

104227

**DERİ ENDÜSTRİSİ ARITILMIŞ ATIKSULARINDAKİ
KOİ'NİN OZON OKSİDASYONU İLE GİDERİMİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM - KİMLİK
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre. Müh. Zaim Berker YELMEZ
501981247**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 Haziran 2001
Tezin Savunulduğu Tarih: 26 Haziran 2001**

104227

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TÜNAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL (İTÜ)

Doç. Dr. Kadir ALP (İTÜ)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Bu çalışmada engin bilgi ve tecrübesi sayesinde her türlü konuda büyük ilgi ve desteğini gördüğüm Prof. Dr. Olcay TUNAY'a, sevgi ve hoşgörüsünü üzerimizden hiç eksik etmeyen Doç.Dr. Işık KABDAŞLI'ya, deneysel çalışmalar sırasında pek çok kez yardım elini uzatan laboratuvar personeline, tezin her safhasında büyük özverilerde bulunan Tuğba ÖLMEZ, Hakan DULKADİROĞLU ve Melike GÜREL'e, öğrencilik yaşamım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, onlarla geçirdiğim her andan büyük keyif aldığım sevgili dostlarım Alpaslan EKDAL, Gülsüm Emel ZENGİN, Serdar DOĞRUEL, Pelin ÖZCAN, Atakan ŞAFAK, Pelin ONGAN, Gülşen AKGÜN ve Mehmet Şükrü ÇETİN ile beni bugünlere getiren çok sevdiğim aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

HAZİRAN 2001

Zaim Berker YELMEZ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	ix
1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2 OZONLAMA	3
2.1 Ozonun Özellikleri	3
2.2 Ozonun Reaksiyonları	6
3 OZONLAMA ÇALIŞMALARI	13
3.1 Endüstriyel Atıksularda KOİ'nin Ozonlama ile Giderimi	13
3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları	13
3.3 Kağıt Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları	21
3.4 Diğer Endüstriyel Atıksulardaki Ozonlama Çalışmaları	24
3.5 Deri Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları	26
3.6 Literatürde Yapılan Ozonlama Çalışmalarının Genel Değerlendirmesi	29
4 DENEYSEL ÇALIŞMA	33
4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	33
4.2 Materyal ve Metod	34
4.2.1 Oksidasyon Deneyleri	34
4.2.2 Aktif Karbon Adsorpsiyonu Deneyleri	36
4.2.3 Analizler	36
4.3 Deneysel Çalışma Sonuçları	37
4.3.1 Atıksu Karakterizasyonu	37
4.3.2 Ozonla Oksidasyon Deney Sonuçları	38
4.3.3 Hidrojen Peroksitle Oksidasyon Deneyi Sonuçları	44
4.3.4 Aktif Karbon Adsorpsiyonu Deney Sonuçları	45
4.4 Numune 1'de Yapılan Oksidasyon Çalışmalarının Kinetiğinin Belirlenmesi	52
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyelleri	4
Tablo 2.2 Ozonla Oksitlenebilen Türler	6
Tablo 3.1 A ve B atıksularının Kimyasal Yumaklaştırma ve Çöktürme İşlemleri Öncesi ve Sonrasında Ozonlama Sonuçlarının Karşılaştırılması	15
Tablo 3.2 Kimyasal Oksidasyon ile Olan Değişimler ve Biyolojik Ayrışabilirliğe Etkileri	26
Tablo 3.3 Çeşitli Endüstriyel Atıksularda Yapılan Ozonlama Çalışmaları	30
Tablo 4.1 Atıksu Numunelerinin Karakterizasyonu	37
Tablo 4.2 Numune 1’de Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	38
Tablo 4.3 Numune 2’de Yapılan Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	39
Tablo 4.4 Endüstriyel Atıksulardaki KOİ Giderimi ve Ozon Tüketimi Değerleri	40
Tablo 4.5 Numune 1’de Yapılan Ozonun H_2O_2 ile Birlikte ve Yüksek pH’da Uygulanmasıyla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	42
Tablo 4.6 Numune 1’de 10 mg/dak Ozon Akısında Yapılan Farklı Ozonlama Uygulamalarındaki Verim Değerleri	43
Tablo 4.7 Numune 1’de Yapılan H_2O_2 ile KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	44
Tablo 4.8 Numune 1’de KOİ Gideriminin GAK Dozları ile Değişimi	45
Tablo 4.9 Numune 1’de KOİ Gideriminin Toz Aktif Karbon Dozları ile Değişimi	47
Tablo 4.10 Numune 1’de Yapılan H_2O_2 ile Oksidasyon, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ozonlama Uygulamalarında KOİ (%) Giderimi Değerleri	49
Tablo 4.11 Oksidasyon Uygulamalarında Elde Edilen Reaksiyon Hızı Sabitleri	57

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Substratın Ozon ve Ozonun Ürünleriyle Verdiği Reaksiyonlar	7
Şekil 3.1 Sepileme Atıksularında KOİ, ÇOK ve UV'nin Oksidasyonla Giderimi	27
Şekil 3.2 Sepileme Ham Atıksularının 1. Aerobik Arıtma Çıkışı, Ozonlama ve 2. Aerobik Arıtma Çıkışındaki KOİ ve ÇOK Değerleri	28
Şekil 3.3 Kireçlik Atıksularında KOİ, ÇOK ve UV'nin Oksidasyonla Giderimi	29
Şekil 4.1 Ozonla Oksidasyon Deney Düzenegi	35
Şekil 4.2 Numune 1'de Yapılan Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	39
Şekil 4.3 Numune 2'de Ozonla Yapılan KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi	41
Şekil 4.4 GAK Uygulamasında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	46
Şekil 4.5 GAK Uygulamasında Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	47
Şekil 4.6 Toz Aktif Karbon Uygulamasında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	48
Şekil 4.7 Toz Aktif Karbon Uygulamasında Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	48
Şekil 4.8 Numune 1'de Yapılan Ozon ve H ₂ O ₂ Uygulamalarıyla Elde Edilen KOİ Giderme Veriminin Zamanla Değişimi	51
Şekil 4.9 Numune 1'de 40 mg/dak Ozon Akısında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	52
Şekil 4.10 Numune 1'de 10 mg/dak Ozon Akısında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	53
Şekil 4.11 Numune 1'de 10 mg/dak Ozon Akısında Fe(3) Katalizörüyle Birlikte Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	53
Şekil 4.12 Numune 1'de O ₃ /H ₂ O ₂ 2 M/M Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	54
Şekil 4.13 Numune 1'de O ₃ /H ₂ O ₂ 1 M/M Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	54
Şekil 4.14 Numune 1'de pH 13'te Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	55
Şekil 4.15 Numune 1'de H ₂ O ₂ /KOİ 5 mg/mg Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	56
Şekil 4.16 Numune 1'de H ₂ O ₂ /KOİ 2 mg/mg Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	56
Şekil 4.17 Numune 1'de H ₂ O ₂ /KOİ 2 mg/mg oranında Fe ³⁺ ile Birlikte Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	57

