

ÖNSÖZ

İTÜ Çevre Mühendisliği lisans eğitimi sürecinde her zaman desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Prof. Dr. Derin ORHON'a, yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde, yönlendirilmesinde ve sonuçlandırılmasındaki katkılarından dolayı değerli hocam Yard. Doç. Dr. İdil Arslan ALATON'a, laboratuvar çalışmam boyunca başımı ağrıttığım ve yardımını esirgeyen asistan arkadaşlarım Hakan DULKADİ ROĞLU, Serdar DOĞRUEL ve Gülsüm ZENGİ'ne, deneylerimin son bölümünde bir bölümünü gerçekleştirdiğim Marmara Üniversitesi Su Ürünleri Lab. çalışanları ve kıymetli hocam Prof. Dr. Barlas DİNGİLYAN'a, Pısa Tekstil'den atıksu ihtiyacımızı karşılayan Yük. Çevre Müh. İzzet ALATON'a, kimi zaman birlikte çalıştığımız ki mi zaman uzaktan manevi desteklerini esirgemeyen dostları m ve meslektaşları m Sene m Aslı AÇIKEL, Deniz SÜTLÜ, Bilgen TÜRKOĞLU, Feyza GÜRAY, Er kut KARAGÖZ ve Evrim BÜTÜNOĞLU'na, tezi min yazı maşamasında göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı iş arkadaşları m Ayşe GENÇ, Canan GÜR, Mustafa UYAR ve müdürüm Mica hit KAYA'ya, ve her zaman yanı mda olan canı maile ne teşekkür ederim

OCAK 2003

ÖZDEN ŞEREMET

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	iv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. OZONLAMA PROSESİ	4
2.1 Ozon Üretimi	4
2.2 Ozon Kimyası	5
2.3 Ozon Ölçüm Yöntemleri	9
2.3.1 Gaz Fazında (proses gazında) Ölçüm Yöntemleri	9
2.3.1.1 İyodometrik Titrasyon Yöntemi ile Proses Gazında Ozonun Belirlenmesi	9
2.3.1.2 UV Absorpsiyonu ile Proses Gazında Ozonun Belirlenmesi	10
2.3.2 Sıvı Fazda Bozunmadan Geriye Kalan Ozonun Ölçüm Yöntemleri	10
2.3.2.1 N,N-Dietil-p-Fenildamin (DPD) ile Kolorimetrik Yöntem	10
2.3.2.2 İndigotrisulfonat ile Kolorimetrik Yöntem	10
2.4 Ozonun Su ve Atıksu Arıtımında Kullanım Alanları	10
3. ADSORPSİYON PROSESİ	14
3.1 Aktif Karbonun Adsorpsiyonu	15
3.1.1 Aktif Karbon Türleri	15

3.1.2	Aktif Karbon Rejenerasyonu	15
3.2	Adsorpsiyon Türleri	16
3.2.1	Fiziksel Adsorpsiyon	16
3.2.2	Kimyasal Adsorpsiyon	17
3.2.3	İyon Değişimi Adsorpsiyonu	17
3.3	Adsorpsiyon Kinetiği	17
3.4	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
3.4.1	Adsorbantın Özellikleri	18
3.4.1.1	Yüzey Alanı	18
3.4.1.2	Boşluk Gramı	18
3.4.1.3	Adsorbantın Kimyasal Özellikleri	19
3.4.2	Adsorbantın Özellikleri	19
3.4.2.1	Adsorbantın Çözünürlüğü	19
3.4.2.2	Adsorbantın Molekül Büyüklüğü	20
3.4.2.3	Molekülün Doğal Yapısı	20
3.4.3	PH	21
3.4.4	Sıcaklık	21
3.5	Adsorpsiyon İzotermi	21
3.5.1	Freundlich İzotermi	21
3.5.2	Langmuir İzotermi	22
3.5.3	B.E.T. Yaklaşımı	24
3.5.4	Redlich-Peterson İzotermi	24
4	TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	26
4.1.	Tekstil Endüstrisinde Alt Kategorizasyon Yaklaşımı, Proses Profili ve Kirlenici Parametreler	26
4.1.1	Alt Kategorizasyon Yaklaşımı	26
4.1.2	Tekstil Endüstrisinde alt Kategorizasyona Göre Atık Oluşturan Prosesler	27
4.1.3	Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirlenici Parametreler	28
4.2	Tekstil Atıksularının Karakteristik Özellikleri	29
4.2.1	Renk	29
4.2.2	Ayrışmayan Organik Maddeler	30

4.2.3 Toksik Maddeler	30
4.2.4 Yüzey Aktif Maddeler	31
4.2.5 Organik Halojenler ve Ağır Metaller	31
4.3 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Çevresel Etkileri	33
4.4 Tekstil Endüstrisinde Tesis İçi Kontrol	33
4.5 Atıksu Arıtma Teknolojileri	33
4.5.1 Konvansiyonel Arıtma Yöntemleri	33
4.5.1.1 Ön Arıtma Yöntemleri	33
4.5.1.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	34
4.5.1.3 Kimyasal Koagülasyon Ve Flokülasyon	35
4.5.2 İleri Arıtma Yöntemleri	35
4.5.2.1 Filtrasyon Sistemleri	37
4.5.2.2 Fenton Reaktarı	38
4.5.2.3 Elektroliz	38
4.5.2.4 Fotokataliz	39
4.5.2.5 Ozonlama	39
4.5.2.6 Adsorpsiyon	40
4.5.2.7 Adsorpsiyon ve Ozonun Birlikte Kullanılması Uygulamaları	41
5. MATERYAL VE METOD	43
5.1 Materyal	43
5.1.1 Tekstil Atıksuyu	43
5.1.2 Granüler Aktif Karbon	43
5.2 Deney Düzenekleri	44
5.2.1 Ozonlama Deneyleri	44
5.2.1.1 Biyolojik Ön Arıtılmış Atıksuyun Ozonlaması	46
5.2.1.2 GAK Bulunduğunda Biyolojik Ön Arıtılmış Atıksuyun Ozonlanması	46
5.2.1.3 Granüler Aktif Karbonun Ozonlanması	47
5.2.2 Adsorpsiyon Deneyleri	47
5.2.2.1 Adsorpsiyon süresi ve pH'nın GAK Adsorpsiyonuna Etkilerinin incelenmesi	47
5.2.2.2 GAK Adsorpsiyon İzotermi Deneylerinin Yapılması	48

5.2.2.3 GAK'nun Ozon ile Rejenere Edilebilirliğinin Belirlenmesi	49
5.3 Analitik Yöntemler	49
5.3.1 Renk	49
5.3.2 KOİ	50
5.3.3 Prosese Giriş ve Çıkış Gazlarında Ozon Konsantrasyonunun Ölçülmesi	50
5.3.4 Diğer Ölçüm Parametreleri	51
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
6.1 Ozonlama Prosesi	52
6.1.1 Ozon Prosesinin Renk Giderimini Üzerine Etkisi	52
6.1.2 Ozon Prosesinin KOİ Giderimini Üzerine Etkisi	55
6.2 Ozon ve GAK'nun Birlikte Kullanıldığı Deneyler	58
6.2.1 GAK + Ozon Prosesinin Renk Giderimini Üzerine Etkisi	58
6.2.2 GAK+Ozon Prosesinin KOİ Giderimini Üzerine Etkisi	61
6.3 Zamana Bağlı GAK Adsorpsiyon Deneyleri	64
6.3.1 Adsorpsiyon Süresinin KOİ ve Renk Giderimini Üzerine Etkisi	64
6.3.2 pH'nın KOİ ve Renk Giderimini Üzerine Etkisi	66
6.3.3 GAK Dozunun KOİ ve Renk Giderimini Üzerine Etkisi	67
6.3.4 Ön Ozonlanmış Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	69
6.4 GAK Adsorpsiyon İzotermi'nin Belirlenmesi	71
6.4.1 Hâ m GAK ile Adsorpsiyon İzotermi	75
6.4.1.1 Hâ m GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzotermi'nin Uygulanması	75
6.4.1.2 Hâ m GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzotermi'nin Uygulanması	78
6.4.1.3 Biyolojik arıtılmış ve Ozonlanmış-Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu sonucu Karakterizasyonun Belirlenmesi	83
6.4.2 Ozonlanmış GAK ile Adsorpsiyon İzotermi'nin Bulunması	86
6.4.2.1 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzotermi'nin Uygulanması	87

6.4.2.2 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış	92
Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzoterminin Uygulanması	
6.4.3 GAK'nun Ozon ile Rejenere Edilebilirliğinin Araştırılması	96
6.4.3.1 GAK'nun Doygun Hale Getirilmesi	96
6.4.3.2 GAK'nun Ozonlanması	97
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	113

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	O_3 ve $OH^\bullet$ için reaksiyon hız sabitleri, $k(L/mole \times s)$	6
Tablo 2.2	Ki myasal oksidasyon ile Oksidanların Oksidasyon potansiyelleri	11
Tablo 4.1	Alt kategorilere Göre Atıksu Oluşturan Prosesler	27
Tablo 4.2	Tekstil Endüstrisinde uygulanan Proseslerde kullanılan ki myasallar ve Atıksu Özellikleri (Arslan, 2000)	28
Tablo 4.3	Türkiye'ye İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu	29
Tablo 4.4	Tekstil Endüstrisinde Farklı Yaklaşımlar ile Yeniden Kullanım Standartları	37
Tablo 4.5	Tekstil Atıklarının Arıtılması için Çeşitli Teknolojilerin Değerlendirilmesi	43
Table 5.1	Biyolojik Olarak Ön Arıtılmış Tekstil Atıksuyu Karakterizasyonu	44
Tablo 5.2	PUROLITE AC 20 Granüler Aktif Karbonun Özellikleri	45
Tablo 6.1	Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için k_{d436} , A_{O_3}	54
Tablo 6.2	Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için A_{436} Giderimi ve $Y_{A436,sp}$ Değeri	55
Tablo 6.3	Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için Yüzde $KOİ$ giderimi, $D_{O_3,sp}$ ve $Y_{KOİ,sp}$ Değeri	57
Tablo 6.4	Farklı pH Değerlerinde Ozon ve GAK+Ozonun Kullanımı için $k_{d,436}$ Değerleri	60
Tablo 6.5	Farklı pH Değerlerinde Ozon, GAK+Ozon ve GAK Kullanımının renk ve $KOİ$ giderimleri	63
Tablo 6.6	Farklı pH Değerlerinde GAK Adsorpsiyonu için Yüzde A_{436} ve $KOİ$ giderimleri	66
Tablo 6.7	Farklı GAK Dozları ile GAK Adsorpsiyonu için Yüzde A_{436} ve $KOİ$ giderimleri ile Renk Giderim Hızları	67
Tablo 6.8	Biyolojik arıtılmış ve ön Ozonlanmış Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu için yüzde $KOİ$ ve Renk Giderimi ile Hız Katsayıları	70
Tablo 6.9	Biyolojik Arıtılmış Atıksu için Freundlich ve Langmuir İzoterm Sabitleri	74
Tablo 6.10	Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde $KOİ$ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri	78
Tablo 6.11	Biyolojik Arıtılmış Atıksu ile Biyolojik olarak Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde $KOİ$ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri	82
Tablo 6.12	Şarj 1 için İleri arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu	83
Tablo 6.13	Şarj 2 için İleri arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu	84
Tablo 6.14	Şarj 3 için İleri arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu	85
Tablo 6.15	Şarj 4 için İleri arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu	86
Tablo 6.16	Farklı pH Değerlerinde GAK'nun Ozonlanması ile GAK Tarafından Absorplanan Ozon Miktarı	87
Tablo 6.17	Hem GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde $KOİ$ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri	91

Tablo 6.18	Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış ve Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri	95
Tablo 6.19	Ham GAK, Doygun GAK ve Rejenere edilmiş GAK ile izoterm sabitlerinin Belirlenmesi	101
Tablo 7.1	Adsorpsiyon, Ozonlama ve Ozonlama + GAK ile Ulaşılan KOİ, TOK ve Renk Parametreleri için Yüzde Arıtma Verimleri	107

SEMBOL LİSTESİ

q_e	: Bir madsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
C_e	: Adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
K_f	: Freundlich Sabiti (L/g)
k_L	: Langmuir İzoterm Sabiti (L/g)
$q_{\max}$	: Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
R_L	: Langmuir Sabiti
B	: BET İzoterm Sabiti
K_p, b, β	: Redlich-Peterson İzotermi izoterm sabitleri
$A_{436,t}$	: 436 nm baskın dalga boyunda absorbanans değeri ($1/\text{cm}$)
$k_{d,436}$	: Birinci derece renk giderimsabiti (dak^{-1})
D_{O_3}	: Ozon Dozu ($\text{ng O}_3/\text{ng KOI}_o$)
A_{O_3}	: Adsorplanan Ozon Miktarı (mg/dak)
$D_{O_3,sp}$	: Spesifik Ozon Dozu (g/dak)
$Y_{KOI,sp}$	: Spesifik KOI giderimverimini ($\text{ng KOI}/\text{ng O}_3$)

ÖZET

Biyolojik arıtılmış tekstil endüstrisi atıksuları yoğun renk ve biyolojik olarak ayrışmayan veya zor ayrışan, başka bir deyişle refrakter yapıda KOİ değerlerine sahiptir. Söz konusu endüstrinin yakın gelecekte çok daha sıkı atıksu deşarj limitlerine maruz kalması hatta birçok arıtma tesisinin günümüzde de özellikle KOİ ve SO_4^{2-} parametre değerlerini sağlama ması, hem etikli hem de ekonomik ve teknik anlamda uygulanabilir bir ileri arıtma teknolojilerinin kurulmasını gerektirmektedir.

Yukarıda sözü edilen ihtiyaçlar göz önünde bulundurarak bu çalışmada günde yaklaşık 2000 m³ atıksu deşarj eden bir tekstil hazırlama, boyama ve apreleme fabrikasından toplam bir sene boyunca biyolojik olarak arıtılmış ($Q_{\text{Atıksu}} = 2000$ m³/gün, KOİ = 248 mg/L; TOK = 58 mg/L; $A_{520} = 0.007$ 1/cm, $A_{525} = 0.181$ 1/cm, $A_{436} = 0.198$ 1/cm) atıksuyun farklı şarjları üzerinde ozonlama ve granüler aktif karbon adsorpsiyonu tek başlarına, birlikte aynı anda ve ardışık olarak uygulanmıştır. Arıtma öncesinde, sırasında ve sonrasında renk ($\lambda = 436$ nm dalga boyunda absorban değerleri) ve KOİ giderim oranları ve hızları esas alınarak arıtma verimliliği takip edilmiştir. Ayrıca öngörülen diğer ileri arıtma parametreleri açısından da giderim verimleri (TOK, AKM, TÇM, İletkenlik v.b.) karşılaştırılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar ile ozonlamanın uygulandığı her pH değerinde yüksek bir renk giderimini sağlamakla birlikte özellikle pH = 3 de seçici reaksiyonlar verdiği, radikal oluşumlarının birbirini dengelediği pH = 9 da maksimum KOİ giderimine ulaşıldığı, aktif karbon adsorpsiyonunun ise asidik pH şartlarında daha etkili olduğu ve aktif karbonun ozonlama prosesine ilave edilmesi ise atıksuyun doğal pH değerinde (pH = 7-8 aralığı) KOİ giderim hızı ve verimi üzerinde iyileşirici etkisi olduğu bulunmuştur. Biyolojik arıtılmış atıksuyun ozonlanmasını takiben yapılan adsorpsiyon deneylerinde renk giderimi üzerinde pozitif bir etki görülmüş, Freundlich izoterminin biyolojik arıtılmış ve ozonlanmış + biyolojik arıtılmış atıksuya uygulanmasıyla adsorpsiyon kapasitesindeki artış karşılaştırılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci bölümünde aktif karbonun düşük giriş konsantrasyonlarında ön ozonlanmasının adsorpsiyon kapasitesi ve kuvvetine Freundlich izoterme eşitliğini kullanarak olan etkisi araştırılmış, bunun dışında aktif yüzeyi biyolojik olarak arıtılmış tekstil endüstrisine doymuş aktif karbonun ozonlanarak rejenerasyonu yine aynı yaklaşımla incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar ozonlama sırasında aktif karbon yüzeyinde meydana gelen fiziksel (gözenek boyu ve sayısı) ve kimyasal (yüzey yükü ve polaritesi, fonksiyonel grupların varlığı ve türü v.b.) değişiminin adsorpsiyon kapasitesini olumsuz yönde etkilediği ve çalışmadaki biyolojik olarak arıtılmış atıksuya doymuş aktif karbonun ozonla rejenerasyonunun fazla mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır. Fakat hem aktif karbon hem de atıksu ozonlandığında, her ikisi arasındaki pozitif (KOİ giderimini artırıcı) etkileşim gerek doygun aktif karbonun

tabii tutulduğu Freundlich izoterm deneylerinde gerekse katalitik ozonlama deneylerinde gör÷lmüştür.

Son olarak uygulanan farklı arıtma düzenekleri ile seçilen atıksu parametrelerinin değışimini gözlemek ve ulaşılan giderim verilerini belirlemek amaçlı atıksuyun farklı şarjlarda karakterizasyonu yapılmış, deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçların karakterizyon sonuçlarını doğruladığı da kontrol edilmiştir.

SUMMARY

Biologically treated textile industry wastewater is well known for its strong colour and biologically difficult-to-degrade (refractory) COD content. Due to the facts that this sector is currently facing problems related with high COD and SO_4^{2-} levels in the treated effluent and expects more stringent discharge in the nearest future more effective and economically feasible advanced treatment alternatives have to be established.

With the above-mentioned facts in mind biologically pretreated wastewater batches from a textile preparation, dyeing and finishing mill ($Q_{\text{ww}} = 2000 \text{ m}^3/\text{d}$; COD = 248 mg/L; colour as $A_{520} = 0.007 \text{ 1/cm}$, $A_{525} = 0.181 \text{ 1/cm}$, $A_{436} = 0.198 \text{ 1/cm}$) have been treated via granular activated carbon (GAC) adsorption, ozonation as well as their simultaneous and sequential combination. Treatment performance of the different advanced treatment systems has been evaluated in terms of colour and COD removal rates. In addition, effluents obtained from optimized treatment options have been characterized on the basis of various discharge limit parameters (TOC, TSS, TDS, conductivity etc.) that have been foreseen for advanced treatment purposes.

Obtained results have shown that the ozonation process is rather pH insensitive for the selected wastewater; the highest COD removal and ozone transfer efficiency achieved at pH = 9 seemed to demonstrate a balance between accelerated ozone decomposition and inhibiting (free radical scavenging) effect of carbonate alkalinity becoming more pronounced above pH = 10-11. Decolourization on the other hand proceeded slightly faster at pH = 3 where the selective, molecular ozone oxidation is dominant. Enhancement of COD removal upon GAC addition was only observed at neutral pH (7-8), whereas ozonation of the wastewater samples improved GAC adsorption considerable as a consequence of the increased affinity of the relatively low molecular-weight oxidation products for GAC, an effect that could also be confirmed later on via separate Freundlich adsorption tests.

In the second part of the study the effect of GAC ozonation on its adsorption capacity as well as the feasibility of ozonation for GAC regeneration was explored by comparatively applying Freundlich isotherm equation to virgin, ozonated, textile wastewater loaded and ozone-treated GAC.

From the experimental results it could be inferred that physical (pore size and number) as well as chemical (electrostatic surface charge, polarity, surface functional groups etc.) changes on the GAC surface had all negative effects on its adsorption capacity which limited its regeneration potential via ozone considerably, our conclusions being rather comparative than definitive. Interestingly we could also speculate that ozonation of both adsorbate and adsorbent can result in positive in such cases since the surface properties of both media are modified.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Son yıllarda tekstil hazırlama, boyama ve son işlemler endüstrisi deşarjları, değışken pH ve kimyasal yapılarına ilaveten kuvvetli ve kalıcı bir renki içeriğıne sahip olması, çözülmüş katı madde ve ayrışmayan organik madde konsantrasyonunun yüksek olması sebebiyle ciddi bir çevresel problem haline gelmişlerdir. Tekstil boyalı atıksularının % 9 kaynağını oluşturan boyama işlemlerinden kaynaklanan azo boyaların kimyasal ve fotokatalitik biyolojik olarak ayrışabilirliği zor olduğundan, sahip oldukları rengin fiziko kimyasal (koagülasyon, flokülasyon, adsorpsiyon, membran filtrasyonu v.b) yöntemlerle arıtıldığı takdirde atıksuda ayrışmadan kaldığı ve deşarj edildiğı su ortamına geçtiğı görülmektedir. Ayrıca azo tipindeki boyaların biyolojik anaerobik ayrışma mümkün olmakla birlikte, yapısındaki azo bağının anoksik/anaerobik ortamlarda parçalanması ile kanserojen ve toksik olma potansiyeli taşıyan aromatik aminlere dönmesi de beklenmektedir. Koagülasyon ve biyolojik aktif çamur oksidasyonu gibi konvansiyonel arıtma yöntemleri ile yalnızca askıda katılardan kaynaklanan bulanıklık ve organik maddelerin kolay biyolojik ayrışabilir kısmı giderilebilmektedir. Sudaki çözünürlükleri çok yüksek olan hidrofilik yapıları reaktif, asit ve direkt tip boyaların adsorpsiyon ve çökelme yoluyla biyoakümüülasyonu beklenemez iken dispers boyalar gibi hidrofobik yapıları boyalar adsorpsiyon ve koagülasyon ile giderilebilmektedir. Fakat bu fiziko kimyasal yöntemler boyanın yapısını parçalamamakta, boyanın sadece faz transfer yoluyla arıtımını sağlamaktadır. Günümüzde çevre bilincinin artması ve atıksu deşarj limitlerinin yükselmesi ile, faz transferi yerine yapıyı bozucu ve parçalayıcı kimyasal oksidasyon yöntemleri ağırlık kazanmıştır. İleri arıtma yöntemleri ile hem renk hem de inert ve yavaş ayrışabilen KOD'ı giderimne ulaşılmasına rağmen, bu metotlar hala günümüzde yaygın olarak uygulanmamaktadır. Granüler aktif karbon (GAK) adsorpsiyonu ve ozonlama prosesleri renk giderimi ve kalıcı organiklerin giderimi için etkili olmakla birlikte GAK'nun rejenerasyonu için gerekli yüksek maliyetler ve

KOI gideriminin tamamlanmasından dolayı bazı dezavantajlarına da sahip bulunmaktadır. Bu dezavantajları gidermek amaçlı olarak ozonlama ve GAK adsorpsiyonun birlikte kullanılması alternatif bir ileri arıtma çalışması olarak sunulmaktadır. Ozonun reaksiyonları sonucu oluşan oksidasyon ürünleri ozon ile reaksiyona girerse de aktif karbon tarafından adsorplanabilir. Aynı zamanda ozonu bozundurarak radikal tipi reaksiyonların da önem kazanması, ozonun seçici bir oksidan olarak parçalayamadığı ara ürünleri parçalanmasını da sağlayabilir. İlave olarak aktif karbon ve ozonlama prosesinin birlikte olması ile aktif karbonun yüzeyine adsorplanan kirlleticileri ozonun parçalanması ile aktif karbonu rejenere etmesi beklenebilir. GAK'nun ozon ile şartlandırılması sonucunda yüzey özelliklerini geliştirerek ve GAK adsorpsiyonunun kapasitesinin ve yoğunluğunun değiştirilmesi amaçlanmıştır.

İleri arıtma teknolojileri olarak ayrı ayrı önemli bir potansiyele sahip ozonlama ve adsorpsiyon prosesleri tekstil boyalarının arıtılması için birlikte kullanımı daha önce yeterince incelenmemiştir. Özellikle günümüzde çevre bilincinin pekişmesi ve doğal ortama deşarj limitlerini sıkılaştırılmasından dolayı geliştirilen alternatif ileri arıtma yöntemlerinin araştırılması ile tekstil sektöründe tüketimi çok yüksek olan boya maddelerinin renk gideriminin sağlanması ve biyolojik arıtılabilirliklerinin iyileştirilmesi konusunda yeni öneriler geliştirilmektedir. Yapılan çalışma ile adsorpsiyon ve ozon proseslerinin birlikte değerlendirilmesi de endüstride uygulanması için öncülük teşkil edecektir.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı, biyolojik olarak ön arıtım yapılmış tekstil atıksuyu üzerinde aktif karbon adsorpsiyonun ve ozonlama prosesinin deneysel olarak incelenmesi ve seçilen bu fizikokimyasal ileri arıtma yöntemlerinin optimizasyonu ile (pH, ozon dozu ve aktif karbon dozu) ileri arıtma performansının iyileştirilmesi ve hatta uygun reaksiyon koşullarında geri kazanım olanağının sağlanabilmesidir. Seçilen yöntemlerin performanslarının değerlendirilmesi amacı ile atıksu örneklerinde KOI, renk, iletkenlik, alkalinite, pH gibi deşarj parametrelerindeki değişimleri izlenecektir. Ayrıca aktif karbonun ve atıksuyun ön ozonlama prosesine tabi tutulması ile bu işlemlerin aktif karbon adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri adsorpsiyon izoterm

eğrilerindeki değişimler esas alınarak belirlenecektir. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar aşağıdaki sıra ile uygulanmıştır.

Bölüm 2’de ozonlama prosesi, ozon üretimi, ozon kimyası, ozonun bozunması, ozonun ölçüm yöntemleri ile su ve atıksu arıtımında ozonun kullanım alanları belirtilmektedir.

Bölüm 3’de adsorpsiyon prosesi, granüler aktif karbon adsorpsiyonu, GAK türleri ve rejenerasyonu, adsorpsiyon türleri, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyona etki eden faktörler ve adsorpsiyon izotermleri değerlendirilmiştir.

Bölüm 4’de tekstil endüstrisi, tekstil endüstrisinde alt kategorizasyon yaklaşımı, atık oluşturan prosesler, tekstil atıksularında kirletici parametreler, tekstil atıksuyunun genel özellikleri (renk, kalıcı organikler, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, organik halojenler ve ağır metaller) tekstil endüstrisi atıksularının çevresel etkileri, tesis içi kontrol, atıksu arıtma teknolojileri, konvansiyonel arıtma yöntemleri (ön arıtma yöntemleri, biyolojik arıtma yöntemleri, kimyasal arıtma yöntemleri) ve ileri arıtma yöntemleri (filtrasyon sistemleri, elektroliz, Fenton prosesi, fotokataliz, ozonlama, adsorpsiyon) açıklanmıştır.

Bölüm 5’de, biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun karakterizasyonu, GAK özellikleri, ozonlama deneyleri, katalitik ozonlama deneyleri ve GAK ozonlanması için kurulan deney düzenekleri, zamana bağlı adsorpsiyon ve adsorpsiyon izotermleri deney düzenekleri, renk, KCl, diğer ölçüm parametreleri ve ozon konsantrasyonlarının belirlenmesi için analitik ölçüm yöntemleri anlatılmıştır.

Bölüm 6’da, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ve söz konusu verilerin değerlendirilmesi üzerinde durulmuştur.

Bölüm 7’de deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile varılan sonuçlar ve getirilen öneriler aktarılmıştır.

2. OZONLAMA PROSESİ

Ki myasal oksidasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri, su ve atıksu arıtımında uygulanan aktif karbon, sentetik reçine gibi fiziksel yöntemlerin kullanılmasıyla kirliliğin yok edilmesiyle farklı bir faza taşındığı yöntemler olduğundan dolayı, renk ve koku oluşturan, zehirlilik ve birikicilik özelliğine sahip istenmeyen bileşiklerin giderilmesi amacıyla tercih edilmektedir. Ki myasal oksidan olarak kullanılan klor (Cl_2), klor dioksit (CO_2), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve per manganatın (MnO_4) uygulanması esnasında oluşacak yan ürünler ve oksidasyon kapasiteleri uygulama esnasında sınırlayıcı bir etki yapmaktadırlar. Klorun oksidasyon sonrası tri halo metanlar (THM) gibi zehirli klorlu organik bileşikler oluşturması riski varken, klor dioksitler bu riske sahip olmasa da çoğu organik bileşikler ile oksidasyona girememektedirler.

Klor gazından 1.52 kat daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ozon gazının oksidasyon potansiyeli 2.07 eV'tur. Bu nedenle organik bileşiklerin çoğunu parçalayabilmekte ve ozon molekülü ile sulu çözeltide oluşan $OH^\bullet$ radikalleri boya moleküllerinin yapısını oluşturan aromatik halkaları açabilmektedir (Mchelsen, 1992). Ozonlama prosesi sonucunda CO_2 ve H_2O gibi oksidasyon son ürünlerinin oluşması tam olarak gerçekleşmemekte ve kısmi oksidasyon prosesi sonucunda ise organik asitler, aldehytler ve ketonlar oluşmaktadır (Gerald, 1994). Teorik olarak, ozon gazı organik ve inorganik maddeleri en üst oksidasyon kademesine okside edebilmesine rağmen, moleküler seçicilik ve bozunma hızları önemlidir.

2.1 Ozon Üretimi

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır; bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozonun üretimi, hava ya da saf oksijen gibi oksijen içeren bir gaz üzerine yapılan durgun elektrik deşarjına dayalı olarak gerçekleştirilmektedir. Ozon üretiminde temel prensip, saf oksijeni veya havanın besi gazı hazırlama ünitesinden

geçirilip ozon jeneratöründe elektrik akı m na maruz bırakılarak oksijen radikalleri ne dönüş m esi dır. Oksijen radikalinin (atomik oksijen) moleküler oksijen ile reaksiyona gir m esi ile ozon molekölü oluş m aktadır.

Ozon üreti m i, 2 1 ve 2 2 ki m yasal eşitlikleri ile aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



2.2 Ozon K i m yası

Ozonun sahip ol duğu yüksek seviyedeki ki m yasal iç enerji ozonun parçalan m ası için itici bir kuvvet olup ozon molekölünün oksidasyon-redüksiyon prosesleri ile hızlı bir şekilde moleküler oksijene dönüş m ektedir.

Ozon gazı nı n su i çerisinde absorpsiyonu ve sudaki kirl eticilerle olan reaksiyonları na etki eden pek çok faktör bulunmaktadır. Ozonun bozun m a k ineti ğ i ne ait yapılan çalış malar sonucunda, ozonun bozun m a hızı nı n, sıcaklık, pH, çözünmüş organik konsantrasyonu ve inorganik bileşenlerin kompleks bir fonksiyonu ol duğu kanıtlan m ıştır (Hoi gné ve Bader, 1976).

Suda çözünen ve sıvı faza transfer olan ozon, sıvı fazdaki bileşenlerle direkt olarak tepki m eye girebildi ğ i gibi, çözünmüş m addelerle kolayca reaksiyona giren, ikincil oksidanları ($OH^\bullet$) oluştur m ak üzere bozunabilir. Moleküler ozonun oksidasyon prosesleri, düşük pH koşullarında baskı n i ken, yüksek kritik pH değerlerinde $OH^\bullet$ oksidasyon prosesi daha baskı n hale gel m ektedir. Ozonla m a prosesi ile boyaların kromofik grupları okside ol m akt a, $-C=C-$ ve $-N=N-$ çift bağı ve di ğ er fonksiyonel grupların ayrıl m ası ile molekölün renk gi deri ni gerç ekleş m ektedir (Nebel, 1976).

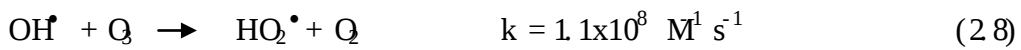
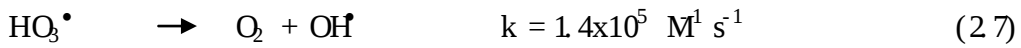
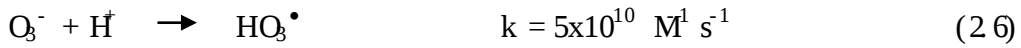
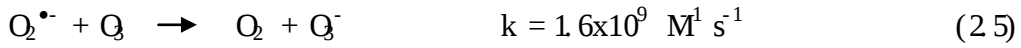
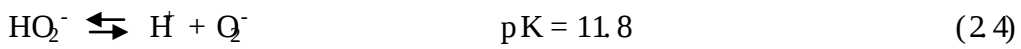
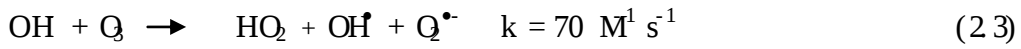
Su orta m ında ozonun bozun m ası, $OH^\bullet$ gerektiren bir zincir reaksiyonuna ba ğ lı olup, bu reaksiyonların farklı akış yolları, farklı kinetik sabitlerinin oluş umunu da beraberinde getir m ektedir (Staelin ve Hoi gne, 1985). Tablo 2.1'de O_3 ve $OH^\bullet$ için reaksiyon hız sabitleri $k(L/mole \times s)$ veril m ıştır.

Tablo 2.1 O_3 ve $OH^\bullet$ için reaksiyon hız sabitleri, k ($L/mol \cdot s$)
(Calgon Carbon Oxidation Technologies, 1996)

Bileşik	O_3	$OH^\bullet$
Klorlanmış Akinler	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Fenoller	10^3	$10^9 - 10^{10}$
İçeren organikler	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Aromatikler	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Ketonlar	1	$10^9 - 10^{10}$
Alkoller	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Alkanlar	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

Bozunma prosesi su içerisinde bulunan, hidroksit iyonu (yüksek pH değerlerinde) doğal organik maddeler ve demir (II) iyonu gibi çok sayıda farklı bileşen tarafından başlatılabilir. Hidrojen peroksit ve UV fotoliz reaksiyonları da bozunma proseslerinde kullanılmaktadır (Haigne ve Bader, 1979).

Hidroksit iyonu ile başlayan ozonun bozunma prosesleri aşağıda verilmiştir (Peyton ve Gaze, 1988) ;



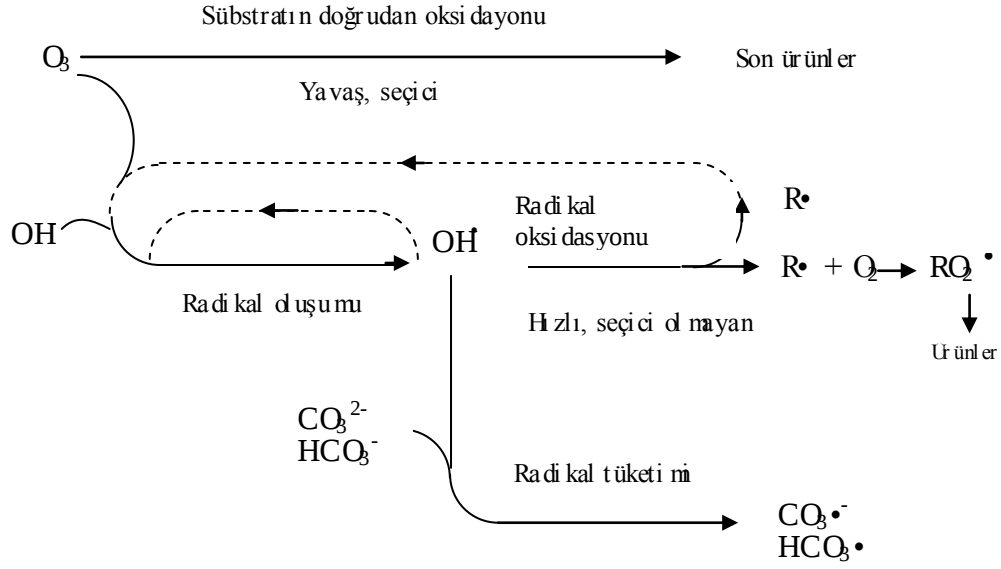
Bu prosesler ozonun bozunma zincir mekanizmasını oluşturmaktadır. Çünkü başlangıç reaksiyonlarında üretilen $OH^\bullet$, $HO_2^\bullet$ ve $O_2^\bullet$ (2.3) ozonun bozunma prosesleri için sürekli yeni bir zincir oluşumunu sağlamaktadır. Saf suda bu zincir reaksiyonları çok uzun olup, tek bir başlangıç reaksiyonu ile yüzlerce ozon molekülü bozunabilir. Doğal sularda ise, ozon ömrü pH, sıcaklık, toplam organik karbon (TOK), karbonat ve bikarbonat konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) iyonları $OH^\bullet$ ile reaksiyona girerek ozon ömrünü uzatmakta ve zincir reaksiyonları 2.4 eşitliğinden başlanmaktadır. HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları olduğu takdirde $OH^\bullet$ ile reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde belirtilmiştir (Jekel ve diğ., 2002).



Karbonat ve bikarbonat radikalleri reaktif yapıda olduklarından ozonun bozunma zincir reaksiyonları devam etmekte ve yüksek alkaliniteye sahip olan sularda fazla miktarda ozon daha uzun süre ortamda kalmaktadır. Dezenfeksiyon amaçlı olarak ozonun kullanımda bu özellik önemi taşımaktadır.

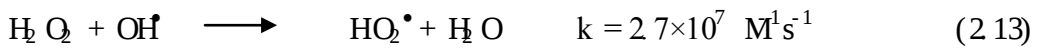
$\text{OH}^\bullet$ yakalayan karbonat türlerinin aktivitesi pH değerinin artması ile artmaktadır. Bunun sebebi karbonatın bikarbonattan 20-30 kat daha aktif bir radikal yakalayıcısı olmasıdır. Bikarbonat iyonu genellikle pH=8 civarında, karbonat iyonu ise pH=10-11 değerlerinde etkili olmaktadır. Bu yüzden alkalitenin yüksek olduğu sularda ozonlama prosesi pH=7-10 aralığında uygulanmaktadır.

Ozonun bozunma zinciri reaksiyonları, Şekil 2.1'de de görüldüğü üzere Hoi gne ve Bader (1976); Staehelin ve Hoi gne'nin (1982) yapmış olduğu araştırmalar esas alınarak Aïeta (1988) tarafından şematik olarak tanımlanmıştır. Ozon çözelti içerisine girdiği zaman oldukça seçici ve daha yavaş olan doğrudan oksidasyon prosesi ile $\text{OH}^\bullet$ bozunma prosesi olarak iki ayrı rol oynamaktadır. $\text{OH}^\bullet$, çözülmüş organik bileşikler ile hızlı ve seçici olmaayan reaksiyonlarında, ortamda bulunan $\text{OH}^\bullet$ radikali, organik radikaller ve yüksek konsantrasyonda hidroksit iyonu tarafından katalizlenir. Aynı süreçte $\text{OH}^\bullet$ organik reaksiyonlarda öne marzetmeyen karbonat ve ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) bikarbonat radikallerini ($\text{HCO}_3^\bullet$) oluşturmak üzere karbonat ve bikarbonat iyonlarıncada yakalanır. Bu oluşumlara ilave olarak, bozunma sonucu oluşan $\text{OH}^\bullet$ ve organik radikalleri ($\text{R}^\bullet$) reaksiyon zinciri taşıyıcıları olarak bozunma reaksiyonunu hızlandırmak üzere reaksiyonun başına geri dönmektedirler. $\text{OH}^\bullet$ radikali 2.8 eşitliğinde görüldüğü gibi moleküler ozon ile de hızlı bir reaksiyona girerek ozonun otokatalitik olarak bozunmasına yardımcı olur. Sonuç olarak düşük pH koşullarında moleküler ozon ile yavaş ve doğrudan oksidasyon reaksiyonları yüksek pH ve organik madde bulunduğunda ise ozonun bozunma zinciri reaksiyonları daha etkili olmaktadır (Hoi gne, 1988).



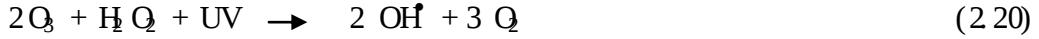
Şekil 2.1 Ozonun Bozunma Reaksiyonları

$\text{OH}^\bullet$ oluşumunu arttırmak için su içerisine hidrojen peroksit ve ozon verilmesi de etkili bir yöntemdir. Hidrojen peroksit 2.11 eşitliği ile hidroperoksit iyonuna (HO_2^-) dönüşmekte ve hidroperoksit iyonunun ozon ile reaksiyona girmesi ile $\text{OH}^\bullet$ oluşmaktadır (Eşitlik 2.12).



Oluşan $\text{OH}^\bullet$ ve O_2^- iyonu ozonun bozunma reaksiyonlarına Eşitlik 2.5'den itibaren katılarak daha fazla $\text{OH}^\bullet$ oluşumuna yardımcı olacaktır. 2.11 ve 2.12 eşitlikleri genellikle 2.3 eşitliğine göre daha hızlı gerçekleştiğinden dolayı O_3 ve H_2O_2 'nin eklenmesi $\text{OH}^\bullet$ oluşumu için etkili bir yöntemdir.

$\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşması için hidrojen peroksitin UV- C fotoliz reaksiyonlarından da yararlanılmaktadır. Su içerisinde ozonun UV fotolizi ile oluşan H_2O_2 daha sonra aşağıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi UV ve O_3 ile birleşerek $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır (Gaze ve diğ., 1988).



Ozonun molar absorpsiyon katsayısı 254 nm dalga boyunda $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olması na karşı ozonun UV fotolizi ile oluşan H_2O_2 'in molar absorpsiyon katsayısı $19.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir.

2.3 Ozon Ölçüm Yöntemleri

Ozonun ölçülmesi, gaz fazında ve sıvı fazında ölçüm yöntemleri olarak ikiye ayrılır.

2.3.1 Gaz Fazında (proses gazında) Ölçüm Yöntemleri

2.3.1.1 İyodometrik Titrasyon Yöntemi ile Proses Gazında Ozonun Belirlenmesi

Konsantrasyonu 0.1-100 mg/l aralığında olan ozonun iyodometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmesinde iyodür, ozon aracılığıyla iyota oksitlenmektedir. İyotun nişastayla oluşturduğu mavi bileşik, sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) vasıtasıyla renksiz hale dönüşünceye kadar titrasyona tabi tutulmaktadır. Deneyde kullanılan ozon miktarı, sodyum tiyosülfat sarfiyatına bağlı olarak hesaplanmaktadır. Yüksek ozon konsantrasyonlarında ise, konsantre potasyum iyodür (KI) çözeltisi kullanılmaktadır (IOA 1987).

