, K., Fujii, S.,** 1992, Studies on The Colored Components in Cane Final Molasses. *Proc. Res. Soc. Japan Sugar Refineries Technologists*. **40**:53-63.
- Safriet, D.,** 1994, Yeast Production, *U.S. Environmental Protection Agency*, 4601-08,1-35.
- Scott, K.,** 1996, Industrial Membrane Separation Technology, *Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall*, Great Britain.
- Scott, K.,** 1995, *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier Advanced Technology Oxford, London.
- Sert N. D.,** 2006 İlaç endüstrisi atıksularında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü
- Sevimli, M. F.,** 2000, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sevimli, M., F., Citil, E., Öztürk, I.,** 2001, Treatment of Biologically Treated Effluents from Baker's Yeast Industry by Membrane and Ozone Technologies, *Toxicological and Environmental Chemistry*, **80**, 117-132.
- Sevimli, M. F. ve Sarıkaya, H.Z.,** 2002, Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *Journal of Chemistry and Biotechnology*, **77**, 842-850.
- Slater, C.S., Zielinski, J.M., Wendel, R.G., ve Uchrin, C.G.,** 1985, Modelling of small scale reverse osmosis systems, *Desalination*, **52**, 267-284.
- Standart Methods For The Examination of Water & Wastewater,** 2005, 21.Baskı..

- Stone, C.**, 1998, *Yeast Products in the Feed Industry* , Diamond V Mills, Inc. Cedar Rapids, Iowa, 3-15.
- SKKY**, 2004, *Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği*, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete No: 25687, 31.12.2004.
- SKKY**, 2004, *Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği*, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete No: 27914, 24.04.2011.
- SKKY**, 2004, *Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği*, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete No: 26786, 13.02.2008.
- Tchobanoglous, G. and Stensel, H. D.**, 2003, Membrane Filtration Processes in Wastewater Engineering: Treatment and Reuse/ Metcalf&Eddy, pp. 1104-1136, *The McGraw-Hill Inc.*, New York.
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G.**, 1985, Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg Chem.* **24(19)**: 2962-2966.
- Turan, F.**, 2001, The effect of ozonation on effluents from biological treatment systems, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tünay, O.**, 1996, *Endüstriyel Kirletme Kontrolü*, İTÜ Yayınları, İstanbul
- Van de Merve, M., Britz, T., J.**, 1993, Anaerobic Digestion of Baker's Yeast Factory Effluent Using an Anaerobic Filter and a Hybrid Digester, *Bioresource Technology*, **43**, 169-174.
- Wiesner, M.R. and Aptel, P.**, 1996, *Mass Transport and Permeate Flux and Fouling in Pressure-Driven Process in Water Treatment, Chapter 4*, Eds. Mallevielle, J., McGraw-Hill.
- Wu, Y., C., Kao, C., F.**, 1976, Yeast Plant Wastewater Treatment, *Journal of the Environmental Engineering Division*, **102**, 969-984.
- Yalçın, F.**, 1998, Membran proseslerle endüstriyel atıksularda renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yaşar, A., Ahmad, N. ve Khan, A.**, 2006, Energy Requirement of Ultraviolet and AOPs for the Post- Treatment of Treated Combined Industrial Effluent, *Coloration Technology*, **122**, 201-206.
- Zeng, Y., Liu, Z., Qin, Z.**, 2009, Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 682-687
- Zhou, H. ve Smith, D. W.**, 2002, Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, **1**, 247-264.
- Url-1** <<http://www.cem.yildiz.edu.tr>>, alındığı tarih 12.02.2011

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba Ünal, 1987 yılında Kayseri'de doğdu. 2004 yılında Erenköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 Haziran ayından itibaren BLG Kimya Teknolojileri San. ve Tic. Ltd. Şti.'de Çevre Mühendisi olarak görev yapmaktadır.