ÖZET

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın bir üretime sahip olan deri endüstrisinde kullanılan üretim yöntemleri ve farklı yapıdaki kimyasal maddeler sebebiyle yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin bulunduğu atıksuların biyolojik olarak arıtılması sonucunda giderilemeyen inert yapıdaki organik maddelerin farklı oksidasyon uygulamalarıyla giderimi incelenmiş ve bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, ozonun farklı uygulamalarıyla beraber ozona alternatif olabilecek H_2O_2 ile oksidasyon uygulamalarının incelendiği çalışmaların yanında inert organik maddelerin gideriminde aktif karbon adsorbsiyonu da kullanılarak oksidasyon ile elde edilen verim değerlerinin karşılaştırılması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ozonla oksidasyonun, literatürde deri endüstrisinin biyolojik olarak arıtılmış atıksuları üzerinde yapılmış olan çalışmaların çok az sayıda olması nedeniyle ozonun inert organik maddelerin gideriminde ne derece başarılı olduğuna ilişkin sağlıklı bilgiler yeterli düzeyde bulunmamaktadır. Bu çalışma ile bu alandaki bilgi birikiminin artırılması amaçlanmıştır. Farklı zamanlarda alınmış olan deri endüstrisi arıtılmış atıksu numunelerinin öncelikle karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Atıksu numuneleri üzerinde yapılan ozonla oksidasyon çalışmalarında farklı ozon akılarında çalışarak inert organik maddelerin konsantrasyonunda zamanla olan azalmaya göre optimum akının belirlenmesi amaçlanmıştır. Numune 1’de yapılan akı belirleme çalışmasında, ozon 40 ve 10 mg/dak akılarda sisteme 90 dakika süreyle beslendiği durumda her iki akıda da KOİ %70 oranında giderilmiştir. 90 dakika sürede yapılan akı belirleme çalışmaları sonunda pH’da artış görülmüştür. Numune 2’de yapılan akı belirleme çalışmasında ozon sisteme aynı akılarda verilmiş, oksidasyon süresi olarak 120 dakika seçilmiştir. Ozonlama sonucunda KOİ giderimi her iki akıda da aynı oranda kalarak %50 verim elde edilmiştir. Ozonlama işleminde, 120 dakika gibi daha uzun sürelerin seçilmesiyle KOİ’de ilave giderim sağlanmadığı gibi sürenin artması ile atıksuyun pH’sında büyük bir düşüş görülmüştür. Her iki numune üzerinde yapılan ozonlama sonucunda optimum akı 10 mg/dak olarak belirlenmiştir. Ozon oksidasyonu ile %50-70 düzeyinde bulunan KOİ giderme verimlerinin literatürde yapılmış olan farklı endüstrilere ait atıksulardaki çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Optimum akı ve sürede ozonun Fe^{3+} katalizörüyle birlikte kullanılması halinde reaksiyon hızı başlangıçta artmış, 90 dakikalık süre sonunda toplam organik madde giderimi yalnız ozonun kullanıldığı çalışmalar ile aynı seviyede kalmıştır. Katalizörün başlangıçta sağladığı yüksek reaksiyon sebebiyle kısmi oksidasyonun gerektiği durumlarda bu yöntem kullanılabilir. Yapılan kinetik değerlendirmede, ozonun farklı akılarda ve katalizörle birlikte kullanıldığı durumda reaksiyon hızları 1. mertebe olarak değişim göstermiştir. Bunun yanında bulunan hız sabiti değerlerinin literatürde ozonun doğrudan reaksiyonları için verilen değerler ile doğrudan karşılaştırma imkanı olmamasına rağmen literatürdeki çalışmalarla reaksiyon süresi bakımından aynı

mertebelerde bulunması nedeniyle ozonla kalıcı KOİ gideriminde reaksiyon hızının çok yüksek olmadığı sonucuna varılabilir.

Ozonun bozunmasıyla oluşan OH⁻ radikalinin inert organik maddelerin gideriminde etkisini belirleyebilmek amacıyla ozon ile H₂O₂ birlikte kullanıldığı optimum ozon akısında 120 dakika süreyle 1 numunesinde yapılan oksidasyon çalışmasında ozon/H₂O₂ oranı 2 ve 1 M/M olarak seçilmiştir. 2 M/M oranında KOİ giderimi %70 oranında sağlanırken, 1 M/M oranında yapılan çalışmada ise KOİ'de %76 verim elde edilmiştir. Bu değere göre ozonun yalnız kullanıldığı uygulamalara kıyasla ozon tüketiminin 3 kat artmış olduğu görülmektedir. Bu koşullarda ancak yüksek H₂O₂ dozlarında kısa sürelerde, orta derecede giderme gerektiğinde bu sistemin kullanılabileceği ancak maliyetinin oldukça yüksek olacağı söylenebilir. Ozonla H₂O₂'nin birlikte kullanıldığı çalışmalarda, ortamdaki OH radikalinin etkisi nedeniyle reaksiyonun ilk 1 saatlik süre için belirlenen reaksiyon hız sabiti değerlerinin ozonun tek başına kullanıldığı çalışmalara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon hızının ilerleyen oksidasyon süreleriyle azalma göstermesinin ortamdaki OH radikalinin alkalinite tarafından yakalanması ve harcanması sebebiyle olduğu; burada artık doğrudan reaksiyonların etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek pH'da gerçekleşen radikal reaksiyonda, elde edilen yüksek reaksiyon hızının yanında ulaşılan KOİ konsantrasyonu oldukça düşük değerdedir. Ancak radikal reaksiyonda çok yüksek ozon harcanması olması nedeniyle kısmi oksidasyon amacıyla kullanıldığı durumlarda yine yüksek ozon tüketimi olmasına karşın doğrudan reaksiyona göre daha etkin bir KOİ giderimi sağlanabilmektedir. Reaksiyon hızı organik madde konsantrasyonuna göre 2. dereceden değişim göstermiştir.

Ozona alternatif olabilecek diğer bir oksidan olan H₂O₂'nin inert organik maddelerin gideriminde gösterdiği performans deneysel olarak incelenmiştir. H₂O₂/KOİ 5 ve 2 g/g dozlarında yapılan çalışmalarda 240 dakikalık oksidasyon sonunda KOİ giderme verimleri sırasıyla %20 ve %23 oranlarında sağlanmıştır. Her iki uygulama sonunda da pH'larda önemli bir değişim olmamıştır. H₂O₂'nin dozunun artmasının inert organik maddelerin gideriminde herhangi bir katkısının olmaması nedeniyle H₂O₂ 2 g/g oranında Fe³⁺ ile birlikte kullanılmıştır. Fe³⁺'in KOİ giderimini artırıcı yönde rol oynadığı görülmüş ve oksidasyon sonunda %41 giderme verimi elde edilmiştir. Sonuçta H₂O₂'nin tek başına kullanıldığı durumda inert organik maddelerin oksidasyonunda ozon kadar başarılı olmadığı, Fe³⁺ ile birlikte kullanıldığında ancak KOİ giderimlerinin ozonlama ile sağlanan değerlere yakın seviyelerde sağlandığı görülmüştür. H₂O₂ ile oksidasyon reaksiyonunun hız sabitlerinin değerlendirilmesinde, yalnız H₂O₂ kullanılmasının önemli bir katkıda bulunmadığı bunun yanında Fe³⁺ kullanıldığı çalışmada katalizörün oksidasyon mekanizmasında etkin olması nedeniyle reaksiyon hızında artış olmuştur.

İnert organik maddelerin gideriminde oksidasyona alternatif olabilecek ileri arıtma yöntemlerinden olan aktif karbon adsorpsiyonu uygulamasında aktif karbon granül ve toz halinde kullanılmıştır. Granüler aktif karbon çalışmasında KOİ gideriminde %25 verim sağlanmıştır. Aktif karbonun toz halinde kullanıldığı uygulamada, yüksek doz ilavesinde KOİ gideriminin ancak %46 seviyesinde olabildiği görülmüştür. Bulunan sonuç granüler aktif karbon hali ile benzer şekilde değerlendirilmiştir.

Deri endüstrisi arıtılmış atıksuları üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon çalışmalarında, ozonun tek başına ve düşük akılarda kullanıldığı durumlarda

atıksudaki inert organik maddelerin oksidasyon hızının çok yüksek olmamakla beraber H_2O_2 ile oksidasyon ve aktif karbon adsorpsiyonuna göre KOİ gideriminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla deri endüstrisi arıtılmış atıksularında kalıcı KOİ giderimi amacıyla yapılacak olan çalışmalarda oksidan olarak ozonun tek başına ve düşük akılarda kullanımının uygun olacağı ancak KOİ giderme veriminin %50-70 arasında sağlanabileceği söylenebilir.

Bu çalışmaya ek olarak, kinetik çalışmanın daha detaylı olarak yapılması ve böylece ozonun oksidasyonda ne oranda etkili olabileceğinin sağlıklı bir biçimde değerlendirilmesi önerilmektedir. Bunun yanında pilot ölçekte oksidasyon çalışmaları yapılarak, ozonlama uygulamalarının deri endüstrisi arıtılmış atıksuları üzerindeki uygulanabilirliğinin yanında teknik ve ekonomik fizibilitesinin incelenmesi ozonun işlevselliğinin ortaya konması bakımından faydalı olacaktır. Ozonun değişik katalizörler ile kullanılması durumunda KOİ giderme veriminin zamana bağlı olarak değişiminin izlenmesi, ozonlama uygulamaları açısından yol gösterici bir nitelik taşımaktadır. Ozonun deri endüstrisi arıtılmış atıksularında uygulanması aşamasında, maliyet analizinin yapılmasına da gereksinim duyulmaktadır.