İyodürün (I^-) iyota (I_2) oksidasyon ve geri titrasyon reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



2.3.1.2 UV Absorpsiyonu ile Proses Gazi nda Ozonun Belirlenmesi

Konsantrasyonu 1-300 mg/lt aralı ğ nda olan ozon konsantrasyonunun belirlenmesi için 200-300 nm dal ga boyları arasında ozonun kuvvetli absorpsiyonundan yararlanılmaktadır.

2.3.2 Sıvı Fazda Bozunmadan Geriye Kalan Ozonun Ölçüm Yöntemleri

2.3.2.1 NN-Detil-p-Fenildamin (DPD) ile Kolorimetrik Yöntem

Konsantrasyonu 0.02-2.5 mg/l aralı ğ nda olan ozonun ölçümünde uygulanan bu metot, su tesisatlarındaki ham sular da ; iç me sularında ve organik yükü düşük olan sular da ozon ölçümünün yapılması halinde tercih edilmektedir. NN-Detil-p-Fenildamin ile kolorimetrik yöntemde iyodür, ozon aracılığıyla iyota oksitlenmektedir. İyot, NN-Detil-p-Fenildamin ile reaksiyona girerek kırmızı bir renk oluşturmaktadır. Işı ğ n şiddetindeki azalma, pH = 6'da ve $\lambda = 510$ nm dal gaboyunda ölçülmektedir.

2.3.2.2 İndigotrisulfonat Kolorimetrik Yöntem

Bu yöntem konsantrasyonu 0.05-10 mg/l aralı ğ nda olan ozonun ölçümünde uygulanmakta, iç me ve yüz me havuzu suyunun yanı sıra organik yükü yüksek olan suların arıtılmasında da tercih edilmektedir. İndigotrisulfonat, ozon aracılığıyla stokiyometrik bir tepkime sonucunda renksiz hale dönüştürülmektedir. Işı ğ n şiddetindeki azalma, $\lambda=600$ nm dal gaboyunda ölçülmektedir.

2.4 Ozonun Su ve Atıksu Arıtımında Kullanım Alanları

Ozonun çevre mühendisliğinde kullanım alanları aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Singer, 1990).

1. Tat, koku ve renk giderimi
2. Bakteri ve virüs giderimi
3. Organik madde oksidasyonu
4. Demir ve mangan gibi inorganik kimyasalların oksidasyonu
5. Algler ve diğer su canlılarının aşırı çoğalmalarının kontrolü
6. Siyanür, sülfür ve amonyak giderimi
7. Biyolojik ayrışabilirliği artırarak TOK giderimini artırılmasında etkilidir.

Bu ürünler kum filtreleri ve granüler aktif karbon filtreleri ile giderilirler.

8. Koagülasyon ve filtrasyona olumlu etki eder.
9. Trihalonitrenler ve diğer klorlama yan ürünlerinin (klorlu hidrokarbonlar, klorofenoller, kloraninler) kontrol altına alınması ve klor ihtiyacının azaltılması amaçlı olarak ozon gazı kullanılmaktadır.

Atıksu arıtımında ozon kullanımının en belirgin avantajları, aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir.

1. Atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidantlara oranla ozonun organik ve inorganik kirlleticilerle gerçekleştirdiği oksidasyon-bozunma reaksiyonları çok daha hızlıdır; bunun başlıca nedeni, ozonun büyük bir redoks potansiyeli ile yüksek bir reaktiviteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 2.2’de ozon ve diğer oksidantların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Alvares ve diğ., 2000).

Tablo 2.2 Kimyasal oksidasyon ile Oksidantların Oksidasyon potansiyelleri

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
F_2	3.06
$\bullet OH$	2.80
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
$\bullet O_2H$	1.70
$HOCl$	1.49
Cl_2	1.39
Br	1.07
ClO_2	0.95
I^-	0.54

2. Ozon, diğer dezenfektanlara oranla çok daha etkindir. Dezenfektan olarak kullanımı halinde ozon, suyun pH değerinden ve amonyakın varlığından etkilenmemektedir; ozon bu özelliği yüzünden klorla üstünlük sağlamaktadır. Ozona karşı direnç gösteren bakteri veya virüs türü bulunmamaktadır; çünkü ozon, bir oksidant olarak protoplazmaya saldırır.
3. Ozon aracılığıyla suda bulunan çoğu organik ve inorganik kirleticiler, zararsız bileşiklere veya maddelere dönüştürülmektedir. Söz konusu bileşikler veya maddeler çöktürme, filtrasyon, biyolojik prosesler gibi konvansiyonel yöntemlerin uygulanması sonucunda rahatlıkla giderilebilmektedir.

4. Ozon, en saf ve en çevre dostu oksidandır; çünkü ozon suda klorlama işlemi sonucunda oluşan kloraninler, klorofenoller veya klorlu hidrokarbonlar gibi toksik nitelikteki maddelerin oluşumuna yol açmaktadır. Aynı zamanda ozonlama işlemi sonrasında, kimyasal madde tüketiminde bir azalma gözlenmektedir. Konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırıldığında, ozonla atıksu arıtımında çamur üretilmemektedir. Kalan ozon, kısa bir zaman diliminde bozunmaktadır; böylece ozonlama işleminin ardından su içerisinde ozon kalmamaktadır.
5. Ozonla arıtım kolloidal bulanıklığın azaltılmasına veya tümüyle giderilmesine olanak tanımaktadır. Ozon, kuvvetli bir flokleştirme tesiri ne sahiptir; bu nedenle ozon kullanıldığında, flokleştirici ilavesine gereksinim duyulmamaktadır.

Atıksu arıtımında kullanılan ozonun en belirgin dezavantajları ve sınırlamaları ise, aşağıda belirtilmiştir.

1. Bakiye ozonun hızlı bir şekilde bozunması, suyun mikroorganizmalardan sürekli olarak arındırılmış halde tutulmasını güçleştirir.
2. Ozonlama işleminin etkinliği, büyük ölçüde suyun yapısına bağlıdır. Ozon teknolojisi, genelde ekonomik açıdan tek başına uygulanabilir değildir. Bu uygulama, çoğunlukla çok adımlı bir atıksu arıtma tesisinin bir kademesi olarak gerçekleştirilmektedir.
3. Ozonlama işlemi, daha ziyade biyolojik arıtmadan geçirilmiş atıksularda başarıyla tatbik edilmektedir.
4. Belli kirleticiler için etkin oksidasyon, genelde kuvvetli alkali ortamda gerçekleşmektedir.

Atıksu arıtımında ozon, biyolojik veya fiziko-kimyasal arıtmadan geçirilmiş atıksuların kimyasal oksidasyonunda kullanılmaktadır. Kimyasal bileşikler, genelde ozonla tepkiye sonucu çoğunlukla parçalanma yoluyla küçülerek daha polar hale gelmektedir.

Son yıllarda sıkça uygulanan ozon dozları 0.1-0.5 mg ozon/mg KOİ aralığında değişmektedir. Söz konusu ozon dozlarında %5-20 seviyesinde KOİ giderimini elde edilebilmektedir. KOİ giderimindeki verim hiçbir zaman renk giderimine ilişkin verime erişmemektedir. İki verim arasındaki bu farklılık, ozonun substrat seçiciliğinden ileri gelmektedir. Önceki senelerde yapılan çalışmalarda, ozonla arıtım

sonucunda KO_3 artışlarıyla da karşılaşılmalıdır; bu durum ozonun KO_3 deneyi sırasında, oksidasyon seviyesi -1 'den 0 'a yükseltgenen peroksitleri meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır.

Atıksuyun ozonla arıtım, biyolojik ayrışabilirliği iyileştirmektedir (Hermannutz ve diğ., 1994). Ozonun seçici reaksiyonu özellikle biyolojik ayrışmayı güçleştiren molekül yapılarını parçalamaktadır. Ozon bazı organik maddeleri kısmen parçalamaktadır ve meydana gelen reaksiyon ürünleri ozonla daha fazla okside olmaktadır. Buna karşın çoğu oksidasyon ürünü başlangıçta oranla biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir hale dönüşmektedir. Ozonla kimyasal oksidasyon, kirleticilerin biyolojik ayrışabilirliğini arttırmaktadır; böylece bakiye organik bileşikler, biyolojik arıtma aracılığıyla giderilebilmektedir. Ozon, kuvvetli oksidatif tesirine bağlı olarak atıksudaki organik maddeleri parçalara ayırmaktadır, söz konusu maddeler içerisinde bazı inert maddeler de bulunabilmektedir. Değişik yüzey aktif, renkli, kokuya neden olan veya süspanse maddeler ozonun etkisiyle bir ölçüde giderilebilmektedir. Böylelikle oluşan ara ürünler biyolojik olarak ayrışmakta ve BO_5 konsantrasyonu artmaktadır. Yüksek moleküler bileşiklerin parçalanması, mikroflokların oluşumuna ve buna bağlı olarak çıkış suyunun bulanıklaşmasına yol açabilmektedir. Bu durumda, filtrasyonun son adım olarak uygulanması ihtiyacı belirlemektedir.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal proseslerin çoğunda etkili olmakla birlikte, endüstriyel proseslerde, su ve atıksu arıtımında, katı yüzeyine sorpsiyon olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Adsorpsiyon prosesi, maddenin bir fazdan ayrılarak diğer bir fazda birikmesi ve konsantre olması esasına bağlı olarak, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve katı-sıvı gibi iki ayrı fazın ara yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon prosesi, molekül ya da partiküllerin yüzeye bağlanmasını gerektirirken, bu moleküllerin katı yüzeyi içerisinde boşluklara nüfuz ederek dolurması esasına dayanan absorpsiyon prosesi ile genellikle karıştırılmaktadır. Genel anlamda, ikinci fazın katı olduğu, moleküllerin bir fazdan diğerine hareket ettiği, adsorpsiyon ve absorpsiyon proseslerine sorpsiyon denilmektedir (Weber, 1972).

Adsorpsiyon esnasında, çözelti içerisinde bulunan organik molekül, sıvı çözeltiden ayrılarak, kimyasal ve fiziksel bağlar ile tutunacağı katı yüzeyine transfer olur. Adsorpsiyon prosesinde, sıvı çözelti içerisinde mevcut, katı yüzeye adsorplanacak madde Adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katı yüzey ise Adsorban'dır.

Bazı bileşiklerin yüzeye adsorpsiyonu, zayıf ve tersinir özellikte olduğu için, adsorplanmış olan bileşiğin katı yüzeyinden sıvı fazın merkezine doğru hareketi ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorbatın difüzyon katsayısının artması, adsorplanan bileşiklerin fazlaşması, adsorpsiyon gücünün azalması (Freundlich'te $1/n$ değerinin artması) ve aktif karbonun partikül büyüklüğünün azalması desorpsiyon prosesi ne sebep olabilir.

Adsorpsiyon, yüzey olayı olarak nitelendirildiği için, kullanılan adsorbanın ekonomik ömrü ve adsorpsiyona uygun olması, çözünmüş maddenin adsorplanacağı aktif adsorpsiyon bölgesini içeren, büyük bir yüzey alanına sahip olması ile ifade edilebilir. Bu sonuca istinaden, aktif karbon, silika jel ve alümina, en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar olarak bilinmektedir.

3.1 Aktif Karbonun Adsorpsiyonu

Su arıtımında, çözelti içerisinde mevcut, kötü tat, koku, renk ve toksisiteye sebep olan organik moleküllerin adsorpsiyon ile gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorban madde, toz veya granüler formda bulunabilecek aktif karbondur. Aktif karbon, yüksek karbon içeriğine sahip kömür (antrasit ve siyah), linyit, tahta, hindistan cevizi kabuğu, petrol ve bazı sentetik büyük polimerlerden hazırlanabilmektedir (Petrov ve Minkova, 1992). Kullanılacak olan ham maddenin, karbon karakteristiklerinin ve arıtı mperfor mansının belirlenmesinde büyük etkisinin olduğu da bilinmektedir.

3.1.1 Aktif Karbon Türleri

Aktif Karbon 3 farklı formda bulunmaktadır.

1. Granüler Aktif Karbon: Düzensiz bir partikül şekline sahip olup, partikül büyüklüğü 0.2-5 mm arasında değişmektedir.
2. Toz Aktif Karbon: Partikül büyüklüğü 0.18 mm'den küçük olacak şekilde toz halinde bulunmaktadır.
3. Pelet Aktif Karbon: Silindirik bir partikül şekline sahip olup, partikül büyüklüğü 0.8-5 mm arasında değişmektedir.

3.1.2 Aktif Karbon Rejenerasyonu

Ekonomik sebeplerden dolayı, aktif karbon rejenerate edilerek tekrar kullanılmaktadır. Rejenerasyon prosesi nin amacı, karbonun gözenekleri içerisine adsorplanmış olan maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Rejenerasyon türleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Termal rejenerasyon
2. Buhar rejenerasyonu
3. Solvent rejenerasyonu
4. Asit ve baz rejenerasyonu
5. Kimyasal oksidasyon

Çoğu atıksularda termal rejenerasyon yaygın olarak uygulanmaktadır. Termal rejenerasyon, belli miktarda su buharı, gaz akımı ve oksijen olduğu takdirde,

kurutma, termal desorpsiyon ve yüksek sıcaklıkta ısıtma ile gerçekleşmektedir. Akışkan yataklı fırınlar bu işlemi çin kullanılabilir.

Karbon oksidasyonu ile karbonun yıpranmasından dolayı karbon ağırlığında kayıp olmaktadır. Karbon ve fırınlama metotlarına bağlı olarak karbon rejenerasyonu ile %5-10 arasında karbon kapasitesinde kayıp söz konusudur. Bunun sebebi ise, gözenek boyutlarının büyümesi ve kalıntı maddelerin gözenekler içerisinde bir depozit oluşturmalarıdır. Genellikle üç rejenerasyon çevrimi maksimum kapasite kaybına sebep olacaktır (Posey ve diğ., 1987).

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon prosesi nin çözünmüş moleküller çözelti ve adsorpsiyon yüzeyi özelliklerine bağlı olarak başlatıldığı bilinmektedir. Öncelikle çözünmüş moleküllerin bulunduğu çözeltiyi sevmemesi, başka bir deyişle liyofilik özelliğe olması, moleküllerin katı yüzeyine hareketini kolaylaştırmaktadır. Çözünmüş moleküllerin hidrofilik yapıda olması adsorpsiyon verimini azaltırken hidrofobik moleküller yüzeyde aktif olma isteği ile katı faza adsorbe olmaktadır.

Çözelti içerisinde bulunan çözünmüş moleküllerin adsorpsiyon yüzeyine olan uygunluğunun (afinitesinin) fazla olması adsorpsiyon etkisini arttıracaktır.

Sıvı çözelti içerisinde mevcut adsorplanacak moleküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki bağların yapısı üç farklı adsorpsiyon mekanizmasını oluşturmaktadır.

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Çözelti içerisinde bulunan çözünmüş moleküller ile adsorban yüzeyi arasında zayıf Van der Waals bağları ile oluşan fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklık dereceleri nde etkili olup, düşük adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Bunun sebebi ise, adsorplanacak olan molekülün, adsorpsiyon yüzeyine bağlanmasının kimyasal adsorpsiyon gibi kuvvetli olmasıdır. Adsorplanan moleküller, adsorban yüzeyinde spesifik bir bölgeye bağlı kal mayıp, ara yüzeyler arasında serbestçe hareket etmektedirler (Giles, 1983).

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat arasında oluşan kimyasal bağlarla yüzeye adsorpsiyon işlemi ise kimyasal adsorpsiyon (aktif adsorpsiyon, kemisorpsiyon) olarak tanımlanmakta ve kimyasal reaksiyonların yüksek sıcaklık derecelerinde daha hızlı olmasından dolayı, kimyasal adsorpsiyon da yüksek sıcaklık derecelerinde daha etkili olarak yüksek adsorpsiyon enerjisi ile tanımlanmaktadır.

3.2.3 İyon Değişimi Adsorpsiyonu

Çözelti içerisinde bir maddenin iyonlarının, elektrostatik etkileşim sonucunda yüzeyde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon ise iyon değişimi olarak tanımlanmaktadır.

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Organik bileşiklerin fiziksel adsorpsiyon ile adsorban yüzeyine adsorplanarak uzaklaştırılması esnasında, adsorpsiyon hızına etkiyen adımlar aşağıda belirtilmektedir.

1. Çözelti İçerisinde Taşıma (Bulk solution transport): Adsorbat, yoğun çözelti içerisinden, adsorban partiküllerinin sınır tabakasına doğru hareket etmektedir.
2. Film Dış Yüzeyine Taşıma (External film resistance to transport): Adsorbat, moleküler difüzyon ile adsorban moleküllerini çevreleyen hidrodinamik tabakaya doğru hareket etmektedir.
3. Gözenek İç Yüzeyine Taşıma (Internal pore transport): Hidrodinamik tabakayı geçen adsorbat molekülleri, adsorpsiyon için mevcut adsorbanın gözeneklerine hareket etmektedirler.
4. Adsorpsiyon: Adsorban molekülünün gözenekleri içerisinde, adsorpsiyon için mevcut bölgede, adsorban ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağları oluşmaktadır. Difüzyon sonrasında, fiziksel adsorpsiyon için bu adım çok hızlı olmakla birlikte, molekülün yapısını değiştiren kimyasal reaksiyonlarla adsorpsiyon söz konusu olduğunda, fiziksel difüzyona göre daha yavaş kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Bu adımlar içerisinde, en yavaş olan adım giderilmesi de kontrol edecek olan hız sınırlayıcı adımdır. Öncelikle, film difüzyonu tarafından sınırlanan hız, gözenekler içerisinde adsorbat biriktiği zaman, gözenek taşınım söz konusu olduğunda daha seçici olmaktadır.

Molekül büyüklüğü ve adsorbatın partikül büyüklüğünün, adsorpsiyon hızına etkisi büyük olmaktadır. Difüzyon sabitleri, molekül büyüklüğü arttıkça azalmakta ve büyük moleküllü adsorbat gidermek için gerekli süre de artmaktadır. Adsorbanın partikül büyüklüğü de, porlar içerisinde mevcut adsorpsiyon bölgesine adsorpsiyon için gerekli zamanı etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir.

3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.4.1 Adsorbanın Özellikleri

3.4.1.1 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey prosesi olduğu için, adsorpsiyon için mevcut spesifik yüzey alanı ile adsorpsiyonun boyutu doğrudan ilişkili olmaktadır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için mevcut olan kısmı olarak tanımlanmaktadır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbentlerin kullanılması adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri oluşturan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir (Walker ve diğ., 2000). Aktif karbonun yaklaşık yüzey alanı $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Demir, mangan, kalsiyum tuzları ve çökeltileri, adsorbent yüzeyinde biriktikleri takdirde, adsorpsiyonu engelledikleri için, yüksek konsantrasyonda bulunduklarında ön arıtma tabii tutulmaları gerekmektedir.

3.4.1.2 Boşluk Oranı

Çözelti içerisinde bulunan adsorplanacak olan moleküller için, adsorban yüzeyindeki gözeneklerin adsorpsiyon yüzey alanının büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olmaktadır. Granüler aktif karbon oldukça yüksek hacimde mikrogözeneklere sahip olup (gözenek çapı $< 2 \text{ nm}$) küçük moleküller için oldukça geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi yaratırken, yüksek hacimde

orta (meso) boyutta ($2 < d < 50 \text{ nm}$) ve makro gözeneklere ($d > 50 \text{ nm}$) sahip olması da büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturmaktadır (Allen ve diğ., 2000).

3.4.1.3 Adsorbanın Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının oluşumu aktivasyon adımı na bağlı olarak değişmekte ve adsorpsiyon hızı ve kapasitesini etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta ($< 500^\circ \text{C}$) aktive edilmiş olan karbon asidik karbon ve yüksek sıcaklıkta aktive edilmiş olan karbon bazik karbon olarak tanımlanmaktadır. Asidik karbon hidrofilik ve bazik karbon da oldukça hidrofobik özellikte bulunmaktadır. Aktif karbon çözelti pH değerine göre H ve L karbon olarak da isimlendirilir. H karbon H^+ iyonlarını OH^- iyonlarına göre daha fazla adsorbe ederek çözeltiyi alkali özellik vermekte, L karbon OH^- iyonlarını H^+ iyonlarına göre daha fazla adsorbe ederek çözeltiyi asidik özellik vermektedir (Snoeyink ve Weber, 1967).

Aktif karbonun reaktivitesi içerdiği kimyasal yüzey grupları ile değişmektedir. Özellikle hidroksil grupları karbonun asidik ve bazik yapısını belirlemede ve yüzeyin reaktivitesini etkilemektedir. Hidroksit iyonlarının dışında karboksilik, laktonik, fenolik, karbonil ve eterik olarak beş farklı yüzey grubu bulunmaktadır. Yüzey gruplarının bu çeşitliliği kimyasal asidik ve bazik karakteri değiştirerek aktif karbonu diğer adsorbentlerden daha çok yönlü yapmaktadır. Oksijenli yüzey gruplarının bulunması aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmaktadır. Aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu oksijen gruplarının artması ile azalmaktadır (Tessmer ve diğ., 1997).

3.4.2 Adsorbatın Özellikleri

3.4.2.1 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon oranı, moleküllerin adsorban ve su molekülleri tarafından çekim gücünün bir fonksiyonu olarak ifade edildiği için, adsorbatın çözünürlüğünün azalması, adsorpsiyon hacminin artmasına sebep olacaktır. Çözünmüş maddenin adsorpsiyon derecesi ile çözelti içerisindeki çözünürlüğü arasındaki ters ilişki Lundelius kuralı olarak bilinmektedir. Çözünürlük derecesinin artması ile, çözelti ve çözünen madde arasında daha kuvvetli bağlar oluşacak ve adsorbsiyon hacmi azalacaktır.

Ayrıca, hidrofobik grupların ($-CH_2-$) moleküle bağlanması ile adsorbatın su içerisindeki çözünürlüğü azalırken ve çözünmüş maddenin adsorbatın gözenekleri içerisine adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Fakat çözünürlük azalsa bile molekül büyüklüğünün artması ile bazı moleküller gözenek boyutundan büyük olduklarında adsorpsiyon kapasitesi de azalmaktadır. Molekül büyüklüğünün, partikül gözenek çapına yaklaşması ile, aktif karbon içerisine moleküllerin difüzyonu daha da azalmaktadır (Gregg ve Sing 1982).

Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumsuz yönde etkileyecektir. Bu kural da, Traube's kuralı olarak bilinmektedir.

3.4.2.2 Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı özellikle adsorpsiyon hız sınırlayıcı adım hücre içi taşınım olduğu durumlarda adsorbatın molekül boyutundan etkilenmektedir. Adsorbatın molekül büyüklüğünü artması, gözeneklerini içine difüzyonunu azaltırken ve büyük moleküllü (hümanik maddeler) maddeler küçük moleküllü maddelere (fenoller) göre daha uzun sürede adsorbe olmaktadır. Bu genelleme yalnızca belli bir kimyasal sınıfı için ya da molekül serisi için geçerlidir. Farklı bir kimyasal sınıfta bulunan daha büyük moleküller küçük moleküllere göre daha hızlı adsorbe olabilmektedirler (Weber ve Morris 1963).

3.4.2.3 Molekülün Yapısı

Molekülün geometrik yapısı da adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır. Adsorpsiyon derecesi -orto-, -para- ve -meta- geometrik yapısına göre azalmaktadır.

Su ve atıksu içerisindeki bileşenlerin çoğu iyonik türleri içermekte ya da bu potansiyele sahip bulunmaktadır. Aktif karbon genellikle negatif yüzey yüküne sahip olup bazı bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonlaşma ile kuvvetli değişikliklere uğramaktadır. Basit yapılu bileşikler için, yüklü türlerin adsorpsiyonu minimum ve yüksüz türlerin adsorpsiyonu da maksimum olmaktadır. Bileşiğin daha kompleks bir yapıya sahip olması, iyonlaşmanın önemini azaltmaktadır (Weber, 1972). Organik asitlerin çoğu için iyonizasyonun artması adsorpsiyonun azalmasına sebep olmaktadır. Organik bazlar için de aynı durum geçerlidir (Anderson, 1947).

Polar yapılı adsorbatın daha polar yapılı adsorbanları tercih ettiğİ adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini gösteren genel bir kuraldır. Çözelti içerisinde mevcut polar bileşikler, non-polar yapıdaki çözelti içerisinde polar adsorbent ile adsorbe edilmekte olup, genellikle polar çözelti içerisinde non-polar adsorbent kullanımı tercih edilmektedir. Asimetrik bileşikler az ya da çok polar yapıda olabilirler. Fakat fonksiyonel grupların artması yüksek bir polariteye sebep olmaktadır. Aktif karbon oldukça polar yapılı bir element olmasına rağmen, polaritenin artması ile aktif karbon adsorpsiyonu azalmaktadır.

3.4.3 pH

Adsorpsiyonun gerçekleştiğİ çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesine çeşitli sebeplerden dolayı etki etmektedir. Hidrojen ve hidroksit iyonları oldukça kuvvetli şekilde adsorplanmakta ve diğer iyonların adsorpsiyonu da çözeltinin pH değışimlerinden oldukça etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyonu adsorpsiyon derecelerini etkilediğİ için pH değışimleri de iyonizasyon derecelerini değıştirmektedir. Genellikle organik kirleticilerin adsorpsiyonu azalan pH değeri ile artmaktadır.

3.4.4 Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle egzotermik reaksiyonlar olduğundan sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Sıcaklık derecelerinde meydana gelen küçük değışimlerden adsorpsiyon kapasitesi etkilenmektedir.

3.5 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorbanın en önemli karakteristik özelliklerinden biri üzerine adsorplayabileceğİ adsorbat miktarı olarak düşünölmektedir. Sabit sıcaklık altında bir adsorban başına adsorbat miktarı ile çözeltideki adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilmektedir (Mc Kay, 1985).

3.5.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, çok sayıda adsorpsiyon verisini tanımlayan, ampirik bir eşitlik olarak ifade edilmektedir. İzoterm eşitliğİ kütle dengesine dayanarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$X/M = q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

$$\log X/M = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3.2)$$

K_f ve $1/n$ değerleri deneysel izotermsabitleridir.

X = Adsorplanan kirletici miktarı, mg

M = Adsorban miktarı, g

$X/M = q_e$ = Bir adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$C_e = (KOC_e)$ = Adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

Bu parametreler, q_e ve C_e sırasıyla katı ve sıvı konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Freundlich izotermeşitliği içerisinde sabit K_f değeri, öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olması halinde K_f değerinin yüksek olması ile q_e adsorplanan miktar da yüksek olmaktadır. Sabit değerde K_f ve C_e olması halinde ise, $1/n$ değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir. $1/n$ değerinin çok küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olacak ve izoterme eğrisinde yatayda sabit bir seviyeye ulaşılacaktır. q_e değerinin sabit olması halinde ise izotermsinir olmayan izoterme şeklinde ifade edilmektedir. $1/n$ değerinin çok büyük olması ile, adsorpsiyon bağları da zayıf olacaktır (Walker, 2000).

3.5.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, aşağıdaki varsayımlara dayanılarak q ve C değerleri arasındaki ilişki den türetilmiş olan bir izotermdir.

1. Adsorpsiyon yüzeyinde üniform enerjinin varlığı kabul edilmektedir.
2. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorban yüzeyinde çözünmüş moleküllerin tek bir tabakayı tanıyan doygunluğa ulaştırması, adsorpsiyon enerjisinin sabit olması ve yüzeyde adsorbatın hareketinin mümkün olmadığı durum olarak ifade edilebilir.

Langmuir eşitliğine ait iki farklı yaklaşım aşağıda verilmiştir.

1. Yaklaşım

$$(X/M) = abC_e / (1 + bC_e) \quad (3.3)$$

$$C_e / (X/M) = 1/(ab) + (1/a) C_e \quad (3.4)$$

X = Adsorplanan kirletici miktarı, mg

M = Adsorban miktarı, g

X/M = Bir adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e = Adsorpsiyon sonrasında çözelti içerisinde mevcut adsorbate konsantrasyonu (mg/L)

a, b = Deneysel sabitler, L/mg

a sabit değeri, adsorban yüzeyini n doyunluğa ulaştığı anda yüzey konsantrasyonunu ifade etmekte olup, C_e değerinin artması ile ulaşılacak maksimum q_e değerini temsil etmektedir. b sabiti ise, adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili olup, adsorpsiyon bağlarının kuvveti arttığı zaman b değeri de artış göstermektedir.

2. Yaklaşım (Allen, 1988)

$$q_e = (X/M) = (q_{max} a C_e) / (1 + a C_e) \quad (3.5)$$

$$C_e / (X/M) = (1/K_L) + (a/K_L) C_e \quad (3.6)$$

k_L = Langmuir izotermsabiti, L/g

q_{max} = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

$q_{max} = k_L/a_L$

Langmuir eşitliğinin karakteristiğini belli etmek üzere boyutsuz bir R_L sabiti tanımlanmıştır (McKay, 1982).

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (3.7)$$

C_0 = En yüksek giriş kirletici konsantrasyonu, mg/L

R_L sabitinin değerlerine göre izoterm hakkında aşağıdaki yorumlar yapılabilir.

$R_L > 1$ ise istenmeyen adsorpsiyon

$R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon

$0 < R_L < 1$ ise istenilen adsorpsiyon

$R_L = 0$ ise tersinir olmayan adsorpsiyon

3.5.3 B E T Y a k l a ş ı m

Adsorbat moleküllerinin çoklu tabaka adsorpsiyonunu ifade etmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmaktadır (Edgehill ve Lu, 1998).

1. Adsorpsiyon yüzeyindeki enerji üniformdur.
2. Adsorbat yüzeyde farklı tabakalar oluşturmakta ve her tabakaya ayrı olacak şekilde Langmuir eşitliği uygulanmaktadır.
3. Mevcut yüzeyi tamamen kaplanmasından önce farklı bir yüzeye adsorpsiyon da mümkündür ama bu durumda çok sayıda yüzey gerekmektedir (Weber, 1972).

BET yaklaşımına ait eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$X/M = B C_e (X/M)^0 / ((C_e - C_e)((1 + (B - 1) C_e / C_s))) \quad (3.8)$$

$X/M = q_e$ = Bir madsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/ g)

C_e = Adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu (ng/ L)

C_s = Adsorbatın çözelti içerisinde doygunluk konsantrasyonu, ng/ L

B = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izotermsabiti

$(X/M)^0$ = Tek tabakanın adsorpsiyon kapasitesi, mg/ g

3.5.4 Redlich-Peterson İzotermi

Langmuir ve Freundlich izotermine göre daha genel bir formüle sahip olan izotermi eşitliği aşağıdaki şekilde verilmektedir (Mc Kay G, 1996).

$$q_e = (X/M) = (K C_s) / (1 + b_f C_s^\beta) \quad (3.9)$$

$(K, b_f$ ve $\beta)$ izotermsabitleridir.

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini tasvir eder ve heterojenlik sabiti olan β değeri ile belirtilir. Düşük bir yüzeyi kaplama enerjisi ne sahip olupter modinamik olarak sabittir. Fakat üç izotermsabiti nin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmaktadır.

4. TEKS Tİ L ENDÜSTRİ Sİ

Son yıllarda, boya üretimi ve boyama/apreleme son işlemlerinden kaynaklanan tekstil atıksularının önemli çevresel problemlere yol açtığı görülmektedir (Gurnham 1965). Atıksu deşarjlarında bu kirleticiler gruplarının arıtılmadan bulunması alıcı su ortamlarında ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır. Tekstil boya konsantrasyonu $<1 \text{ mg/L}$ olması halinde dahi gözle görülebilecek bir kirleticiler olarak su içerisine ışık geçişini engellemekte ve su yaşıntısındaki tür çeşitliliğini azaltmaktadır (Allen ve diğ., 1999).

Tekstil endüstrisi proses atıksuları içerdikleri boya maddeleri ve boya yardımcıları kimyasal maddelerinin kompleks yapısından dolayı genellikle toksik yapıda olup biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olduklarından konvansiyonel arıtma yöntemleri ile giderilememektedirler (Ledakowicz ve Gonera, 1999). Ayrıca oluşan yüksek hacimde atıksuların askıda madde, renk, değişken pH ve sıcaklık, yüksek konsantrasyonda KOD ve BOD_5 , asidite ve alkalinite bileşenlerini içermesi de çevresel problemlerin başında gelmektedir.

Konvansiyonel ve fiziko-kimyasal yöntemlerin, tekstil atıksuyu renk giderimi için yetersiz kalmasından dolayı, yeni teknoloji arayışlarına gidilmiştir.

4.1. Tekstil Endüstrisinde Alt Kategorizasyon Yaklaşımı, Proses Profili ve Kirleticiler Parametreler

4.1.1 Alt Kategorizasyon Yaklaşımı

Alt kategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farklılıkların ortaya konulmasını amaçlamaktadır. Atıksuların özellikleri belirlendiğinde, her altkategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilmekte ve bu tanımdan hareketle atıksu deşarj kalite kriterleri geliştirilebilmektedir.

Alt kategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği, gruplama için yeterli olmaktadır; gruplama sırasında pek çok faktör göz önüne alınmaktadır. Tekstil endüstrisinde altkategorizasyon üretim işlemlerine, hammaddelere, ürünlere, su kullanıma ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi, aşağıda sıralanan yedi alt kategoriye ayrılmaktadır (1988) :

1. Açık Hıyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

4.1.2 Tekstil Endüstrisinde alt Kategorizasyona Göre Atık Oluşturan Prosesler

Tekstil endüstrisindeki atıksu oluşturan işlemler, Tablo 4.1'de gösterildiği gibi alt kategorilere göre düzenlenebilir (EPA, 1978).

Tablo 4.1 Alt kategorilere Göre Atıksu Oluşturan Prosesler

Alt kategoriler	Atıksu Oluşturan Prosesler
Yapağı Yıkama	Yıkama, durulama
Yün Son İşlemleri	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizleme ve yıkama, dökme ve yıkama
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, nerserizasyon-yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma, apre-knal
Örgü Kumaş Son İşlemleri	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-knal
Açık Hıyaf ve İplik Son İşlemleri	Boyama, ağartma, nerserizasyon, yıkama
Halı Son İşlemleri	Boyama veya baskı, kurutma, lateks kaplama
Dokusuz Yüzeyle Kumaş Üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	Durulama
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	Pişirme, ipek çekimi, ağartma, boyama, yıkama, avıvaj

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ise büyük oranda ürüne, prosese ve işletme koşullarına bağlı olarak değişmesine rağmen birim yükler dikkate alındığında, az su kullanılan proseslerde atıksu miktarı genelde 10 m³/ton kumaş değerinin altında, dokunmuş kumaş işlemleri için 50-300 m³/ton kumaş aralığında yer almaktadır; yünlü kumaş işlemleri bu aralığın alt sınırına yakın, örgü kumaş işlemleri ise orta ve üst sınırına yakın değerler civarında atıksu üretmektedir (Tünay, 1996).

4.1.3 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirlenici Parametreler

Tekstil endüstrisi birbirinden oldukça farklı üreten yapan prosesleri içerdiği için atıksu karakteristikleri çok farklı olmakta ve geniş sınırlar içerisinde değişmektedir (Cöknil ve diğ., 1984). Tekstil endüstrisi genelinde atıksuları karakterize eden başlıca kirlenici parametreler KOİ, AKM, yağ ve gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Tablo 4.2’de alt kategorizasyona ayrılmış olan tekstil endüstrilerinde kullanılan proseslere ait uygulanan kimyasallar ve atıksu parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.2 Tekstil Endüstrisinde Uygulanan Proseslerde Kullanılan Kimyasallar ve Atıksu Özellikleri (Arslan, 2000).

PROSES	Kullanılan Kimyasallar	Atıksu Karakteristikleri
Haşılama	Nişasta, selüloz, polivinil asetat, poliakrilat ve yapıştırıcı	Az atıksu hacmi, yüksek BOİ, KOİ ve TAM
Haşıl Sökme	Enzimler, asit ve alkali	Çok yüksek BOİ ve TKM (haşılama da nişasta kullanılmış ise)
Yıkama	Sıcak kostik soda, klor, peroksitler, silikat, sodyum bisülfid, deterjanlar	Kirlenici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri
Ağartma	NaOCl, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , HCl, kostik soda, sodyum bisülfid	Yüksek TKM, yüksek çözünmüş katılar ve orta dereceli BOİ
Merzerizasyon	Konsantre kostik soda ve asit yıkama	Düşük BOİ ve TKM Nötralizasyondan önce oldukça alkali
Boyama	Boyalar ve kullanılan yardımcı kimyasallar	Yüksek renk, TÇM, BOİ ve pH düşük TAM toksikler
Aprileme	Pentaklorofenoller, etil klorofosfatlar,.....	Düşük hacimde çeşitli bileşenler ve toksisite

Türkiye’de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen atıksu karakterizasyonu da Tablo 4.3’te özetlenmektedir; bu tabloda jean yıka ma işlemleri ayrı bir altkategori olarak dikkate alınmaktadır (Orhon ve diğ., 1996).

Tablo 4.3 Türkiye’ye İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu

Para metre → Alt kategori ↓	Ortalama Konsantrasyon (ng/ L)						
	KOİ	BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres	T. Krom	Fenol	Sülfür
Yün Yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	1200	300	200	-	-	-	1.0
Örgü Kumaş Son İşlemleri	1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve İplik Son İşlemleri	1200	500	40	100	5.0	-	2.0
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	1200	650	300	14	0.04	0.04	3.0
Halı Son İşlemleri	2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz Yüzeyle Kumaş İşlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean Yıkama İşlemi	1000	300	300	-	-	-	-

4.2 Tekstil Atıksularının Karakteristik Özellikleri

Tekstil atıksularında temsil edici klasik parametrelerin, BOİ, KOİ, AKM, N, P ve ağır metaller olduğu bilinmektedir. Atıksu arıtımında problem yaratan bileşenlerin, boyalar, ayrışmayan organikler, toksik maddeler, organik halojenler ve yüzey aktif maddelerin açıklanması aşağıda yapılmaktadır.

4.2.1 Renk

12 farklı kromojen grubunu içeren boya molekülleri arasında, en sık kullanılarak tekstil boya maddelerinin %60-70’ini oluşturan grup azo boyalardır. Boyalarını ikinci tür sınıflandırılması ise, boyanın tekstile uygulanmasına göre değişerek, reaktif, asit, metal-kompleks, dispers, vat, mordant, direkt, küp, naftol, bazik ve sülfür boyalar olarak ayrılmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları, sahip oldukları renge bağlı olarak üç farklı sınıfta ele alınmaktadır. Zayıf renge sahip atıksular bazik, asidik ve metal kompleks boyaların kullanımı; orta renge sahip atıksular dispers, küp, naftol, direkt ve kükürtlü boyaların

kullanımı; kuvvetli renge sahip atıksular ise reaktif boyaların kullanımı sonucunda meydana gelmektedir (Jedele, 1982).

Tekstil atıksularında renk giderimi çalışmaları genellikle 3 farklı nedenden dolayı reaktif boyalar üzerinde yapılmaktadır.

1. Reaktif boyalar artan market ihtiyacını göstermektedir. Özellikle pamuklu boyama, dünyadaki toplam marketin %20-30'unu temsil etmektedir.
2. Reaktif boyaların yaklaşık olarak % 30'u alkali banyolarında hidrolize uğradığı için büyük kısmı atılmakta ve boyama atıksu çıkışlarında bu atık kısma rastlanmaktadır.
3. Sorpsiyon ve aerobik biyolojik ayrışmaya dayanan konvansiyonel arıtma ünitelerinde reaktif ve diğer çözünmüş anyonik boyaların giderim verimleri çok düşük olduğu için renkli su çıkışları ve halkın şikayetlerine rastlanmaktadır.

Boyalar ayrışmaya karşı dirençli oldukları için test edilen 100 azo boyadan sadece birkaç tanesi aktif çamur sistemi içerisinde aerobik olarak ayrışmaktadır. Aerobik koşullar altında, azo boyaların stabilitesi, molekül yapısının kompleksitesi ile orantılıdır. Anoksik koşullar altında, elektron taşıma zincirinde azo bağları elektron alıcısı olarak görev yaparak, aromatik aminlere kolayca yapışmaktadır. Azo bağının ayrılması ile oluşan yan ürünler ve aromatik aminler aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışabilirler.

4.2.2 Ayrışmayan Organik Maddeler

Tekstil atıksularında mevcut kalıcı moleküller, genellikle az miktarlarda kullanılan kimyasal sınıfların çeşitliliğine göre değişmektedir. Boya moleküllerinin yanı sıra, boya yardımcı maddeleri gibi, poliakrilat, fosfanat, EDTA, lignin, antistatik maddeler, dispers boyamada taşıyıcılar, pamuklu direkt boyamada sıkıştırıcılar, koruyucular ve büyük oranda son işlemler yardımcı maddeleri bu gruba girer. Saf yün yıkama prosesi ile deterjan emülsiyonları, hayvan yağları, tuzlar ve pestisitler gibi kalıcı organikler açığa çıkmaktadır. Pamuklu yıkama esnasında da pamuk yetiştirilmesi esnasında kullanılan pestisitler ve halı üretim fabrikalarında oldukça yavaş biyolojik olarak ayrılabilen lateks açığa çıkmaktadır.