COD REMOVAL IN BIOLOGICAL TREATMENT EFFLUENT OF TANNERY WASTEWATER BY OZONE OXIDATION

SUMMARY

Leather tanning industry has highly complex manufacturing processes that result in generation of highly concentrated and complex wastewaters due to the production methods and chemical materials used in processing. In this study removal of the organic matters in biologically treated tannery wastewaters was investigated using ozone oxidation. Ozonation studies of treated tannery wastewaters in literature are limited and do not provide a thorough evaluation of the process and its applicational basis. Therefore, the aim of the study is to provide applicational data as well. Characterization of the samples taken from the activated sludge effluent of the tannery wastewater were performed. Ozonation of the sample 1 to determine the optimum ozone dose was conducted for 90 minutes using 40 and 10 mg/min ozone doses. Results indicated that increasing ozone dose did not increase the COD removal. At both ozone doses COD removals were obtained as 70%. By ozonation, pH increased slightly. Similarly, in ozonation of sample 2 for 120 minutes did not affect the removal of COD as compared to sample 1 and pH of sample 2 decreased considerably at longer oxidation times. The results of COD removal and also ozone consumption values per amount of COD removed in both ozonation of sample 1 and 2, compared well with the other oxidation studies in the literature. Using ozone with Fe^{3+} as a catalyst improved the rate of removal of the organic matters at the initial stage of reaction. COD removal was obtained at the same level as compared using ozone alone at 90 minutes. In the case of partial oxidation, use of ozone with the catalyst can be recommended. Oxidation kinetics for both ozone and ozone with the catalyst were evaluated. Reaction rate constants of the two ozone doses and also ozone with the catalyst were found at the same level as 1st order.

Ozone and H_2O_2 were used together at selected optimum dose for evaluating the effect of the OH radicals on the removal COD. Ozone/ H_2O_2 ratios were chosen as 2 and 1 M/M for 120 minutes feeding the optimum ozone dose. Results showed that removal of COD increased from 70% to 76% by increasing amount of H_2O_2 . On the other hand, ozone consumption was increased significantly at the higher H_2O_2 dose. In both applications an increase in the pH was observed. In oxidation of ozone and H_2O_2 , OH radical was assumed to be scavenged by carbonate or bicarbonate ions. Because of the low concentration of OH radical in the aqueous phase oxidation reaction occurred slowly. In addition, the use of ozone uneffectively resulted in much more ozone consumption. Oxidation rate of ozone and H_2O_2 was found higher than using ozone alone for first 60 minutes of oxidation but at the end of the reaction time oxidation rate slowed down because of the scavenging of OH radicals. To compare effects of OH radicals on organic matters, ozonation was conducted at pH 13. Results indicated that both reaction rate and COD removal were achieved at high levels. Due to the high ozone consumption, radical mechanism at alkaline region can be used just

for short reaction times in the case of 50-60% COD removal is required. Reaction rate kinetics for ozonation at pH 13 was found to be as 2nd order.

Oxidation using H₂O₂ as the sole oxidizing agent was studied employing H₂O₂/COD ratios 5 and 2 g/g for 240 minutes. In both H₂O₂ oxidation studies removal of COD did not change (20-23%) considerably by increasing the H₂O₂ dose. Therefore, H₂O₂ was used at 2 g/g ratio with Fe³⁺ as the catalyst. In this application 41% of COD was removed. It can be concluded that using H₂O₂ alone to oxidize inert organic matters is not effective as much as ozone but oxidation of inert organic matters using H₂O₂ with catalyst COD removal was achieved a degree comparable with that of ozone oxidation. Reaction rates for H₂O₂ oxidation at both H₂O₂ doses were found at same levels. Addition of Fe³⁺ increased the reaction rate as compared to application of H₂O₂ alone.

Activated carbon used in granular and powdered forms as an alternative tertiary treatment method to compare with oxidation. Limited COD removal efficiencies was obtained in granular activated carbon adsorption. In powdered activated carbon adsorption, removal of the COD was achieved at 46% by using higher activated carbon doses. In adsorption studies activated carbon could not reduce the COD at satisfactory levels.

Ozonation studies were conducted in biologically treated tannery wastewaters showed that using ozone at relatively low doses provide high reaction rates and yield COD removal at 50-70%. This application was found to be advantageous over ozone/H₂O₂ and H₂O₂ oxidations. Comprehensive kinetic evaluation of ozonation of tannery wastewaters, pilot scale ozone application to determine feasibility of the ozonation in tannery wastewaters, using ozone with different catalysts to obtain most appropriate oxidation time and COD removal efficiency and also cost evaluation of ozone are needed to define applicational criteria of ozonation in tannery wastewaters as future studies.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde, endüstriyel faaliyetlerin gelişmesi hızla devam ederken bu faaliyetlerden kaynaklanan ve onarımı gün geçtikçe güçleşen çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Yaşamın devamlılığı için en temel ihtiyaç olan doğal kaynakların korunması, bu bağlamda çevre kirliliği açısından ilk sıralarda yer alan endüstriyel kirleticilerin çağımızın teknolojik imkanlarından yararlanılarak ekolojik sistemde meydana getirdiği tahribatları en aza indirecek arıtma yöntemlerinin kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Ülkemizde ekonomik açıdan önemli bir yeri olan deri endüstrisi, sahip olduğu yoğun üretim ağına bağlı olarak kullanılan üretim yöntemleri ve çok çeşitli kimyasal maddeler nedeniyle yüksek kirlilik yükü olan, oldukça karmaşık yapıda atıksular oluşturmaktadır. Deri atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan, farklı yapıdaki organik maddelerin günümüzde klasik arıtma yöntemleriyle giderimi gerek arıtma maliyetinin yüksek olması gerekse çevrenin korunması yönünden yetersiz kalmaktadır. Deri atıksularının klasik yöntemlerle arıtımı sonrasında atıksularda yüksek konsantrasyonlarda olan, inert yapıdaki organik maddelerin alıcı ortamdaki istenilen seviyelerde olabilmesi için ileri arıtma uygulamaları son yıllarda en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir.

Tekstil ve kağıt endüstrileri atıksularında ileri arıtma yöntemlerinden olan kimyasal oksidasyon ile etkin bir renk giderimi elde etmek ve biyolojik olarak ayrışabilen organik madde miktarının arttırmak amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Özellikle yüksek oksidasyon kapasitesi olan ozonun bu endüstriyel atıksularda kullanımının olumlu sonuçlar vermesi, diğer endüstriyel atıksuların arıtımında da yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Bunun yanında, deri endüstrisinin biyolojik olarak arıtılmış atıksularında yapılmış olan ozonla oksidasyon uygulamalarının çok az sayıdadır. Yapılan çalışmalarda ozonlama sonrasında atıksuda meydana gelen değişimlerin alıcı ortamda yaratacağı etkileri değerlendirebilmek ve ozonun

ayrışmayan organik maddenin oksidasyonunda ne derece başarılı olduğunu sağlıklı bir biçimde belirleyebilmek için gerekli olan kinetik veriler ile ilgili esasların henüz belirginleşmemiş olması nedeniyle bu alanda araştırma yapılması ihtiyacı doğmaktadır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı deri endüstrisi atıksularındaki, üretimde kullanılan çeşitli kimyasal maddelerden kaynaklanan biyolojik olarak ayrışmayan yapıdaki KOİ'nin; ozonun farklı oksidasyon uygulamalarıyla gideriminin incelenmesi ve elde edilen veriler doğrultusunda giderme kinetiğinin belirlenmesidir. Bu çerçevede ozonla ilgili yapılan çeşitli çalışmaların yanında ozona alternatif olabilecek H_2O_2 ile oksidasyonun çeşitli uygulama şekilleriyle incelenmesi ve ayrıca oksidasyona alternatif olabilecek aktif karbon adsorbsiyonunun da karşılaştırma ve değerlendirmesinin yapılması amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalarda;

2'de ozonun özellikleri ve ozonun sudaki maddelerle verdiği tepkimeler incelenmiştir.