4.2.3 Toksik Maddeler

Tekstil atıksuları, aktif çamur içerisindeki heterotrofik aktiviteyi tamamen olmaksızınla beraber az olacak şekilde inhibe etme eğilimindedirler. Laboratuvar ölçekli yapılan aktif çamur ve biyofilmlerinde, çeşitli azo boyalarının ilavesi ile KODİ gideriminde % 10-20 arasında azalmakta ve daha az biyofilm oluşumu gerçekleşmektedir. Heterotroflardan farklı olarak kemototrofik nitrifikasyon bakterileri, tekstil atıksuyu ile beslenen aktif çamuru inhibe etmektedir. Heterotroflardan farklı olarak, kemototrofik nitrifikasyon bakterileri de tekstil atıksuyu ile beslenen aktif çamur içerisinde inhibe olmaktadır.

Su yaşamı üzerinde tekstil atıksularının toksisitesini belirlemek üzere geniş ölçekli çalışmalar yapılmaktadır. % 50 öldürücülük etkisi olan konsantrasyon, boyama, ağartma ve karışık tekstil çıkışlarında test organizması olarak tatlı su balıkları kullanımı ile % 5-6 arasında değişmektedir. Baskı işlemlerinde kullanılan, organik solventlerin yasal olmayan deşarjı aktif çamur ve su yaşıntısı üzerinde toksik etki yapmaktadır.

4.2.4 Yüzey Aktif Maddeler

Tekstil endüstrisi ıslak proseslerin çoğu, hasıllama, eğirme, dikme, hasıl sökme, boyama, ağartma ve yıkama işlemleri olarak yüksek miktarda surfaktan tüketmektedir. Tekstil proseslerinde kullanılan alkilfenol etoksilat tekstil endüstrisinde çok geniş tüketimi olan bir non-iyonik sürfaktandır. Alkilfenol etoksilat alkilfenole parçalanmakta ve çamura adsorblanma ve birikme eğilimi göstermektedir. Ayrıca alkilfenoller daha toksik yapıda olup, izin verilen maksimum konsantrasyon değerleri düşük ppb olarak belirtilmektedir.

4.2.5 Organik Halojenler ve Ağır Metaller

Sodyumhipoklorit hidrojen peroksit göre pıkmı ve keteni ağartma işlemlerinde tercih edilmektedir. Bunun sebebi ise, hipokloritin beyazlık olarak önde olması, düşük maliyeti ve hidrojen peroksit in parçalanması sonucunda oluşan radikallerin tekstil liflerine zarar vermesidir. Hipoklorit ağartma prosesi sonucunda 100 mg/l gibi ciddi miktarlarda kanserojenik kloroforml oluşmaktadır. Reaktif boyaların çoğu organik halojenlerdir. Kanserogenik yapılarında dolayı, çoğu ülkelerde deşarj limitleri 0,8 mg/L olarak değişmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksuları için kesin ortalama değerler vermek mümkün değildir. Ancak atıksu karakteri, bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalar sayesinde belirli bir çerçeveye oturtulabilmektedir. Bazı parametreler açısından tekstil endüstrisinin kirlletici potansiyeli, evsel atıksuya oranla daha düşük olabilir; örneğin organik azot ve amonyum azotu, baskı işlemi gerçekleştiren tekstil endüstrisi atıksularında oldukça az miktarda bulunmaktadır. pH değeri, daha çok bazik ortamda yer alıp bazen yedinin altına düşebilir. Organik madde açısından kirlilik yükü, yaklaşık olarak evsel atıksu seviyesinde olup bazen çok daha yüksek değerlere ulaşabilir. İletkenlik, sodyum tuzları (sülfat, klorür, anyonik yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça yüksektir. Polifosfatların kullanımı halinde, fosfat konsantrasyonları yüksek olabilir; aksi takdirde evsel atıksulardan daha düşük değerlere rastlanmaktadır. Klorlu organik maddelerin miktarı, büyük ölçüde ürüne ve ilave katkı maddelerine bağlıdır; klorla ağartma yapılması durumunda ise, atıksudaki klorlu organik madde miktarı artmaktadır.

4.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Çevresel Etkileri

Tekstil endüstrisi atıksuları, konvansiyonel arıtma yöntemleri ile (biyolojik arıtma, koagülasyon, adsorpsiyon) arıtımı zor olan atıkları içerirler. Tekstil atıksuları, biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik maddeleri de içeren, yüksek hacimde ve oldukça çeşitli bileşenler oluşmaktadır. Bu çeşitlilik uygulanan endüstriyel proseslerin çeşitliliği, kullanılan çok sayıda kimyasal ve diğer maddelere bağlanmakta ve her atıktırü ayrı bir arıtma problemi yaratmaktadır.

Boyalar, nişasta ve deterjanlar gibi organik maddeler, alıcı ortamın çözünmüş oksijeni tüketerek kimyasal ve biyolojik değişime uğrarlar iken su yaşıntısını da sona erdirenlerdir. Bu organiklerin, septik koşulların ve koku probleminin oluşmasını engellenek, suyun evsel, endüstriyel, tarımsal ve yeniden kullanıma amaçlı kullanıma uygun olmasını getirmesi için uzaklaştırılması gerekmektedir.

İnorganik maddeler, içerdikleri yüksek oranda çözünmüş tuzlardan dolayı su kullanıma olumsuz etki yapmaktadırlar. Ayrıca, çözünmeyen tuzlar, çökerek tabanda depozit oluşturmakta, canlı yaşamına bir set çekmekte ve akımı engellemiş olmaktadır.

Çözünmüş inorganik tuzların yüksek konsantrasyonda bulunması, endüstriyel ve evsel kullanımı için uygun olmayan koşullar oluşturur iken, korozif etkiye de sahiptirler. Krom, bakır, çinko gibi metaller su yaşıntısı üzerinde toksik etki yaptıkları için deşarj edilmeden önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Boyalardan kaynaklanan renk değişken olup toksik olma makla beraber özellikle içme ve zevk amaçlı kullanımlarda estetik olarak rahatsız edici olabilir. Ayrıca boya mada kullanılan fenol gibi bazı kimyasallar, koku ve tat vermektedirler.

4.4 Tekstil Endüstrisinde Tesis İçi Kontrol

Tekstil endüstrisinde suyun kullanılması, korunması, arıtılması ve tekrar kullanımı için geri dönüşüm gereklilik ve zorunluluk haline gelmektedir. Son yıllardaki teknolojik gelişmeler ile, yeni liflerin kullanılması ve yeni proseslerin geliştirilmesi ile kirlilik yüklerinde de değişiklik olmaktadır. Konvansiyonel metotlar, biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri ile arıtılan suların, yeni araştırmalar ve gelişmeler ile arıtılması çalışılmaktadır. Tesiste kullanılan makinelerin daha az kirlletici oluşturacak şekilde kullanılması da kirlletici miktarını azaltmaktadır.

Kimyasal kullanımının azaltılması, proses sularının tesis içi değişimlerle azaltılması; proses kontrolünün artırılması, otomasyon sistemlerinin oluşturulması, haşıllama, ağartma ve boyama proseslerinde daha az kimyasal kullanım, düşük kirlletici özelliğine sahip kimyasalların kullanılması, yıka ve ağartma solüsyonlarının, kostik ve kromatın yeniden kullanılması, boya taşıyıcılarının ve solventlerin geri kazanılması, proseslerin modifiye edilmesi, kimyasal kaybı ve dağılmayı engellemek için iyi idare yöntemlerinin benimsenmesi ile mümkün olmaktadır.

Her tesis en düşük maliyetle en iyi arıtım gerçekleştirecek mevcut arıtma yöntemlerini kullanmak zorundadır.

4.5 Tekstil Atıksuyu Arıtma Teknolojileri

4.5.1. Konvansiyonel Arıtma Yöntemleri

4.5.1.1 Ön Arıtma Yöntemleri

1. Tekstil Atıksularının Ayrılması ve Dengelenmesi

Tekstil endüstrisi, ciddi boyutta su tüketimini yapan endüstrilerden biri olmakla birlikte, özellikle boyama ve son işlemler proseslerinden çıkan atıklar, günden güne hatta kesikli boyama işlemleri dolayısıyla gün içerisinde de farklı karakterde olabilir. Özellikle pH, renk ve KÖİ konsantrasyonlarında değişim dolayısıyla atıksuların uygulanacak arıtma metodlarına göre farklı akımlar ve prosesler olarak ayrılması ve debide, pH değerinde, sıcaklık ve kirlenici yüklerindeki bu salınım engellenmek için dengelenme tanklarında depolanması gerekmektedir. Böylece, karıştırma ve havalandırma işlemleri ile kötü kokunun giderilmesi ve diğer kirlenici yüklerinin de azalması sağlanmış olmaktadır.

2. Tekstil Atıksularının Nötralizasyonu

Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri belli bir pH toleransına sahip oldukları için, pH salınım olumsuz etki yapmaktadır. Sonuçta pH ayarlanması yapmadan arıtma proseslerinin devamı mümkün olmaktadır.

4.5.1.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtma yöntemleri, ön arıtma proseslerini takiben, atıksu içerisinde toksik maddelerin eliminasyonu sağlandığı hallerde esas arıtma yöntemleridir.

Aslında çoğalan aktif çamur biyolojik arıtma sistemleri, günümüzde en yaygın kullanıma malik arıtma yöntemi olmakla beraber yüzeyde çoğalma tipiindeki biyolojik arıtma proseslerinden damlatmalı filtreler ile döner diskler de, tekstil atıksularının arıtımında yaygınlık kazanmaktadır; bu sistemlerin alan ve enerji gereksinimlerinin aktif çamur sistemine oranla daha düşük olması, önemli bir avantaj olarak nitelendirilmektedir. Biyolojik arıtım için yeterli azot ve fosforun atıksuda bulunmaması durumunda, diamonyumfosfat ve üre gibi ucuz kimyasal maddelerin ilavesiyle bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmaktadır. Atıksu alkali karakterde ise, fosforik asit ilave edilebilmektedir.

1. Aerobik Aktif Çamur Sistemi

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde, tekstil atıksuyu evsel atıksu ile karıştırılarak arıtılsa bile etkili bir renk giderimine ulaşılamamaktadır. Ön çöktürme işlemi, çözünmeyen dispers ve vat boyaları iyi bir verimle arıtırsa da aktif çamur da adsorpsiyona dayalı olarak basık ve direkt boyaların orta halde arıtılmasını sağlamaktadır. Fakat, en yaygın olarak kullanılan reaktif ve asit boyalar çok az arıtılmaktadır. Diğer bir problem ise, Nocardia köpüklenmesi ve filamentli bakterilerden kaynaklanan kabarma olayıdır. Bu olayın kompleks yapısı tam olarak anlaşılmassa da yüksek konsantrasyonda nişasta ve yüzey maddeleri buna sebep olabilir.

2. Ardışık Anaerobik - Aerobik Aktif Çamur Sistemi

Anaerobik ön arıtma, renk, organik halojenler, ve ağır metaller giderimine önemli etki yapmaktadır. Yüksek renk konsantrasyonuna sahip atıksuların anaerobik arıtmayı takiben, aktif çamur sistemine beslenmesi ile %90 KOD ve %96 renk giderimine ulaşılmıştır. Yağ ve deterjanlar gibi organikleri içeren kuvvetli yün yıkanma atıksularında zayıf biyolojik ayrışabilir organikler de yüksek oranda giderilmektedir. Anaerobik/ aerobik prosesleri takibenileri arıtma yöntemleri, quartz yatak filtrasyonu ve UV sterilizasyonu ile %30-40 oranında yenisinden kullanıma izin verilmektedir. Ayrıca köpük ve kabarma problemi nin giderilmesi ile de daha iyi bir P giderimi ve düşük TAM konsantrasyonuna ulaşılmaktadır.

4.5.1.3 Kimyasal Koagülasyon Ve Flokülasyon

Kimyasal koagülasyon, boyama tesislerinden çıkan renkli atıksu arıtımı için, ön, son veya ana arıtma yöntemi olarak uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme aracılığıyla askı maddeleri, yağ ve gres, renk, krom ve organik maddeler arıtılabilmektedir. Tekstil atıksularının kimyasal çöktürme prosesiyle arıtılması konvansiyonel, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çökeltme düzeninde gerçekleştirilmektedir. Başlıca kimyasal maddeler arasında Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 yer almaktadır. Her koagülant için, maksimum çökeltmenin gözlemlendiği pH değerinin yani optimum izoelektrik noktasının belirlenmesi gerekmektedir. Kimyasal çöktürme işleminin verimi büyük oranda çökeltme verimine bağlı olduğundan, yumaklaştırma yardımcısı olarak polielektrolit uygulaması yaygındır. Tekstil atıksularında uygulanan konvansiyonel arıtma yöntemleri içerisinde kimyasal çöktürme, atıksulardan rengin

giderilmesi açısından ilk sıralarda yer almaktadır. Kimyasal çöktürme prosesi yoluyla dispers ve vat boyalar gibi çözünmüş olmayan boyaların neden olduğu renk kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır. Reaktif boyalar ve bazı asidik boyaların flokülasyonu ancak % 20 arıtım verimi ile gerçekleştiği için yeterli renk giderimine ulaşılamamaktadır.

4.5.2 İleri Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde boya atıksularının arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtım yöntemleri ile yeterli renk giderimine ulaşılamamakla birlikte, fizikokimyasal koagülasyon ve flokülasyon metotları da etkisiz kalmaktadır (Juang ve diğ., 1996). Tekstil boyaları genellikle, kimyasal özellikleri, molekül büyüklüğü ve yapılarının çeşitliliğinden dolayı biyolojik arıtım yöntemleri tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyaların renginin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Çok az sayıdaki uygulamının dışında boyalar, aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışmamaktadır, örneğin kuvvetli renge sahip atıksuların oluşumuna neden olan reaktif boyalar, reaksiyonlara katılmadan ve arıtma tesislerine giriş konsantrasyonları değişmeden biyolojik arıtım proseslerinden çıkmaktadır (Abeta ve diğ., 1984). Reaktif boyalar, diğer boya türlerine oranla suda çok daha fazla çözünmekte ve biyolojik ayrışabilirliklerinin az olması nedeniyle konvansiyonel aktif çamur tesislerinde çok zor arıtılabilirler (Gurnham ve diğ., 1965). Bazı boyalar, neredeyse tamamen lif üzerinde tutulurken reaktif boyaların kullanımı halinde, boya konsantrasyonunun yaklaşık % 40'ı atıksuya taşınmaktadır. Bu durum biyolojik arıtımı ayrışmaksızın terk eden reaktif boyaların konsantrasyonunu arttırmaktadır (Gaeher ve diğ., 1994). Özet olarak mekanik-biyolojik arıtım tesislerinde neredeyse hiç giderilemeyen tekstil boyalarının arıtım için 'İleri Arıtım Teknolojileri' geliştirilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuları gerek hami olarak gerekse yapı olarak tüm endüstriler içerisinde en çok kirliliğe sebep olan endüstri olarak düşünüldüğü için, atıksu deşarjları ile ilgili olarak son yıllarda yeni ve daha sıkı sınırlamalar getirilmiştir. Getirilen yeni yasal sınırlamalar ile özellikle Avrupa pazarında çoğu tekstil endüstrisi ayakta kalmaya mücadelesi vermektedir. Bu kısıtlamalar tekstil atıksuları üretiminde, arıtımında ve yeniden kullanılabilirliğinde zorlayıcı değişimlere sebep olmaktadır. Tekstil atıksuyu deşarj kriterlerini sağlanabilmesi için gereklilik arz eden ileri arıtım

yöntemleri ile hem atıksularının tamamen arıtım yapılabilenkte hem de atıksu yeniden kullanıma uygun hale getirilmiştir (Lin ve Chen, 1997). Bu atıksuların yeniden kullanımı için kirlenici parametrelerin tekstil endüstrisi yeniden kullanımı standartlarına uyacak şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisinde yeniden kullanımı standartlarına ait farklı yaklaşımlar Tablo 4.4’de verilmektedir. Özellikle KOİ, BOİ, TOK, TAM renk ve iletkenlik parametreleri tekrar kullanımda önemi taşımaktadır (Correia, 1994).

Tablo 4.4 Tekstil Endüstrisinde Farklı Yaklaşımlar ile Yeniden Kullanım Standartları

Parametreler	Li ve Zao, 1999	Hoehn, 1998	Lin ve Chen, 1997	Int. Tech. Rep. 1994
pH	6.5-8.0	6.5-7.5	-	-
KOİ, mg/L	0-160	<50	5	<10
BOİ, mg/L	-	-	-	-
TOK, mg/L	-	-	-	-
TAM, mg/L	0-50	-	0	0
Yağ ve Gres, mg/L	-	-	-	-
Sülfat, mg/L	-	-	-	-
Toplam Sertlik, mg/L CaCO ₃	0-100	90	4.2	<10
Toplam Alkalinite, mg/L CaCO ₃	5-200	-	4	<50
Demir, mg/L	0-0.3	0.1	0.05	<0.1
TÇM, mg/L	100-1000	<500	10	<50
Klorür, mg/L	100-300	>150	-	-
İletkenlik, µS/cm	800-2200	-	10	<100
Renk, NTU	-	-	0.6	<1

Aşağıda sıralanmış olan ileri arıtma teknolojileri ile atıksuyun tamamen renk içeriğinden ve kalıcı organiklerden arıtılabilirliği ve yeniden kullanıma amaçlı uygulanabilirliği açıklanmaktadır.

4.5.2.1 Filtrasyon Sistemleri

Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos hem tam ölçekli arıtma için hem de suyun ve kimyasalların yeniden kullanımı uygulanmaktadır. Membran seçimi dikkatli yapıldığı takdirde, ön filtrasyon sistemi kullanıldığında, düzenli temizleme işlemleri ile membranın tıkanma riski de azaltılmaktadır. Yün yıkama suları, sıcak yıkama çözeltisi içerip yüksek pH da deterjan ve 100000 mg/l’t’e varan KOİ konsantrasyonuna sahip olduğu için filtrasyon teknikleri ile arıtılabilir. Tam ölçekli ultrafiltrasyon yöntemi ile < % 80 KOİ, yağlar ve askıda madde arıtım

gerçekleşmektedir. Filtre edilen kısımla kanalizasyona verilir iken, konsantre kısım ise yüksek maliyetler ile lagünlere taşınmaktadır.

Boyahane atıklarının da yeniden kullanımı ters ozmoz ile yapılırsa da bu sadece su için söz konusudur. Koagülasyon ve mikrofiltrasyon ise, membran tıkanmasını engellemek için mutlaka gerekmektedir. Filtrasyon prosesleri, konsantre akımın uzaklaştırılması problemiinden dolayı sınırlı bir uygulama alanına sahiptir.

Ozonlama ve membran nanofiltrasyonu ile yüksek renk konsantrasyonuna sahip boyalı atıksular arıtılmaktadır (Wu, 1988). Ayrıca mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz membran proseslerini ikincil arıtmadan çıkmış atıksulara uygulanması, maddi olarak ulaşılabilir özellikte olup yeniden kullanımı standartlarını da sağlanmaktadır.

4.5.2.2 Fenton Reaktanı

Son yıllarda farklı endüstriyel atıksuların arıtımında ve tekstil endüstrisinde dispers, asidik, baskı, direkt ve reaktif boyaların etkili bir renk ve KOD giderimi için Fenton reaktanı kullanılmaktadır. Fenton prosesi ile Fe^{+2} iyonları Fe^{+3} iyonlarına okside olur iken, aynı anda H_2O_2 hidroksit iyonları ve hidroksil radikallerine ayrılır. Bu son ürünler, etkili bir organik madde oksidasyonu için kullanılmaktadırlar. Genellikle demirin çözünürlüğünü sağlamak amacıyla ile pH = 3-4 aralığında uygulanması tercih edilmektedir. Lin ve Peng (1995), tekstil atıksuyunun kimyasal çöktürme, Fenton ayraçları ve aktif çamurun ardışık olarak uygulanması ile çok iyi bir performansta arıtıldığını kanıtlamışlardır. Fenton reaktanı kullanımdan sonra tam bir renk giderimi olur iken, aktif çamur sistemi ile de KOD son değerine ulaşılmaktadır. Ayrıca biyolojik arıtmayı takiben aktif karbon adsorbsiyonu ve Fenton proseslerinin kullanılması çözünmüş organik karbon ve KOD değerinde yüksek bir düşüşe sebep olmaktadır (Lin, 1998). Fenton prosesleri ile KOD, renk ve toksik maddelerin arıtımı gerçekleşmesine karşı kirleticileri su içerisinde katı fazına atıktanımı ile Fenton çamuru oluşmaktadır (Kuo, 1992). Çıkarış suyu standartlarını sağlamak için kullanılan fiziksel kimyasal ve aktif çamur arıtımı, yeniden kullanımsöz konusu olunca yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla da boya moleküllerinin kromoforik gruplarını okside edebilme kapasitesine sahip Fenton prosesleri kullanılabilir (Collivignarelli ve Bertanza, 1996). Fenton reaktanı kullanımda yatırım ve işletme maliyetleri ile

enerji tüketimi çok düşüktür fakat kimyasal tüketimi çok yüksektir (Nashville Symposium 1992).

4.5.2.3 Elektrodiz

Bu yöntemde, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşumu ile asit boya ların giderilmesi etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu proses çöktürülen demir üzerine sorpsiyon veya azo boya ların $\text{Fe}(\text{II})$ ortamında arılma nınlere indirgenmesi ile olmaktadır. % 80 renk giderimi laboratuvar ölçekli çalış malar da, pamuklu ve polyester boyama ile son işlemler atıksu çıkışlarına uygulanmıştır. Koagülasyon, elektrodiz ve aktif çamur sistemlerini n toplam konvansiyonel yöntemlere göre daha ucuz ve daha etkili KÖİ giderimine sahiptir (Banchi ve Verstraete, 1998).

4.5.2.4 Fotokat aliz

UV ışınları, H_2O_2 ve TiO_2 heterojen katalizörlerin birlikte kullanımı ile, boya çözeltilerinde renk giderimi üzerine çalışılmıştır. UV H_2O_2 prosesi çok yavaş, maliyetli ve tam ölçekli uygulamalar da UV TiO_2 prosesi ne göre daha az etkilidir. UV H_2O_2 prosesi dolayısıyla kısa reaksiyon sürelerinde etkili bir KÖİ giderimine ulaşır iken çamur ve tuz oluşumu da olmaktadır. UV geçirir miliğinin belli boya çözeltilerinde limitleri olduğu için UV teknolojisinin en iyi kullanımının ozondan sonra son arıtı mol duğu kanıtlanmıştır. Yalnızca rengi nta nın giderimi sağlanmaz iken, yaklaşık % 90 toplam organik karbon giderimine ulaşıl maktadır. Biyolojik arıtılmış tekstil endüstrisi çıkış suyuna uygulanan $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ fotokatolitik oksidasyon prosesleri ile biyolojik arıtmaya ilave olarak % 97 KÖİ giderimine ulaşıl maktadır (Balcıoğlu ve Arslan, 1999). UV H_2O_2 prosesi için yatırım m maliyeti ve işletme maliyetleri yüksek ol mla birlikte kimyasal tüketimi çok düşük olsa da enerji tüketimi çok yüksektir (Nashville Symposium 1992).

4.5.2.5 Ozonlama

Ozonla kimyasal oksidasyon yöntemi ise, tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlanmaktadır (Porter ve diğ., 1974). Gaz formunda kullanımdan ileri gelen atıksuyun hacmini arttırmama ve çamur meydana getir mme, ozonun en büyük avantajları arasında yer almaktadır. Biyolojik olarak ayrışmayan, diğ er bir deyimle refrakter maddelerle tepki meler e gir mesi ozonun bir diğ er önemli özelliğidir.

Bununla birlikte tekstil endüstrisi atıksularında ozonla kimyasal oksidasyon mekanizmasının uygulanması, KO_2 gideriminden çok atıksulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmaya amaçlanmaktadır. Reaktif boyaların ozonlanması, atıksuyun toplam organik karbon konsantrasyonunda belirgin bir düşüş yaratmaktadır (Gaeher ve diğ., 1994). Özellikle asidik ve reaktif boyalarda, ozonla kimyasal oksidasyon aracılığıyla pH değerinden bağımsız olarak yüksek renk giderme verimlerine ulaşılmaktadır (Grau, 1991). Ozon, disperse boyalar ile suda çözünmeyen boyaların dışındaki boyaların renginin gideriminde çok etkilidir (Solozhenko ve diğ., 1995). Kükürtlü disperse, küp ve pigment boyalar ise reaktif boyalara oranla çok daha yavaş bir şekilde ozonlatmaya girer. Ozon, çok kuvvetli tekstil atıksularının direkt arıtılması için yeterli olmadığı için, ozonun son arıtma işlemi olması ya da kimyasal koagülasyonu takiben uygulanması önerilmektedir. Renk gideriminin yanı sıra ozonlama ile organik halojenler ve yüzey aktif maddelerinin de giderimi sağlanmaktadır. Tipik ozonlama ürünleri olan dikarboksilik asit ve aldehitler ile, düşük bir KO_2 giderimi (% 0-20) ve BO_2 konsantrasyonunda artış gözlenmektedir. Ozonlama işlemi, renk ve kalıcı organiklerin giderilmesi için son arıtma adımı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aldehit oluşumunu düşürmek için de flokülasyon ünitesi uygulanabilmektedir.

Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidantlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş reaksiyon verebildiği veya reaksiyona giremediği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu şartlar altında, kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikalinin oluşumuna yönelik UV/O_3 , H_2O_2/O_3 ve $H_2O_2/UV-C$ gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Arslan ve diğ., 1999).

4.5.2.6 Adsorpsiyon

Biyolojik olarak ayrışmayan çözünmüş organik maddelerin giderimi için adsorpsiyon kademesinden yararlanılmaktadır. En etkin adsorpsiyon maddesi, aktif karbondur. Aktif karbon adsorpsiyonu, renk gideriminde en verimli işlemlerden biridir. Aktif karbon ya bir son işlem olarak temel arıtma yöntemlerinden sonra bir yatak içerisinde uygulanmaktadır, ya da aktif çamur sisteminde havalandırma havuzuna ilave edilmektedir. Bir son işlem olarak uygulandığında, filtrasyondan

geçen sularda kalan artık organik maddeler ile renk giderimini sağlamaktadır; aktif çamur sistemine ilave edildiğinde ise, renk gideriminin yanında aktif çamurun organik madde giderme verisini de arttırmaktadır. Ancak bu maddenin pahalı oluşu, kullanımda geri kazanma yöntemlerine başvurulmasını gerektirmektedir.

Reaktif boyaların, inorganik adsorbanlar ile arıtılması ile ilgili referanslar bulunmaktadır. İnorganik adsorban olarak sentetik kil kullanılması halinde, aynı sıcaklık ve pH koşullarında aktif karbondan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (Lambert ve diğ., 1997). Biyolojik adsorbanlar olarak, mısır koçanı, pirinç kabuğu ve tahta gibi sorbentlerin kullanılması, asit boyalara göre bazı boyaların gideriminde daha etkili olduğu gözlenmiştir (Low ve Lee, 1997). Bazı boyalar olan bu çekimin sebebi, adsorbanın negatif yüzeyi ile boyanın pozitif yüklü iyonları arasındaki Coulombic etkileşimden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisinde, bazı boyaların kullanımı çok yaygın olmadığı için, biyolojik sorbanlar kullanarak renk giderimi sınırlı kalmaktadır (Low ve Lee, 1997). Tekstil boyama atıksularında bulunan reaktif boyaların giderimi için ise, en uygun adsorban olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbon adsorpsiyonudur. Sonuç olarak boya atıksularında etkili bir renk giderim yöntemi de Granüler Aktif Karbon adsorpsiyonudur (McKay ve diğ., 1987).

4.5.2.7 Adsorpsiyon ve Ozonun Birlikte Kullanılması Uygulamaları

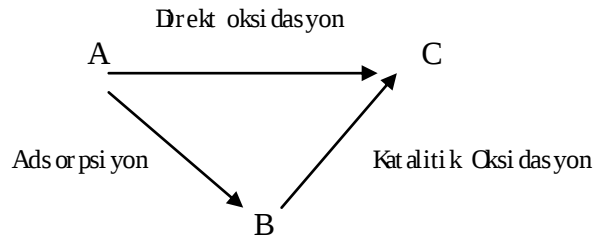
Ozonlama ve granüler aktif karbon adsorpsiyonu belirtildiği üzere etkili olmasına rağmen, bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Ozonlama prosesi, büyük yapıli boya moleküllerinin daha küçük organik moleküllere parçalanmasını sağladığından, etkili bir renk giderimi gerçekleşse de, oluşan küçük moleküllü organik maddelerin varlığı KÖİ gideriminde olumsuz etki yapmaktadır (Green ve diğ., 1985). Sonuçta arıtılmış olan atıksu, yasal deşarj standartlarını da sağlayamayabilmektedir. KÖİ giderimi söz konusu olduğunda, GAK filtrasyonu, ozonlama prosesiinden daha baskın bir metot olarak kullanılmaktadır. GAK kullanıldığı proseslerde çok kısa sürede doygunluğa ulaştığı için, rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekmektedir. Kullanılmış olan granüler aktif karbonun iyileştirilmesi ve yeniden kullanılabilirliği avantaj olarak nitelendirilirken, rejenerasyon işlemleri için gerekli işletme maliyetleri GAK adsorpsiyonunu pahalı bir sistem haline dönüştürmektedir. Ayrıca, GAK adsorpsiyonu, kirleticilerin katı yüzeyinde birikimi esasına dayandığı için harcanan

yüksek miktarda adsorban ve rejenerasyon çözeltileri de zararlı atık olarak nitelendirilebilir.

Ozonlama ve GAK adsorpsiyon metotlarının tek bir prosesle toplanması iki sistemin dezavantajlarını gidermek için oldukça çekici bir alternatif olarak düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar da, birleşik arıtım prosesinin tek başına ünitelerinin sağlayamadığı verimi gerçekleştirdiğini kanıtlamıştır (Lin ve diğ., 2000).

Ozonun kirleticilerle reaksiyonları sonucu oluşan oksidasyon ürünleri ozon ile reaksiyona girerse de aktif karbon tarafından adsorplanabilir. Aynı zamanda ozonu bozundurarak radikal tipi reaksiyonların da önem kazanması, ozonun seçici bir oksidan olarak parçalayamadığı ara ürünleri parçalanmasını da sağlayabilir. İlave olarak aktif karbon ve ozonlama prosesinin birlikte olması ile aktif karbonun yüzeyine adsorplanan kirleticileri ozonun parçalaması ile aktif karbonu rejenerasyonu beklenbilir. GAK'nun ozon ile şartlandırılması sonucunda yüzey özelliklerini geliştirerek ve GAK adsorpsiyonunun kapasitesinin ve yoğunluğunun değiştirilmesine çalışılmıştır.

Oksidasyon prosesleri sırasında su içerisinde çözünmüş halde bulunan kirleticiler oksijen iyonları ile doğrudan parçalanabilirler. Fakat ozon ve adsorpsiyonun birlikte kullanılması halinde, GAK hem adsorban hem de katalist görevi yapar. Aşağıdaki şekilde ozon ve GAK adsorpsiyonun birlikte kullanılması halinde kinetik mekanizması verilmektedir.



Şekil 4.1 GAK'nun katalitik oksidasyonu (Kaynak)

Görüldüğü üzere A kirleticisi ozon ile direkt olarak oksidasyona girerek sıvı faz içerisinde son ürün C'ye dönüşmektedir (homojen reaksiyon). Ya da A kirleticisi adsorpsiyon ile B haline geçmektedir. GAK üzerinde adsorplanmış olan kirleticiler GAK yüzeyinde katalitik olarak son ürünlere okside olduktan sonra (heterojen reaksiyon) GAK yüzeyinden sıvı faza ayrılmaktadırlar (Lin ve diğ., 2000). Şekilde

de görüldüğü gibi, katalitik ozonlama prosesi karmaşık bir yapıya sahip olduğundan prosenin modellenmesi için detaylı bir kinetik çalışma gerekmektedir.

Tablo 4.5’de tekstil atıksuyuna uygulanan farklı arıtma teknolojileri (genellikle ileri arıtma yöntemleri) uygulama alanları, avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Bianchi ve diğ., 1998).

Tablo 4.5 Tekstil Atıklarının Arıtılması için Çeşitli Teknolojilerin Değerlendirilmesi

Proses	Uygulama Adı	Uygulama Yeri	Performans	Dezavantajları
Fenton Oksidasyonu	Ön Arıtma	Güney Afrika’daki birçok tam ölçekli tesis	Tam renk giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamura dönüşümü
Elektrodiz	Ön Arıtma	Pilot Ölçekli	Tam renk giderimi, ucuz	Köpükleme
Filtrasyon	Ana veya son arıtma	Güney Afrika’da yaygın kullanım	Yüksek performans, su ve tuz geri kullanım	Konsantrataki maddenin ele alınması ve bertarafı
Biyolojik Ayrıştırma Aktif Çamura	Ana arıtma	Geniş kullanım alanı	KÖİ, N giderimi	Yüksek artan KÖİ, N renk ve deterjan
Sıralı Anaerobik Aerobik	Ana arıtma	Çok az raporlama	KÖİ, renk ve toksiklerin daha iyi giderimi	Kalıcı KÖİ ve renk
Koagülasyon, Flokülasyon	Ön, ana ve son arıtma	Geniş kullanım	Tam renk giderimi, suyun geri kullanım	Her zaman etkili değil, çamura bertarafı
O ₃	Son Arıtma	Tam ölçekli	Tam renk giderimi, suyun geri kullanım	Pahalı, al dehit oluşumu
Adsorpsiyon (karbon, kil, biyomass)	Ön ve son Arıtma	Laboratuvar veya tam ölçekli, adsorbent tipine bağlı olarak	Yeni adsorbentler etkili ve ucuz, su geri kullanım	Yüksek bertaraf veya rejenerasyon maliyeti
Fotokatiz	Son arıtma	Pilot ölçekli	Renk ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı

5. MATERİYAL VE METOD

5.1 Materyal

5.1.1 Tekstil Atıksuyu

Tüm deneyler Pısa Tekstil endüstrisi boyahanelerinden çıkan biyolojik ön arıtım yapılmış olan atıksu ile gerçekleştirilmiştir. Fabrikanın ortalama atıksu debisi 2000 m³/gün'dür. Arıtma tesisinin biyolojik kesikli arıtma reaktöründe proses süreleri 4.5 saat doldurma ve havalandırma, 1 saat havalandırma, 1 saat dinlendirme ve 1.5 saat boşaltma olmak üzere toplam 8 saattir. Kesikli arıtma reaktörde biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyuna ait farklı zamanlarda alınan numunelere ait karakterizasyonlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Table 5.1 Biyolojik Olarak Ön Arıtılmış Tekstil Atıksuyu Karakterizasyonu

Parametreler	Nümuneye I	Nümuneye II	Nümuneye III
pH	7.6	8.7	7.5
Toplam KCl, mg/L	-	414	-
Çözülmüş KCl, mg/L	243	297	212
TOK, mg/L	-	-	58
A ₄₃₆ , 1/cm	0.26	0.29	0.22
A ₅₂₅ , 1/cm	0.23	0.26	0.24
A ₆₂₀ , 1/cm	0.11	0.07	0.07
Toplam Sertlik, mg/L	304	190	244
Toplam Alkalinite, mg/L	550	1040	706
Toplam Çözülmüş Katı Madde, mg/L	6974	6316	5152
Toplam Asılda Katı Madde, mg/L	80	220	200
İletkenlik, µCh/cm	13000	10500	10000

Tesiste alınan atıksu numuneleri en fazla üç hafta kullanılmak üzere İTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında 4 °C'de bekletilmişlerdir.

5.1.2 Granüler Aktif Karbon

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan PUROLITE AC 20 granüler aktif karbonun (GAK'nun) fizikokimyasal özellikleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 PUROLİTE AC 20 Granüler Aktif Karbonun Özellikleri

Fiziksel Form	Siyah ve düzensiz şekilde
Ne miçeri ğ, %	≤ 2
Yüzey Alanı, m ² /g	900- 1000
Tane boyutu, mm	0.55-0.65
Homojenlik sabiti	1.7-1.8
Yoğunluk, g/mL	1.4
Metilen mavisi numarası	220
İyot numarası	900

Bituminous kömür orijinli PUROLİTE AC 20 granüler aktif karbon numuneleri, 10 x 40 tane boyutunda olacak şekilde elenerek, distile su ile üzerindeki ince taneciklerin uzaklaştırılması için yıkanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce, 110 °C de en az 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanıma kadar desikatörde saklanmıştır.

5.2 Deney Düzenekleri

5.2.1 Ozonlama Deneyleri

Biyojik olarak ön arıtılmış tekstil atıksuyu ile farklı pH değerlerinde ozonlama deneyleri yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon ortamına GAK'nun ilave edildiği, aktif karbonun ve atıksuya doyurulmuş GAK'nun ozonlandığı çalışmalar da yürütülmüştür. Bu deneylerin amaçları aşağıda sıralanmaktadır;

1. Biyojik olarak ön arıtım yapılmış olan tekstil atıksuyunun ozon oksidasyonu ile Kİ ve renk giderim performansının belirlenmesi,
2. Biyojik ön arıtılmış atıksuyun ozonlanması esnasında ozonun reaktör içerisinde absorpsiyonunun belirlenmesi,
3. Granüler aktif karbonun ozon ile aynı reaktörde bulunduğu koşullarda ozonlama ile Kİ ve renk giderimi üzerine GAK'nun 'katolitik' etkisinin incelenmesi,
4. Granüler aktif karbon adsorpsiyon izotermleri kullanılarak biyojik ön arıtılmış atıksuyun ön ozonlama etkisinin belirlenmesi,
5. Biyojik olarak ön arıtılmış atıksuyun adsorpsiyon izotermleri üzerine aktif karbonun ön ozonlama etkisinin incelenmesi ve
6. Doymuş GAK'nun ozonla rejener edilebilirliğinin incelenmesidir.

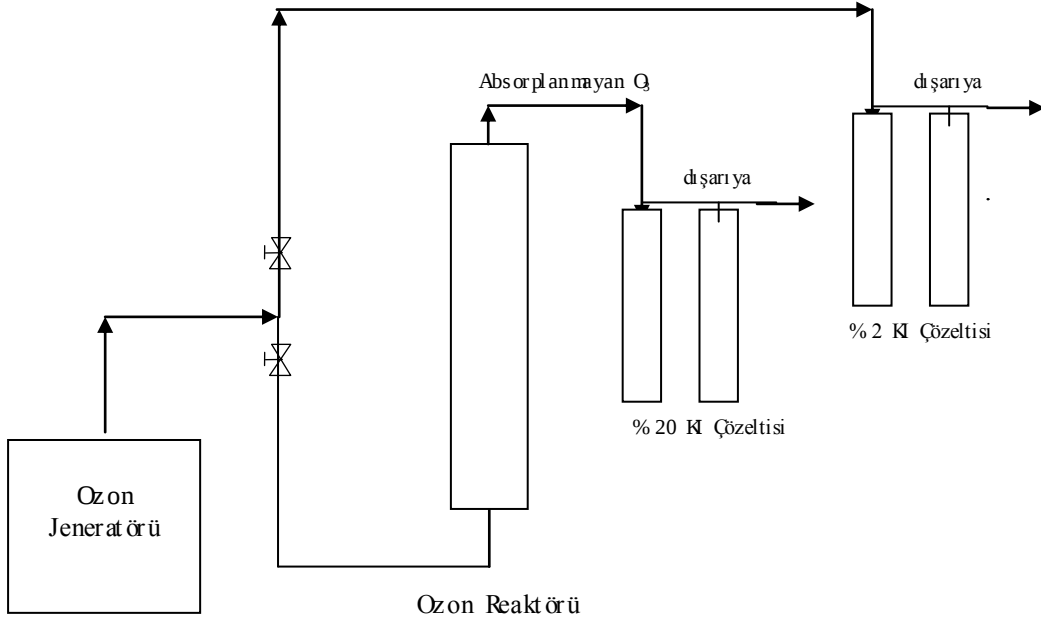
Ozonlama ve GAK + ozonlama deneyleri, sırası ile 1 L ve 2 L biyojik olarak ön arıtılmış atıksu örneklerinde 30 dak ve 60 dak'lık reaksiyon süreleri boyunca ve 3, 5,

7, 9 ve 11 pH değerlerinde yapılmıştır. GAK'nun 3, 7 ve 11 pH ortamında ön ozonlanma deneyleri ise 500 mL kapasiteli gaz yıka ma şişelerinde toplam 300 mL distile suda 8 g GAK ile gerçekleştirilmiştir. Ozonun reaksiyon sırasında absorpsiyon miktarını bulmak amacı ile biyolojik olarak arıtılmış atıksu ile yapılan 5 ve 30 dak'lık ozonlanma deneyleri 1 L kapasiteli reaktör kullanılarak sırasıyla pH 3 ve 7 ile pH 3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde çalışılmıştır. GAK'nun rejenerasyonu için ise 1 L kapasiteli reaktör kullanılarak 15 dak boyunca üç kez 4 saatlik adsorpsiyon deneyinde kullanılmış ve atıksuya doyurulmuş 5.5 g GAK ile çalışılmıştır.

Deneylerde kullanılan ozon laboratuvarda mevcut PC1 GL1 marka model ve korona deşarj akımı ile kuru havadan saatte maksimum 20 g ozon üreten bir ozon jeneratöründen sağlanmıştır. Biyolojik olarak ön arıtılmış atıksuyun reaktörde GAK'suz ve GAK varlığında ozonlanması için 1.35 g/h'lık ozon debisi (% 5'lik çıkış), aktif karbonun ön ozonlanma deneyleri için ve doymuş GAK'nun rejenerasyonu için ise 2.60 g/h ozon debisi (% 20'lik çıkış) seçilmiştir. Tüm ozonlanma deneylerinde ozon giriş konsantrasyonu, ayrıca 5 ve 30 dak'lık ozonlanma süreleri sonunda ozon absorpsiyon verileri iyodometrik tirasyon yöntemi ile ölçülmüş (IOA 1987) bulunan değerlerden spesifik ozon dozu ($D_{O_3,sp}$), % ozon absorpsiyon verileri (y_{AO_3}), spesifik KO_2 giderim verileri ($y_{KO_2,sp}$) ve spesifik renk giderim verileri ($y_{A436,sp}$) hesaplanmıştır.

Reaksiyona giren, kullanılan ve reaktörden çıkan ozon, seri bağlı, içerisinde % 2'lik KI çözeltisi bulunan iki adet gaz yıka ma şişesinde toplanmakta, ozon giriş gazı debisinin belirlenmesi için içinde %20'lik KI çözeltisi bulunan iki adet gaz yıka ma şişesi kullanılmaktadır. Özellikle pahalı bir sistem olan ozonlanma için ozonun reaktör içerisinde en yüksek verimle kullanımı yani gaz fazdan sıvı faza ozonun transferi önemlidir.

5.2.1.1 Biyolojik Ön Arıtılmış Atıksuyun Ozonlaması



Şekil 5.1 Ozonlama Deney Düzenegi

Ozonlama deney düzenegi Şekil 5.1’de gösterilmiştir. 5 dak’lık ve 30 dak’lık ozonlama deneyleri, çapı 4.5 cm ve yüksekliği 110 cm olan silindirik reaktöre (Reaktör I) 1 L hacminde atıksu numunesi ile yürütülmüştür. Reaktörün ozonlama temas eden tüm bağlantıları teflondur. Ozon gazı, reaktörün tabanına yerleştirilmiş sinterlenmiş camdiski yardımıyla iletilmektedir. Reaktör tabanından 5 cm yukarıda ise numune musluğu bulunmaktadır. Ozonlanmış atıksu numuneleri, numune musluğundan 5 ve 10 dakikalık zaman aralıkları ile 30 dak ozonlama süresince alınmaktadır. % 2 KI çözeltisi içeren iki adet gaz yakama şişesi ozon akısının belirlenebilmesi amacıyla ozon jeneratörüne, geriye kalan %20 KI çözeltisi içeren iki adet gaz yakama şişesi de kullanılmayan ozon miktarının ölçülebilmesi amacıyla reaktöre bağlanmıştır.

5.2.1.2 GAK Bulunduğunda Biyolojik Ön Arıtılmış Atıksuyun Ozonlanması

Katalitik ozonlama deneyleri için yüksekliği 58 cm eni 9 cm olan dikdörtgen prizması şeklinde 2 L kapasiteli bir reaktör (Reaktör II) kurulmuştur. Katalitik ozonlama deneylerinde kullanılan 4 g/L GAK’nun etkili bir şekilde karışması

sağlayabilmek için bu düzeneğe reaktörün kullanılan tahtadan yapılmış ve reaktöre sabitlenmiş iki adet difüzör doğrudan tabanına yerleştirilmiştir. Silindirik şeklindeki reaktörün katalitik ozonlama deneylerinde kullanılması'nın sebebi, dikdörtgen şeklindeki reaktörde GAK partiküllerinin daha iyi ve kolay karışmasının sağlanabilmesi, partiküllerin reaksiyondan sonra daha iyi ve kolay temizlenebilmesi, ayrıca silindirik reaktördeki sinterlenmiş filtreyi tıkanmalarının da önlenmesidir. Reaktör 2' den numune musluğundan, ozonlanmış numune zamanına bağlı olarak 10 dak aralıklarla alınmaktadır. Katalitik ozonlama deney düzeneğinin şematik gösterimi de silindirik reaktörün kullanıldığı deney düzeneği ile aynı olmakla birlikte reaktörün giriş hattına gaz yıkama şişelerinin bağlanması ile ozon miktarının belirlenmesi sağlanmaktadır.

5.2.1.3 Granüler Aktif Karbonun Ozonlanması

Granüler aktif karbonun pH 3, 7 ve 11' de ön ozonlama deneyleri, kapasitesi 500 mL olan gaz yıkama şişelerinde toplam 8 g/L'lik GAK ve 2160 mg/L ozon dozu verilerek gerçekleştirilmiştir. GAK'nun rejenerasyonu ise pH 7 de 1 L bi distile su ile silindirik reaktörde 5.5 g GAK'a 2160 mg/L ozon dozu verilerek yapılmıştır. Ozonlanmış olan karbon numuneleri kaba filtreden geçirilip çözeltiden ayrılarak 105° C de 2 saat bekletildikten sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

5.2.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Biyolojik olarak ön arıtılmış ve ozonlanmış atıksu GAK süspansiyonları kullanılarak belirli sürelerde ve pH'larda yapılan adsorpsiyon deneyleri ikiye ayrılmaktadır.

5.2.2.1 Adsorpsiyon süresi ve pH'ın GAK Adsorpsiyonuna Etkilerini

İncelenmesi

Biyolojik arıtılmış ve ozonlanmış tekstil atıksuyu, pH= 3 ve pH= 7' de 4 g/L ve 10 g/L GAK en fazla 8 saat boyunca yukarıda sözü edilen mekanik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Önceden belirlenen zaman aralıklarında numuneler karıştırıcıdan alınarak yine 0.45 µm membran filtreden geçirilerek aktif karbon partikülleri uzaklaştırılmış ve gerekli analitik ölçümlere tabi tutulmuştur. Bu analitik ölçümler karakterizasyon ölçümlerinde görüldüğü gibi, parametrelerin seçimi olarak bir paketi oluşturmaktadır.

5.2.2.2 GAK Adsorpsiyon İzotermini Deneylerinin Yapılması

Adsorpsiyon izotermini deneyleri, ham GAK ve ozonlanmış GAK kullanılarak biyolojik olarak ön arıtım yapılmış atıksu ve ön ozonlanmış atıksu numuneleri ile yapılmıştır. İzotermin sabitlerinin belirlenmesi ile atıksu ve GAK'nun ön ozonlanmasının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Adsorpsiyon izoterminde deneyleri, Gallenkamp marka karıştırıcı kullanılarak 20 °C'de ve 150 rpm karıştırma hızı ile yapılmıştır. Bunun için 0.1-1.5 g GAK, 500 mL kapasiteli erlenler içerisinde pH'ı ayarlanmış 100 mL biyolojik arıtılmış ve ozonlanmış atıksu yerleştirilerek 24 h boyunca karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi bitiminde numuneler karıştırıcıdan alınarak 0.45 µm membran filtreden (Millipore) süzülerek çözelti içerisinde bulunan aktif karbon partikülleri uzaklaştırılmıştır ve gerekli analitik ölçümlere tabi tutulmuştur. Aktif karbon üzerine adsorplanmış olan çözünmüş atıksu miktarı, Langmuir ve Freundlich izotermleri arasından uygunluk seçimi yapılarak sadece Freundlich izotermyaklaşımı ile karbon ve çözünmüş madde arasındaki kütle dengesinden bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin denklemsel ifadeleri sırasıyla 5.1 ve 5.2 eşitlikleri ile gösterilmektedir.

1. Freundlich izotermini; (Walker ve Weatherley, 2001)

$$X/M = q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5.1)$$

K_f ve $1/n$ değerleri deneysel izotermin sabitleridir.

X = Adsorplanan kirlenici miktarı, mg

M = Adsorban miktarı, g

$X/M = q_e$ = Bir adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e = Adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu (KCl_e , mg/L).

2. Langmuir izotermini; (Allen, 1988)

$$C_e / q_e = (1/K_L) + (a_L/K_L) C_e \quad (5.2)$$

K_L = Langmuir izotermin sabiti (L/g)

a_L = Deneysel sabit

5.2.2.3 GAK'nun Ozon ile Rejenere Edilebilirliği'nin Belirlenmesi

GAK'nun rejenereasyonundan önce doyurulması da zamanla bağlı adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Granüler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini bulmak amacıyla 1 L atıksu 10 g/L GAK ile mekanik olarak karıştırılarak (150 dev/dak) 4 saat boyunca adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Süre tamlandığında GAK numunesi kaba filtreden süzülerek ve çift distile su ile yıkanarak 110 °C'de 24 saat kurutulmaktadır. Doyurulmuş GAK ile beraber adsorplanmadan geri kalan atıksu numuneleri de alınarak istenilen parametrelerin ölçümü için deneylere tabi tutulmaktadır. Kurutulan GAK ile üç kez aynı işlem uygulandıktan sonra aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde düşme olduğu, renk ve KÖ'ğiderini ne bağlı olarak kolayca gözlenmiştir.

5.3 Analitik Yöntemler

Biyolojik olarak ön arıtım yapılmış olan tekstil atıksuyunun seçilen ileri arıtım yöntemleri ile arıtılabilme verimi, KÖ'ğ ve renk parametreleri temel alınarak takip edilmiştir. Ozonlama ve adsorpsiyon proseslerinden çıkan tüm arıtılmış atıksular deneysel uygulamalara geçmeden önce 0.45 µm'luk filtreden süzülmeştir. GAK'nun kullanıldığı deneylerde ise atıksu önce kaba filtreden geçirilerek GAK tanecikleri uzaklaştırılmıştır, daha sonra aynı atıksu membran filtreden süzülüp KÖ'ğ ve renk (absorbans) ölçümlerine tabi tutulmuştur.

5.3.1 Renk Ölçümü

Süzülmüş olan atıksu numunelerinin renk değerlerinin okunması, Shimadzu Single Beam marka spektrofotometrede $\lambda = 436 \text{ nm}$ (sarı), 525 nm (kırmızı) and 620 nm (mavi) dalga boylarında yapılmıştır. Deneysel sonuçlarda kullanılan 436 nm dalga boyundaki ölçümler atıksuyun baskın rengini temsil eden ve maksimum absorbans okumalarının yapıldığı dalgaboyu (sarı) değeridir (Calhoun, 1994).

Renk gideriminin belirlenmesi için aşağıdaki birinci derece azalma reaksiyon kinetiği kullanılmıştır (Alaton ve diğ., 2002);

$$-dA_{436}/dt = k_{d,436} \times A_{436,t} \quad (5.3)$$

$A_{436,t} = 436 \text{ nm}$ çalışmada baskın olan dalga boyunda, ozonlanmış çıkış suyunda zamanla bağlı olarak t anında absorbans değeri, $1/\text{cm}$

$k_{d,436}$ = Birinci derece renk giderimsabiti, dak^{-1}

5.3.2 KOİ Öçümü

Standart Öçüm Yöntemleri'ndeki açıkrefluktitrimetrik yöntem(1998) esas alınarak KOİ deneyleri yürütülmüştür (APHA, 1992).

5.3.3 Prosese Giriş ve Çıkış Gazlarında Ozon Konsantrasyonunun Öçülmesi

Sisteme beslenen ozon dozu (D_{O_3}) iyodometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir (International Ozone Association Standardisation Committee, Brussels 1987). Buna göre;

$$D_{O_3} \text{ (g/dak)} = S_2 O_8 \text{ sarfiyatı (L)} \times S_2 O_8 \text{ normalitesi (eşdeğer gr/L)} \times 24 \text{ (gr/eşdeğer gram)/ süre (dak)} \quad (5.4)$$

Sisteme transfer edilen (absorplanan) ozon miktarı ise birim zamanda sisteme verilen ve sistemden absorplanmadan çıkan ozon miktarları arasındaki farktan hesaplanmıştır. Buna göre $t = 5$ ve 30 dak'lık reaksiyon süreleri boyunca absorplanan ozon miktarı (A_{O_3}), giriş ($C_{O_3,i}$) ve çıkış ($C_{O_3,f}$) ozon miktarları arasındaki fark alınarak bulunmuştur (Zaror, 1997);

$$A_{O_3} \text{ (mg)} = C_{O_3,i} \text{ (mg)} - C_{O_3,f} \text{ (mg)} \quad (5.5)$$

Yukarıda tanımlanan parametreler ozonlama proses performansının KOİ değerlerindeki değişimleri de esas alınarak tanımlanması ve karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Bunun için aşağıdaki yaklaşımlar oluşturulmuştur:

1. Sistemin spesifik ozon dozu ($\text{mg } O_3 / \text{mg KOİ}_o$), KOİ değeri (mg/L) başına sisteme verilen ozon dozu (mg/L) olarak tanımlanmıştır;

$$D_{O_3,sp} = D_{O_3} / KOİ_o \quad (5.6)$$

2. Spesifik KOİ giderim verimi ($\text{mg KOİ} / \text{mg } O_3$), reaksiyon boyunca absorplanan ozon miktarı (A_{O_3} , mg/L) başına giderilen KOİ miktarı (mg/L) olarak ifade edilebilmektedir;

$$Y_{KOİ,sp} = \Delta KOİ \text{ (mg/L)} / A_{O_3} \text{ (mg/L olarak)} \quad (5.7)$$

Yüzde değeri olarak da aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\% Y_{KOİ,sp} = \Delta KOİ \text{ (mg/L)} / A_{O_3} \text{ (mg/L olarak)} \times 100 \quad (5.8)$$

3. Spesifik renk (A_{436}) giderim verisini ($\log (A_0/A)/A_{O3}$), reaksiyon boyunca absorplanan ozon miktarı (A_{O3} , mg/L) başına giderilen renk değerini logaritmik ifadesi olarak ($\log (A_0/A)$) ifade edilebilir.

$$Y_{A436,sp} = \Delta A_{436} (\log(A_0/A)) / A_{O3} \text{ (mg/L olarak)} \quad (5.9)$$

5.3.4 Diğer Ölçüm Parametreleri

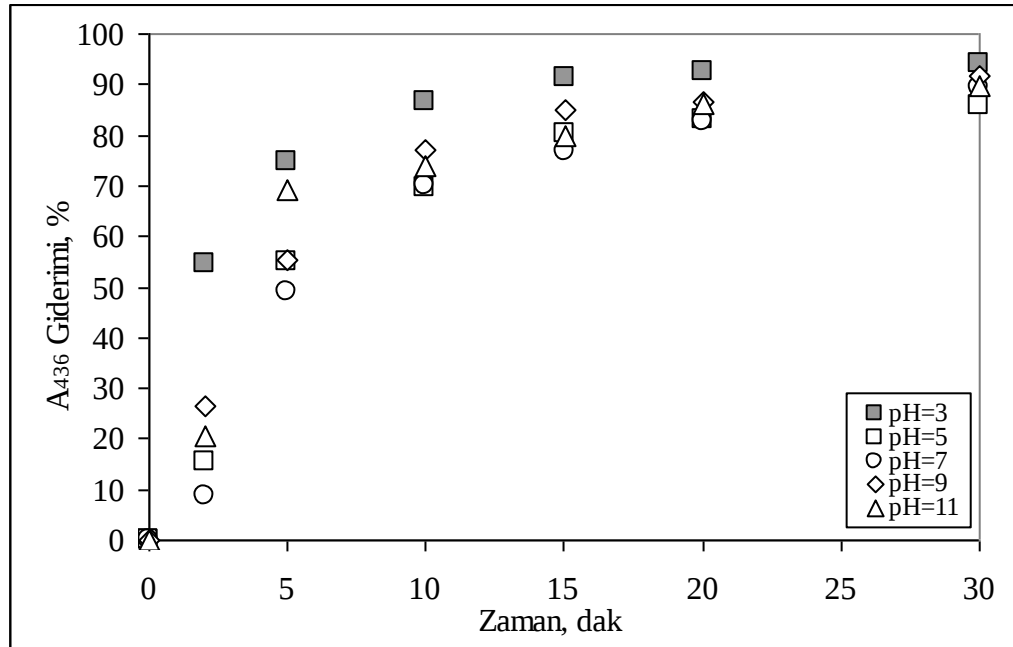
KOİ ve renk (absorbans) parametrelerinin dışında, tekstil atıksuyunu ileri arıtma parametreleri açısından karakterize etmek (Li ve Chen, 1997) ve ozonlanan, GAK ile adsorplanan tekstil atıksularının için arıtma verilerini karşılaştırmak ve değerlendirmek amacı ile sırası ile pH, Toplam Organik Karbon (TOK), Toplam Asılda Madde (TAM), Toplam Sertlik, Toplam Alkalinite, Toplam Çözünmüş Katı Madde (TÇM) ve İletkenlik Standart Yöntemlere uygun olarak ölçülmüştür (APHA, AWWA ve WPCF, 1989).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Ozonlama Prosesi

6.1.1 Ozon Prosesi'nin Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Reaktör I' de pH= 3, 5, 7, 9 ve 11 de gerçekleştirilen 30 dak ozonlama prosesi ile en yüksek renk giderimi pH = 3'de % 94 olarak bulunmuştur. Renk absorbans değerlerindeki azalmayı gösteren grafikler ve yüzde giderimleri, atıksuyun rengini temsil eden en yüksek okumaların yapıldığı 436 nm dalga boyunda (A_{436}) hazırlanmıştır. Aşağıdaki Şekil 6.1'de farklı pH değerlerinde yüzde renk giderimi (%) verilmiştir. Ozonlama süresince pH değerlerinde genellikle dikkate değer olma noktasıyla birlikte pH değerinde 0.05-0.15 arasında bir azalma gözlenmiştir (Sarasa ve Gmeno, 1998).



Şekil 6.1 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için Yüzde Renk Giderimi. Deneysel Koşullar: Ozonlama; $A_{436} = 0.212$ l/cm; Ozon Dozu = 675 mg/L

Şekilde de görüldüğü gibi pH = 3 de renk giderimi maksimumdur. Ozonun asidik pH da moleküler ozon olarak reaksiyona girdiği ve bu reaksiyonların yavaş ve seçici

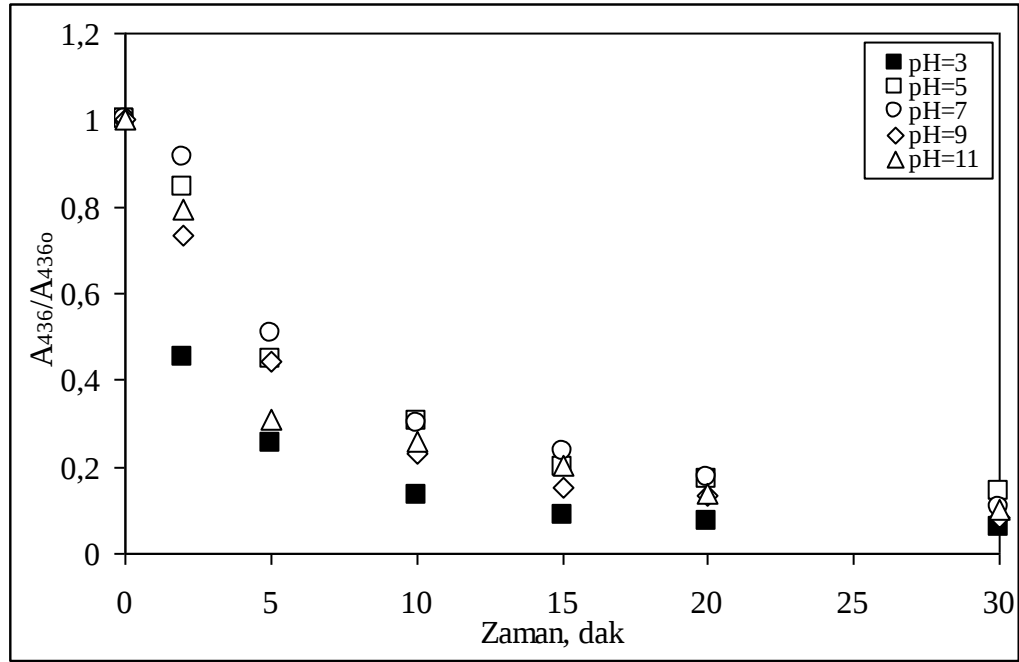
reaksiyonlar olduğu bilinmektedir (Chu ve Ma, 2000). pH = 3 değerinde renk absorbandsı gideriminin maksimum olması, asidik pH değerlerinde ozonun boya moleküllerinin kromforik grupları ile daha seçici reaksiyon vermelerine bağlanmaktadır. Ozonlama ile boyaların C=C çift bağını içeren kromforik yapılarının ve diğer fonksiyonel grupların ayrılması ile boya molekülünün absorpsiyon spektrası görünür bölgenin dışına çıkmaktadır (Nebel, 1975). Moleküller ozon, boya moleküllerinin C=C çift bağları, spesifik fonksiyonel gruplar (OH, CH₃, OCH₃), negatif yüklü iyonlar (N, P, Q, S) ve aromatik bileşiklerin aromatik hal kalalarını bozmak üzere seçici reaksiyonlar verir (Alvares, Parsons ve diği, 2001).

Ayrıca pH= 9 ve 11 değerlerinde de renk giderimleri sırasıyla %92 ve %90 olarak bulunmuştur. Yani alkali pH değerlerinde de renk giderimi yüksektir. Alkali pH değerlerinde (pH ≥ 8) ozonun OH[•] radikalleri ile reaksiyona girdiği bilinmektedir. Ortamda OH iyonlarının bulunması ile moleküller ozon elektron potansiyeli daha yüksek olan OH[•] radikallerini oluşturur. Moleküller ozonun oksidasyon potansiyeli 2.07 iken OH[•] radikalinin 2.80 eV'tur. Ozonun radikal reaksiyonları daha az seçici reaksiyonlar olup daha yüksek hızda gerçekleşmektedir. Bu yüzden boyaların parçalanma hızı da yüksek pH değerinde daha büyüktür. Yani renk giderimi hız katsayıları pH arttıkça artmaktadır (Chu, 2000).

Şekil 6.2'de farklı pH değerlerinde renk absorbandsı normalize değerlerini (A₃₆₀/A₃₆₀) azalması görülmektedir. Görüldüğü gibi pH= 3 de yüzde renk giderimi hız katsayısı da en yüksektir.

Renk gideriminin % 75'ine 5 dak reaksiyon süresince ulaşıldığı görülmektedir. Ozonun reaksiyon süresi boyunca etkili ve verimli bir şekilde kullanımı prosesin maliyeti açısından son derece kritik olduğu için verilen ozonun çözelti içerisine absorpsiyonu önemtasi maktadır.

Özellikle yüksek pH değerlerinde karbonat iyonları da kuvvetli oksidasyon gücüne sahip OH[•] radikalleri tarafından tutulurlar. pH = 9'da karbonat türleriince OH[•] radikallerinin yakalanması baskın ve etkili olmadığı, için renk gideriminde hızlı ve seçici olmayan reaksiyonların gerçekleştiği gözlenmektedir.



Şekil 6.2 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için A_{436}/A_{4360} Değerleri.
DeneySEL Koşullar: Ozonlama; $A_{4360} = 0.212$ 1/cm; Ozon Dozu = 675 ng/L

Ozon absorpsiyonu, oksidasyon için mevcut çözünmüş ozon miktarı, başka bir deyişle gaz fazından sıvı faza transfer edilen ozon miktarıdır. Ozon absorpsiyon miktarı, reaktörden çıkan ozon gazı ile girişte beslenen ozon gazı arasındaki farktan bulunmaktadır. Ozonun çözelti içerisine absorpsiyonu yetersiz ise, ozon gazı çözelti içerisinde reaksiyonlar için kullanılmayıp tekrar gaz fazında kaçıyor demektir. Tablo 6.1'de farklı pH değerlerinde renk giderim hızı katsayıları ($k_{d,436}$) ile absorplanan ozon miktarı (A_{O3} , ng ve %) olarak verilmiştir.

Tablo 6.1 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için $k_{d,436}$ ve A_{O3}
DeneySEL Koşullar: Ozonlama; $A_{4360} = 0.212$ 1/cm; Ozon Dozu = 675 ng/L.

pH	$k_{d,436}$ (1/dak)	A_{O3} (ng)	A_{O3} (%)
3	0.15	63	9
5	0.11	174	26
7	0.10	150	22
9	0.13	186	28
11	0.11	234	35

pH değerinin artması ile ozonun reaktör içerisinde faydalı kullanımı da artmaktadır. Çünkü alkali pH da oluşan $OH^\bullet$ radikalleri çözelti içerisinde boyalar dışında diğer organiklerle de reaksiyona girerek oksidasyonu sağlamaktadır. $OH^\bullet$ radikallerinin

girdiği reaksiyonlar seçici olmadığından ve tüm organikler ile reaksiyona girebileceğinden verilen ozonun kullanımı pH değerinin artması ile artmaktadır. Fakat tablodaki gibi reaktör içine verilen ozonun ancak % 35'i reaksiyonları için kullanılmakta ve % 65'i tekrar gaz fazında çıkmaktadır. Tablo 6.2'de farklı pH değerlerinde giderilen yüzde A_{436} değerine karşılık yüzde renk giderimleri ve spesifik renk giderimleri verilmiştir.

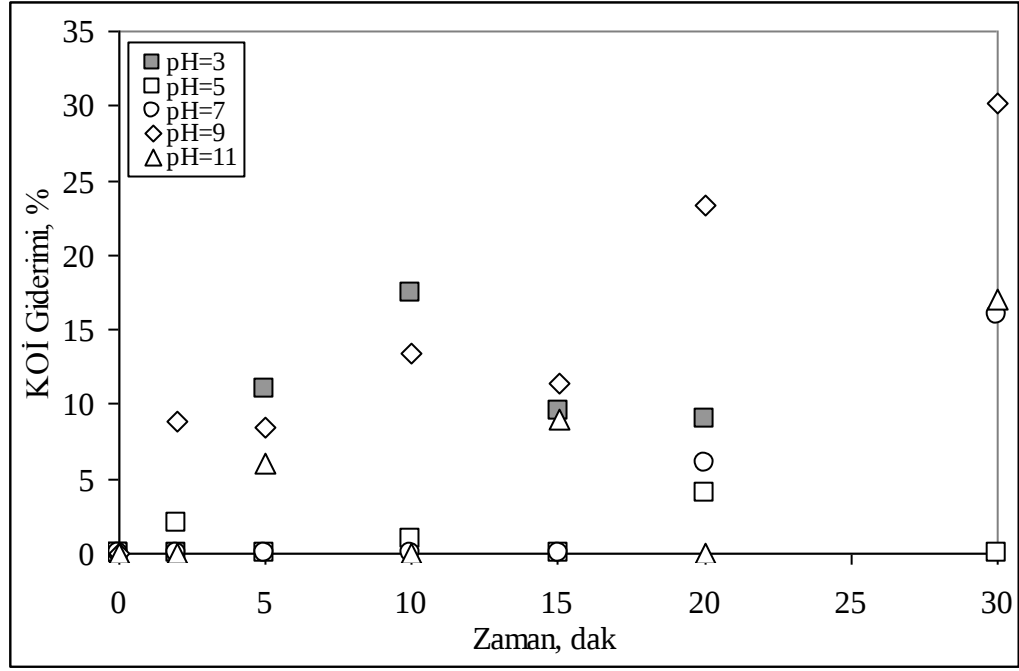
Tablo 6.2 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için Yüzde A_{436} Giderimi ve $Y_{A436,sp}$ Değeri. Deneysel Koşullar: Ozonlama; $A_{4360} = 0.212 \text{ l/cm}$ Ozon Dozu = 675 mg/L

pH	A_{436} Giderimi (%)	$Y_{A436,sp}$ $\log(A_0/A)/A_{03}$
3	94	0.6
5	86	0.15
7	90	0.2
9	92	0.17
11	90	0.13

pH = 3 de reaktör içerisinde absorplanan ozon miktarına karşılık renk gideriminin en yüksek olduğu görülmektedir. Spesifik renk gideriminin en yüksek renk giderimine ulaşıldığı pH = 3'de maksimum olması bunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak pH = 3 değerinde absorplanan ozonun hepsinin renk giderimi için kullanıldığı söylenebilir.

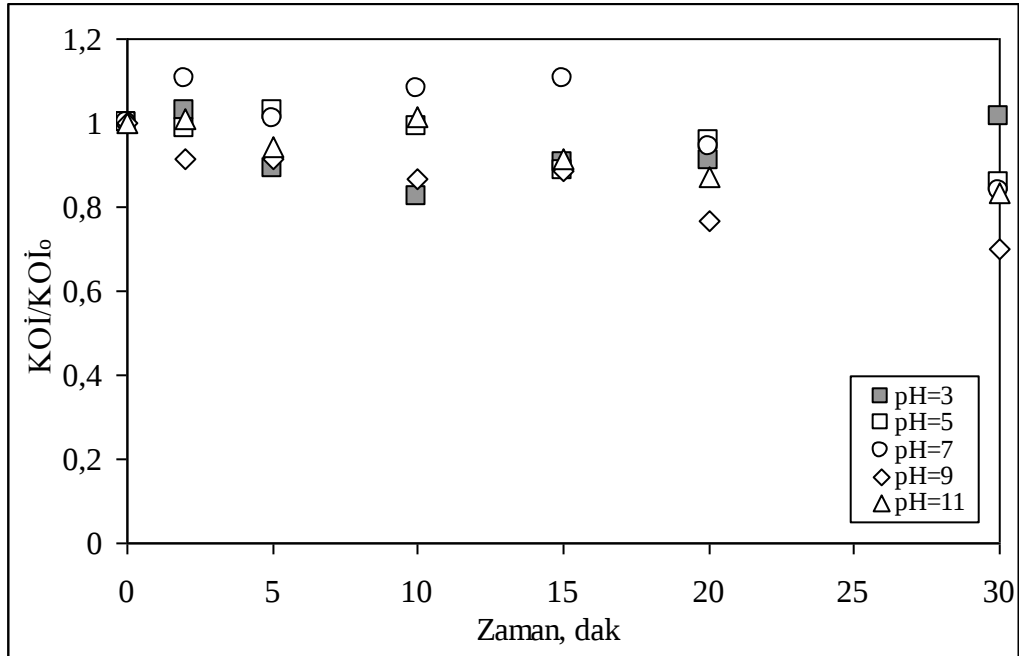
6.1.2 Ozon Prosesinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

Reaktör I'de pH = 3, 5, 7, 9 ve 11 de gerçekleştirilen 30 dak ozonlama prosesi ile en yüksek KOİ yüzde giderimleri pH = 9'da % 30 olarak bulunmuştur. Şekil 6.3'de farklı pH değerlerinde KOİ giderimleri (%) verilmektedir. Alkali pH değerinde daha kuvvetli bir oksidan olan $\text{OH}^\bullet$ radikal reaksiyonlarının daha az seçici olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla $\text{OH}^\bullet$ radikal reaksiyonları ile çözelti içerisinde mevcut boya moleküllerinin dışındaki organik maddelerinde oksidasyonu sağlanmaktadır (Katoyona ve Mıtsuma, 1991). pH = 9 ve 11 değerlerinde KOİ giderim yüzdesinin daha yüksek olması $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin suda okside olabilecek hemen hemen tüm bileşiklerle reaksiyona girmesine bağlanabilir.



Şekil 6.3 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için Yüzde KOİ Giderimi.
DeneySEL Koşullar: Ozonlama; $KOİ_o = 212 \text{ mg/L}$, Ozon Dozu = 675 mg/L

pH = 3 de ise 30 dak sonunda KOİ gideriminin olmadığı gözlenmektedir. Şekil 6.4'de farklı pH değerlerinde $KOİ/KOİ_o$ değerleri verilmiştir.



Şekil 6.4 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için $KOİ/KOİ_o$ Değerleri
DeneySEL Koşullar: Ozonlama; $KOİ_o = 212 \text{ mg/L}$, Ozon Dozu = 675 mg/L

Ozon büyük moleköl yapılı boyaları renk giderimi esnasında daha küçük organik bileşiklere dönüştürdüğü için çözelti içerisindeki organik madde yükünün artmasına sebep olabilecektir (Snider ve diğ., 1974).

Göröldüğü gibi KOİ değerlerindeki azalma çok az bir değişim göstermektedir. Ayrıca pH = 3 de KOİ değerinde % 2'lik bir artış söz konusudur. pH değerinin artması ile KOİ giderim verimi de artmaktadır. Çünkü alkali pH değerlerinde, ozonun dekompozisyonu sonucunda oluşan OH[•] radikalleri daha kuvvetli bir oksidan olduğu için, daha etkili bir organik madde giderimine ulaşmaktadır.

Spesifik ozon dozu ile KOİ giderimi ve spesifik KOİ giderim veriminin pH ile değişimi Tablo 6.3'de verilmektedir. Literatürde reaktif boyalar için KOİ giderimine karşılık spesifik ozon tüketimleri 0.42 mg O₃/mg KOİ ve kuvvetli boyalar için de 1.04 olarak bulunmuştur (Parsons, 2001).

Tablo 6.3 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için Yüzde KOİ giderimi, D_{O₃,sp} ve Y_{KOİ,sp} ve A_{O₃} Değeri. Deneysel Koşullar: Ozonlama; KOİ_o = 212 mg/L, Ozon Dozu = 675 mg/L

pH	A _{O₃} (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	D _{O₃,sp} (mg O ₃ /mg KOİ _o)	Y _{KOİ,sp} (mg KOİ/mg O ₃)
3	63	0	3.6	0
5	174	15	2.9	0.2
7	150	16	2.9	0.3
9	186	30	2.7	0.4
11	234	17	2.9	0.2

Tablo 6.3'de göröldüğü gibi pH = 9'da en yüksek KOİ giderimine ulaşılmaktadır. Bunun sebebi pH = 9 da ozonun OH[•] radikallerine bozunma hızı ile radikal tutucu olan karbonat radikallerinin oluşma hızı arasında dengenin sağlanmasıdır. pH ≥ 8 değerinde moleköl ozon OH⁻ iyonları ile OH[•] radikallerini oluşturmak üzere reaksiyona girerken aynı zamanda oluşan OH[•] radikalleri de HCO₃⁻ ve CO₃⁻² iyonları tarafından tutularak karbonat radikallerini oluştururlar (Gaze ve diğ., 1989). OH[•] radikallerinin oluşması ve karbonat tarafından tutulması pH = 9'da birbirini dengelediği için en yüksek KOİ giderimi pH = 9'da gözlenmektedir.

OH[•] radikallerini yakalayan karbonat türlerinin aktivitesi pH değerinin artması ile artmaktadır. Bunun sebebi karbonatın bikarbonattan daha aktif bir radikal

yakalayıcısı olmaktadır. Bikarbonat iyonu genellikle $pH = 8$ civarında, karbonat iyonu ise $pH > 12$ değerlerinde etkili olmaktadır. Bu yüzden alkalinitesinin yüksek olduğu sularda ozonlama prosesi $pH = 7-10$ aralığında uygulanmaktadır.

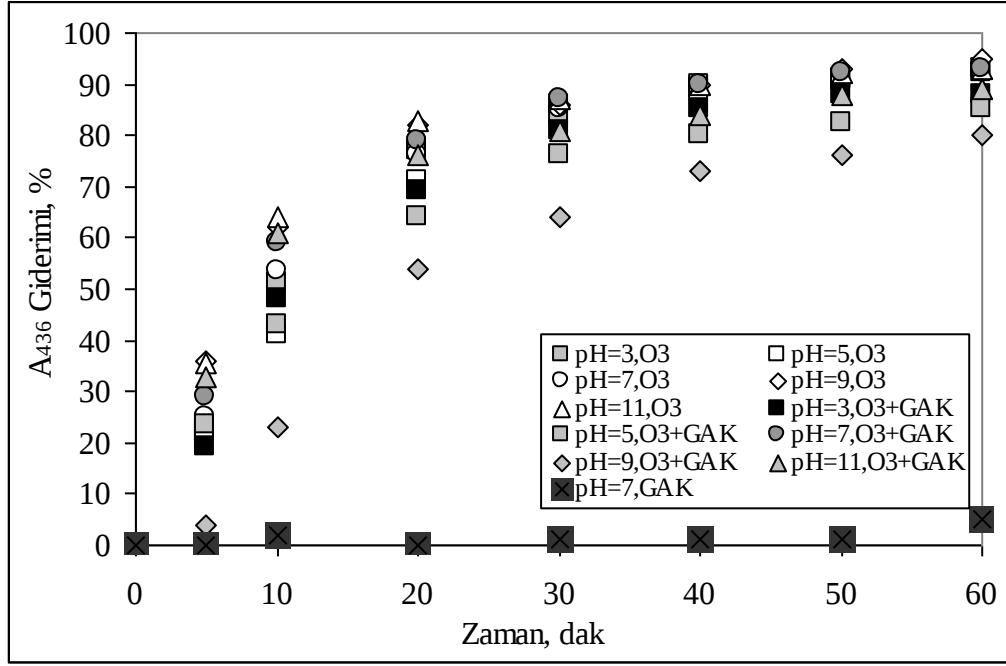
Ayrıca $pH = 3$ de yüksek renk gideriminin olması ve KO_2 gideriminin gözlenmesi ozonun etkili bir renk giderimi için kullanılmasına karşılık organik madde gideriminde etkili olmadığını da göstermektedir. Literatur çalışmalarında da, ozon ile % 90-95 etkili bir renk giderimine ulaşılmasına karşın KO_2 giderimi ancak % 5-25 arasında sınırlı kalmaktadır (Gaehr ve diğ., 1994).

6.2 Ozon ve GAK'nun Birlikte Kullanıldığı Deneyler

Ozonlama prosesinde GAK'nun kullanılmasıyla yapılan deneyler Reaktör II' de $pH = 3, 5, 7, 9$ ve 11 değerlerinde bir saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon süresinde reaktör içerisinde 4 g/L GAK kullanılarak 1.20 g/h ozon debisi atıksuya verilmiştir. Ayrıca GAK'nun tek başına kullanımı ile KO_2 ve renk giderimi üzerindeki etkisini görebilmek için $pH = 3$ ve $pH = 7$ ' de Reaktör II' de 60 dakikalık süre boyunca ozon gazı yerine havanın sisteme beslendiği birer kontrol deneyi yapılmıştır.

6.2.1 GAK + Ozon Prosesinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi

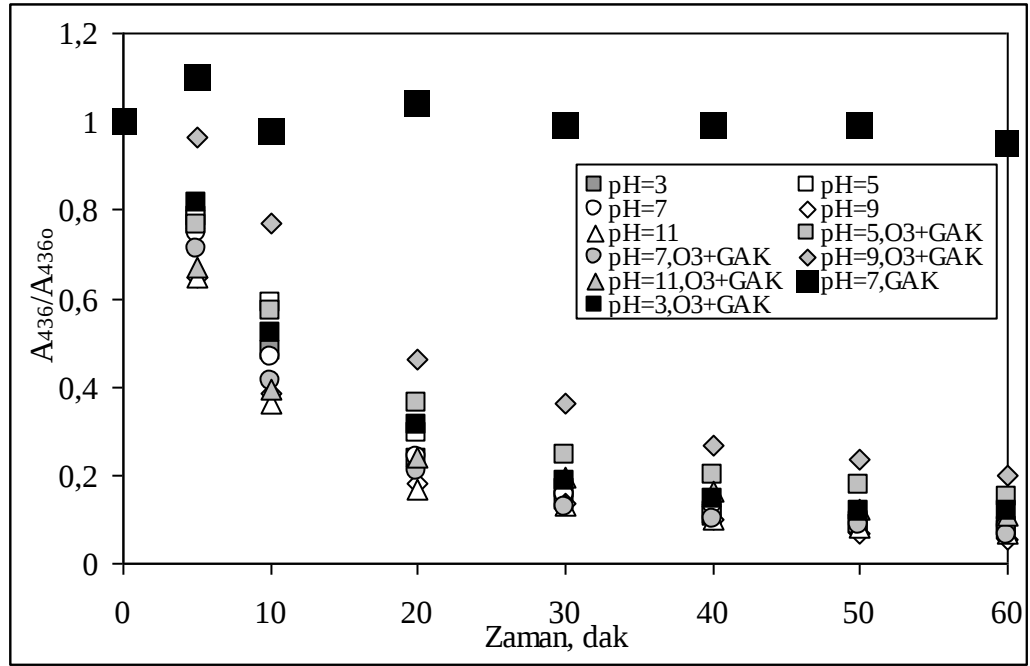
En yüksek renk giderimi, reaktörde GAK olduğunda $pH = 7$ ' de % 94, GAK olmadığına ise pH değerinde %92 olarak bulunmuştur. Sadece GAK adsorpsiyonu ile ulaşılabilen maksimum giderimin % 5 olduğu da görülmektedir. Şekil 6.5' de farklı pH değerlerinde ozon, GAK + ozonlama ve sadece GAK adsorpsiyonu ile renk giderimi yüzdeleri karşılaştırılmaktadır. Böylece ozon prosesi üzerinde GAK'nun katalitik bir etkisinin olup olmadığı, renk ve KO_2 değerlerindeki azalma kontrol edilerek görülmektedir. Kontrol amaçlı olarak yapılan yalnızca GAK adsorpsiyonu deneyleri ile de GAK'nun tek başına renk ve KO_2 giderimi üzerinde ne kadar etkili olduğunu da göstermektedir.



Şekil 6.5 Farklı pH Değerlerinde Ozon, GAK+Ozon ve Sadece GAK'nun Kullanımı için Yüzde Renk Giderimi. Deneysel Koşullar: Ozonlama; $A_{4360} = 0.265$ l/cm² Ozon Dozu = 672 mg/L; GAK+Ozonlama; $A_{4360} = 0.180$ l/cm² Ozon Dozu = 600 mg/L; GAK; $A_{4360} = 0.137$ l/cm² GAK Dozu = 4 g/L

Ozonlama deneyinde GAK olmadığında ulaşılan en yüksek renk giderimi %95 iken GAK kullanıldığında renk giderimi sadece %5'tir. Reaktör içerisinde GAK'nun bulunmasının renk giderimini üzerine dikkate değer bir etkisi bulunmadığı gibi yapılan kontrol deneyi sonucu ile GAK'nun tek başına renk adsorpsiyonu üzerinde etkili olmadığı görülmektedir.