3'te kalıcı KOİ gideriminde problem yaşanan endüstrilerin, özellikle kalıcı KOİ ve renk giderimi amacıyla ozonlama çalışmalarının yoğun olarak yapıldığı tekstil ve kağıt endüstrileri ile çöp sızıntı suyu, yağ ve deri endüstrilerine ait ham ve arıtılmış atıksularda yapılmış olan ozonlama uygulamalarına yer verilmiş ve bu çalışmalarda elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

4'te deneysel çalışmalar sırasında takip edilen deney programı ve kullanılan deney düzeneği hakkında bilgi verilerek ozonlama çalışmaları, H_2O_2 ile oksidasyon çalışmaları ve aktif karbon uygulamaları sonucunda elde edilen deneysel veriler sunulmuş ,oksidasyon kinetiği ile ilgili değerlendirme yapılmıştır.

5'te elde edilen deneysel verilerin değerlendirmesi yapılmış, deri atıksularında yapılmasına ihtiyaç duyulan ilave çalışmalar önerilmiştir.

2. OZONLAMA

2.1 Ozonun Özellikleri

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon organik ve birçok toksik yapıdaki maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır; oksidasyon uygulamaları arasında demir ve manganın, organik maddelerin, mikroorganizmaların, rengin, tad ve kokunun, siyanürün, sülfürün ve amonyakın giderimi sayılabilmektedir. Kimyasal oksidasyonun kullanılmasında arıtmanın amacına göre bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Bunlar arasında en önemlisi oksitleyicinin reaksiyon sonunda zararlı atıklar bırakmamasıdır. Bunun dışında oksitleyicinin arıtma veriminin yüksek olması ve ekonomik olması istenir. Çevre mühendisliğinde kimyasal oksidasyon, dezenfeksiyon işlemi, atıksulara uygulanan siyanür oksidasyonu, sülfür giderimi ve krom indirgenmesi gibi alışlagelen uygulamalar dışında günümüzde kimyasal oksidasyonun mekanizmalarının tanımlanmasıyla birlikte eser organik madde giderilmesi, biyolojik olarak ayrışmayan organik madde giderimi ve tehlikeli atık arıtımı gibi konularda da yaygın olarak kullanılmaktadır (Tünay, 1996).

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon oksijenin bir allotropudur. Ozonun yoğunluğu standart koşullarda 2.13 g/L'dir; çözünürlüğü ise 0 °C'de 1.13 g/L olup 20 °C'de 0.69 g/L'ye düşmektedir (Horvath ve diğ., 1985). Ozon gerek gaz halinde gerekse sulu çözeltisinde çok kararsız olup süratle bozunur. Bozunma, sıcaklık arttıkça hızlanır; ayrıca metaller ve metaloksitler bozunmayı hızlandırır. Çözelti halindeki ozonun bozunması hidroksil iyonunun etkisiyle çok daha hızlıdır (Tünay, 1996). Atıksu arıtımında oksidasyon vasıtası olarak oksijen, klor, kloraminler, klordioksit, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve ozon kullanılmaktadır. Ozon, oksidasyon kapasitesi oldukça yüksek olan bir oksidandır. Herhangi bir oksidanın organik ve inorganik maddeleri okside edebilme derecesinin ölçümünde oksidasyon potansiyeli kavramı kullanılmaktadır. Oksidasyon potansiyeli düşük olan madde oksidasyon potansiyeli daha yüksek olan madde tarafından okside olmaktadır. Oksidasyon potansiyeli, oksidasyonun gerçekleşebilirliğini ve

oksidasyon reaksiyonunun ne kadarının tamamlandığını göstermektedir. Tablo 2.1'den görüldüğü gibi ozonun redoks potansiyeli Flor elementi dışında diğer maddelerden daha yüksektir.

Tablo 2.1 Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyelleri

Reaksiyon	E (V ₀)
$F_2 \longrightarrow 2F^-$	+2.85
$O_3+2H^+ \longrightarrow O_2+H_2O$	+2.07
$MnO_4^-+4H^+ \longrightarrow MnO_2+2H_2O$	+1.84
$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36
$O_2+2H^+ \longrightarrow 2OH^+$	+0.40

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması, depolanması mümkün olmadığından kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekir. Ozon, oksijen molekülünün bir oksijen atomuyla dışardan enerji verilerek reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığı %2, oksijen gazı kullanıldığında %6 konsantrasyonuna kadar ozon akımı üretilmektedir (Tünay, 1996). Ozonun üretim yöntemleri arasında termal üretim, foto kimyasal üretim, suyun elektrolizi ile üretim, kemo nükleer üretim ve oksijenin üzerine durgun elektrik deşarjı ile ozon üretimi sayılmaktadır. Elektrik deşarjı ile üretim yöntemi ekonomik olması nedeniyle endüstriyel atıksularda yapılan uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Horvath ve diğ. 1985). Oksidasyon gücü çoğu element ve bileşiği gerekli koşullar sağlandığında en yüksek oksidasyon kademesine çıkartmaya yeterlidir. Ozonun sulara oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozonun kullanım alanları arasında başlıca renk giderimi, tad ve koku kontrolü, demir ve mangan giderimi, siyanür oksidasyonu, fenol ve diğer organik bileşiklerin oksidasyonu sayılabilir. Ozon, yüksek oksidasyon potansiyeli sayesinde mikroorganizmaların hücre duvarlarını rahatlıkla parçalayabildiği için dezenfeksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Janex ve diğ., 2000).

Ozonun atıksu arıtımında sağladığı faydalar aşağıda belirtilmiştir (Horvath ve diğ., 1985):

-Atıksu arıtımında organik ve inorganik bileşikler ile ozonun gerçekleştirdiği oksidasyon ve bozunma reaksiyonları, ozonun yüksek redoks potansiyeline sahip olması nedeniyle oldukça hızlıdır.

-Ozon, suyun amonyak içeriği ve pH'sından etkilenmediği için klor gibi diğer dezenfektanlara göre daha fazla etkilidir. Ozonun protoplazmayı parçalaması nedeniyle hiçbir bakteri ya da virüs türü direnç gösterememektedir.

-Ozonlama ile sudaki organik ve inorganik maddeler zararsız hale dönüştürülmesi sayesinde bu maddelerin klasik arıtma yöntemleriyle giderimi çok kolay gerçekleşmektedir.

-Ozon, klorlama işleminde olduğu gibi oksidasyon sonrasında kloramin, klorlu hidrokarbon ve klorofenol gibi kanserojen maddeler oluşturmaması sebebiyle en saf ve çevre dostu oksidan olarak tanımlanmaktadır. Ozonlama işlemi sonrasında, kimyasal arıtmada gerektiği durumda ozonlama sayesinde kimyasal madde kullanımında önemli azalma görülmektedir. Ozonlama sonrasında çamur oluşmamaktadır.

-Suda kalan ozonun kısa sürede tamamen bozunması nedeniyle ozonlamanın ardından suda ozon kalmamaktadır.

-Ozonlama ile atıksudaki bulanıklık önemli oranda giderilmekte, yumaklaştırma üzerinde yararlı etkide bulunmasından ötürü yumaklaştırıcı ihtiyacı büyük oranlarda azalmaktadır.

Ozonun kullanımında karşılaşılan bazı sınırlamalar arasında;

-Ozonun suda bakiye olarak kalmaması nedeniyle dezenfeksiyonda süreklilik sağlanamamaktadır.

-Ozonlama işlemi tek başına bir arıtma yöntemi olmaktan çok, çok adımdan oluşan atıksu arıtma sisteminin bir kademesi olarak kabul edilmektedir.

-Bunun yanında, ham atıksuların ozonlanması sonucu ozon harcanmasının yüksek değerlerde olması nedeniyle ozonlama işleminin biyolojik arıtılmış sulara uygulanması durumunda alınan sonuçların daha başarılı olduğu belirtilmiştir (Horvath ve diğ., 1985).