GAK bulunduğuunda ulaşılan en yüksek renk giderimini ise %92 olarak bulunduğu gözlenmiştir. Dolayısı ile GAK'nun renk giderimini için artırıcı bir etkisi pH = 9 değeri için gözlenmektedir. pH = 7 değerinde GAK'nun ozonlama üzerine katalitik bir etkisi olsa bile alkali pH değerinde kuvvetli oksidan olan OH[•] radikallerinin oksidasyon gücüne ulaşılanmaktadır. En yüksek renk giderimine yalnızca ozonlama ile ulaşıldığı görülmektedir. Atıksuyun renk değişimi farklı pH değerlerinde Şekil 6.6'da A_{436}/A_{4360} olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.6 Farklı pH Değerlerinde Ozon, GAK+Ozonlama ve Sadece GAK'nun Kullanımı için A_{436}/A_{4360} Değerleri. Deneysel Koşullar: Ozonlama; $A_{4360} = 0.265$ 1/cm Ozon Dozu = 672 mg/L; GAK+Ozonlama; $A_{4360} = 0.180$ 1/cm Ozon Dozu = 600 mg/L; GAK $A_{4360} = 0.137$ 1/cm GAK Dozu = 4 g/L

Renk giderim hızı GAK kullanıldığı takdirde pH = 7' de en yüksek iken ozonlama ile en hızlı renk giderimine pH = 9 ve 11' de ulaşılmıştır. GAK adsorpsiyonu için hesaplanan $k_{d,436}$ değeri ise 0.0004 1/dak'dır ve şekilden anlaşılabileceği gibi GAK'nun tek başına kullanımı ile pH = 7' de önemli bir renk (absorbans) azalması gözlenmemektedir. Tablo 6.4' de GAK'nun farklı pHlarda $k_{d,436}$ değerlerinin değişimi verilmiştir.

Tablo 6.4 Farklı pH Değerlerinde Ozon ve GAK+Ozonlamanın Kullanımı için $k_{d,436}$ Değerleri. Deneysel Koşullar: Ozon; $A_{4360} = 0.265$ 1/cm Ozonlama + GAK; $A_{4360} = 0.180$ 1/cm

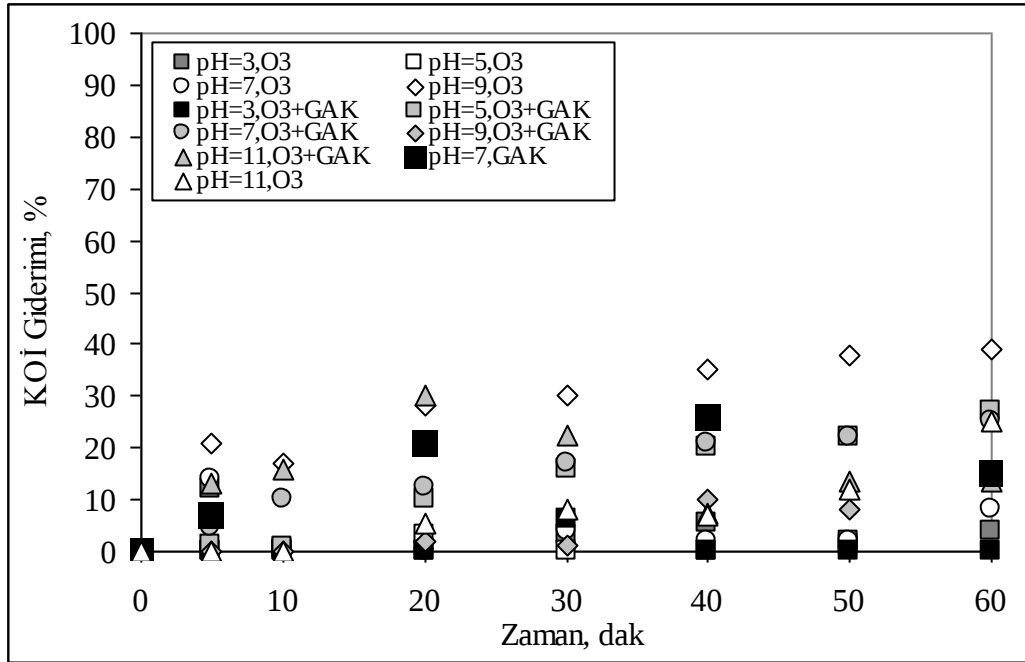
pH	$k_{d,436}$ (1/dak)	
	Ozon	Ozon + GAK
3	0.06	0.06
5	0.06	0.05
7	0.06	0.07
9	0.07	0.04
11	0.07	0.05

Tablodan da anlaşılabileceği gibi GAK ozonla birlikte kullanıldığında renk giderim hız katsayıları çok az da olsa azalmaktadır. Bunu sebebi ise ozonun GAK üzerinde

adsorplanıyor olması (Zarar, 1997) ve dolayısıyla GAK'nun reaktörde bulunması ozonun boya molekülleri ile reaksiyon hızını da yavaşlatmaktadır. Bu etki pH = 7 dışında uygulanan pH değerlerinde (pH = 3, 5, 9 ve 11) görülmemektedir.

6.2.2 GAK+Ozonlama Prosesinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

GAK adsorpsiyonu ile KOİ gideriminin ozon oksidasyonuna göre daha etkili olduğu bilinmektedir. Bu yüzden ozon+GAK proseslerinde ozon prosesi ne göre daha yüksek giderimler beklenmektedir. GAK ve ozonun birlikte yapıldığı deneylerde pH = 7'de GAK'nun ozon üzerinde pozitif etkisinin olduğu görülmektedir. Ozonlama ile pH = 7'de %7 KOİ giderimi olurken, GAK + ozonlama olduğunda KOİ giderimi %25'e çıkmaktadır. Bunun sebebi, GAK'nun geniş yüzey alanı üzerinde ozonun adsorplanıyor olmasıdır (Claudio, 1997). Kontrol deneyinde bulunan yalnızca GAK adsorpsiyonu ile KOİ giderimi ise %45'tir. GAK adsorpsiyonu ile ozon prosesi den daha iyi bir KOİ giderimine ulaşılmaktadır. Şekil 6.7'de farklı pH değerleri ile KOİ giderimleri verilmiştir.

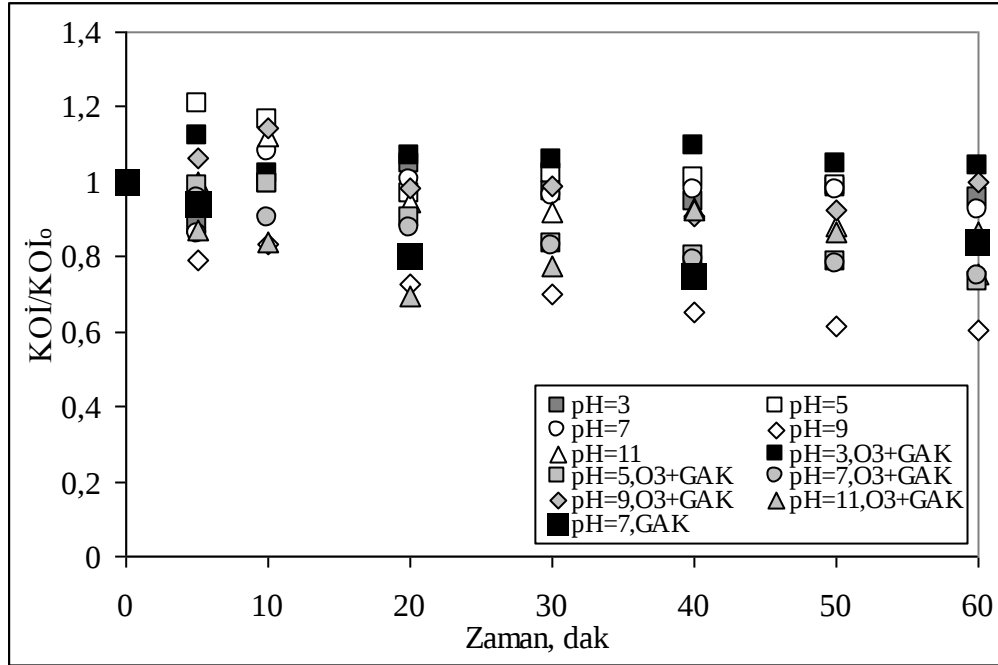


Şekil 6.7 Farklı pH Değerlerinde Ozon, GAK+Ozon ve Sadece GAK'nun Kullanım için Yüzde KOİ Giderimleri. DeneySEL Koşullar: Ozonlama; KOİ₀ = 212 mg/L, Ozon Dozu = 675 mg/L; GAK+Ozonlama; KOİ₀ = 243 mg/L, Ozon Dozu = 600 mg/L; GAK, KOİ₀ = 295 mg/L, GAK Dozu = 4 g/L

Şekil 6.7'de görüldüğü gibi pH = 5 ve pH = 7 değerlerinde GAK'nun ozonlama üzerinde iyileştirici bir etkisi olmakta fakat ozonun yüksek pH'larda bozunduğu

durumlarında tek başına ozonlama çok daha etkili olmaktadır. pH = 7’de GAK bulunduğunda ulaşılan en yüksek KOİ giderim değeri %25 iken pH= 9’da ozon ile zaten % 40 KOİ giderimine ulaşılmaktadır. KOİ giderim hızları da Şekil 6.8’de verilmiştir.

Ozonun büyük molekülleri (örneğin boyar maddeleri) parçalayarak daha küçük moleküllere ayırması yolu ile hızlı ve etkili bir renk giderimine ulaşılsa (% 95-98) da bu parçalanma sonucunda organik maddenin azalmış olması nedeniyle ozonun KOİ giderimi üzerinde renk giderimine nazaran çok daha az etkili olduğunu kanıtlanmıştır (Gardelli ve Ranieri, 2002).



Şekil 6.8 Farklı pH Değerlerinde Ozonlama, GAK+Ozonlama ve Sadece GAK'nun Kullanımı için KOİ/ KOİ₀ Değerleri. Deneysel Koşullar: Ozonlama; KOİ₀ = 212 mg/ L, Ozon Dozu = 675 mg/ L; GAK+Ozonlama; KOİ₀ = 243 mg/ L, Ozon Dozu = 600 mg/ L; GAK, KOİ₀ = 295 mg/ L, GAK Dozu = 4 g/ L

Literatürde rastlanan çalışmalarda GAK ve ozonun birlikte kullanımı ile GAK'nun sadece bir adsorban olmadığı ve ozon oksidasyonunu arttıran bir katalizör görevi gördüğü belirtilmiştir (Zaror, 1997). GAK yüzeyi bu maddeler için bir adsorpsiyon yüzeyi oluşturur iken, ozonun yüzeyde bozunması ile kimyasal oksidasyon prosesleri de devam etmektedir. Ayrıca GAK'nun ozonlama sırasında ortamda bulunması doğal olarak GAK'nun rejenerasyonunu da sağlayabilmektedir.

(Lai, 2000). Tablo 6.5’de verilen KOİ ve renk giderimleri ile ozonlama ve ozonlama + GAK’nun yukarıda belirtilen etkilere sahip olup olmadığı yorumlanmaktadır.

Tablo 6.5 Farklı pH Değerlerinde Ozonlama, GAK + Ozonlama ve GAK Kullanımı için Renk ve KOİ giderimleri. Deneysel Koşullar: Ozonlama; $KOİ_o = 212 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.265 \text{ l/cm}$ GAK+Ozonlama; $KOİ_o = 243 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.180 \text{ l/cm}$ GAK; $KOİ_o = 295 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.137 \text{ l/cm}$

pH	KOİ Giderimi (%)			Renk Giderimi (%)		
	O ₃	O ₃ + GAK	GAK	O ₃	O ₃ + GAK	GAK
3	4	0		92	88	
5	3	27		93	85	
7	8	25	15	92	94	5
9	39	8		95	80	
11	25	13		93	89	

Şekil den de görüldüğü gibi GAK’nun ozon üzerine etkisi, adsorpsiyonun maksimum olarak gerçekleştiği pH = 7 değerinde görülmektedir. Ozonlama sonucunda oluşan oksidasyon ürünlerinin pH = 5 ve pH = 7’de GAK yüzeyinde daha kolay adsorplandığı söylenebilir. GAK’nun bulunması halinde yüksek pH değerlerinde ozonun OH⁻ radikallerini oluşturması hızı yavaşlamaktadır. Dolayısıyla ozonun sahip olduğu yüksek oksidasyon gücü de azalmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar da göstermiştir ki pH = 7’de GAK olmadığına %25 olan KOİ giderim yüzdesi GAK ile %80-85 değerine çıkabilmekte, ozon ile zaten yüksek olan renk giderimi %90 iken %95 ve daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Dolayısıyla GAK ve ozonun birlikte kullanımı özellikle tekstil atıksularının arıtımında kuvvetli bir etkiye sebep olmaktadır (Lin ve Lai, 2000).

İlk yatırım maliyeti oldukça yüksek olan ozonlama prosesinde gerek ozon tüketimini azaltmak gerekse ozon üzerinde katalitik bir etki yaratarak ozonun seçiciliğini arttırmak suretiyle GAK ile birlikte kullanılması yeni bir yaklaşım olarak ortaya atılmıştır (Zaror, 1997).

6.3 Zamanla Bağlı GAK Adsorpsiyon Deneyleri

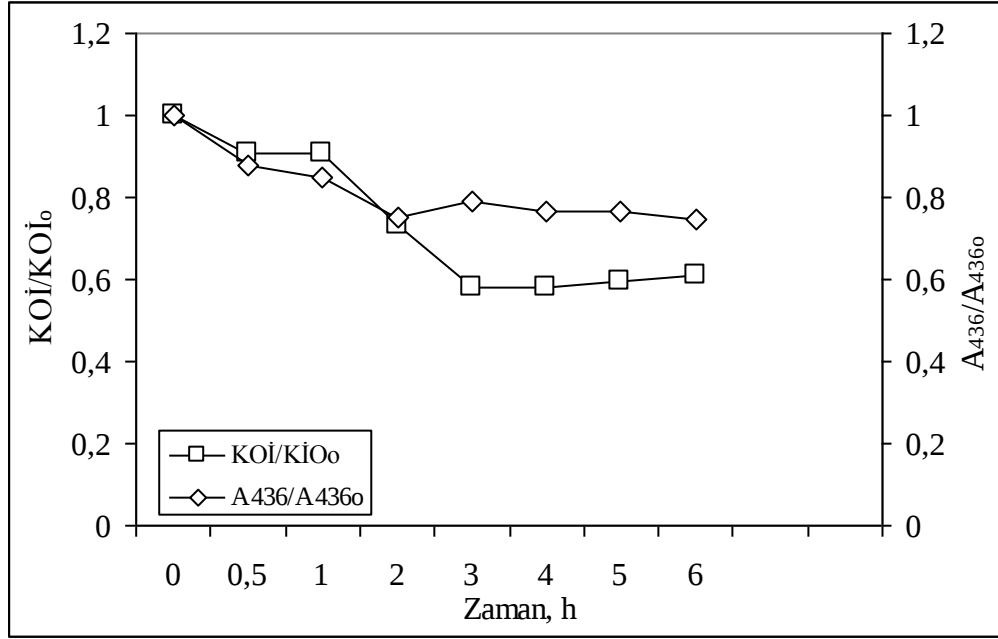
GAK adsorpsiyonu ile özellikle KOİ gideriminin ozon oksidasyonuna göre daha etkili olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda ozonun ortamda bulunan organik kirleticileri son oksidasyon ürünlerine kadar ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) parçalayamadığı ve sadece kısmi oksidasyonu için uygulandığı da bilinmektedir (Grice, 1981). Ayrıca başlangıçta ortamda bulunan kirleticilerin oksidasyonu ile oluşan organik ürünlerin GAK yüzeyinde adsorplanabileceği düşünülmüştür (Zaror, 1997). Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyu üzerinde farklı süre ve pH değerlerinde, farklı GAK dozu kullanılarak GAK adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

Biyolojik arıtılmış ve ozonlanmış tekstil atıksuyu, pH = 3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde sırası ile 2 g/L, 4 g/L ve 10 g/L GAK ile en fazla 8 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılarak GAK'nun doygunluk seviyesine ulaştığı adsorpsiyon süresi ve maksimum giderimlere ulaşıldığı pH değeri belirlenmiştir.

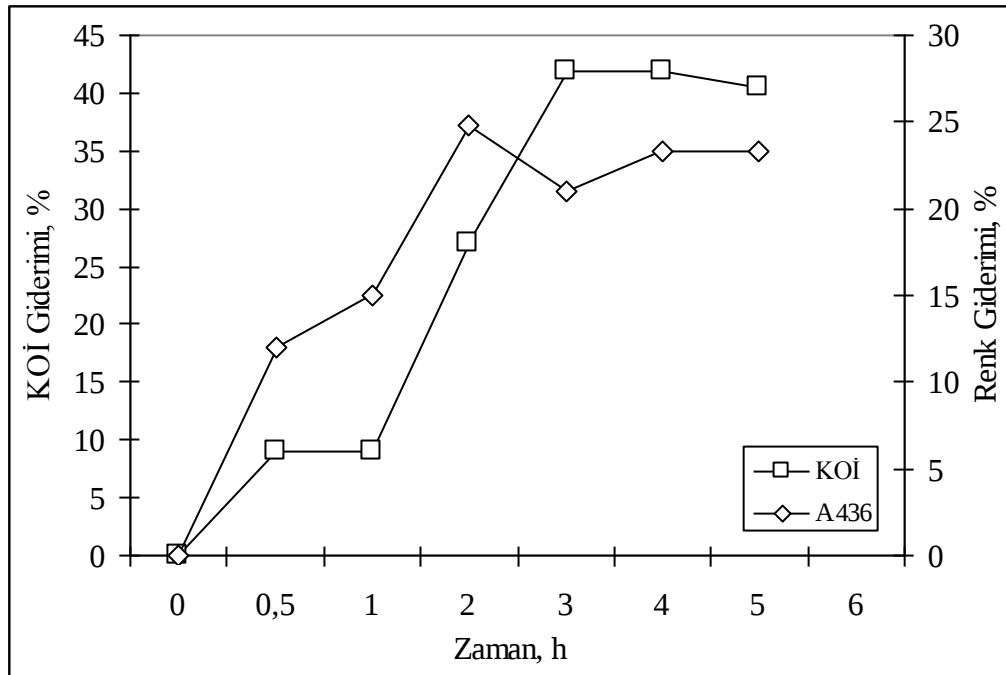
6.3.1 Adsorpsiyon Süresinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi

2 g/L GAK kullanılarak pH = 7' de optimum adsorpsiyon süresini belirlemek için 48 saatlik bir adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür. 30 ve 60 dakikanın aralıklarında alınan numuneler ile renk absorbans değerleri ve KOİ değerlerindeki değişimi Şekil 6.9'da, renk ve KOİ için yüzde giderimleri Şekil 6.10'da verilmiştir. A_{436} değeri ve KOİ değeri ile renk ve KOİ giderimlerinin aynı değerde kaldığı adsorpsiyon süresi diğer adsorpsiyon deneylerinde de kullanılmak üzere sabit kabul edilmiştir.

Ayrıca aşağıdaki şekillerde GAK adsorpsiyonu ile ulaşılan KOİ gideriminin renk giderimine nazaran daha etkili olduğu da görülmektedir. Belirlenen adsorpsiyon süreci içerisinde süre ile adsorpsiyon verimi artmakta iken, adsorpsiyonun GAK'nun daha fazla adsorpsiyon kapasitesinin kalmadığı ana kadar devam etmesi beklenmektedir. Doygunluk noktasına kadar kullanılan GAK'nun, bu noktadan sonra rejenere edilmesi ya da değiştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle GAK adsorpsiyonu pahalı bir arıtma sistemi olarak görülmektedir.



Şekil 6.9 Farklı Adsorpsiyon Süresinde GAK Adsorpsiyonu için KOİ/ KİO₀ ile A₄₃₆/ A₄₃₆₀ Değerleri. Deneysel Koşullar: A₄₃₆₀ = 0.33 l/cm³ KİO₀ = 338 mg/ L, GAK Dozu = 2 g/ L, pH = 7.



Şekil 6.10 Farklı Adsorpsiyon Süresinde GAK Adsorpsiyonu için KOİ ve renk yüzde Giderimi. Değerleri. Deneysel Koşullar: A₄₃₆₀ = 0.33 l/cm³ KİO₀ = 338 mg/ L, GAK Dozu = 2 g/ L, pH = 7.

Şekilde görüldüğü gibi 3 saate kadar renk ve KOİ değerlerinde azalma gözlenmekte ve 4 saat ve sonrasında absorbans ve KOİ değerleri sabit kalmaktadır. 4 saat sonunda GAK'nun doygunluğa ulaştığı ve yüzeyinde daha fazla kirlenici adsorplandığı

söylenebilir. Renk giderimi 4 saat adsorpsiyon süresi sonunda %25 bulunurken en yüksek KOİ giderimi ise 4 saat sonunda %42 olarak bulunmuş ve bu süreden sonra adsorpsiyon eğrisinin sabit kaldığı görülmüştür.

6.3.2 pH'nın KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Toplam 4 saatlik adsorpsiyon süresinde pH'nın renk ve KOİ giderimine etkisi Tablo 6.6'da verilmektedir. Boya çözeltilerinin pHı bilinen tüm adsorpsiyon mekanizmalarında olduğu gibi özellikle GAK adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Allen ve Ahmad, 2000).

Tablo 6.6 Farklı pH Değerlerinde GAK Adsorpsiyonu için Yüzde A_{436} ve KOİ Giderimi. DeneySEL Koşullar: $A_{4360} = 0.33 \text{ l/cm}^2$ $KOİ_o = 338 \text{ mg/L}$, GAK Dozu = 2 g/L , $t = 4 \text{ h}$

pH	A_{436} Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
3	1	42
5	2	7
7	22	33
9	11	6
11	10	10

Tablodan da görüldüğü gibi atıksuyun doğal pH değeri olan $pH = 7$ 'de en iyi renk giderimine ve $pH = 3$ 'te ise maksimum %42 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Negatif yüklü organik maddelerin GAK üzerine adsorpsiyonları asidik pH değerinde daha yüksektir (Mier, 1971). Buna sebep olan pek çok etki bulunsada en önemlisi, düşük pH ortamlarında pozitif yüklü GAK yüzeyi ile organik moleküller arasındaki elektriksel etkidir. Atıksu içerisinde bulunan boyaların anyonik yapıda olmalarından dolayı GAK yüzeyine $pH = 3$ 'de adsorplanma eğilimi de yüksek olacaktır. Bunun sebebi ise $pH = 3$ değerinin GAK için ZPC (Zero Point of Charge) değeri olan 5.7'den küçük olmasıdır. Adsorban yüzeyinin pozitif yada negatif yüklünmesi yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine bağlı olarak değişecektir. ZPC olarak ifade edilen bu değer karbon için $pH = 5.7$ olarak kabul edilebilmektedir (Huang, 1978). Çözelti pH değeri ZPC'den büyükse adsorban yüzeyi negatif yüklü, ZPC'den küçük ise adsorban yüzeyi pozitif yüklenecektir.

Ayrıca pH değerinin azalması ile organik maddelerin iyonizasyonu azalacak, GAK yüzeyine adsorplanma eğilimi (Muller ve diğ., 1980) ve çözeltinin pH değerinin artması ile organik maddenin GAK yüzeyinden desorplanma isteği artacaktır. Buna

bağlı olarak literatürde pH değerinin 4'ten 10'a çıkması sonucunda KOİ gideriminde % 70' den %35'e kadar düşüş gözlenmiştir (Hoper ve diğ., 1996).

Reaktif boyaların farklı inorganik adsorbanlara tabi tutulması için en uygun pH aralığının 5.5-8.5 olmasına karşın GAK'nun nötr ve alkali pH değerlerinde etkili olduğu literatürde verilmektedir (Lambert ve diğ., 1982). Elde edilen deneysel sonuçlar da bu yaklaşımı doğrulamaktadır. pH = 3'de etkili KOİ giderimine ulaşılsa bile GAK adsorpsiyon deneylerine renk gideriminin de gözlenebileceği pH = 7'de devam edilmiştir.

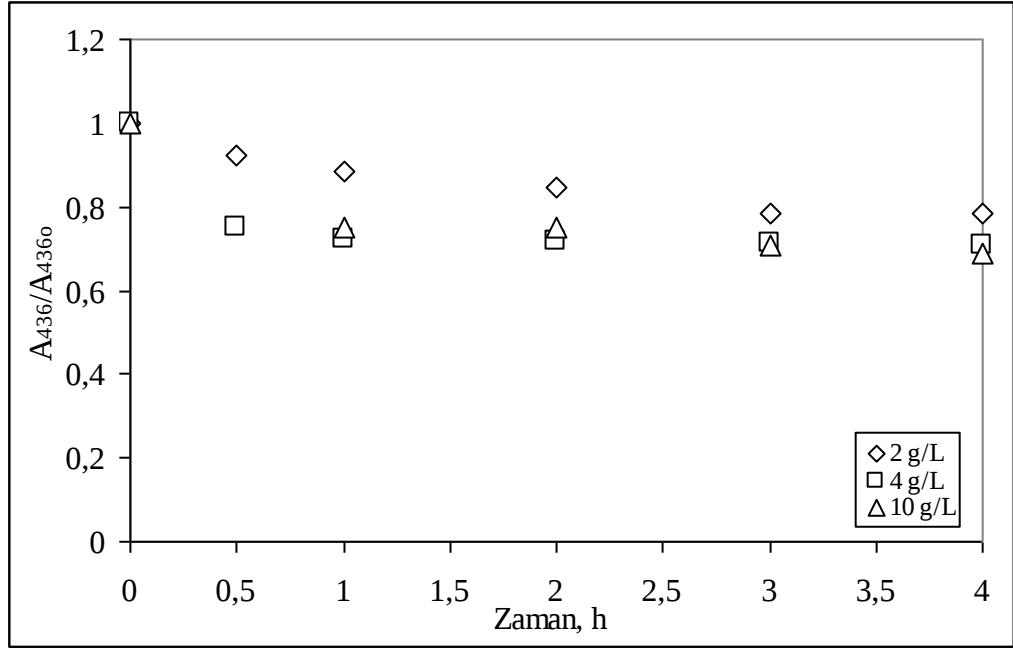
6.3.3 GAK Dozunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi

GAK adsorpsiyonu üzerinde etkili olan faktörlerden biri de kullanılan GAK dozudur (Pontius, 1990). İşletme gideri açısından düşünüldüğünde optimum giderimlere ulaşılan GAK dozunun belirlenmesi önem arz etmektedir. Tablo 6.7'de 4 h boyunca pH = 7'de yapılan adsorpsiyon deneylerinde yüzde renk ve KOİ giderimleri ile renk giderim hız katsayıları verilmektedir.

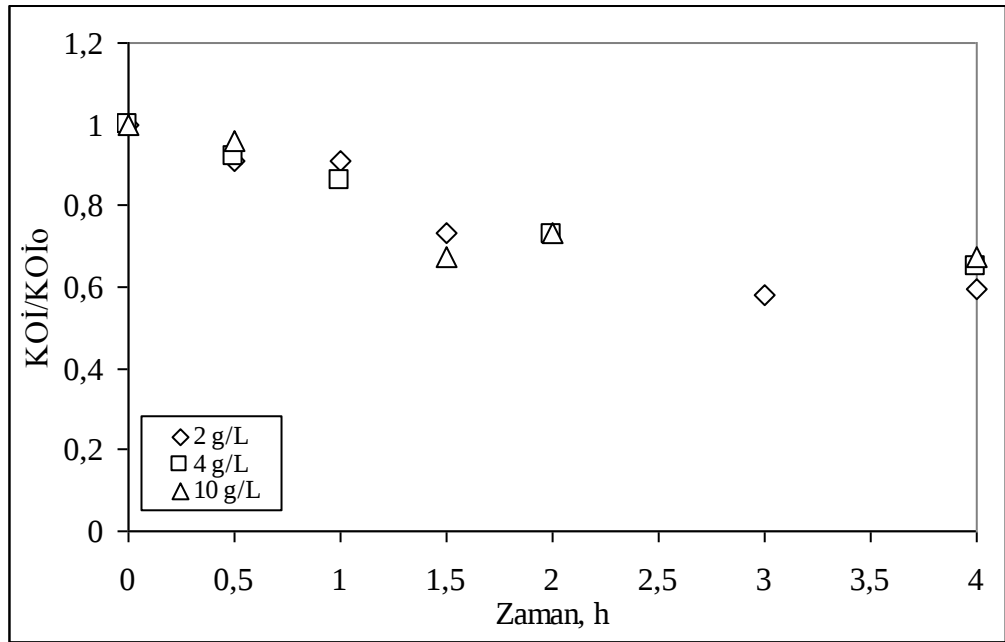
Tablo 6.7 Farklı GAK Dozları ile GAK Adsorpsiyonu için Yüzde A_{436} ve KOİ giderimleri ile $k_{d,436}$. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.33$ l/cm, $KOİ_0 = 338$ mg/L, GAK Dozu = 2 g/L, pH = 7.

GAK Dozu (g/L)	A_{436} Giderimi (%)	$k_{d,436}$ (1/dak)	KOİ Giderimi (%)
2	22	0.17	33
4	27	0.32	35
10	31	0.31	41

Tablodan da anlaşılabileceği gibi GAK dozunun artması ile renk ve KOİ gideriminde de bir artış olacak fakat bu fark pratik uygulamalarında gerek teknik gerekse ekonomik açıdan GAK dozunun mümkün olduğu en düşük miktarlarda tutulması istendiğinden dikkate değer bir oran yaratmayacaktır. Ayrıca renk giderim hız katsayılarının da 10 g/L GAK kullanıldığında çok farklı olmadığı görülmektedir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de 2 g/L, 4 g/L ve 10 g/L GAK kullanarak elde edilen sırasıyla renk ve KOİ nor malize değerleri verilmektedir.



Şekil 6.11 Farklı GAK Dozu ile Farklı Adsorpsiyon Süresinde GAK Adsorpsiyonu için A_{436}/A_{4360} Değerleri. Deneyel Koşullar: $A_{4360} = 0.33$ 1/cm, pH = 7.



Şekil 6.12 Farklı GAK Dozu ile Farklı Adsorpsiyon Süresinde GAK Adsorpsiyonu için KOI/KOI_0 Değerleri. Deneyel Koşullar: $KOI_0 = 338$ mg/L, pH = 7.

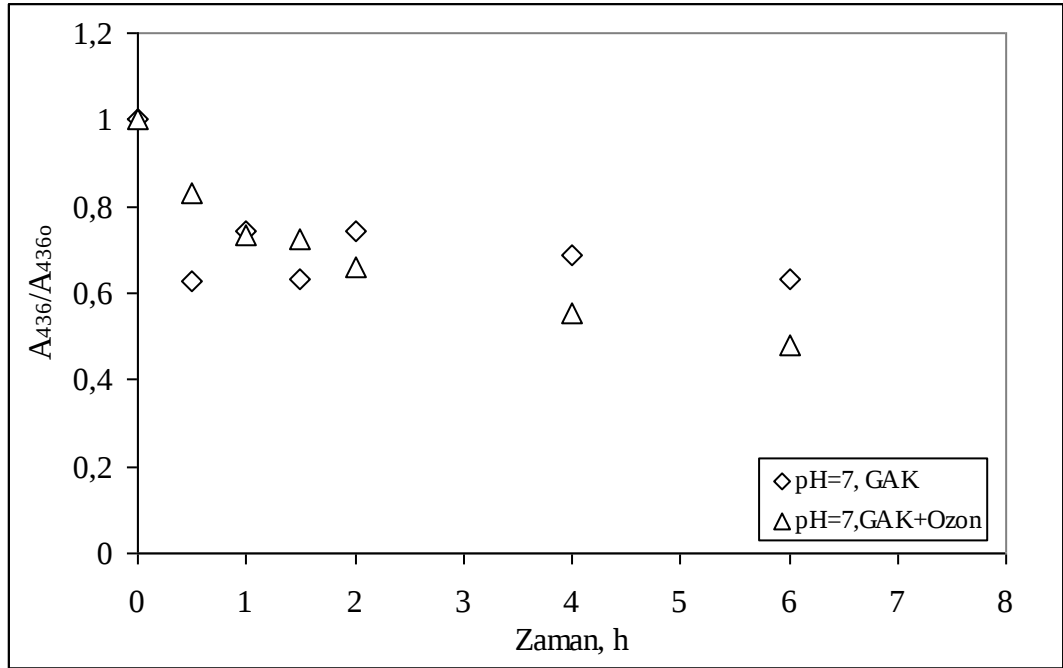
Şekillerden de görüldüğü üzere 10 g/L GAK ile 4 g/L GAK kullanım arasında diğkate değır bir farklılık görülmektedir. Sonuç olarak yukarıdaki deneyel koşulları değırlendirdiğın z taktirde, GAK adsorpsiyonun işletme açısından da en

uygun şartlarına 4 saat adsorpsiyon süresince $pH = 7$ de 4 g/L GAK kullanımı nda ul aşıl maktadır.

Ayrıca GAK'nun yüzeyinde yer alan grupların (karboksilik, laktolik, fenolik, karbonil türleri gibi) organik maddeler üzerinde kapasite ve reaktivite olarak oldukça yüksek değerlere sahip olması GAK'nun diğer adsorbanlara göre çok yönlü oluşunun sebebi ni açıklamaktadır (Leon ve Radoviç, 1994).

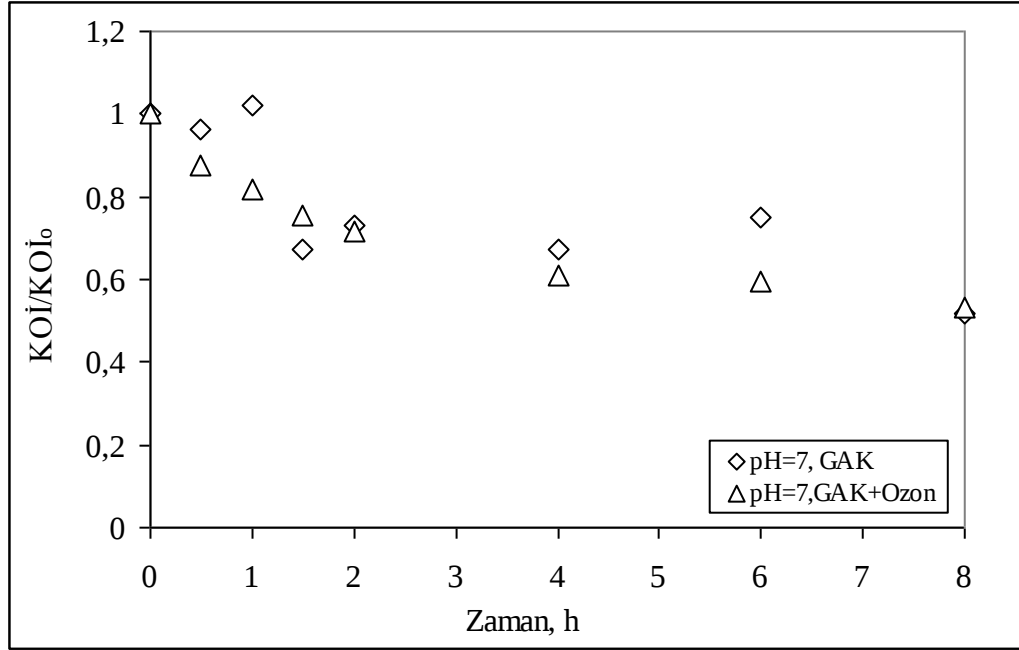
6.3.4 Ön Ozonlanmış + Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

5 dak süresince 1.35 g/h ozon debisi ile ozonlanmış atıksuyun GAK adsorpsiyonu üzerindeki etkisini görebilmek için yapılan deneylerde $pH = 7$ de GAK dozu 10 g/L alınarak 8 saat süresince ozonlanmış atıksu GAK adsorpsiyonuna tabi tutulmuştur. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14 de sırasıyla normalize renk ve $KOİ$ giderimlerinin ozonlanmış ve ozonlanmamış numune için değişimi verilmiştir.



Şekil 6.13 Biyolojik Arıtılmış ve Biyolojik arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu için A_{436}/A_{4360} Değerleri. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu; $A_{4360} = 0.242$ 1/cm; Ozonlanmış atıksu; $A_{4360} = 0.094$ 1/cm.

Atıksuyun ozonlanması ile atıksuyun rengi giderildiği için birim renk değerinin daha düşük olması normaldir. Grafiklerde görüldüğü üzere 2 saate kadar olan hızlı renk değerlerindeki azalmaya 4 saat boyunca aynı değerinde devam etmektedir.



Şekil 6.14 Biyolojik Arıtılmış ve Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu için $KOİ/KOİ_0$ Değerleri. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu; $KOİ_0 = 245$ mg/L; Ozonlanmış atıksu; $KOİ_0 = 229$ mg/L

Şekillerde görüldüğü gibi ozonlanmış atıksu için normalize $KOİ$ ve renk değerleri daha düşüktür. Renk giderimi ile boya maddelerinin bazılarının da oksidasyonu sağlandığından, $KOİ$ değerleri için de daha düşük değerlere ulaşılması normaldir. Tablo 6.8’de biyolojik arıtılmış ve ozonlanmış biyolojik arıtılmış atıksu için yüzde $KOİ$ ve renk giderimleri verilmiştir.

Tablo 6.8 Biyolojik Arıtılmış ve Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu için yüzde $KOİ$ ve Renk Giderimleri ile $k_{d,436}$. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu; $KOİ_0 = 245$ mg/L, $A_{436} = 0.242$ 1/cm; Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış atıksu; $KOİ_0 = 229$ mg/L, $A_{436} = 0.094$ 1/cm

Atıksu Özellikleri	A_{436} Giderimi (%)	$KOİ$ Giderimi (%)	$k_{d,436}$ (1/dak)
Biyolojik arıtılmış	43	48	0.07
Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış	52	47	0.11

Tablo 6.8’de görüldüğü gibi ozonlanmış olan atıksuda renk giderimi ve renk giderim hızı daha yüksektir. Bunu nedeni ise ozonla kısmen parçalanmış ve küçülen organik kirlenimlerin GAK yüzeyine daha kolay adsorbe olabilmesidir. Adsorbat molekül büyüklüğünün azalması ile GAK gözeneklerini içine adsorbat difüzyonunun artması ve küçük moleküllü maddelerin büyük moleküllü maddelere göre adsorban yüzeyine

daha hızlı ve etkili bir şekilde adsorplanmasından kaynaklanmaktadır (Weber ve Morris, 1963).

Tabloda görüldüğü gibi KOİ giderimleri arasında dikkate değer bir değişme gözlenmiştir. Çözelti içerisinde bulunan organik maddelerin O_2 , O_3 , Cl , Cl_2 gibi oksidanlarla ön arıtım sonunda oluşan ürünlerin polaritesi artmaktadır. Polaritenin artması ise adsorpsiyon kapasitesi üzerinde negatif etkiye sahiptir (Chen ve Snoeyink, 1979). GAK sistemlerinden önce uygulanan bir ön arıtım ile organik madde konsantrasyonunda bir düşme olacağı için bu durum GAK adsorpsiyonuna artı yönde etki edecektir. Ayrıca ozon ile biyolojik ayrışabilir hale gelen maddeler GAK yüzeyinde ayrıştıklarından GAK üzerinde yalnızca ayrışan maddeler adsorplanacaktır. Sonuçta ozonlama işleminin ön arıtım kademesi olarak kullanılması, atıksuyun kirlenici yükünü azaltacağından GAK'nun ömrünün uzamasına da katkıda bulunabilecektir (Muri, 1979).

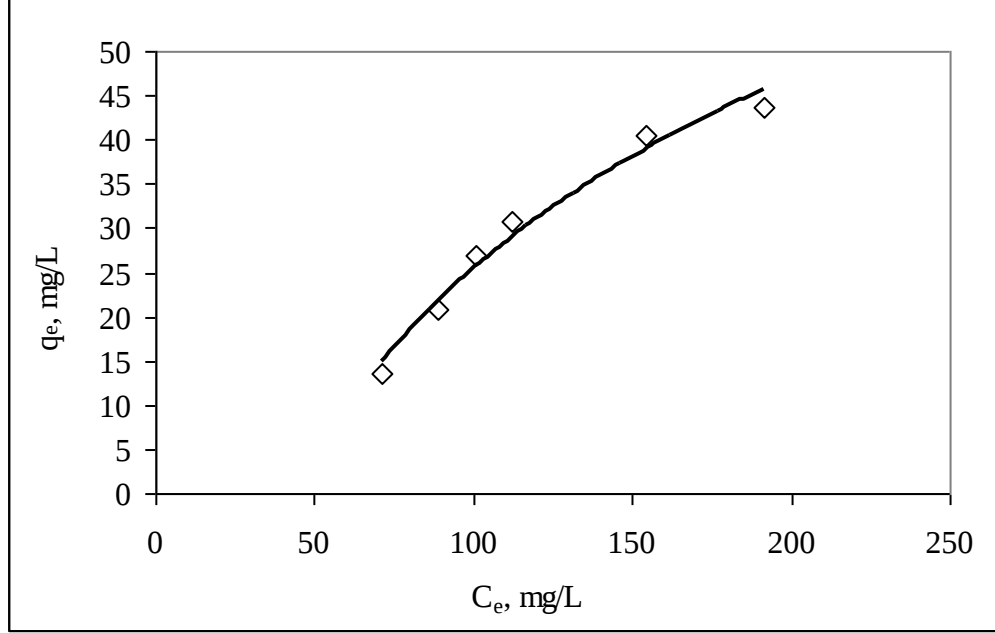
Literatürde de ozon oksidasyonu sonrasında GAK adsorpsiyonunun uygulanmasına ait örnekler bulunmaktadır. Ozon ile kompleks yapılu boya moleküllerinin doymuş ve kararlı bağları ayrıldıklarından oluşan küçük organiklerin adsorpsiyonu, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde en birincil etkiyi yaratmaktadır (Lu ve Cheng, 2000).