Ozon, organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Ozon alkollerini aldehit, aldehitleri karboksilik asitlere oksitler; alkenler; aldehit, keton ve karboksilik asitlere oksitlenmektedir (Tünay, 1996). Tablo 2.2'de ozonla önemli oranda parçalanan başlıca türler verilmiştir (Tünay, 1996)

Tablo 2.2 Ozonla Oksitlenebilen Türler (Tünay, 1996)

<u>Deterjanlar</u>	<u>Pestisitler</u>
Alkil benzen sulfonat	DDT
Anyonik deterjanlar	α -BHC
Non-anyonik deterjanlar	Dieldrin
<u>Fenoller</u>	Malation
Fenol	Metil paration
O,m ve p-krezoller	Aldrin
Katekol	<u>Aromatik Hidrokarbonlar</u>
Ksilenoller	3,4 Benzopiren
<u>Klorlu Hidrokarbonlar</u>	Piren
Klorobenzenler	1,2 Benzantrasen
	3,4 Benzofloranten
	11,12 Benzofloranten
	Bifenil

Ozon, aldehitler ve ketonlar gibi kolay yükseltgenen gruplar içermeyen alifatik bileşikler ile reaksiyona girmemektedir. Su arıtımında ozon, bir çok spesifik organik maddenin oksidasyonunda etkili olamamaktadır. Ozon, sülfürün, nitritin, siyanür ve deterjanların oksidasyonunda kullanılmaktadır (Glaze, 1986).

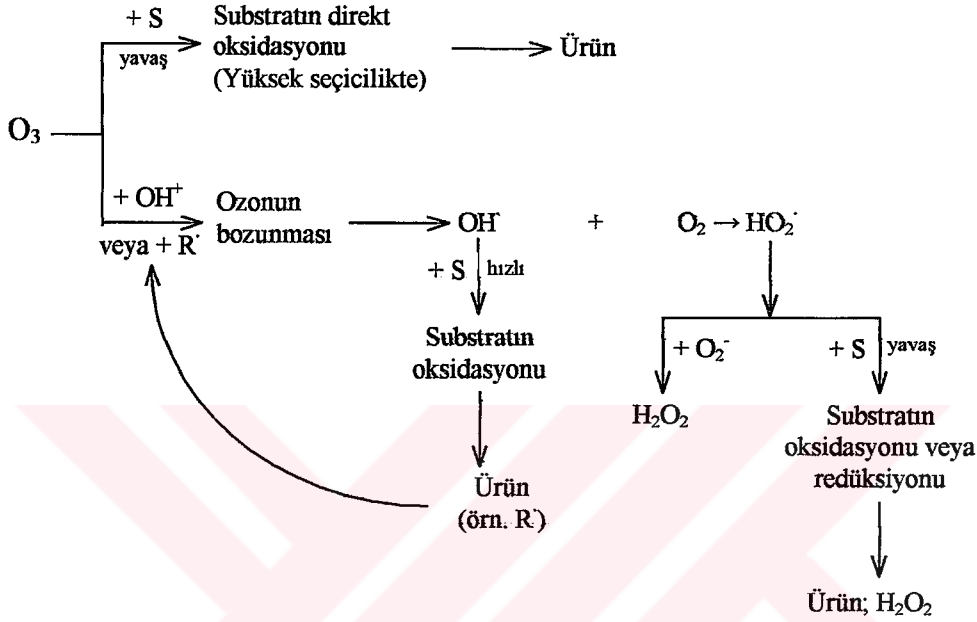
Suda bulunan organik maddelerin ozonla oksidasyonu iki şekilde gerçekleşmektedir. Düşük pH değerlerinde ozon, oksidasyonda seçici davranmakta, bazen bu reaksiyonlar oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise ozonun, hidroksil radikallerine dönüşmesi nedeniyle oksidasyon hızı belirgin oranda artmaktadır.

Ozonun doğrudan reaksiyonlarında, kendi kendine ya da ortamda bulunan hidrojen peroksit tarafından bozunması durumunda, hidrojen peroksit iyonu ve formik asit türlerinin oluşmasını takiben hidroksil radikalinin oluşumuyla, düşük pH değerlerinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları da radikal yapıdadır (Glaze, 1986). Ozonun doğrudan reaksiyonları alkenler, asetilenler, aromatikler gibi yapılarında doymamış bağları bulunan bileşikler ile gerçekleşebilmektedir. Hidroksil radikalleri ise bu organik maddeler ile birlikte alkoller ve kısa zincirli asitler gibi alifatik bileşikler ile reaksiyon vermektedirler (Glaze, 1986).

2.2 Ozonun Reaksiyonları

Sudaki maddelerin ozonlama ile oksidasyonu iki yolla gerçekleşmektedir (Şekil 2.1). Asidik ortamda ya da okside olacak maddenin yeterli konsantrasyonda bulunması durumunda oksidasyonun yüksek seçicilikte gerçekleştiği doğrudan reaksiyonlarda ozon molekülü ile madde çok hızlı reaksiyon vermektedir. Bu oksidasyon

mekanizmasında özellikle doymamış organik bileşikler, kromofor grubu taşıyan organik maddeler ya da amino bileşiklerinin reaksiyonları etkin bir şekilde gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, ozonun bozunma reaksiyonları ortam koşullarının değişmesiyle gerçekleşen bu oksidasyon mekanizmasında etkili olan tür hidroksil radikalidir (Hoigne, 1976).



Şekil 2.1 Substratın Ozon ve Ozonun Ürünleri ile Verdiği Reaksiyonlar (Hoigne, 1976)

Ozonun çeşitli endüstriyel atıksulardaki belirli özellikteki bileşiklerin oksidasyonunda kullanılması nedeniyle oksidasyon sonunda oluşan ürünlerin alıcı ortamda meydana getireceği etkileri değerlendirebilmek ve ozonlamanın avantaj ve risklerini belirleyebilmek için kinetik verilere ihtiyaç duyulmaktadır (Hoigne ve diğ., 1983a).

Ozonun substrat (organik madde) ile reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Hoigne ve diğ., 1983a):



$$-d[O_3]/dt = k_{O_3} [O_3] [M]^n$$

M substrat konsantrasyonunu, t zamanı, O₃ ozon dozunu, k_{O₃} ozonu bozunma reaksiyonunun hız sabitini göstermektedir. Bu reaksiyonda ozonun birim zamanda konsantrasyonundaki azalma 1. derecede olarak kabul edilirken, M substratının

konsantrasyonunda birim zamanda olan azalma hızının ise organik madde grubunu özelliğine bağlı olarak farklı mertebelerde olabileceği ifade edilmiştir. Ozonun, sudaki ayrışmayan organik maddelerden alifatik alkoller, olefinler, kloro etilenler, benzen bileşikleri ve hidrokarbonlar ile doğrudan reaksiyonlarının hız sabitleri yukarıda verilen bağıntı uyarınca bulunmuştur. Buna göre ayrışmayan organik maddelerin ozonla doğrudan reaksiyonlarının, ozon konsantrasyonuna göre 1. derece olduğu, organik maddelerin oksidasyon hızlarının değiştiği görülmüştür. Özellikle benzen bileşiklerinin büyük oranda okside olabildiği belirtilmiştir (Hoigne ve diğ., 1983a).

Ozonun sudaki asidik ve bazik yapıdaki fenol, amin, aminoasitler gibi ayrışan organik maddeler ile gerçekleştirdiği reaksiyonların kinetiğinin belirlendiği diğer bir çalışmada, ortamdaki organik maddelerin oksidasyon hızlarının ozon konsantrasyonuna, organik madde konsantrasyonuna ve organik maddelerin iyonlaşma derecesine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. İyonlaşan türler ile ozonun reaksiyonlarında pH'nın artışı ile reaksiyon hız sabitinin arttığı görülmüştür. Fenolün ve karboksilik asit bileşiklerinin iyonlaşma derecesinin artmasıyla oksidasyon hızının pH'daki artışa nazaran 10 katı bir artış olduğu vurgulanmıştır. Fenolik bileşiklerde pH'nın artması ile reaksiyon hız sabiti 10^3 'ten $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'e yükselmiş; karboksilik asit bileşiklerinden formik asit için 1'den $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'e ve glioksalik asidin ise 0.2 'den $2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'e artmıştır. Amin ve amino asit bileşiklerinin iyonlaşmadığı durumda ozon ile doğrudan tepkimeye girebildikleri belirtilmiştir. Ozonun doğrudan reaksiyonlarında seçici davranmasından dolayı ortamdaki oksalik asit ve asetik asit gibi karboksilik asit türlerinin diğer iyonlaşan türlere göre reaksiyon hızlarının düşük olduğu ifade edilmiştir; bu karboksilik asit türlerinin, ozonun hidroksil radikaline bozunması sonucu okside olabileceği sonucuna varılmıştır (Hoigne ve Bader, 1983b). Yapılarında sülfür, klor, brom ve oksijen bulunan çeşitli inorganik bileşiklerin doğrudan oksidasyonunun, artan pH ile iyonlaşma derecesinin artması sonucunda yüksek hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Halojenli bileşiklerin oksidasyonu ile ilgili çalışmada, klorürün ozon tarafından oldukça düşük oranlarda okside olabildiği, pH 2'de reaksiyon hız sabitinin $10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mertebesinde sağlanmıştır. Bunun yanında, bromürün konsantrasyonun çok düşük olduğu sularda yapılan çalışmada klorür konsantrasyonu bromüre göre çok yüksek olmasına rağmen bromürün oksidasyonun klorürden 10^4 kat hızlı olduğu belirlenmiştir. Diğer bir

halojenli bileşik olan iyodürün ozon ile ($k > 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) yüksek hızda reaksiyon verdiği belirtilmiştir. Oksijenli bileşiklerden H_2O_2 'nin iyonlaşmasıyla oksidasyon hızı önemli oranda artmış (HO_2^- için $k = 2.8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$); buna ilave olarak HO_2^- 'nin O_2^- 'ye ayrışması ile doğrudan reaksiyonda hızın $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mertebesine ulaştığı görülmüştür (Hoigne ve diğ., 1985).

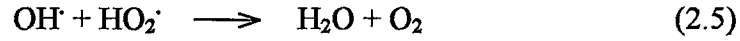
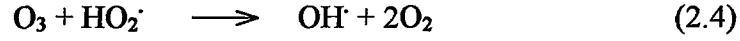
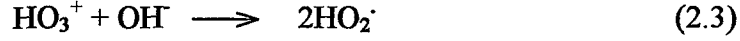
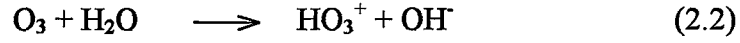
Hoigne (1988) yaptığı çalışmada ozonun bazı organik bileşiklerle gerçekleştirdiği reaksiyonlardan elde ettiği sonuçları özetlemiştir; buna göre:

- Doymuş hidrokarbonlar (alkan gibi) ozonla reaksiyon vermemektedir.
- Olefinik bileşikler (oleik asitler, stiren gibi), birkaç saniye gibi çok kısa sürelerde ozonla reaksiyon vermektedirler. Bunun yanında, bu bileşiklerin yapılarında yer alan $\text{C}=\text{C}$ çift bağına α pozisyonunda bağlı olan hidrojen atomlarının klor atomuyla yer değiştirmesi sonucunda yukarıdaki reaktif bileşiklerin dahi ozonla reaksiyonu güçleşmektedir.
- Poliaromatik hidrokarbonlar saniye mertebesinde oksitlenebildiği halde, basit aromatik hidrokarbonlardan benzenin oksidasyonu birkaç gün sürmektedir.
- Fenol bileşikleri saniye mertebesinde okside olabilmektedir.
- Aromatik bileşiklerin ozonlanması sonucunda aromatik halkanın parçalanmasıyla meydana gelen glioksalat, maleik, oksalat, asetat ve format iyonlarından yalnızca format iyonu ozonla reaksiyona girmektedir.

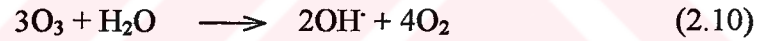
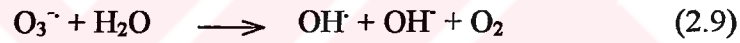
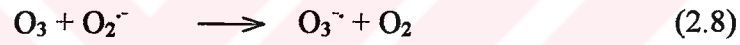
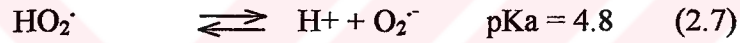
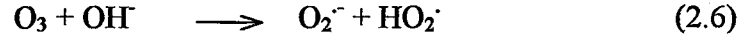
Radikal reaksiyonlarının genel olarak üç farklı durumda gerçekleşmektedir. Ozonun dışında ortamda bozunmayı sağlayacak başka bir madde olmadığı zaman düşük pH'larda ozon kendiliğinden; alkali ortamlarda OH^- iyonu tarafından ve nötr pH'larda H_2O_2 'nin ortamda bulunması durumunda HO_2^- iyonu tarafından bozunmaktadır. Bunların dışında, dışarıdan UV verilerek ozonun bozunması gerçekleşmektedir.

Alder ve Hill (1950)'in yaptıkları çalışmada, ozonun ortamda herhangi bir maddenin olmadığı durumda pH 1-2.7 aralığında gerçekleşen reaksiyonlarda kendi kendine bozunarak hidroksil radikalini meydana getirdiğini; oksidasyonun ozondan daha kuvvetli oksitleyici olan hidroksil radikali tarafından gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu çalışmada ozonun doğrudan reaksiyonun ozon konsantrasyonundan bağımsız olup,

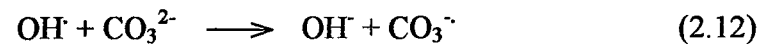
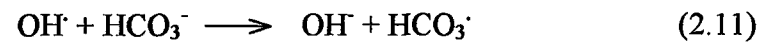
tamamen ozonun bozunma ürünlerinin konsantrasyonuyla ilgili olduğu ifade edilmiştir.



Ozonun bazik ortamda hidroksil iyonu reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Ozonun hidroksil iyonu ile reaksiyonunun hız sabiti $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Staehelin ve Hoigne (1982) yaptıkları bu çalışmada hidroksil radikalinin oluşumunu aşağıdaki reaksiyonlar ile tanımlamışlardır:

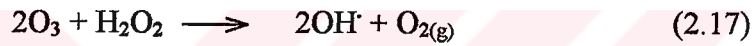
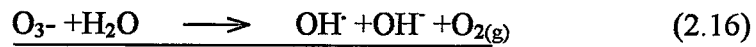
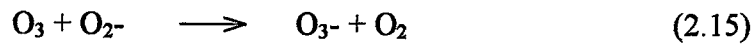
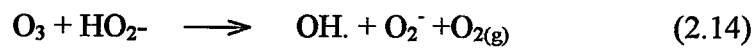
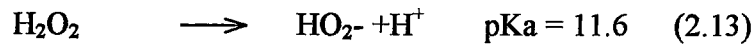


Yüksek pH'larda, ozonun bozulmasıyla ortamdaki hakim oksidan türü olan hidroksil radikalleri, pH'ya göre suda belirli konsantrasyonlarda bulunan bikarbonat ya da karbonat iyonları ile tepkime vermesi sonucunda bu iyonların oksidasyon gücü oldukça zayıf olan radikalleri oluşmaktadır. Karbonat ile ilgili reaksiyon hızı sabiti, bikarbonatın reaksiyon hızı sabitinin 20-30 katıdır. Hidroksil radikallerinin yüksek pH'da karbonat ya da bikarbonat tarafından yakalanması durumunda ozonun hidroksil radikallerince bozunması önemli oranda yavaşlamaktadır (Staehelin ve Hoigne, 1982).



Staehelin ve Hoigne (1982) tarafından saf sularda ozonun hidrojen peroksitle reaksiyon hızının belirlenmesi için yapılan çalışmada, düşük pH'larda ozonun hidrojen peroksitle çok yavaş olarak ($k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) tepkimeye girdiğini ifade

etmişlerdir. Aşağıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi nötr pH aralığında, hidrojen peroksitin iyonlaşması sonucunda oluşan HO_2^- iyonunun ozon ile çok kısa sürede reaksiyona girmesiyle ($2.8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) başlayan zincirleme reaksiyonları sonucunda $\text{OH}^\cdot$ radikalinin oluştuğu görülmüştür. Elde edilen reaksiyon hızı sabitlerinden de anlaşıldığı gibi HO_2^- iyonu ile başlayan radikal reaksiyonları ile hidroksil radikali oluşumunun, ozonun OH^- iyonu ile gerçekleştirdiği bozunma reaksiyonlarına göre çok daha kısa sürelerde olduğu ifade edilmiştir.



Hoigne (1988) yaptığı çalışmada hidroksil radikallerinin gerçekleştirdiği reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlemiştir:

-Birçok su ve atıksu uygulamasında hidroksil radikalleri, ozonun bozunması sonucunda oluşan ikincil oksidandır.