6.4 GAK Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermleri hem GAK ve ozonlanmış GAK ile biyolojik arıtılmış atıksuya ve ön ozonlama yapılmış biyolojik olarak arıtılmış atıksuya uygulanmıştır. Böylelikle ön ozonlanmış atıksuyun ve ön ozonlanmış GAK'nun arıtım verimine pozitif bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması ile hazırlanan farklı deney koşullarında GAK'nun adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca atıksuyun ve GAK'nun adsorpsiyondan önce, ön işleme tabi tutulması ile GAK'nun adsorpsiyon kapasitesindeki değişme de görülmektedir.

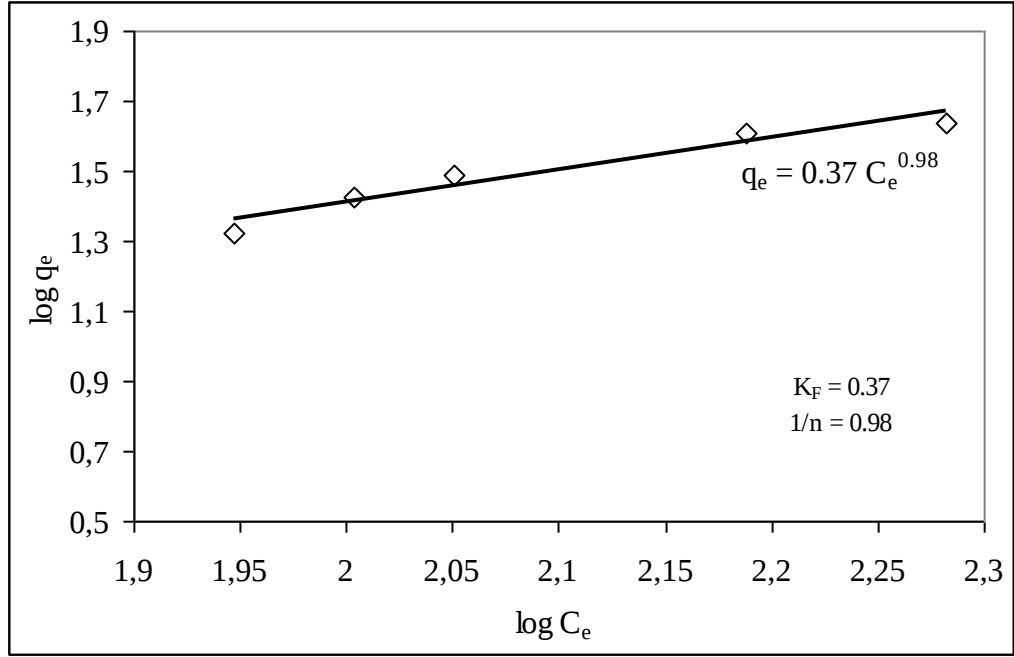
Adsorpsiyon için seçilen 24 saatlik karıştırma süresi sonunda, GAK yüzeyine adsorplanan ve çözelti içerisinde kalan renk ve KOİ değerlerine dayanarak Langmuir ve Freundlich izotermleri oluşturulmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin

denklemsel ifadeleri sırasıyla 5.1 ve 5.2 eşitliklerindeki gibi belirlenmiştir. Şekil 6.15’de çözelti içerisindeki ve GAK üzerine adsorblanan KOİ değerinin artışı görülmektedir.

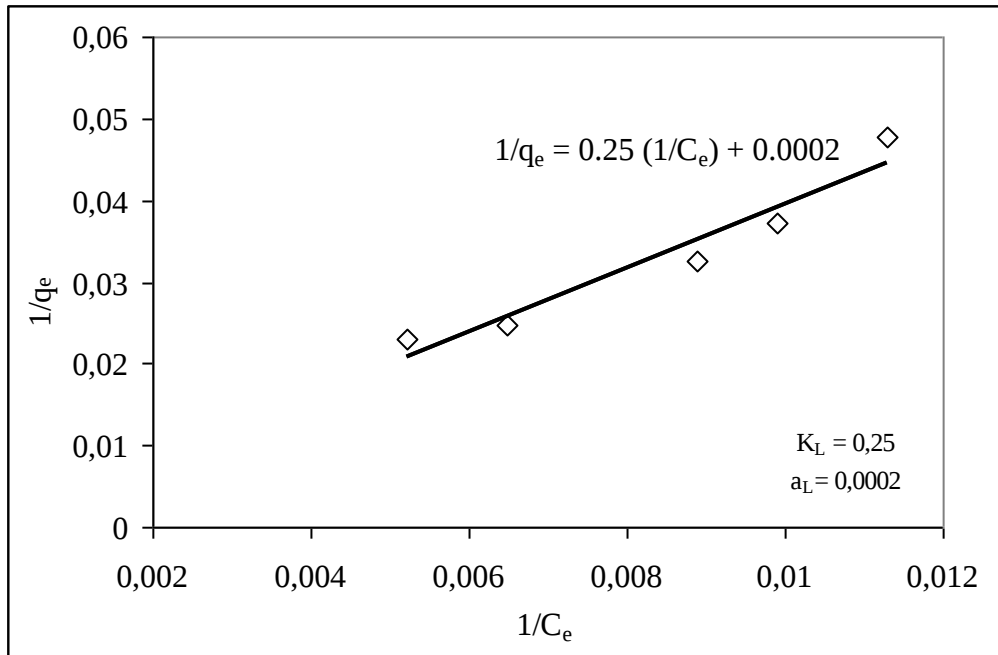


Şekil 6.15 GAK yüzeyine Adsorblanan Biyolojik Arıtılmış Tekstil Atıksuyu için Organik Madde Konsantrasyon Değişimi. Deneysel Koşullar: $KOİ_o = 235$ mg/L

Şekil 6.15’de görüldüğü gibi çözelti içerisinde organik madde konsantrasyonu artarken GAK yüzeyine adsorblanan organik madde miktarı da artış göstermektedir. Çözelti içerisindeki organik madde konsantrasyonuna karşılık çizilen GAK’nun adsorpsiyon kapasitesi eğrisinin şekil olarak Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Çünkü Langmuir izotermi nde çözelti içerisindeki organik madde artışına rağmen bir noktadan sonra GAK yüzeyi doygunluğa erişmekte ve eğrinin Y ekseninde sabit bir şekilde devam ettiği bilinmektedir (Weber, 1972). Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunun GAK üzerine adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için çizilen üstel fonksiyona ait olan bu grafiğin logaritmik olarak üniform hale getirilmesi gerekmektedir. Böylece izoterm sabitleri belirlenerek adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında yorum yapılabilecektir. Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 de sırasıyla Freundlich ve Langmuir izotermi lineer doğruları verilmekte ve izoterm sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 6.16 İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi için Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Freundlich İzoterm Eğrisi. Deneysel Koşullar: $KOI_o = 235 \text{ mg/L}$, $pH = 7$.



Şekil 6.17 İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi için Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Langmuir İzoterm Eğrisi. Deneysel Koşullar: $KOI_o = 235 \text{ mg/L}$, $pH = 7$.

Şekil 6.16' da grafiğin eğimi $1/n$ değerini ve Y eksenini kestiği noktada K_F değerini vermektedir. K_F değerinin yüksek olması ile q_e adsorplanan adsorbat miktarı da yüksek olmaktadır. $1/n$ değerinin küçük olması (n değerinin büyük olması) daha

güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermekte, $1/n$ değerinin çok büyük olması (n değerinin çok küçük olması) ile adsorpsiyon bağları da zayıf olacaktır (Pontius, 1990). Şekil 6.17’de Langmuir eğrisinde ise, grafiğin eğimi $1/K_L$ değerini, Y eksenini kestiği nokta ise a_L/K_L değerini vermektedir. Bu değer adsorban üzerine adsorplabilecek olan maksimum adsorbat miktarına eşittir. Tablo 6.9’da biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyu ile $pH = 7$ ’de yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri için $KOİ$ ve renk parametreleri esas alınarak bulunan Freundlich ve Langmuir İzoterm sabitleri, literatürde asit boyalar (TR 2B), (Walker, 2001), reaktif boyalar (GSP), (Ince, Tezcanlı ve diğ., 2000) ve bazı k boyaları (Astrazon Blue) temsil eden boyalar (Mohammad, 1990) için bulunan sabit değerleri ile karşılaştırılmaktadır.

Tablo 6.9 Biyolojik Arıtılmış Atıksu için Freundlich ve Langmuir İzoterm Sabitleri. Deneysel Koşullar: $KOİ_o = 235 \text{ ng/L}$, $pH = 7$.

Parametreler	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_F (L/g)	$1/n$ (-)	R^2	a_L (1/ng)	K_L (1/g)	R^2
Renk	0.19	0.66	0.96	18.2	0.95	0.94
$KOİ$	0.37	0.91	0.94	0.0008	4	0.93
Asitlik Boya (TR 2B)	515.6	0.015	0.9443	0.574	325.9	0.987
Asitlik Boya (TB 4R)	167	0.228	0.905	0.588	316	0.992
Basitlik Boya (Astrazon Blue)	-	-		0.038	6.08	0.99
Reaktif Boya (Everzol Black)	0.082	0.35	>0.90	3.977	0.39	>0.90

Tabloda görüldüğü gibi $KOİ$ giderimini için adsorpsiyon kapasitesi renk giderimine göre daha yüksektir. GAK’ın deneysel çalışmada $KOİ$ giderimi olarak ifade edilen organik madde giderimi üzerinde daha etkili olduğu bilindiği için bu sonuçlara ulaşılması normaldir. Literatürde asit boyalara örnek olarak alınan boyaların adsorpsiyon kapasitelerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat reaktif boya için bulunan izoterm sabitlerinin de düşük olduğu görülmektedir.

Langmuir ve Freundlich izotermilerinin her ikisi için de ulaşılan reaksiyon verimleri $> \% 90$ ’dır. Fakat GAK adsorpsiyonu ile $KOİ$ giderimi esas alındığı çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde $KOİ$ giderimini temsil eden, literatürde yapılan çalışmalarda da GAK adsorpsiyonunda tercih edilen Freundlich izotermi kullanılacaktır (Walker, 2001).

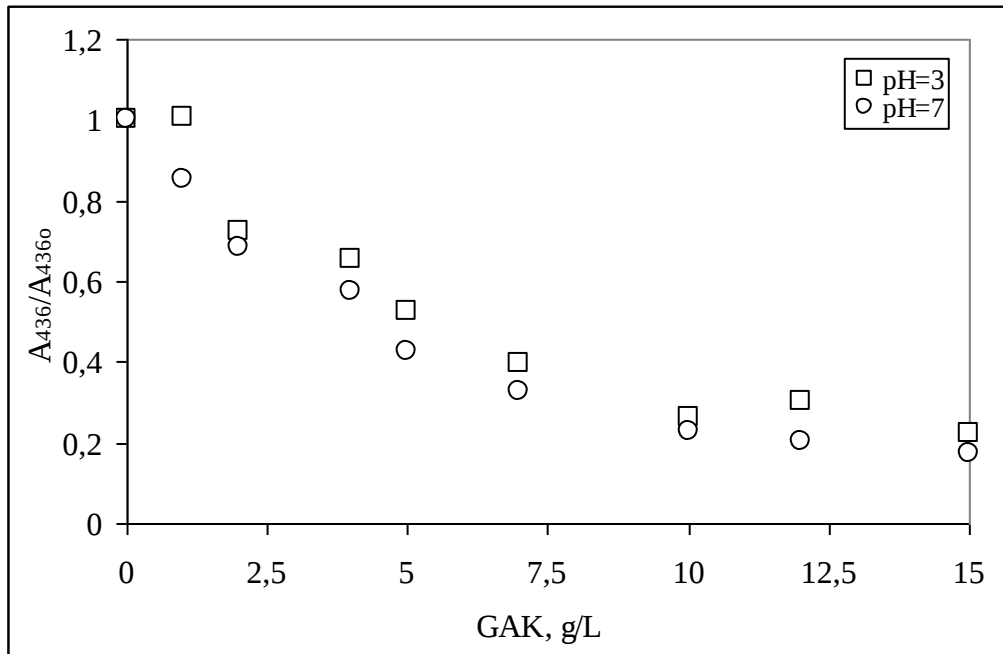
6.4.1 Ham GAK ile Adsorpsiyon İzotermeleri

4 g/L GAK kullanılarak biyolojik olarak arıtılmış ve biyolojik olarak arıtılmış + ozonlanmış atıksu ile pH = 3 ve pH = 7 değerlerinde Freundlich izoterm eğrileri oluşturulmuştur.

6.4.1.1 Ham GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzotermi'nin Uygulanması

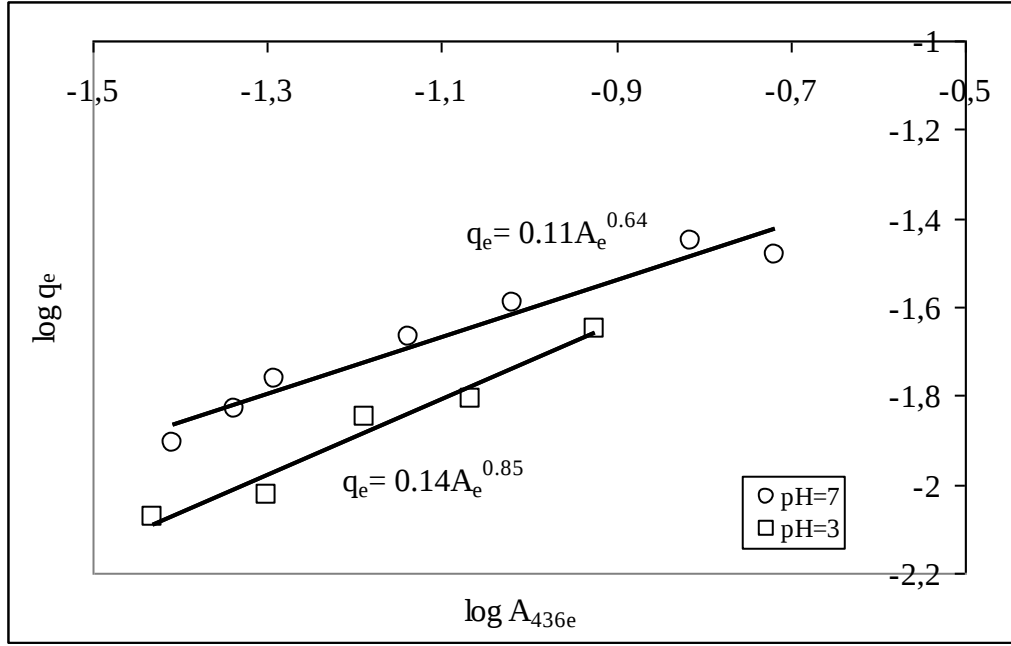
1. Renk Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterm Sabitleri'nin Belirlenmesi

GAK dozunun artması ile renk değeri içindeki değişim 0-15 g/L GAK kullanımı için Şekil 6.18'de gösterilmektedir.



Şekil 6.18 Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile Renk Değerini Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.194$ 1/cm

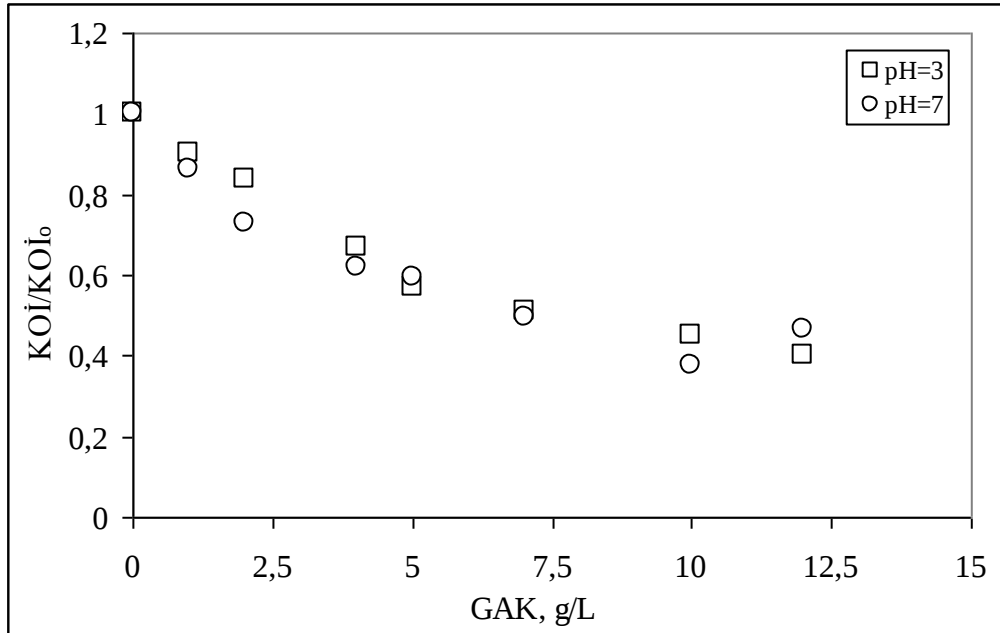
Görüldüğü gibi GAK'nun miktarının artması ile okunan renk değerleri de azalmaktadır. Fakat 10 g/L GAK kullanımda pH = 3 ve pH = 7'de bir sabit değere ulaşılmıştır. pH değerinin azalması ile adsorpsiyonun arttığı fakat GAK adsorpsiyonunun nötr pH değerlerinde de iyi sonuçlar verdiği literatürde de belirtilmektedir (Miller, 1980). Şekil 6.19'de biyolojik olarak arıtılmış olan atıksuyun pH = 3 ve pH = 7'de lineer izoterm doğruları ve izoterm sabitleri gösterilmektedir.



Şekil 6.19 Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Gderi mi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.194 \text{ l/cm}$

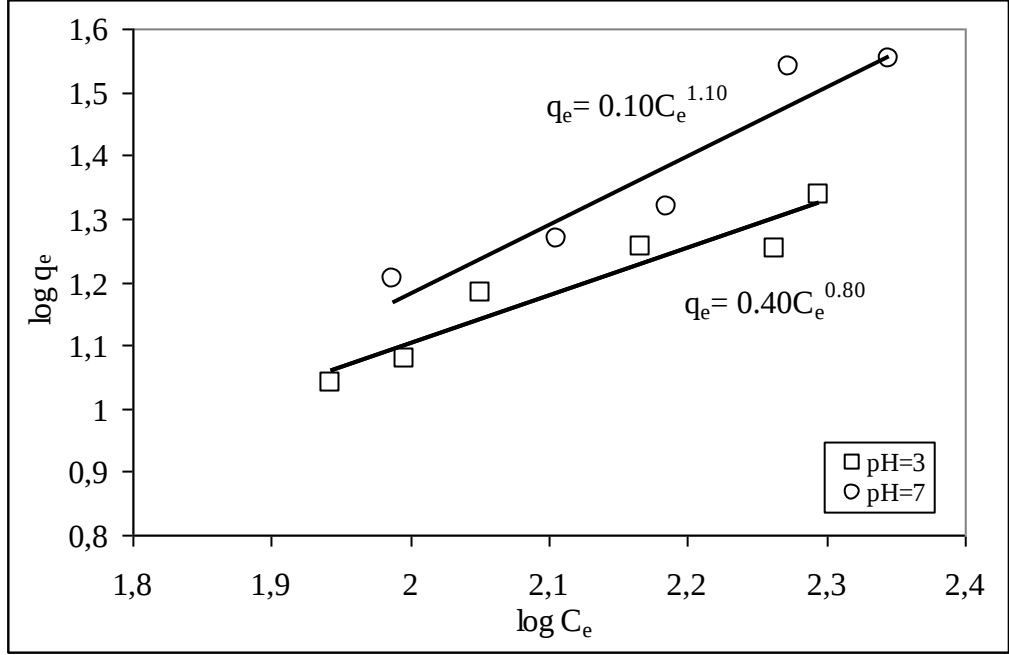
2. KOİ Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi

GAK dozunun artması ile KOİ gderi minin değışi mi 0-15 g/L GAK kullanımı için Şekil 6.20' de gösterilmektedir.



Şekil 6.20 Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile KOİ Gderi mi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 235 \text{ mg/L}$

Renk giderimi için de en iyi sonuçların gözleendiği 10 g/L GAK kullanımı, KOİ giderimi için de sabit bir değere ulaştığından GAK dozunun daha fazla artması KOİ giderimi üzerinde farklı bir etki yapmayacaktır. Şekil 6.21’de biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun pH = 3 ve pH = 7’de lineer izotermler ve izoterm sabitleri gösterilmektedir.



Şekil 6.21 Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: KOİ₀ = 238 mg/L

Renk gideriminde olduğu gibi KOİ giderimi için de pH = 3’te deneysel sonuçlar daha iyi bulunmuştur. Çünkü asidik pH değerinde GAK yüzeyi pozitif yükleneceği için anyonik boya molekülleri GAK tarafından daha çok adsorplanma eğiliminde olacaktır (Müller, 1980). Fakat pH = 3’de büyük yapılu boya moleküllerinin tamamen GAK gözenekleri içerisine girerek oluşturduğu adsorpsiyon bağlarının kuvveti pH = 7’de gözlenen adsorpsiyon bağlarının kuvvetinden daha azdır. Tablo 6.10’da KOİ ve renk parametreleri için Freundlich izoterm sabitleri pH = 3 ve pH = 7 değerlerinde verilmiştir.

Tablo 6.6’da da görülen pH = 3’de GAK adsorpsiyonu ile renk gideriminin olduğu sonucu Tablo 6.10’da bulunan adsorpsiyon sabitleri ile doğrulanmaktadır.

Tablo 6.10 Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterim Sabitleri. Deneysel Koşullar: $KOİ_0 = 238 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.194 \text{ l/cm}$

pH	KOİ			Renk, A_{436}		
	K_f (L/g)	1/n (-)	R^2	K_f (L/g)	1/n (-)	R^2
3	0.40	0.80	0.91	0.14	0.90	0.96
7	0.10	1.10	0.91	0.11	0.65	0.95

Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerlerinin çok yüksek olmasının daha önceki sonuçlarda da görüldüğü gibi GAK ile adsorpsiyonun çok kuvvetli olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon ile pH=3 değerinde maksimum KOİ giderimi olan % 42 değerine ulaşılması tablodaki maksimum adsorpsiyon kapasitesini doğrulamaktadır. Sonuç olarak renk giderimi ile karşılaştırıldığında KOİ adsorpsiyonu daha kuvvetlidir.

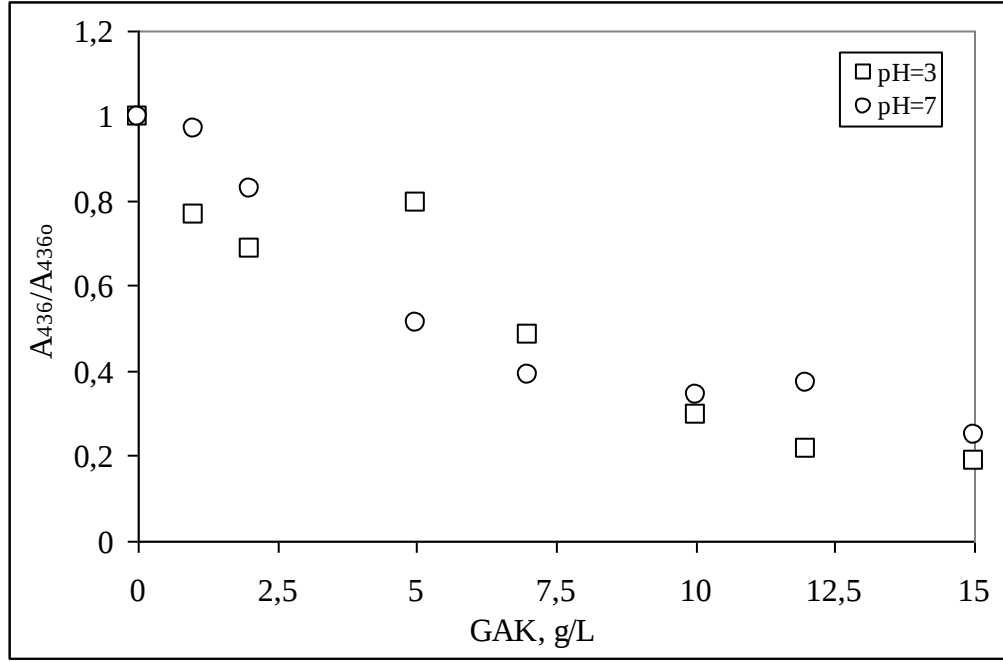
Adsorpsiyonun çok yüksek giderimlere ulaşamamasının sebebi olarak atıksu içerisinde bulunan büyük moleküllerin GAK'nun mikrogözeneklerinden daha büyük olması veya büyük moleküllerin mikrogözeneklerini kapatarak diğer moleküllerin adsorpsiyonuna engel olması verilebilir (Polovina, 1997).

6.4.1.2 Ham GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzoteriminin Uygulanması

Çalışmanın bu bölümünde atıksuyun ozonlanmasının ham GAK ile adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi araştırılmıştır. Bunun için biyolojik arıtılmış atıksu numuneleri 112.5 mg/L ozon dozu ile pH=3 ve pH=7'de ozonlanmıştır ve daha sonra bu atıksular ile ham GAK kullanılarak 24 saatlik adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon ile GAK yüzeyine adsorplanan ve çözelti içerisinde kalan kirlenmelerin KOİ ve renk değerlerine dayanarak izoterim sabitleri belirlenmiştir.

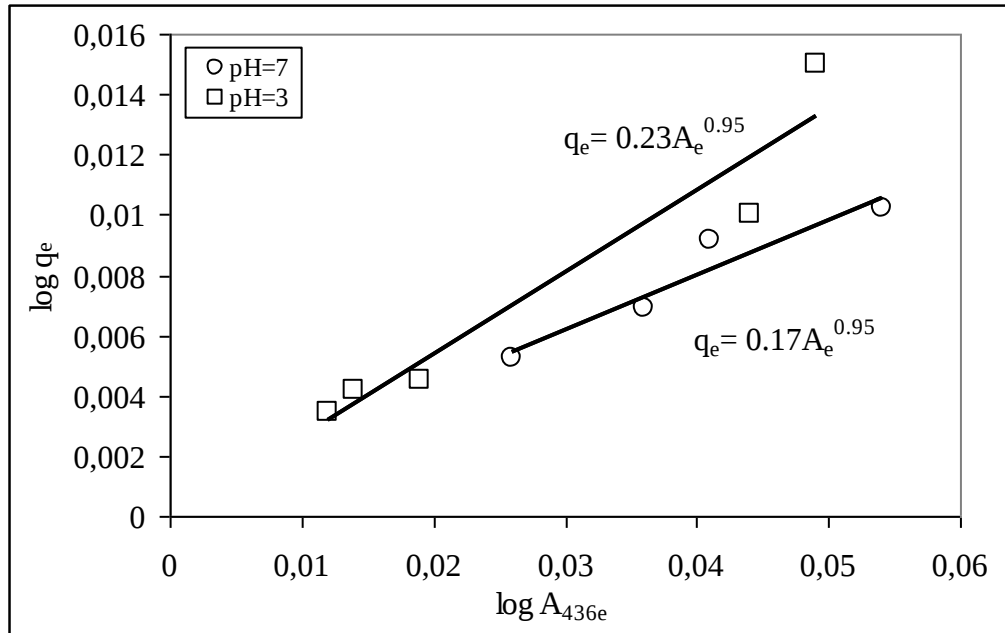
1. Renk Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterim Sabitlerinin Belirlenmesi

GAK dozunun artırılması ile biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun renk giderimi üzerindeki değişimi 0-15 g/L GAK kullanımı için Şekil 6.22'de gösterilmektedir.



Şekil 6.22 Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Arttırılması ile Renk Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.085 \text{ l/cm}$

Şekil 6.23’de ise pH = 3 ve pH = 7 de ozonlanmış olan numunenin lineer izoterm doğruları ve izoterm sabitleri için doğru denklemleri görülmektedir.

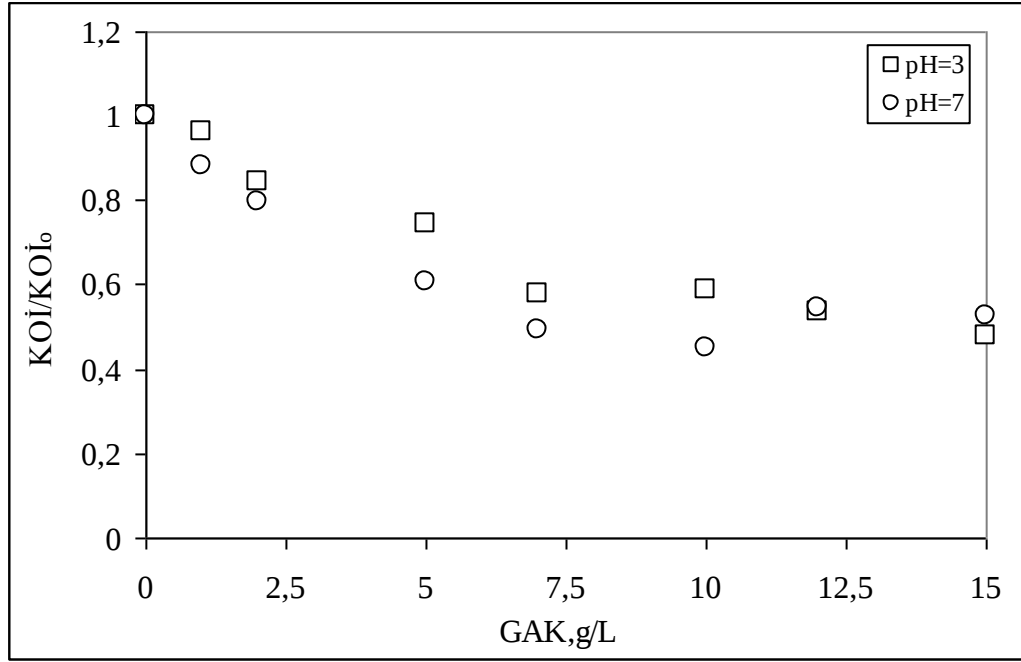


Şekil 6.23 Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.085 \text{ l/cm}$

Yukarıdaki şekilde doğruların eğimleri aynı olmakla birlikte $\text{pH} = 3$ değerinde adsorpsiyon kapasitesinin daha büyük olduğu görülmektedir. Ozonlama ile atıksuyun renginin hemen hemen tamamı giderildiği görülmekle birlikte, ozonlamadan sonra atıksuyun rengi açık sarı, kalıcı bir hale dönüşmektedir. Ve kalan bu rengin de GAK adsorpsiyonu ile giderildiği, adsorpsiyon izoterm sabitlerindeki artışa dayanarak da görülebilmektedir.

2. KOİ Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi

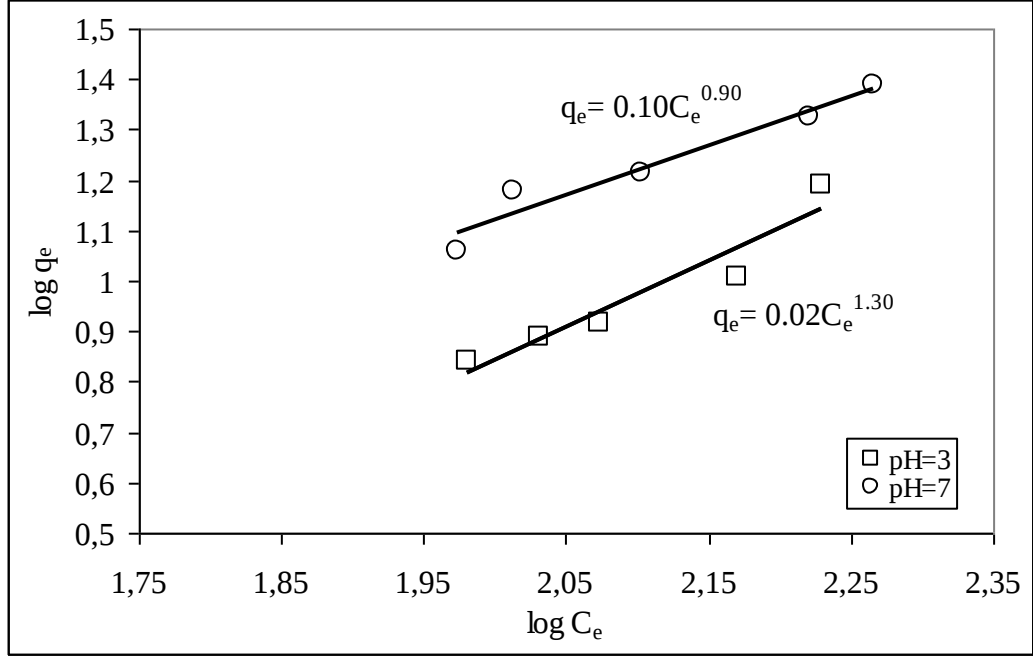
GAK dozunun artması ile biyolojik olarak arıtılmış + ozonlanmış olan atıksuyun KOİ gideriminin değişimi $0-15 \text{ g/L}$ GAK kullanımı için Şekil 6.24’de gösterilmektedir. 10 g/L GAK ile 8 saat adsorpsiyon deneyi sonucunda da $\text{pH} = 3$ ’de küçük bir farklılık görülmektedir.



Şekil 6.24 Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile KOİ Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 205 \text{ mg/L}$

KOİ giderimi ozonlama ile $\text{pH} = 3$ değerinde etkili olmaktadır. Daha önceki bölümde $\text{pH} = 3$ ’de ozonun renk giderimi üzerinde boyar madde kimyasalları ile seçici bir reaksiyon verdiği fakat verilen ozonun hepsinin renk gideriminde kullanıldığı görülmüştür. $\text{pH} = 3$ ’de ozonlanmış olan boya moleküllerinin yapılarının parçalanması ile istenilen renk giderimine ulaşılsa da büyük moleküllerin parçalanmasıyla oluşan küçük yapıli organik maddeler adsorpsiyon kapasitesi

üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca ozonlanmış numunenin ozonlama ile biyolojik ayrışabilirliğinin artması adsorpsiyon kapasitesinin de artmasını gerektirmektedir. Şekil 6.25’de ise pH = 3 ve pH = 7 de ozonlanmış olan numunenin lineer izoterm doğruları ve doğru denklemlerine dayanarak izoterm sabitleri bulunmaktadır.



Şekil 6.25 Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: KOİ₀ = 205 mg/ L

pH'nin KOİ izotermi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, pH = 7 de 1/n değeri yani doğrunun eğimini daha küçük olduğu görülmektedir. pH = 7 değerinde ozonlanmış olan numunenin adsorplanabilirliği daha büyüktür. KOİ giderimi açısından atıksuyun pH = 7’de ozonlanmasının KOİ giderimi üzerine artı bir etkisi olur iken aynı etkisizlik pH değerleri için geçerli olmaktadır. Tablo 6.11’de biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun KOİ ve renk değerleri için bulunan izoterm sabitlerinin biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun KOİ ve renk değerleri için bulunan izoterm sabitleri ile karşılaştırılması sonucunda ozonlamanın adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi belirlenmiştir. Ayrıca bulunan 1/n >=1 olması adsorpsiyon reaksiyonlarının tersinir olmayan reaksiyonlara gittiğinin de göstergesidir. Bu durumda GAK’nun rejenere edilmesi zor olmaktadır.

Tablo 6.11 Biyolojik Arıtılmış Atıksu ile Biyolojik olarak Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzotermsabitleri. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu; $KOİ_0 = 238 \text{ mg/L}$, $A_{360} = 0.194 \text{ l/cm}$ Biyolojik arıtılmış + Ozonlanmış Atıksu; $KOİ_0 = 205 \text{ mg/L}$, $A_{360} = 0.085 \text{ l/cm}$

Parametreler	KOİ			Renk, A_{36}		
Atıksu özellikleri	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2
Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksu						
pH = 3	0.40	0.80	0.91	0.14	0.90	0.96
pH = 7	0.10	1.10	0.91	0.11	0.65	0.95
Biyolojik Olarak Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksu						
pH = 3	0.02	1.30	0.91	0.23	0.95	0.95
pH = 7	0.10	0.90	0.95	0.17	0.95	0.94

Tablo 6.11’de görüldüğü üzere atıksuyun ozonlandıktan sonra GAK adsorpsiyona tabi tutulması renk giderimi üzerinde pozitif bir etki yapmaktadır. Özellikle pH = 3 de ozonun boya molekülleri ile seçici reaksiyonlar vererek renk gideriminde etkili olduğu bilinmektedir. Bu yüzden pH = 3 de adsorpsiyon kapasitesinin daha büyük bir değere ulaşması normaldir. Ozonlama ile parçalanmış büyük yapılu boyar maddelerinin küçük yapılu organik maddelere dönüşmesinden dolayı GAK’nun küçük gözenekleri içerisine adsorpsiyonu daha kolay olabilecektir.

Aynı zamanda pH = 3 değerinde biyolojik olarak arıtılmış olan atıksuda GAK adsorpsiyonu ile maksimum KOİ giderimine ulaşıldığı için K_F değerinin biyolojik olarak arıtılmış atıksu için en yüksek olduğu görülmektedir. Ozonlama ile daha polar organik maddelerin oluşması, GAK yüzeyi üzerinde adsorplanabilirliğini azaltacaktır.

pH = 7 değerinde atıksuyun ön ozonlanmasının GAK üzerinde dikkate değer bir etki göstermediği sonucuna varılabilir. pH = 7 değerinde adsorpsiyon ve ozonlama prosesinin etkisi birbirini dengelemekte, ozon prosesi ile ulaşılan renk giderimi izotermsabitlerinin artmasına sebep olurken boyaların ortamdaki uzaklaştırılması ise organik madde yükünü azaltması sonucunda KOİ için de adsorpsiyon kapasitesi çok

az olarak artmaktadır. Ozon ile boya molekülleri arasında seçici reaksiyonların gerçekleştiği pH = 3 değeri için adsorpsiyon kapasitesinin artması beklenen bir sonuçtur.

6.4.1.3 Biyolojik Arıtılma ve Biyolojik Arıtılma + Ozonlanma Atıksuyun GAK Adsorpsiyonu sonucu Karakterizasyonun Belirlenmesi

Yukarıda sözü edilen ileri arıtma sistemleri ile arıtılmış tekstil atıksuyunun her şarjı için “son durum” karakterizasyonu tüm ölçülen parametreler cinsinden yapılarak tesisin çeşitli mevsi nel ve proses dönemlerinden kaynaklanan farklı atıksularını temsil etmesi sağlanmıştır. Bu amaçlı tesisten alınan 4 farklı şarj için tekstil atıksuyunun GAK adsorpsiyonu, ozonlama ve ardışık ozonlama + GAK adsorpsiyonu ile ileri arıtılması ile seçilen karakterizasyon parametrelerindeki değişimleri Tablo 6.12-6.15’de verilmektedir.

1. Şarj 1:

Deney Koşulları: GAK Dozu = 2 g/L, t = 4 h, pH = 7

Ozon Dozu = 112.5 mg/L, t = 5 dak

Tablo 6.12 Şarj 1 için İleri Arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu

Parametreler	Ham Atıksu	GAK Ads.	Ozonlama
pH	7.6	7.8	8.2
İletkenlik $\mu\text{ohm/cm}$	10000	10000	11500
TÇM mg/L	6970	6560	7300
TAM mg/L	80	74 (%7)*	210
Toplam Alkalinite mg/L CaCO_3	550	602	618
Toplam Sertlik mg/L CaCO_3	312	298 (%5)*	400
Çözülmüş KOİ, mg/L	268	199 (%26)*	287
TOK mg/L	52	46 (%12)*	48 (%8)*
Renk, 1/cm			
$\lambda = 436 \text{ nm}$	0.258	0.223 (%14)*	0.147 (%43)*
$\lambda = 525 \text{ nm}$	0.229	0.200	0.075
$\lambda = 620 \text{ nm}$	0.111	0.093	0.042

* Parametreye ait değerim veri mi, %

Şarj 1 karakterizasyonu sonucunda, GAK adsorpsiyonunun ozonlama işleminden KOİ değeri mi için daha etkili olduğu görülmektedir. 2 g/L GAK ile KOİ değeri mi

ancak %26 arıtı moranına ulaşılmış, GAK ile etkin ol nayan renk gi derini ni n (% 14), 5 dak ozonlama sonucunda da < % 50 değerlerinde kald ęı gözlenmiştir. Kullanılan 2 g/ L GAK dozunun yeterli ol madi ęı ve GAK' nun çok çabuk doygunlu ęa ulaşabileceği di ęer tablo sonuçları ile karşılaştırıldı ęında düşünül mektedir. Ozonlama ile alkali nite ve TAM ni n de artış gösterdi ęı gzlen mektedir.

2 şarj 2:

Deney Koşulları: GAK Dozu = 2 g/ L, t = 4 h, pH = 3

Ozon Dozu = 112.5 mg/ L, t = 5 dak

Tablo 6.13 şarj 2 için İleri Arıtıma ncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu

Para metreler	Ha m Atıksu	GAK Ads.	Ozon+GAK**
pH	3	2.5	3.31
İletkenlik $\mu\text{ohm}/\text{cm}$	12000	13500	14000
TÇM mg/ L	7188	7800	7650
TAM mg/ L	230	215 (%7)*	135 (%41)*
Toplam Alkalinite, mg/ L CaCO_3	-	-	-
Toplam Sertlik, mg/ L CaCO_3	304	329	346
Çözünmüş KOİ, mg/ L	242	152 (%37)*	131 (%46)*
TOK, mg/ L	52	46 (%12)*	43 (%17)*
Renk, 1/ cm			
$\lambda = 436 \text{ nm}$	0.125	0.143	0.012 (%90)*
$\lambda = 525 \text{ nm}$	0.094	0.09	0.0
$\lambda = 620 \text{ nm}$	0.066	0.06	0.0

* Parametreye ait gi derim veri ni, %

** Ozonlanmış numunenin adsorpsiyonu

Yukarıdaki tablo sonuçları değerlendirildi ęinde asi dik pH'ın ozonlama ile renk gi deri mnde, adsorpsiyon ile KOİ gi deri mnde de en yüksek gi deri m veri nlerine ulaştı ęı grl mştr. Ozonlama ard ı sıra adsorpsiyon ile atıksuda gözle görülen renk he men he men kal maz iken ($A_{436} = 0$) , aynı zamanda KOİ < 150 mg/ L olarak en düşük değerlere ulaşılmıştır. Ozonlama ile TAM değeri art ması na karşın ozonlanmış numunenin adsorpsiyonu ile TAM gi deri mne (%41) de ulaşılmıştır. Ha m atıksuyun pH = 7' de GAK adsorpsiyonu ile KOİ gi deri ni %26 iken, pH = 3' de bu değerin % 37 olarak arttı ęı grl mektedir.