-Hidroksil radikalleri genellikle yüksek pH'larda gerçekleşen tepkimelerle ya da hidrojen peroksitin iyonlaşması sonucunda olan zincir reaksiyonlarında meydana gelmektedir. Bazı organik maddeler ve bikarbonat bu reaksiyonları engellerken, bazı organik maddeler ise bu reaksiyonları hızlandırıcı etkide bulunmaktadır. Bozunan ozonun bir kısmı hidroksil radikaline dönüşmektedir.

-Hidroksil radikalleri, doğal sularda bikarbonat ile ya da spesifik olmayan organik maddelerle reaksiyon vermektedir. Hidroksil radikallerinin tamamına yakını bu bileşikler tarafından yakalanırlar. Bazı spesifik mikro kirleticilerle hidroksil radikallerinin yakalanmayan kısmının reaksiyon hızı, radikal konsantrasyonunun artmasıyla artmakta, radikal yakalayıcı maddenin konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır.

-Hidroksil radikalleri ile mikro kirleticilerin reaksiyonu neticesinde oluşan ürünler birkaç özel durum dışında karmaşık yapıları sebebiyle tanımlamakta güçlük çekilmektedir.

Roth (1983) yaptığı çalışmada, ozonun oksidasyonda etkili olarak kullanımının kütle transferine ve sudaki kinetik mekanizmaya bağlı olduğunu, bu olayın ozonun gaz fazdan sulu faza geçmesi, sulu fazdaki ozonun difüzyonu ve ozonun bozunarak kompleks karakterdeki oksidasyon reaksiyonları vermesi şeklinde gerçekleştiğini belirtmiştir.

Elovitz (2000) çalışmasında sıcaklık, pH, alkalinite ve çözünmüş organik maddelerin konsantrasyonu gibi parametrelerin, ozon ve $\text{OH}^\cdot$ radikalinin sudaki konsantrasyonlarına olan etkileri incelemiştir. Sıcaklığın 5-35 $^\circ\text{C}$ aralığında değiştiği çalışmada, artan sıcaklıkla ozonun çözünürlüğünün azaldığı, sıcaklığın $\text{OH}^\cdot$ radikali üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. pH'nın artması durumunda ozonun bozunmasının hızlanmasıyla, oluşan $\text{OH}^\cdot$ radikalinin konsantrasyonunda artış olduğu gözlenmiştir. Alkalitenin artması durumunda ise $\text{OH}^\cdot$ radikali konsantrasyonunun, karbonatın yakalayıcı etkisi nedeniyle azaldığı bunun sonucu olarak ozon bozunmasının önemli oranda azaldığı görülmüştür.

3. OZONLAMA ÇALIŞMALARI

3.1 Endüstriyel Atıksularda KOİ'nin Ozonlama ile Giderimi

Son yıllarda oksidasyon teknolojileri biyolojik olarak ayrışmayan yapıdaki endüstriyel atıksuların arıtımında sık kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Robson ve Rice, 1991; Zimmerman ve Richard, 1990). Atıksu akımlarında ve çeşitli atıklarda bulunan organik ve çoğu toksik yapıdaki maddelerin arıtımında kimyasal oksidasyon kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında, fenol oksidasyonu, pestisidlerin oksidasyonu, yüzey aktif maddelerin, kalıcı KOİ giderimi ve daha az uygulanan spesifik organik maddelerin oksidasyonu sayılabilir. Kalıcı KOİ, biyolojik arıtma çıkışında sulara kalan biyolojik arıtmaya dirençli madde gruplarından oluşmaktadır. Alıcı ortamları korumak için kalıcı KOİ'nin pekçok uygulamada giderilmesi üzerine çalışılmaktadır. Bazı hallerde hem KOİ hem renk giderimi için arıtma ihtiyacı vardır. Arıtma alternatifleri esas olarak aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal oksidasyondur. Kimyasal oksidasyon; tekstil endüstrisi, kağıt endüstrisi gibi atıksularda yaygın olarak denenmektedir (Tünay, 1996).

3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları

Tekstil endüstrisi atıksuları, biyolojik olarak ayrışması oldukça zor olan boya gruplarını içermektedir. Boya grupları yapılarında düz ve doymamış bağlar içermeleri nedeniyle ozonla kolaylıkla okside olmaktadır. Doymamış bağların oksidasyonu ile KOİ konsantrasyonunda azalma görülmektedir. Lin ve Lin (1991-92) yaptıkları çalışmada, ozonun doğrudan reaksiyonları üzerinde durmuş olmalarına karşın; ozonun boya grubu ile reaksiyon vermesi ile karasız bir ara ürün olan ozonürün oluştuğunu ve bu ara ürünün keton ya da aldehite, daha sonra da karboksilik aside kadar okside olduğunu ifade etmişlerdir. Tekstil endüstrisi boya banyolarında başlıca, disperse, direkt, asidik ve reaktif boya grupları kullanılmaktadır. Bu boya gruplarının biyolojik olarak giderimi sağlanamadığı için

kimyasal oksidasyon ile biyolojik olarak ayrışabilir organik madde formuna ya da CO_2 ve H_2O 'ya kadar okside olmaları sağlanabilmektedir (Namboodri,1994).

Aynı çalışmada oksidasyon vasıtası olarak ozon ile UV/ H_2O_2 sistemleri kullanılarak renk ve TOK parametrelerinin giderimi incelenmiştir. H_2O_2 /UV sisteminde renk giderimi için %0.25, %1.0 ve %2.0 H_2O_2 dozları uygulanmış ve %1.0 dozu optimum olarak belirlenmiştir. 295 mg/L TOK konsantrasyonu olan aynı atıksuda, %1.0 H_2O_2 dozunda UV/ H_2O_2 sistemi ile oksidasyon çalışmasında TOK giderimi 40.dakikada %2, 80. dakikada %35 ve 130.dakikada %85 oranlarında giderilmiştir. Ozonlama çalışmaları 48 mg/L-72 mg/L ozon akıllarında, pH 6.4-6.8 aralığında olmak üzere yürütülmüştür. Ozonlama ile TOK parametresinde 40. dakikada %17, 80 dakikada %25 ve 130.dakikada %30 giderme sağlandığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca farklı boya maddeleri içeren atıksularda, önce ozonlama işlemi yapıp daha sonra UV/ H_2O_2 oksidasyonu uygulanması ile renk %100 oranında giderilmiştir. TOK giderimi, 18 dakikalık ozonlama ile %5 oranında sağlanırken ozonlama sonrası UV/ H_2O_2 uygulaması ile 80. dakikada %90 oranında azaldığı ifade edilmiştir. Bu oksidasyon çalışması ile TOK konsantrasyonunda 30 mg/L değerine inilerek, EPA standartlarında tekstil endüstrisi için verilen 20-54.3 mg/L aralığının bu atıksuyun doğrudan deşarjı için uygun olduğu ifade edilmiştir. Ozonlama sonrası UV/ H_2O_2 uygulamasının, maliyetinin düşük olması ve çamur giderimi gibi ilave bir işleme ihtiyaç olmaması nedeniyle tekstil atıksularının arıtımında en iyi yöntemlerden biri olacağı vurgulanmıştır.

Lin ve diğ. (1991-92) boya banyoları ile son işlemler ünitelerinden gelen atıksularda ozon ile oksidasyon çalışması yapmışlardır. Son işlemler ünitesinden gelen atıksularda bulunan partiküler maddeler öncelikle filtre işleminden geçirilmiştir. Boya banyolarından gelen atıksuların pH değerleri 2-13 aralığında değişmesi sebebiyle son işlemler ünitesinden gelen atıksular ile belirli oranda karıştırılarak pH değerinin 6-8 aralığında olması istenmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında atıksular, KOİ konsantrasyonu 2000 mg/L olan kuvvetli atıksular ve 800 mg/L konsantrasyonu olan zayıf atıksular olmak üzere iki akıma ayrılarak ozonlama işlemi yapılmıştır. Ozon beslemesi, 133 mg/dak kapasiteli olan ozon jenaratörüyle %1 ozon içeren gaz karışımıyla yapılmıştır. 24 saat süren ozonlama işleminde, kuvvetli atıksularda KOİ ilk 6 saat sonunda %50 giderilmiş, geri kalan sürede %10 oranında bir azalma olmuş,

KOİ 900 mg/L'ye düşmüştür. Zayıf atıksuların oksidasyonunda da 6. saat sonunda KOİ %50 oranında azalarak 350 mg/L'ye düşmüş, bu değer kalan sürede değişmemiştir.