3. Şarj 3:

Deney Koşulları: GAK Dozu = 4 g/ L, t = 4 h, pH = 7

Ozon Dozu = 675 ng/ L, t = 30 dak

Tablo 6.14 Şarj 3 için İleri Arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu

Parametreler	Ham Atıksu	GAK Ads.	Ozonlama	Ozon+GAK **
pH	7.36	8	7.4	8.1
İletkenlik $\mu\text{ohm/cm}$	12200	12500	13500	13500
TÇM ng/ L	6634	6910	7282	7654
TAM ng/ L	320	310 (%3)*	340	210 (%34)*
Toplam Alkalinite, mg/ L CaCO_3	668	656	697	675
Toplam Sertlik ng/ L CaCO_3	360	300 (%17)*	336 (%7)*	316 (%13)*
Çözünmüş KOİ, ng/ L	248	160 (%35)*	242 (%2)*	210 (%15)*
TOK ng/ L	58	44 (%24)*	58 (%0)*	42 (%28)*
Renk, 1/ cm				
$\lambda = 436 \text{ nm}$	0.115	0.092 (%15)*	0.034 (%70)*	0.013 (%89)*
$\lambda = 525 \text{ nm}$	0.097	0.044	0.011	0
$\lambda = 620 \text{ nm}$	0.062	0.029	0.003	0

* Parametreye ait g/derim verisi, %

** Biyolojik Arıtma + Ozonlama numunenin adsorpsiyonu

Yukarıdaki sonuçlar, Tablo 6.12 ile paralel sonuçlar göstermekte olup, GAK dozunun artması ile adsorpsiyonun renk ve KOİ g/derimlerinin daha etkili olduğu görülmüştür. Ozonlama süresinin de 5 dak'dan 30 dak'a çıkması ile renk g/derimi artmış, ozonlanmış olan numunenin adsorpsiyonu sonucunda, renk asıdık pH değerlerindeki gibi yaklaşık 0 değerine ulaşmıştır. KOİ değerinin en fazla %35 mertebesinde g/derildiği tüm karakterizasyonlar sonucu söylenebilir. Ayrıca ozon ile iyi bir kısmi oksidasyonun sağlandığı bilindiği üzere TOK g/deriminde bir değişim gözlenmesi ozonun son ürünlere oksidasyonunu gerçekleştiremediğini göstermektedir.

4 Şarj 4:

Deney Koşulları: GAK Dozu = 4 g/ L, t = 4 h, pH = 3

Ozon Dozu = 450 ng/ L, t = 20 dak

Tablo 6.15 Şarj 4 için İleri Arıtma Öncesi ve Sonrası Atıksu Karakterizasyonu

Parametreler	Ham Atıksu	GAK ads.	Ozonlama	Ozon+GAK**
pH	3.1	3.9	2.83	4
İletkenlik $\mu\text{ohm/cm}$	13600	13100	13000	12500
TÇM ng/ L	10000	7552	7665	7240
TAM ng/ L	380	330 (%13)*	300 (%21)*	340 (%11)*
Toplam Alkalinite, mg/ L CaCO_3	-	-	-	-
Toplam Sertlik ng/ L CaCO_3	208	300	264	268
Çözülmüş Kİ, ng/ L	220	164 (%25)*	188 (%15)*	203 (%8)*
TOK ng/ L	58	39	43	34
Renk, 1/cm				
$\lambda = 436 \text{ nm}$	0.038	0.036 (%16)*	0.006 (%84)*	0 (%100)*
$\lambda = 525 \text{ nm}$	0.036	0.025	0	0
$\lambda = 620 \text{ nm}$	0.027	0.016	0	0

* Parametreye ait giderim verimi, %

** Biyolojik Arıtım + Ozonlama numunenin adsorpsiyonu

Yukarıdaki tabloda en dikeye değeri sonucun pH = 3' de ozonlanmış olan atıksuyun GAK dozunun da artırılarak adsorpsiyonu sonucu %100 renk giderimine ulaşıldığı olarak görülmektedir. Ozonlamanın renk giderimi üzerindeki etkisi, asidik pH değerlerinde %84 olarak en yüksek değerine ulaşmaktadır. En iyi TOK giderimine de 20 dak ozonlanmış atıksuyun adsorpsiyonu ile ulaşılmaktadır. Çünkü atıksuyun ozonlanmış ile oluşan kısımlı oksidasyon ürünleri de GAK tarafından adsorplanarak giderilebilmektedir.

6.4.2 Ozonlanmış GAK ile Adsorpsiyon İzotermelerinin Bulunması

Çokça polar bir yapıya sahip olan GAK'nun polaritesinin artması ile adsorpsiyon kapasitesi de paralelinde azalmaktadır. Organik kirlenmelerin GAK yüzeyinde adsorplanabilmesi için de karbon yüzeyi ile polarite açısından aynı özellikleri göstermesi gerekmektedir (Weber, 1972). GAK'nun klor (Cl_2), ozon (O_3), klor dioksitler (ClO_2) ve oksijen (O_2) kullanılarak oksidasyona tabi tutulması da fonksiyonel yüzey gruplarının artması ile GAK'nun polaritesini artırarak

adsorpsiyon kapasitesine negatif yönde etki ederken (Chen ve Snoeyink, 1987), oluşan fonksiyonel gruplar GAK'nun katalitik özelliklerini arttırarak adsorpsiyon kapasitesine olumlu yönde etki edecektir (Chiang 2001).

GAK'nun yapısında meydana gelebilecek değişikliklerin adsorpsiyonla KOİ ve renk giderimine olan etkisini incelemek amacıyla GAK farklı proses koşullarında ozonlanmıştır. Bunun için 8 g/L GAK pH = 3, 7 ve 11'de 2160 mg/L ozon dozu verilerek ozonlanmıştır. 10.8 mg O₃/g GAK dozajı ile ozonlanmış GAK kullanılarak hem biyolojik olarak arıtılmış hem de biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun KOİ ve renk izotermi oluşturulmuştur. Tablo 6.16'de GAK'nun farklı pH değerlerinde ozonlanması ile GAK tarafından absorplanan ozon miktarları verilmiştir.

Tablo 6.16 Farklı pH Değerlerinde GAK'nun Ozonlanması ile GAK Tarafından Absorplanan Ozon Miktarı. Deneysel Koşullar: GAK Dozu = 8 g/L, Ozon Dozu = 2160 mg/L

pH	A _{O3} (mg/L)	A _{O3} (%)
3	553	26
7	847	39
11	833	39

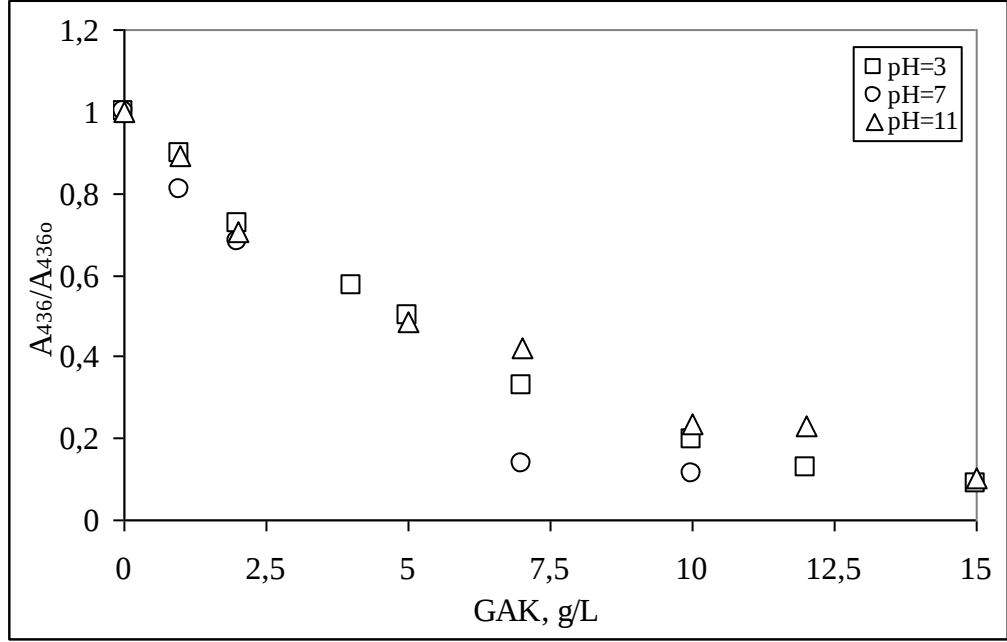
Tablo 6.16'dan da anlaşıldığı üzere GAK'nun ozonlanması için verilen yüksek miktarda ozon gazının en fazla %40'ı kullanılmakta ve verilen ozon gazının büyük bir kısmı gaz fazında uzaklaşmaktadır. Atıksuyun ozonlandığında gözleendiği üzere ozonun adsorpsiyon oranları, GAK için de geçerli olarak ozonun adsorpsiyonu alkali pH değerlerinde daha yüksektir.

6.4.2.1 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzotermi'nin Uygulanması

Çalışmanın bu bölümünde GAK'nun ozonlanmasının biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi araştırılmıştır. pH = 3, 7 ve 11'de ozonlanmış olan GAK ile biyolojik olarak arıtılmış atıksu ile 24 saatlik adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon ile GAK yüzeyine absorplanan ve çözelti içerisinde kalan kirlenitçilerin KOİ ve renk değerlerine dayanarak izoterm sabitleri belirlenmiştir.

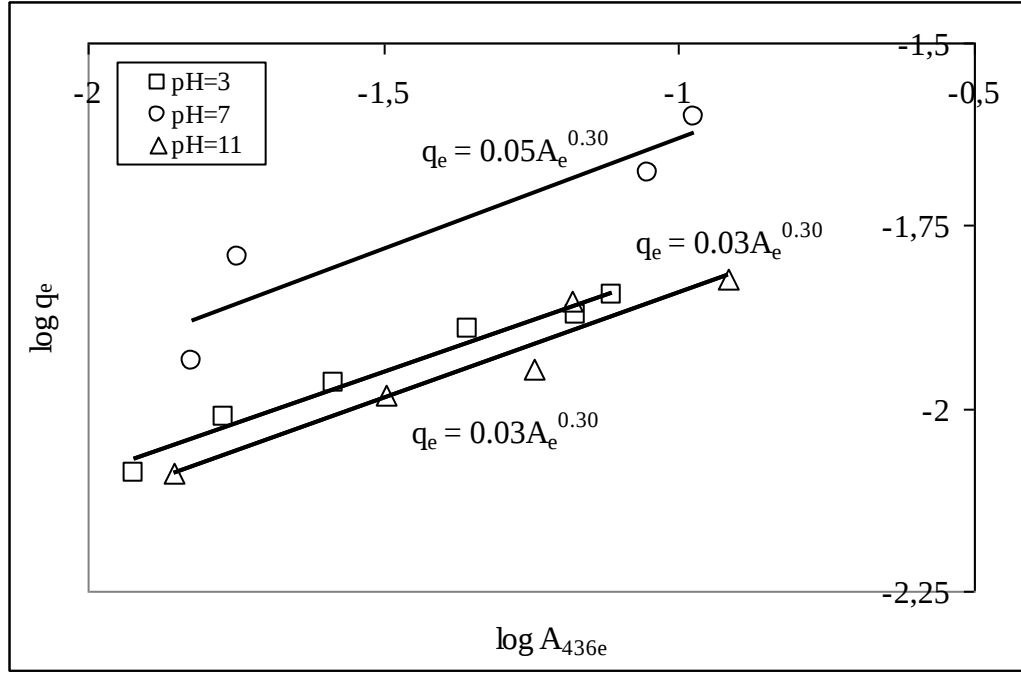
1. Renk Parametresi Esas Alınarak Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi

GAK dozunun artması ile renk gideriminin değişimi 0-15 g/L GAK kullanımı için Şekil 6.26'de gösterilmektedir. Şekil 6.27'de ise pH = 3, 7 ve 11'de ozonlanmış olan GAK ile biyolojik arıtılmış atıksuyun lineer izoterm doğruları ve grafiklerinin denklemleri görülmektedir.



Şekil 6.26 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile Renk Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.134 \text{ 1/cm}$

GAK'nun ozonlanması ile pH = 7'de, 12 gr GAK kullanımı nda %100'lük bir renk giderimine ulaşıldığı görülmektedir. pH = 3 ve 11'de ise hâ m GAK kullanılarak elde edilen renk giderimlerine ulaşılmıştır. GAK'nun ozonlanması sonrasında renk absorbansı değerleri pH değişiminden çok fazla etkilenmemekle birlikte pH = 7'de renk absorbanslarında bir azalma eğilimi görülmektedir. GAK'nun ozonlanmasının pratik olarak pek uygun olmadığı sonucuna da varılabilmektedir. Şekil 6.27'de ise pH = 3, 7 ve 11'de ozonlanmış olan GAK ile biyolojik arıtılmış atıksuyun lineer izoterm doğruları ve grafiklerinin denklemleri görülmektedir.

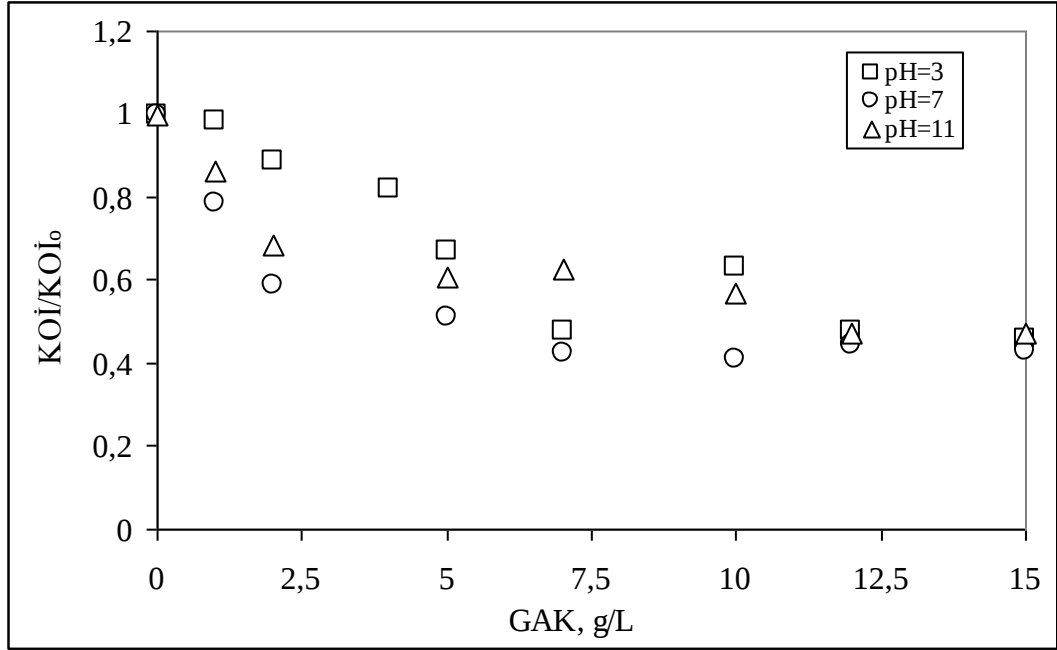


Şekil 6.27 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.134 \text{ l/cm}$

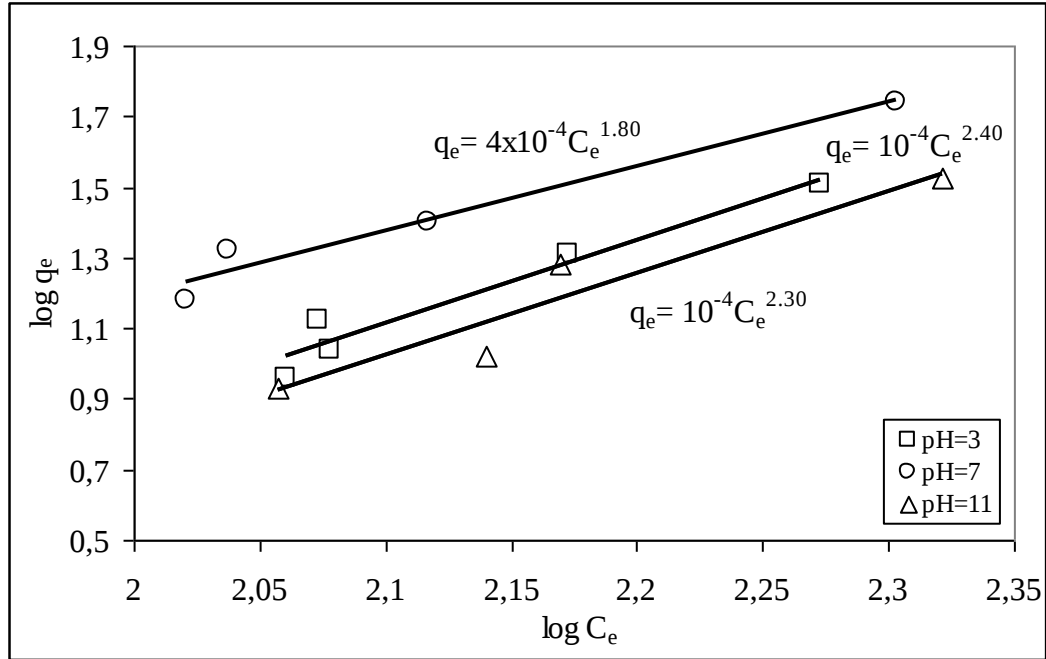
Ozonlama ile GAK yapısının bozulması sonucunda adsorpsiyon kapasitesinde düşme gözlenmektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş pH = 7’de %50 iken, pH = 3’de %70’e çıkmaktadır. pH = 3 ve pH = 11 de izoterm eğrileri arasında fark görülmediği, pH = 7’de ozonlanmış GAK’nun adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık iki katı değerlere ulaştığı görülmektedir. Ozonlama sonrasında GAK yüzeyinde bulunan ve oksijen içeren fonksiyonel (karbonil, karboksil, fenol ve lakton) gruplarının artması GAK’nun katalitik özelliklerini ve adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Bu etkinin gözlemlendiği pH değeri ise pH = 7 olarak literatürde de yer almaktadır (Polovina Babić ve diğ., 1997).

2. KCl Parametresi Esas Alınarak Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi

GAK dozunun artması ile KCl değeri mininin değişimi 0-15 g/L GAK kullanımı için Şekil 6.28’de gösterilmektedir. Şekil 6.29’da ise pH = 3, 7 ve 11 de ozonlanmış olan GAK ile biyolojik arıtılmış atıksu adsorpsiyonunun lineer izoterm doğruları ve doğru denklemleri ile izoterm sabitleri görülmektedir.



Şekil 6.28 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile KOİ Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $KOI_o = 250$ mg/L



Şekil 6.29 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $KOI_o = 250$ mg/L

Görül düğü gi bi pH = 7 değeri nde renk gi deri ni için görü l en et ki KOİ i ç in de geçer li ol maktadır. GAK' nun ozon lan ması ile adsorpsi yonun esas ol arak gerç ekleş ti ğ i küçük gözeneklerin yapısı de ğ iş mekte ve ozonun etkisi ile daha büyük gözenekler

oluşmaktadır. Bunun sonucunda ise kirleticilerin adsorplanabileceği aktif yüzey alanı önemli derecede azalmaktadır (Lu ve Chung, 2000). Aynı zamanda GAK'nun ozonlanması ile oluşan büyük gözenekler içerisinde büyük molekül yapıları boyaların da adsorplanması beklenmektedir. pH = 7'de adsorpsiye kapasitesinin diğer pH değerleri ile çok farklı olmayıp küçük bir artışının olduğu ve hepsinde ozonlanmış GAK'nun adsorpsiye kapasitesinin 0 değerine yaklaştığı gözlenmektedir.

Tablo 6.17'de hem GAK ve 2160 mg/L ozon ile pH = 3, 7, ve 11'de ozonlanmış olan GAK ile biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun adsorpsiyonu sonucunda ulaşılan KOİ ve renk giderimleri ile bulunan Freundlich izoterm sabitleri verilmiştir.

Tablo 6.17 Hem GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu, $KOİ_o = 238 \text{ mg/L}$, $A_{436o} = 0.194 \text{ 1/cm}$

Parametreler	KOİ			Renk, A_{436}		
Atıksu Özellikleri	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2
Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksu Ads.						
pH = 3	1×10^{-4}	2.40	0.95	0.03	0.30	0.97
pH = 7	4×10^{-4}	1.80	0.96	0.05	0.30	0.86
Hem GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksu Ads.						
pH = 3	0.40	0.80	0.91	0.14	0.90	0.96
pH = 7	0.10	1.10	0.91	0.11	0.65	0.95

Tabloda da görüldüğü gibi GAK ozonlandığında yüzey özelliklerine etki ederek yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi ile ozonlama sonrasında oluşan yüzey fonksiyonel grupları GAK'nun adsorpsiye kapasitesini değiştirecek ve yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere adsorpsiye üzerinde olumsuz yönde etki yaratacaktır.

Ozonlama ile oluşan büyük gözeneklerin spesifik adsorpsiye alanını azaltması ve ozonlanan GAK'nun polar yapıya dönüşerek hidrofilik özellikte olması GAK adsorpsiyonu için olumsuz etki etmektedir. GAK'nun da sonuçta bir organik madde olması ozonun GAK'nu da okside ederek yapısını bozmasına sebep olabilmektedir.

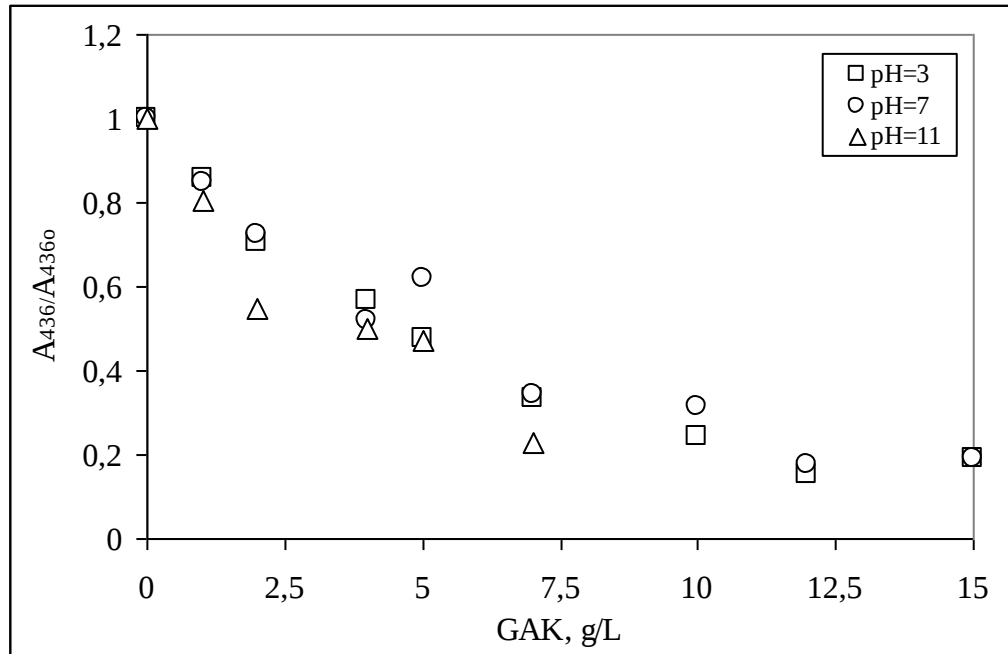
pH= 7 de ozonlanmış olan GAK' nun ha m GAK ile karşılaştırıld ığında %50 daha az adsorpsi yon kapasitesi ne sahip ol ması na rağmen renk gi deri ni için çok az da olsa etkili olabileceğini göster mektedir. Bunun sebebi ise ozonlanmış olan GAK' nun gözenekleri ni n genişlemesi yle ol uş an büyük gözenekleri n büyük yapı lı boya molekülleri ni adsorbe edebil mesi ne dayanmaktadır.

6.4.2.2 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuya Farklı pH Değerlerinde Freundlich İzoter mi ni n Uygulanması

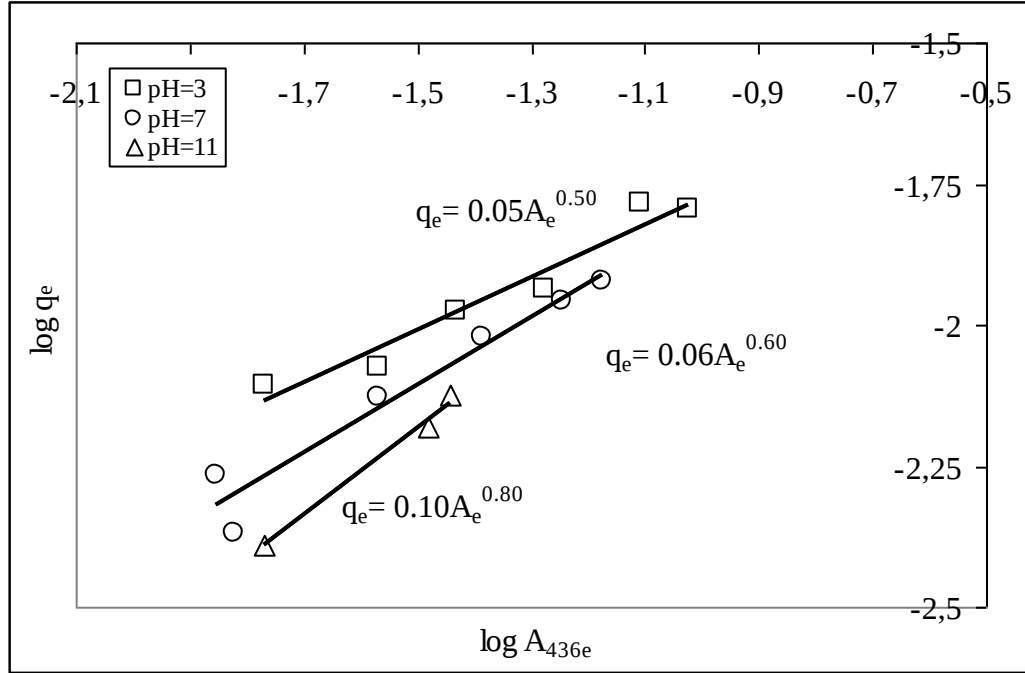
Bu bölümde he m atıksuyun ozonlanması nı n he m de GAK' nun ozonlanması nı n adsorpsi yon kapasitesi ne olan etkisi araştırıl mıştır. Bunun için biyolojik arıtılmış atıksu numuneleri pH= 7' de 20 dak süresi nce 1.35 g/h ozon debisi ile ozonlanmış, GAK ise pH= 3, 7 ve 11 de 2.60 g/h ozon giriş debisi ile ozonlanmış tır.

1. Renk Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoter mSabitleri ni n Belirlenmesi

GAK dozunun 1 g/L- 15 g/L arasında art ması ile A_{436}/A_{4360} normalize edil miş renk değerlerindeki değışi mŞekil 6.30' da, pH= 3, 7 ve 11' de 15 dak ozonlanmış GAK ile pH= 7 de 20 dak biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun Freundlich izoter m doğrusu ve doğru denklemleri ile izoter msabitleri Şekil 6.31' de veril mektedir.



Şekil 6.30 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Art ması ile Renk Gi deri ni Üzeri ne Etkisi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.075$ 1/cm



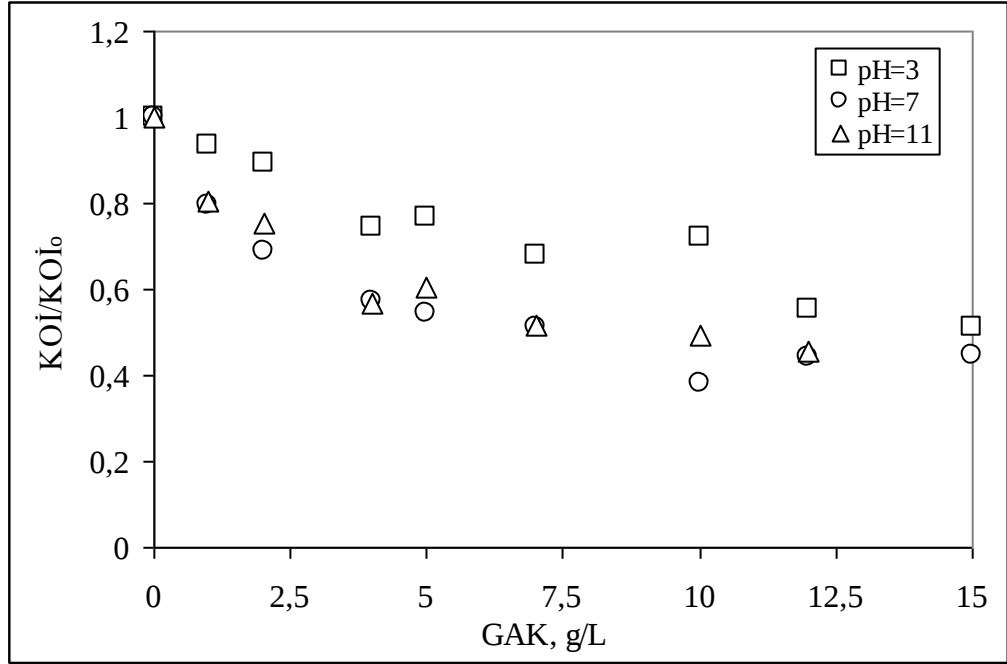
Şekil 6.31 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Giderimi için İzoterim Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $A_{4360} = 0.075 \text{ l/cm}$

Yukarıdaki şekilde pH = 11’de adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğunun farklı olduğu ve pH = 11 değerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. pH= 3 ve pH= 7’de çok fazla bir fark olmamakla birlikte pH= 7’de en optimum sonuçlara ulaşılmaktadır.

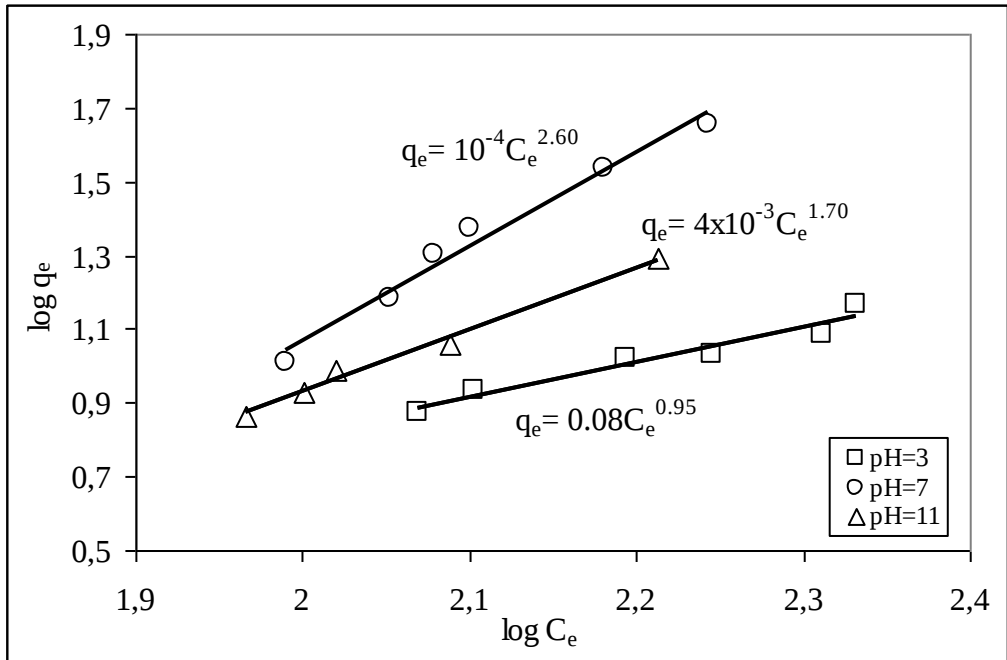
2. KOİ Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterim Sabitlerinin Belirlenmesi

GAK dozunun 1 g/L - 15 g/L arasında artması ile KOİ/ KOİ₀ normalize edilmiş KOİ değerlerindeki değişim Şekil 6.32’de, pH= 3, 7 ve 11’de 15 dak ozonlanmış GAK ile pH= 7 de 20 dak biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun Freundlich izoterim doğrusu ve doğru denklemleri ile izoterim sabitleri Şekil 6.33’de verilmiştir.

Şekil 6.31’de görüldüğü gibi GAK ve biyolojik arıtılmış atıksuyun ozonlanması ile hem GAK ile ozonlanmış atıksu adsorpsiyonu arasında fark hemen hemen yoktur. Genel olarak KOİ giderimindeki azalmanın yalnızca GAK’nun ozonlanması ile eşdeğer olduğu görülmektedir. GAK’nun adsorpsiyon için mevcut yüzey alanının ozon ile bozulmasından dolayı adsorpsiyonun da kötüleştiği söylenebilir. Ayrıca GAK’nun organik kökenli bir madde olması, ozon ile parçalanması sonucunda KOİ giderimi üzerinde olumsuz etki yapabilecektir (Jekel, 2001).



Şekil 6.32 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile KOİ Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 218 \text{ mg/L}$



Şekil 6.33 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 218 \text{ mg/L}$

Tablo 6.18’de ozonlanmış GAK ile biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun ve ozonlanmış GAK ile biyolojik arıtılmış atıksuyun ozonlaması halinde adsorpsiyon

kapasitesi üzerine etkileri görülmekte, KOİ ve renk giderimleri ile Freundlich izoterm sabitleri verilmektedir.

Tablo 6.18 Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış ve Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde KOİ ve Renk Giderimi için Hesaplanan Freundlich İzoterm Sabitleri. Deneysel Koşullar: Biyolojik Arıtılmış Atıksu; $KOİ_0 = 238 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.194 \text{ l/cm}$ Biyolojik Arıtılmış + Ozonlanmış Atıksu; $KOİ_0 = 218 \text{ mg/L}$, $A_{4360} = 0.075 \text{ l/cm}$

Parametreler	KOİ			Renk, A_{436}		
Atıksu Özellikleri	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2	K_F (L/g)	1/n (-)	R^2
Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksu						
pH = 3	10^{-4}	2.40	0.95	0.03	0.30	0.97
pH = 7	4×10^{-4}	1.80	0.96	0.05	0.30	0.86
pH = 11	10^{-4}	2.30	0.91	0.03	0.30	0.94
Ozonlanmış GAK ile Ozonlanmış + Biyolojik Arıtılmış Atıksu						
pH = 3	0.08	0.95	0.95	0.05	0.50	0.95
pH = 7	10^{-4}	2.60	0.98	0.06	0.60	0.95
pH = 11	4×10^{-3}	1.70	0.99	0.10	0.80	0.99

Atıksuyun ozonlanması ile molekül boyutunun küçülmesi ile GAK'nun küçük gözenekleri içerisine adsorplanabilen boyar maddeleri adsorpsiyon kapasitesini arttırabilecektir (Chen ve diğ., 1987).

Ozonlanmış GAK'nun biyolojik arıtılmış atıksu ile adsorpsiyon sonuçlarının biyolojik arıtılmış + ozonlanmış atıksuyun adsorpsiyonundan daha kötü olduğu görülmektedir. Ozonlanmış GAK'nun polaritesinin artmasına karşılık ozonlanmış atıksuyun polaritesinin de artması adsorpsiyon açısından atıksuyun GAK'a olan adsorplanma eğilimini arttırmaktadır. Polar yapılu adsorbatın daha polar yapılu adsorbanları tercih ettiği adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini gösteren genel bir kuraldır. Çözelti içerisinde mevcut polar bileşikler, non-polar yapıdaki çözelti içerisinde polar adsorbent ile adsorbe edilmekte olup genellikle polar çözelti içerisinde non-polar adsorbent kullanımı tercih edilmektedir. Fakat fonksiyonel grupların artması yüksek bir polariteye sebep olmaktadır (Weber, 1972).

Ozonlanma prosesi ile boyar maddelerin daha küçük organik maddelere parçalanması adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pozitif etki yaratırken özellikle reaktif boyaların yüzeyde tutunma şeklinde olan adsorpsiyonu da renk giderimi üzerinde küçük bir etkiye sebep olabilecektir (Rorrer, 1993).

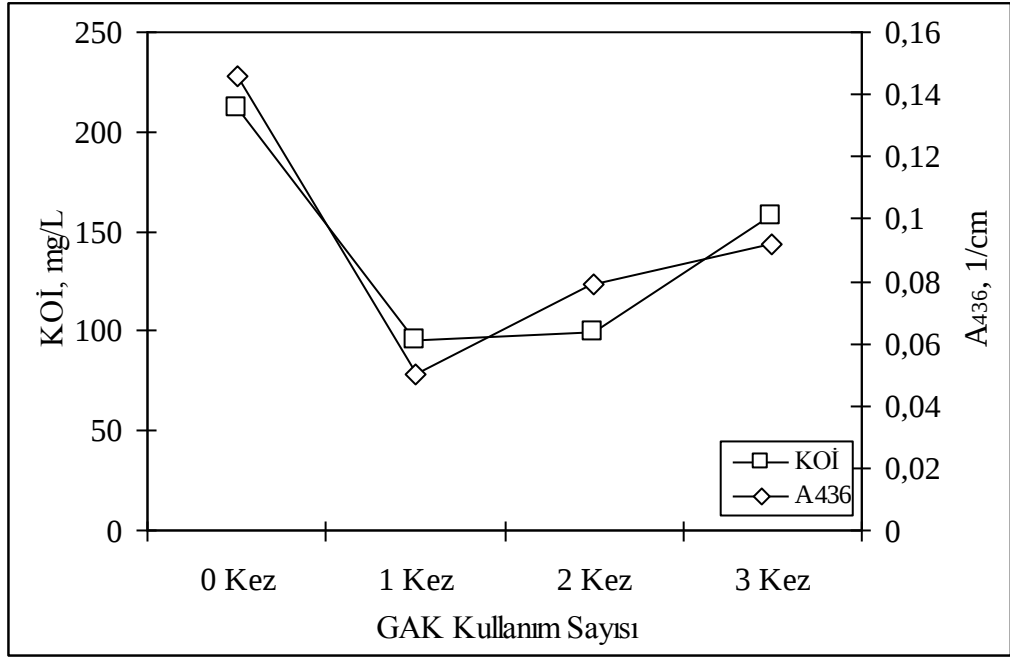
GAK'nun ozonlanması ile ulaşılan KOİ ve renk giderimi izoterm sabitlerinin pH değerinden bağımsız olduğu görülmektedir. Dikkate değer tek değer ise $pH = 11$ 'de renk giderimi üzerindeki izoterm sabiti dir ($K_F = 0.10$).

6.4.3 GAK'nun Ozon ile Rejenere Edilebilirliği'nin Araştırılması

Doygunluğa ulaşmış olan adsorbanların oksidatif olarak rejenerasyonu pahalı bir yöntem olan boyaların ozonlanması na ve konvansiyonel rejenerasyon yöntemlerine bir alternatif olarak uygulanmaktadır. Oksidatif rejenerasyonun amacı adsorplanmış olan bileşiklerin oksidasyonunu sağlayarak adsorbana adsorpsiyon kapasitesini yeniden kazandırma ve yeniden kullanımı sağlamaktır. Oksidatif rejenerasyonun en önemli avantajı farklı bir yerde rejenerasyonun olması ve oluşan konsantre atıkları uzaklaştırmama problemi nin olmasıdır (Kornmüller ve diğ., 2001).

6.4.3.1 GAK'nun Doygun Hale Getirilmesi

GAK'nun biyolojik arıtılmış atıksu ile doyurulması sırasında GAK'nun 1 L hacminde atıksu ile sadece karıştırılmasıyla 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon deneyleri sonucunda GAK'nun kullanımsayısına bağlı olarak KOİ ve renk giderimindeki değişimi Şekil 6.34'de verilmektedir. Aynı GAK'nun farklı atıksu şarjları ile tekrar tekrar kullanımı ile renk ve KOİ giderimi açısından %65-75 arasında doygunluğa ulaşıldığı şekilde görülmektedir.



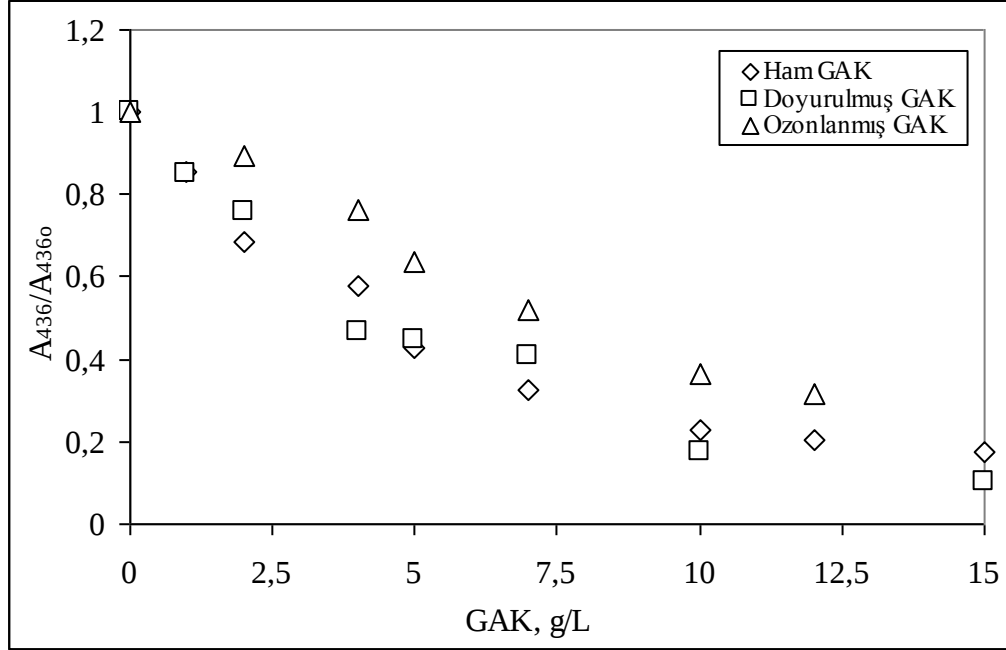
Şekil 6.34 Biyolojik arıtılmış Atıksu ile GAK'nun Kullanım Sayısının KOİ ve Renk Değerlerine Etkisi, Deneysel Koşullar; $KOI_0 = 212 \text{ mg/L}$, $A_{436} = 0.146 \text{ 1/cm}$

Görüldüğü gibi GAK'nun 2. kez kullanımdan sonra KOİ ve renk değerlerine ulaşamamakta hatta bu değerlerde artış gözlenmektedir. KOİ değeri %55 iken %25'e düşmekte, renk değeri ise %86'dan %36 değerine gerilemektedir. Dolayısıyla GAK'nun doygunluğa doğru yaklaştığı düşünülerek, GAK'a tekrar eski adsorpsiyon kapasitesini kazandırabilmek amacıyla GAK ozonlama ile rejenere edilmiştir.

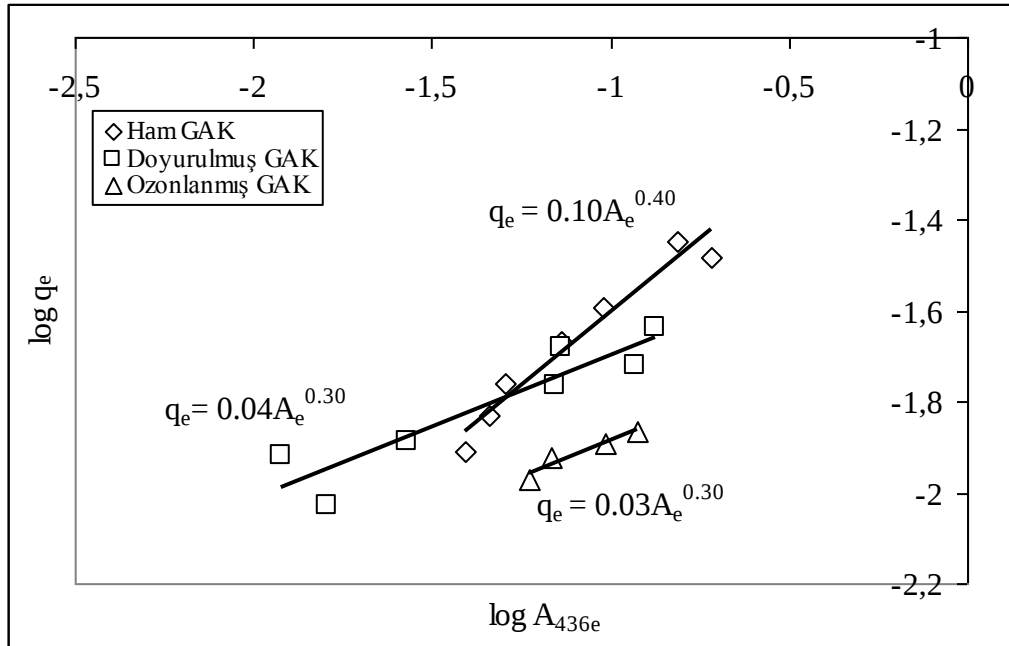
6.4.3.2 GAK'nun Ozonlanması

5.5 g/L GAK'nun 2.6 g/saat ozon debisi ile 15 dak ozonlandığı rejenerasyon deneylerinde doyurulan GAK'nun adsorpsiyon kapasitesini tekrar kazanabilmesi için yapılan ozonlama işleminin etkisini incelemek amaçlı izoterm deneyleri yapılmıştır. Renk ve KOİ değerleri esas alınarak ham GAK'nun adsorpsiyon sabitleri doyurulmuş ve ozonlanmış GAK ile karşılaştırılarak yapılan rejenerasyonun ne kadar etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 6.35'de ham GAK, doyurulmuş GAK ve rejenere edilmiş GAK ile renk değerlerinin değişimi görülmektedir. Şekil 6.36'da GAK'nun ham, doymuş ve ozonla rejenere edilmiş hallerinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden izoterm katsayıları hesaplanmaktadır.

1. Renk Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoter mSabitlerini n Belirlenmesi



Şekil 6.35 Ham GAK, Doyurulmuş GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile Renk Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $A_{360} = 0.158 \text{ 1/cm}$



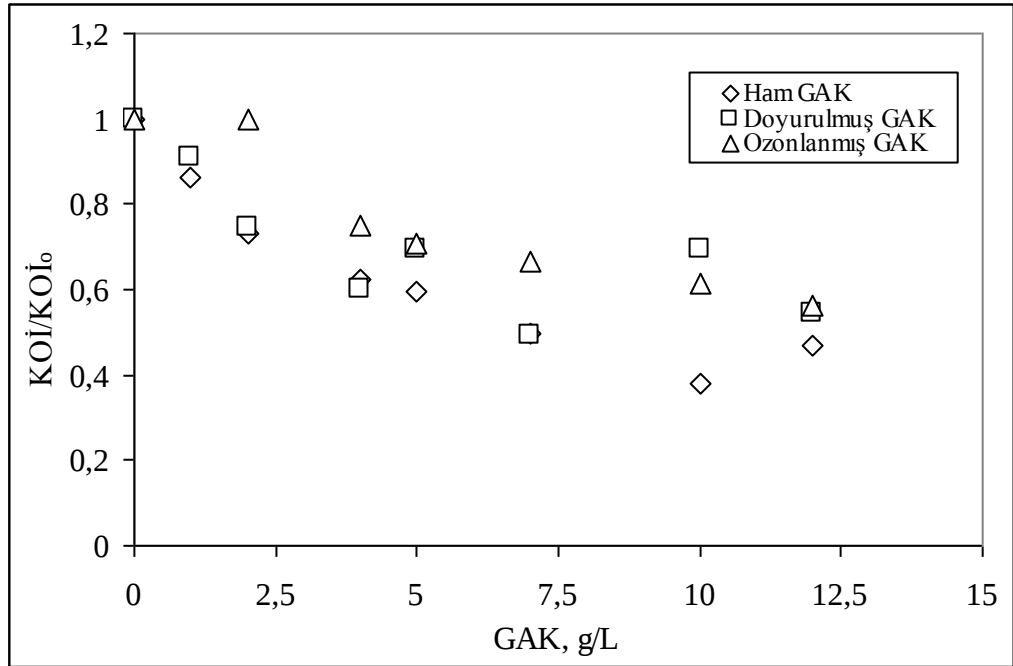
Şekil 6.36 Ham GAK, Doyurulmuş GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Giderimi için İzoter mSabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $A_{360} = 0.158 \text{ 1/cm}$

Şekilde görüldüğü gibi GAK dozunun artması ile doygunluğa ulaşan GAK'nun adsorpsiyonu ile ulaşılan renk değerlerini n ham GAK'nun adsorpsiyon sonuçları ndan

daha kötü olduğu gözlenmiş fakat yapılan ozonla rejenerasyon sonrasında da ham GAK'nun adsorpsiyon kapasitesine ulaşılamaz iken tekrar tekrar kullanılarak doyurulmaya çalışılan GAK'nun da hala adsorpsiyon kapasitesinin olduğu ve ozonlanmış GAK ile hemen hemen aynı adsorpsiyon gücüne sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 6.36'da görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ham GAK adsorpsiyonu ile ulaşılmış, rejenerate edilmiş olan GAK'nun adsorpsiyon kapasitesinin doyurulmuş GAK'dan farklı olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak ozonlanmış olan GAK'nun adsorpsiyonu üzerindeki iyileşmenin uygulama açısından yeterli olmadığı söylenebilir.

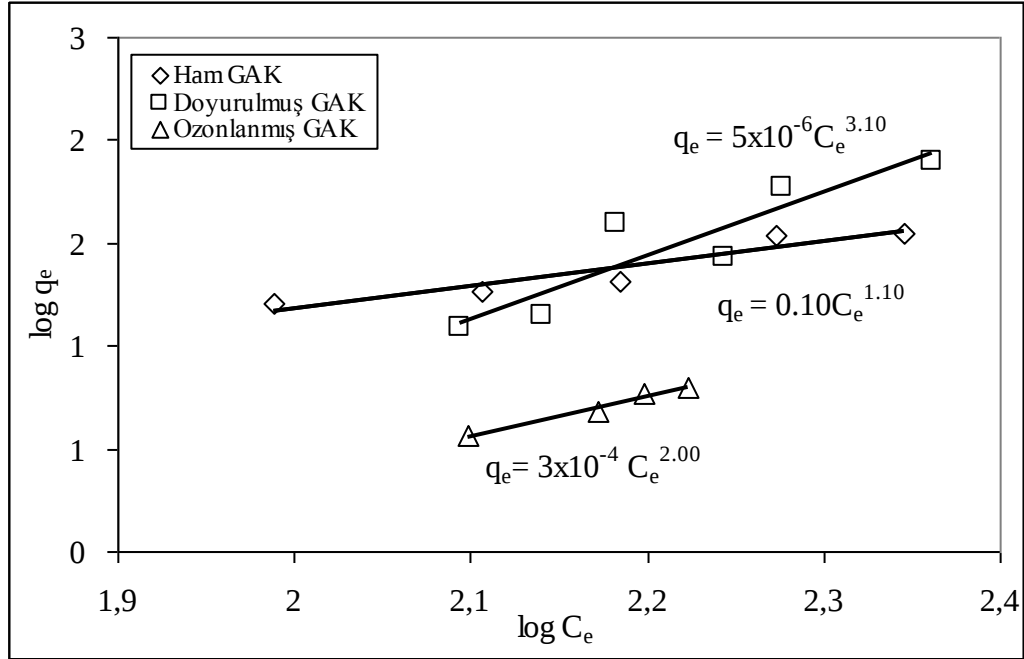
2. KOİ Değerleri Esas Alınarak Freundlich İzoterim Sabitlerini Belirlenmesi



Şekil 6.37 Ham GAK, Doyurulmuş GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde GAK Dozunun Artması ile KOİ Giderimi Üzerine Etkisi. Deneysel Koşullar: $KOİ_0 = 261 \text{ mg/L}$

Şekil 6.37'de GAK'nun 1 L atıksu ile 4 saat boyunca karıştırılması ve bu işlemin 3 kez tekrar edilmesi ile doyurulmuş olan GAK'nun ve ozon ile 15 dak 2.6 g/saat ozon debisine tabi tutulan rejenerate edilmiş GAK'nun KOİ değerleri üzerindeki değişimi verilmiştir. Sonuç olarak şekilde doyurulmuş GAK ve ozon ile rejenerate edilmiş GAK'nun adsorpsiyonu ile ulaşılan KOİ değerleri arasında dikkate değer bir fark görülmektedir. Şekil 6.38'de ise ham GAK, doyurulmuş GAK ve ozonlanmış

GAK'nun KO_2 değerleri esas alınarak Freundlich izotermini lineer doğrusu ve adsorpsiyon eşitlikleri verilmiştir.



Şekil 6.38 Ham GAK, Doyurulmuş GAK ve Ozonlanmış GAK ile Biyolojik Arıtılmış Atıksuyun Farklı pH Değerlerinde Renk Giderimi için İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi. Deneysel Koşullar: $KO_2 = 261$ ng/L

Ham GAK'nun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu Şekil 6.38'de görülmektedir. Atıksu ile doyurulmuş olan GAK'nun adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 0 değerinde iken GAK'nun rejenere edilmesi ile bu değer % 63'lük bir artış göstermiştir. Ama elde edilen tüm değerlere bakıldığında taktirde yaklaşık 0 olan bu değerler arasındaki fark pek bir anlam ifade etmemektedir. Tablo 6.19'da KO_2 ve renk giderimlerine göre ham GAK, doymuş ve rejenere edilmiş GAK'nun izoterm sabitleri verilmiştir.

Şekildeki izoterm sabitlerinden $1/n$ değerlerinin genellikle >1 değerinde olması adsorpsiyon reaksiyonlarının tersinir olduğunu ve bu adsorpsiyon reaksiyonlarında GAK'nun rejenere edilmesinin zor olduğu bilinmektedir. GAK yüzeyine adsorplanan adsorbatlar desorplanma eğiliminde olduklarından GAK'nun doymuşluğa ulaştıktan sonra değiştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 6. 19 Ha m GAK, Doygun GAK ve Rejenere edil miş GAK ile pH = 7’ de KOİ ve Renk için İzoter m Sabitlerini n Belirlenmesi

pH	Koi			Renk, A ₃₆		
	K _F (L/g)	1/n (-)	R ²	K _F (L/g)	1/n (-)	R ²
Ha m GAK	0. 10	1. 10	0. 91	0. 11	0. 64	0. 95
Doyur ul muş GAK	5x10 ⁻⁶	3. 10	0. 84	0. 04	0. 26	0. 9
Ozonlan m ř GAK	3x10 ⁻⁴	2. 00	0. 98	0. 03	0. 32	0. 90

Tabloda görüldüğü gi bi GAK’ nun KOİ gderimi üzerine etkisi GAK’ nun ozonla yapısının bozulması sonucu 0 değeri ne yaklaş maktadır. Aynı sonuçlara daha nceki GAK’ nun ozonlanması ile biyolojik arıtıl m ř atıksuyun adsorpsi yon izoter mlerinde de ulaşıl maktadır. Sonuç olarak GAK’ nun ozonlanması GAK’ nun yüzey özelliklerini ve kimyasal yapısını değıştirerek adsorpsi yon kapasitesini azalt maktadır. Yine de ozonlama ile renk gderimi açısından %75 değeri nde bir iyileş me söz konusudur.

Grldğ zere GAK’ nun ozon ile oksidatif rejenerasyonuna çalışılsa da bu yöntemin etkili ol madığı kanıtlanmıştır. Literatürde de farklı bir adsorban olarak kullanılan Cucurbituril’in ozon ile rejenerasyonu denen miş, fakat ozonlama sırasında adsorbanın bağlarının ayrılarak yapısının parçalanması sonucu ol uş an organik maddeler ile KOİ değeri nde artış gözlenmiştir (Jekel ve diğ., 2000).

Ayrıca GAK’ nun ozonlanması üzerine yapılan alış malar da da, ozonun GAK’ nun fiziksel yapısı üzerinde ol umlu etkisi ol duğunu göster miştir. Ozon ile gözeneklerin boyutunun büyümesi ne karşın, yeni küçük gözeneklerin ol uş ması yüzey alanını genişletebilecektir. Ayrıca ol uş an yüzey fonksiyonel grupları daha çok hidroksil ve karboksil grupları ol duğu için GAK’ nun aktivitesi ne ol umlu etkisi ol abilecektir. Bu sonuçlar da ozonun GAK oksidasyonu üzerindeki etkisini farklı bir şekilde yorumlanmaktadır (Chiang ve diğ., 2001).

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi atıksuları için farklı bir ileri arıtma alternatifi olarak çalışılan granüler aktif karbon (GAK) adsorpsiyonu ve ozonlamanın aynı anda ve ardışık uygulanması ile yalnızca GAK adsorpsiyonu ve ozonlama prosesine ait en önemli sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır;

1. Yapılan ozonlama deneyleri sonucunda pH'nın giderim verimleri üzerinde fazla bir etkisi gözlenmemiştir. Reaktöre 22.4 mg/dak ozon dozu 30 dak beslendiğinde en yüksek renk giderim katsayısı pH = 3'te 0.15 l/dak ve aynı pH değerinde renk giderimi %94 olarak bulunmuştur. pH = 9'da 3.6 mg O₃/mg KOİ_o'lık spesifik ozon dozu için %30 KOİ giderimi veya mg ozon başına 0.4 mg KOİ giderimi elde edilmiştir. Ozonun en fazla atıksu fazına geçtiği pH = 11'de absorplanan ozon miktarı giriş debisinin %35'i bulunmuştur.
2. 2 g/L ve 10 g/L GAK dozları arasında yapılan adsorpsiyon deneylerinde 4 saat sonunda dengeye ulaşılmış ($q_{KOİ} = 41.5$ mg KOİ/g GAK), KOİ giderimi GAK dozu ile doğru orantılı olarak artış göstermiş ve en yüksek KOİ giderimi ise pH = 3'te %37 olarak bulunmuştur. Aynı şartlarda renk giderimi için %60 değerine ulaşılmıştır. Buna rağmen teknik, pratik ve ekonomik anlamda KOİ giderimi için en uygun adsorpsiyon pH'ı olarak tekstil atıksuyunun doğal pH'ı olan pH=7 seçilmiştir. Bu pH'ta 4 g/L GAK için %35 KOİ ve %37 renk giderimi elde edilmiştir.
3. GAK'nun ozonla beraber kullanıldığı deneylerde en iyi sonuçlar yine pH=7'de bulunmuş, bu deneylerde GAK'nun ozonlama üzerindeki katalitik etkisi nedeniyle %94 renk ve %25 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Aynı etki, pH = 5 değerinde de görülmektedir. pH= 5-7 aralığında ortalama renk giderim hız sabiti 0.07 l/dak değerinde bulunmuş fakat ozonun tek başına (GAK'nun varlığı olmaksızın) uygulandığında pH = 9'daki en yüksek arıtma performansı na

ulaşılanmıştır. Başka bir deyişle, GAK mevcut iken ile aynı anda ozonlanmanın KOİ giderimini açısından $pH = 5-7$ aralığında KOİ giderimine etki gözlenmesi ne karşın $pH = 9$ 'da GAK olmaksızın da benzer renk ve KOİ giderimi sonuçları elde etmek mümkündür.

4. Ozonlanmış olan atıksuyun GAK adsorpsiyonu ile yalnızca renk giderimi üzerinde etki gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak atıksuda mevcut organik kirleticilerin ozonla oksidasyon ürünlerinin GAK yüzeyine çeşitli nedenlerden dolayı (oksidasyon ürünlerinin molekül ağırlığı, boyutu, polaritesi v.b.) daha kolay adsorplanıyor olması gösterilebilir. Örneğin ozonlanmanın etki ile renk giderim hız katsayısı $k_{d,436} = 0.07$ 1/dak iken $k_{d,436} = 0.11$ 1/dak'ya yükselmiştir.

Hem GAK ve ozonlanmış GAK ile biyolojik olarak arıtılmış ve ozonlanmış + biyolojik arıtılmış atıksu için oluşturulan adsorpsiyon izotermlerinde ozonun boyalar ile seçici reaksiyonlara girdiği ve maksimum renk giderimine ulaşıldığı $pH = 3$ 'de ozonlanmış atıksuyun renk için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı (Biyolojik arıtılmış; $K_f = 0.14$ L/g iken ozonlanmış $K_f = 0.23$ L/g) fakat ozonlama sonucu oluşan organik maddelerin GAK üzerine adsorplanabilirliğinin düşük olmasından dolayı KOİ için adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı (Biyolojik arıtılmış; $K_f = 0.4$ L/g iken ozonlanmış $K_f = 0.02$ L/g) görülmüştür.

5. GAK'nun ozonlanması sonucunda tüm pH değerlerinde (3, 7 ve 11'de) GAK yüzeyinin fiziksel ve kimyasal olarak adsorpsiyonunda etkili özelliklerinin (gözenek boyutu ve sayısı, yüzey alanı, polaritesi) değişmesi sonucu KOİ için adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak $K_f = 0$ değerine ulaşmıştır. Aynı zamanda ozon ile oluşan büyük gözeneklerde adsorplanabilecek büyük boyutlu maddelerin adsorpsiyonu ile renk giderimi için küçük bir adsorpsiyon kapasitesi ($K_f = 0.05$ L/g) görülmüştür. Ozonlanmış olan GAK ile birlikte biyolojik arıtılmış atıksuyun da ozonlanması, polar adsorban oluşumuna karşılık polar adsorbatın adsorpsiyonunu sağladığından dikkate değer olmalarıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik gözlenmiştir ($K_f = 0.004$ L/g). Sadece ozonlanmış GAK ile ozonlanmış atıksuyun adsorpsiyonu için $K_f = 0.11$ değeri renk için ulaşılan ve ozonlanmış GAK için en yüksek değerdir.

6. GAK'nun ozon ile rejenere edilip adsorpsiyon deneylerinde tekrar kullanımı'nın fizibilitesi Freundlich izoterm sabitlerinin tekstil atıksuyuna doymuş ve ozonlanmış GAK için tekrar hesaplanması ile belirlenmiştir. Bu işlemlerden geçmiş GAK'nun adsorpsiyon kapasitesinin renk giderimi için % 75 ve KOİ giderimi için % 65 iyileştiği gözlenmiş, fakat adsorpsiyon kapasitesinin buna rağmen yine çok düşük değerlerde kalması GAK'nun ozonla rejenere edilmesinin çok etkili bir yöntem olmadığını sonucunu doğrulamıştır.

Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunun GAK adsorpsiyonu, ozonlama prosesi ve bu iki ileri arıtma yönteminin ardışık kullanımı için elde edilen en iyi, aynı zamanda pratikte en uygulanabilir proseslerin giderim sonuçları KOİ, TOK ve renk (dalga boyu $\lambda = 436$ nm'deki absorbans) parametreleri esas alınarak Tablo 6.19'da verilmiştir. Ölçülen diğer ileri arıtma parametreleri (pH, iletkenlik, sertlik, toplam çözünmüş madde, toplam askıda katı madde, toplam kalinite) seçilen ileri arıtma sistemleri tarafından dikeyde değer bir değişime uğramadıklarından aşağıdaki tabloda değerlendirilmemişlerdir. Özellikle iletkenlik ve toplam çözünmüş madde giderimi için membran teknolojilerine gerek duyulmakta ve yapılan deneysel çalışmanın devamı düşünülduğünde, uygulanacak proses olarak filtrasyon yöntemleri değerlendirilebilecektir.

Tablo 7.1'de farklı şarjlara ait atıksuların GAK adsorpsiyonu, ozonlama ve ön ozonlanmış atıksuyun GAK adsorpsiyonu için KOİ, TOK ve renk giderim yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 7.1 Adsorpsiyon, Ozonlama ve Ozonlama + GAK ile Ulaşılan KOİ, TOK ve Renk için Yüzde Arıtma Verileri

Şarj No.; Deneysel Koşullar	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
1; pH= 7			
5 dak 112.5 mg/L Ozonlama	0	8	43
4 h 2 g/L GAK Ads.	26	12	14
2; pH= 3			
5 dak Ozon+4 h 2 g/L GAK Ads.	6	17	66
4 h 2 g/L GAK Ads.	40	12	0
3; pH= 7			
30 dak 675 mg/L Ozonlama	2	0	70
4 h 4 g/L GAK Ads.	35	24	15
30 dak Ozon+4 h 4g/LGAK Ads.	14	28	89
4; pH= 3			
20 dak 450 mg/L Ozonlama	15	26	84
4 h 4 g/L GAK Ads.	26	32	5
20 dak Ozon+4 h 4g/LGAK Ads.	7	41	100

Tabloda verilen deneysel sonuçlar neticesinde, tesiste uygulanacak arıtma sisteminde yüksek verimde KOİ giderimi için GAK adsorpsiyonu ve renk giderimi için de ozonlama prosesi vazgeçilmez görülmektedir. Tesiste ulaşılabilecek maksimum KOİ ve renk giderimleri için aşağıdaki alternatifler sunulmaktadır.

1. KOİ giderimi olarak en iyi arıtma verimine pH = 3'te 2 g/L GAK kullanımı ile ulaşılabilmekle birlikte, özellikle al kalitesi çok yüksek olan tekstil atıksuyunun pH değerini değiştirerek asidik bir ortama yaratmak teknik ve ekonomik açıdan çok doğru görülmektedir. pH = 3'te, % 40 olan en yüksek KOİ giderimine ulaşabilmek için alternatif olarak sunulan ve atıksuyun doğal pH değeri olan pH = 7'de 4 h, 4 g/L GAK kullanılması sonucunda, asidik pH değerinde etkili olmayan renk giderimine karşılık bu pH'ta % 15 renk giderimine ulaşılabileceği, bununla birlikte %35 KOİ giderimi de sağlanacaktır.
2. Ozonun renk giderimi için en seçici ve dolayısı ile en etkili olan pH = 3 değerinde 20 dak ozonlamayı GAK adsorpsiyonun takip etmesi ile %100 olarak ulaşılabilecek en uygun arıtma sistemi seçimi olarak görülmektedir. Fakat atıksuyun pH değerini değiştirmek yukarıda da belirtildiği gibi uygulamaya açısından istenilmediğinden iyi bir renk giderimi için ($\geq$ % 85) en uygun alternatif pH = 7'de 30 dak ozonlanmış atıksuyun 4 g/L GAK ile adsorpsiyona tabi tutulması olacaktır. Böylece pH = 3'de KOİ giderimi üzerinde daha az etkisi olan ozonun

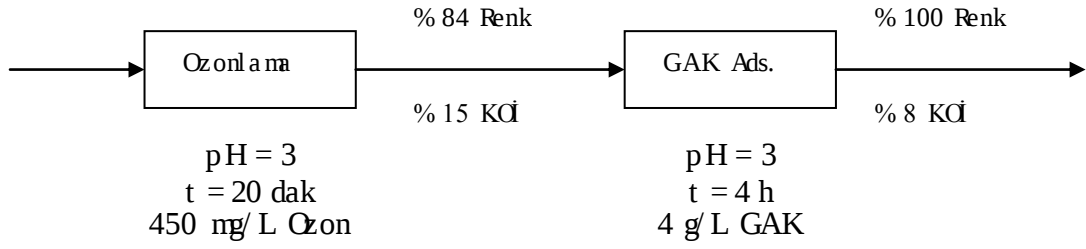
% 7 KOİ gi deri ninden % 15 KOİ gi deri ni ne ulaşılacak ve istenilen % 89 renk gi deri ni de sağı anmış olacaktır.

3. Tesiste pH değerinin asidik pH ol ması sakınca yarat madığı ve uygulama aısından kabul edildiği taktirde yaklaşık % 85 olarak renk gi deri ni ne GAK adsorpsiyonuna gerek kal madan da pH = 3’de 20 dak ozonlama ile ulaşabilecektir. Böylece atıksuyun pH değerinin ayarlan masına karşılık adsorpsiyon için gerekli GAK kullanı mından ve dolayısıyla maliyetinden de kaçınıl mış olacaktır. Aynı zamanda KOİ gi deri ni ile ulaşılacak sonuçlar da %15 olarak pH= 7 değerleri ile yakın olacaktır.
4. pH= 7’ de GAK ile ulaşılan KOİ gi deri ni ne, pH= 3 ve 7’ de ozonlama prosesi ile ulaşıl amakla birlikte GAK adsorpsiyonu ile sağı anan %15 renk gi deri ni de arıt ma proseslerinde istenilen bir veri m ol madığından GAK’ nun tek başına kullanı mı uygun bir alternatif yarat maktadır.
5. pH= 9’ da yalnızca 30 dak’lık ozonlama yapıl ması ile, kuvvetli bir oksidan olan OH radikallerinin ol uşumu sonucunda %92 renk ve %30 KOİ gi deri ni ne zaten ulaşılacaktır.
6. Reaktörde GAK olduğu taktirde ozonlama yapıl ması da atıksuyun doğal pH değerini 7’ de % 93 renk ve % 25 KOİ gi deri ni ne ulaşarak, ön ozonlanmış atıksuyun GAK adsorpsiyonuna tabi tutul masından daha iyi sonuçlar verecektir.

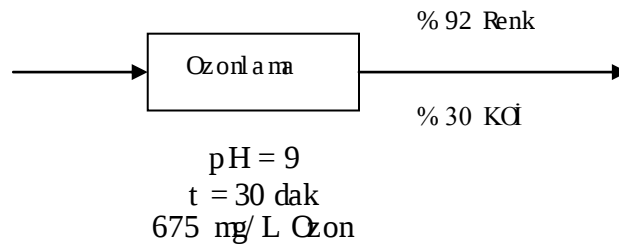
Aşağıdaki akı m şemalarında, yukarıdaki sonuçların ışığında en uygun arıt ma alternatifleri veril mektedir.

EN İYİ ARITMA ALTERNATİFLERİ AKIŞ ŞEMALARI

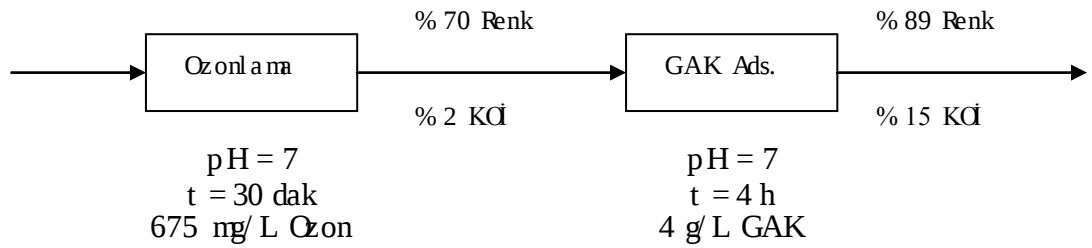
1. Alternatif:



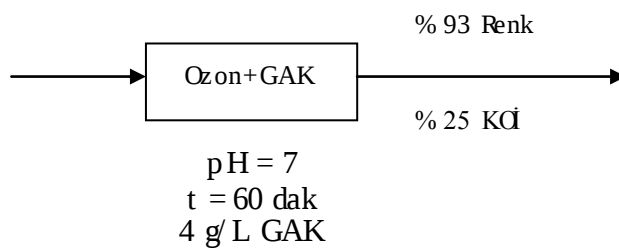
2. Alternatif:



3. Alternatif:



4. Alternatif:



KAYNAKLAR

Lin S. H., Chen M. L., 1997. Treatment Of Textile Wastewater By Chemical Methods For Reuse, *Wat. Res.*, **31**, (4), 868-876.

Lin S. H., Lin C. M., 1993. Treatment Of Textile Waste Effluents By Ozonation And Chemical Coagulation, *Wat. Res.*, **27**, (12), 1743-1748.

Mc Kay G., 1984. The Adsorption Of Dyestuffs From Aqueous Solutions Using The Activated Carbon Adsorption Model To Determine Breakthrough Curves, *Chem Engineering J.*, **28**, 115-119.

Chu W., Ma C. W., 2000. Quantitative Prediction of Direct and Indirect Dye Ozonation Kinetics, *Wat. Res.*, **34**, 3153-3160.

Arslan I., Balcioglu I. A., Tuhkanen T., 1999. Advanced Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O₃, H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV Process, *Environ Technol*, **20**, 921-931.

Al-Degs Y., Khrasheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N., 2000. Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent, *Wat. Res.*, **34**, 927-935.

El-Geundi M. S., 1991. Colour Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques, *Wat. Res.*, **25**, (3), 271-273.

Walker G. M., Weatherley L. R., 2000. Adsorption of Dyes From Aqueous Solution-The Effect Of The Adsorbent Pore Size Distribution And Dye aggregation, *Chem Eng. J.*, **83**, 201-206.

Alvares A. B. C., Daper C., Parsons S. A., 2000. Partial Oxidation By Ozone To Remove Recalcitrance From Wastewaters, *Environ Technol*, **22**, 409-427.

Tessner C. H., Vdic R. D., Uranowski L. L., 1997. Impact Of Oxygen Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols, *Environ Sci. Technol.*, **31**, 1872-1878.

Zaror C. A., 1997. Enhanced Oxidation of Toxic Effluents Using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment, *J. Chem Tech Biotechnol*, **70**, 21-28.

Gaeher E., Hermannutz E., Oppermann W., 1994. Ozonation-An Important Technique To Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, **30**, (3), 255-263.

Figueiredo J. L., Pereira M. E. R., Freitas M. M. A., Orfao J. J. M., 1999. Modification of The Surface Chemistry of Activated Carbons, *Carbon*, **37**, 1379-1389.

Lin S. H., Lai C. L., 2000. Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation In Fluidized and Fixed Activated Carbon Beds, *Wat. Res.*, **34**, (3), 763-772.

Chen A. S. C., Snoeyink V. L., 1987. Activated Alumina Adsorption of Dissolved Organic Compounds Before and After Ozonation, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, (1), 1546-1552.

Rice R. G., Netzer A., 1982. Handbook Of Ozone Technology And Applications, Ann Arbor Science, Ann Arbor.

Gregor K. M., Oxidative Decolorization Of Textile Wastewater With Advanced Oxidation Processes, *Chemical Oxidation*, **2**, 161-193.

Germirli E., Tünay O., Orhon D., 1990. An Overview Of The Textile Industry In Turkey – Pollution Profiles And Treatability Characteristics, International Symposium On Waste Management Problems In AGRO – Industries Istanbul-Turkey 25-27 September 1989 and *Wat. Sci. Tech.*, **22**, (9), 265-274.

Freeman H. M., Reife A., 1996. Pollution Prevention In The Textile Industries, Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-Hill, Inc., Amerika.

Singer P. C., 1990. Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment, *AWWA Research Foud.*, Quincy Ave., Denver, **6666**, 78-82.

Rice R. G., 1981. Ozon For The Treatment of Hazardous Materials, *The American Institute of Chemical Engineers*, N W, Washington.

Alaton I. A., Kornmüller A., Jekel M. R., 2002. Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths Effect of $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ Alkalinity, *J. Environ. Eng.*, **128**, (8), 689-695.

International Ozon Association Standardisation Committee, 1987. Iodometric Method For The Determination of Ozone, Brussels in Europe.

Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S., 2001. Adsorption of Dyes and Phenols From Water on The Activated Carbons Prepared From Corn cob Wastes, *Environ. Technol.*, **22**, 205-213.

Chiang H. L., Chiang P. C., Huang C. P., 2001. Ozonation of Activated Carbon and its Effect on The Adsorption of VOCs Exemplified by Methyl ethyl ketone and Benzen, *Chemosphere*, **3924**, 9-18.

Gardelli G., Capannelli G., Bottino A. Ozone Treatment of Textile Wastewaters For Reuse, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova via Dodecaneso 31, I-16146, Italy.

Vandevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet-Processing Industry, *J. Chem Biotechnol.*, **72**, 289-302

Churchley J. H., 1994. Removal of Dye waste Colour From Sewage Effluent- The Use of a Full Scale Ozone Plant, *Wat. Sci. Tech.*, **30**, (3), 275-284.

Lambert S. D., Graham N. J. D., Sollars C. J., Fowler G. D., 1996. Evaluation of Inorganic Adsorbents For The On-Site Treatment Of Textile Industry Effluents., *Environ. And Wat. Res. Eng.*, Londra and Atina.

Newcombe G., Drikas M., 1993. Chemical Regeneration Of Granular Activated Carbon From An Operating Water Treatment Plant, *Wat. Res.*, **27**, (1), 161-165.

Posey R. J., Kim B. R., 1987. Solvent Regeneration Of Dye-Laden activated Carbon, *Journal WPCF*, **59**, (1), 47-53.

Edgehill R. U., Lu G. Q., 1998. Adsorption Characteristics of Carbonized Bark For Phenol and Pentachlorophenol., *J. Chem Technol.*, **71**, 27-34.

Hoiigne J., Bader H., 1976. The Role Of Hydroxyl Radical Reactions In Ozonation Processes in Aqueous Solution, *Wat. Research*, **10**, 377-386.

Sarasa J., Poche M. P., Ormad M. P., G neno E., Puig A., Ovelheiro J. L., 1998. Treatment Of a Wastewater Resulting From Dyes Manufacturing With Ozone and Chemical Coagulation, *Wat. Res.*, **32**, (9), 2721-2727.

Arslan I., Balcioglu Aknehet I., Tuhkanen T., 2000. Advanced Treatment of Dyehouse Effluents by Fe(II) and Mn(II)-Catalyzed Ozonation and H_2O_2/O_3 Process, *Wat. Sci. Tech.*, **42**, (1-2), 13-18.

Kang Fang S., Chang M n H., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent, *Wat. Sci. Tech.*, **36**, (12), 215-222.

Lin H. S., Peng F. C., 1996. Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation, Electrochemical Oxidation and activated Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **30**, (3), 587-592.

Balcioglu A. I., Arslan I., 1997. Treatment of Textile Waste Water By Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Processes, *Environmental Tech.*, **18**, 1053-1059.

Lee H. H. W., Chen G., Yue P. L., 1997. Integration Of Chemical And Biological Treatments For Textile Industry Wastewater: A Possible Zero-Discharge System The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong P. R. China.

Davis R. J., Gainer J. L., O Neal G., Wu I., 1994. Photocatalytic Decolorization Of Wastewater Dyes, *Water Environment Research*, **66**, (1), 50-52.

Lin S. H., Lo C. C., 1997. Fenton Process For Treatment Of Desizing Wastewater, *Wat. Res.*, **31**, (8), 2050-2056.

Peyton G. R., Galze W. H., 1988. Destruction Of Pollutants In Water With Ozone In Combination With Ultraviolet Radiation 3. Photolysis Of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 761-767.

Arslan I., 2000. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents By Heterogenous And Homogenous Advanced Oxidation Processes, *PhD Thesis*, Boğaziçi University, Institute of Environmental Sciences., İstanbul.

Buckley, C. A., 1992. Membran Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents, *Wat. Sci. Tech.*, **25**, (10), 203-209.

Kuo W. G., 1992. Decolorising Dye Wastewater With Fenton's Reagent, *Wat. Res.*, **26**, 881-886.

Nebel C., Stuber C., 1976. Ozone Decolorization Of Secondary Dye-Ladden Effluents. *Second International Symposium On Ozone Technology in Montreal*, 336-358.

Porter J. J., 1972. Treatment Of Textile Waste With Activated Carbon, *American Dyestuff Reporter*, 24-27.

Collivignarelli C., Bertanza G., 1996. Oxidising Agents For Bioresistant Pollution Treatment, *Inquinamento*, **8**, 68-73.

Reife A., Freeman H. S., 1996. Environmental Chemistry Of Dyes And Pigments, John Wiley & Sons, Inc., Amerika.

Kornmüller A., Karcher S., Jekel M., 2001. Cucurbituril For Water Treatment. Part II: Ozonation And Oxidative Regeneration Of Cucurbituril, *Wat. Res.*, **35**, (14), 3317-3324.

McKay G., 1985. Equilibrium Studies For The Adsorption Of Dyestuffs From Aqueous Solutions By Low-Cost Materials, *Water, Air, Soil Pollution*, **29**, 273-283.

Michelsen D. L., 1992. Pretreatment Of Textile Dye Concentrates Using Fenton's Reagent And Ozonation Prior To Biodegradation. *In AATCC Book Of Papers*, 165-170.

Gerald R., 1994. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ And The Photo-Fenton Reaction Comparison Of Advanced Oxidation Processes For Wastewater Treatment, *Chemosphere*, **28**, 1447-1454.

Staehelin J., Hignie J., 1985. Decomposition Of Ozone In Water In The Presence Of Organic Solutes Acting As Promoters And Inhibitors Of Radical-Type Chain Reactions, *Envir. Sci. Tech.*, **19**, 1206.

Hoi gne J., Bader H, 1979. Ozonation Of Wáter Selectivity And Rate Of Oxidation Of Solutes, *Ozone Sci. Eng.*, **1**, 73

Aieta E M, 1988. Advanced Oxidation Procesess For Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE, *Jour. AWWA*, **80**, (5), 64-69.

Dai M, 1994. The Effect Of Zeta Potential Of Activated Carbon On The Adsorption Of Dyes From aqueous Solution, *J. Colloid Interf. Sci.*, **164**, 223

Snoeyink V. L., Weber W J., 1967. The Surface Chemistry Of Activated Carbon. A Discussion Of Structure And Surface Functional Groups, *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 228-234.

Gregg S. T., Sing K S., 1982. Adsorption Surface Area And Porosity, Academic Press.

Petrov N, Minkova V., 1992. A Comparison Of Adsorption Characteristics Of Various Activated Carbons, *J. Chem Tech. Biotechnol.*, **56**, 77-82.

Sni der E. H., Porter J. J., 1974. Ozone Treatment Of Textile Waste, *J. After Pollut. Cont. Fed.*, **46**, 886-894.

Horning R. H, 1977. Characterization And Treatment Of Textile Dyeing Wastewater, *Textile Chem Col.*, **9**, 24-27.

APHA, AWWA And WPCF, 1989. Standart Methods For The Examination Of Wáter And Wastewater, *17 th Edition. American Public Health Association*, Washington, DC

Weber W J., 1972. Physicochemical Processes For Wáter Quality Control, *Wiley-Interscience*, Newyork

ÖZGEÇMİŞ

29.09.1977 tarihinde İzmir’de doğdu. Orta ve lise öğrenimini Ayvalık Lisesi-Balıkesir’de birincikle bitirdi. 1994-1999 da lisans eğitimi aldığını İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü de bölüm dördüncüsü olarak tamamladıktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programına kayıt yaptırdı ve AQUAMATCH Su Arıtma Sistemleri’de Çevre Müh. olarak göreve başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına kayıtlı olup mühendislik görevine devam etmektedir.