Aynı çalışmada sudaki çözünmüş bakiye ozon miktarını ölçerek, çözünmüş ozonun oksidasyon için harcanan kısmının KOİ giderimi ile değişimi araştırılmıştır. Kuvvetli ve zayıf atıksularda benzer olarak, adsorbe edilen ozon miktarının artması ile KOİ gideriminin arttığı belirlenmiştir. Her iki atıksuda da 0.4 g ozon kullanıldığı durumda KOİ giderimi %30 oranında olup, 1.2 g ozon tüketildiğinde ise KOİ'nin %50-55 oranında giderildiği ifade edilmiştir. Ozonlama ile pH değerlerinde bir değişimin olmadığı görülmüştür. Oksidasyon sonucu boya maddelerinin parçalanmasıyla oluşan küçük moleküler yapıdaki organik maddelerin konsantrasyonundaki artış nedeniyle ozonlama sonrası KOİ konsantrasyonunda belirgin bir azalma olmadığı belirtilmiştir. Sonuç olarak ozonun biyolojik arıtma ile birlikte uygulanması durumunda organik madde gideriminde daha yüksek verim sağlanacağı ifade edilmiştir.

Diğer bir çalışmada (Tzitzi ve diğ,1994) tekstil atıksuları arıtma tesisi dengeleme tankı çıkışından alınan numuneler ön işlemsiz ve kimyasal çöktürme ön işlemi uygulandıktan sonra ozonlanmıştır. Ozonlama organik maddelerin kısmi olarak okside olması amacıyla yapılmıştır. Ozonlama işlemi, 5-60 dakika süreleri arasında 20-25 °C sıcaklıkta ve 3 mg/dak ozon akısında yapılmıştır. Atıksu dengeleme tankından alınan A ve B atıksularında, ozonlama işlemi kesikli olarak yapılmıştır. Ozonlamanın 10-15. dakikalarında KOİ ve BOİ değerlerinde bir değişim görülmemiş, 20-30. dakikalar arasında KOİ %40-45 oranında azalmış ve BOİ konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu ifade edilmiştir. Atıksuyun pH değeri 8.2 olup ozonlama sonrasında 8.6 değerinde bulunmuştur. Aynı atıksularda, 60 mg/L alum dozu ile yumaklaştırma ve çöktürme işlemi yapıldığı durumda KOİ %60-75 oranında giderilmiştir. Yumaklaştırma ve çöktürme işlemi sonrası 10-15 dakika süreyle 3 mg/dak akıda yapılan ozonlama sonrasında KOİ gideriminde %20-25 oranında ilave bir verim elde edilmiştir.

Tablo 3.1 Ave B Atıksularının Kimyasal Yumaklaştırma ve Çöktürme İşlemleri Öncesi ve Sonrasında Ozonlama Sonuçlarının Karşılaştırılması (Tzitzi ve diğ. 1994)

Atıksu	Ham atıksu		Yumaklaştırma ve çöktürme sonrası		Yumaklaştırma ve çöktürme sonrası ozonlama		Ham atıksuda ozonlama		Ozonlama sonrası yumaklaştırma ve çöktürme	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
KOİ(mg/L)	540	890	160	347	145	320	480	760	180	390

Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi ham atıksuların ozonlanması ve sonrasında kimyasal çöktürme yapıldığı durumda KOİ giderme verimi, yumaklaştırma ve çöktürme işlemi sonrasında yapılan ozonlama işleminde sağlanan verime göre daha düşük bulunmuştur. Bu nedenle oksidasyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda çöktürme ve yumaklaştırma sonrası ozonlama işleminin yapılması tercih edilmiştir. Kinetik çalışmalarında ozon, sisteme kesikli ve sürekli olarak beslenmiş; kesikli ozon uygulamasında KOİ değeri 120, 140 ve 160 mg/L olan üç farklı atıksu 20 dakika süre ile ozonlanmıştır. Ozonlama sonrasında KOİ konsantrasyonları 100, 110 ve 130 mg/L olarak bulunmuştur. Kesikli olarak ozonlama ile KOİ parametresinde %20 giderme elde edilirken 60 dakika sürede sürekli olarak yapılan ozonlamada ise verimin %5-10 seviyelerinde kaldığı belirtilmiştir. Sürekli ozonlama ile 200 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 60. dakikada 190 mg/L değerine inmiştir. Ozonun kesikli olarak sisteme verilmesi ile daha yüksek verim sağlanmasının, kesikli sistemde ozonun suda daha fazla çözünmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Leitzke ve diğ. (1996) yaptıkları çalışmada tekstil boya banyosu atıksularında laboratuvar ve pilot ölçekli ozonlama işlemi uygulamışlardır. Laboratuvar ölçekli yapılmış olan çalışmada, ozonlama işlemi 10 mg/L ozon konsantrasyonunda 22 °C 'de yürütülüp, fiziksel olarak ön arıtılmış kağıt boyama atıksularında KOİ konsantrasyonunun 120 mg/L değerinden, toplam 140 mg/L ozon beslemesi yapılarak 90 mg/L'ye düştüğü belirtilmiştir. Kilim boyama ünitesinden gelen atıksularda 275 mg/L olan KOİ değeri, 300 mg/L ozon beslemesi yapıldığı durumda 75 mg/L değerine indiği görülmüştür. Boya banyoları atıksularında yapılan diğer bir çalışmada KOİ 5000 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda olup sisteme 4500 mg/L ozon beslemesi yapıldığında KOİ konsantrasyonunun 3200 mg/L değerine inebildiği ifade edilmiştir. Bu çalışma ile organik madde miktarı az olan sularda kısa süreli ve düşük ozon dozlarında KOİ gideriminin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ozonun UV ile aktive edilerek KOİ parametresinin belirli oranda giderimini sağlamak amacıyla aynı atıksularda daha büyük bir tesiste yapılan ozonlama çalışmasında, ozonlama işlemi 36 dakika sürede yapılarak KOİ 900 mg/L değerinden 520 mg/L seviyesine düşürülmüş, KOİ ortalama olarak %30-40 oranında giderilmiştir. 1 g KOİ giderimi için 0.8 g ozon harcaması olduğu ifade edilmiştir.

Leitzke ve diğ. (1996) yaptıkları pilot ölçekli çalışmada, ozonlamanın biyolojik ayrışabilirliği arttırmasını incelemişlerdir. Boya banyoları atıksularında, 1100 mg/L olan KOİ konsantrasyonu biyolojik olarak ön arıtılarak 600 mg/L seviyesine düşmüştür. Biyolojik adım sonrasında 142 mg/dak'lık yüksek ozon akısında 12 dakika süre ile ozonlanan atıksularda KOİ, 560 mg/L olarak bulunmuştur. Ozonlama ile KOİ'de %5-8 oranlarında giderme elde edildiği belirtilmiştir. Atıksuyun pH değeri 8-9 aralığında olup ozonlama ile değişmediği belirtilmiştir. Ozonlama sonrasında boyama atıksuları, evsel atıksular ile birleştirilerek biyolojik arıtma işlemine alınmıştır. Biyolojik arıtma sonrasında KOİ'nin 65 mg/L konsantrasyonda olduğu belirtilmiştir. Ozonlama ile KOİ giderimi çok düşük oranlarda olmakla birlikte ozon ile oksidasyonun biyolojik arıtmanın verimi üzerinde büyük fayda sağladığı sonucuna varılmıştır.

Lin ve Lin (1993) boya ve baskı ünitelerinden kaynaklanan, KOİ konsantrasyonu 300-2000 mg/L arasında olan zayıf, orta ve kuvvetli karakterdeki atıksularda ozonlama ve kimyasal yumaklaştırma ile KOİ giderimini araştırmıştır. Ozonlama işleminin 220-342 mg/dak akıları arasında yapıldığı belirtilmiştir. KOİ konsantrasyonu 400 mg/L olan zayıf atıksularda 8 dakika ozonlama ile %16 oranında giderme sağlandığı belirtilmiştir. Aynı atıksuda, yalnızca 3 ml/L optimum alum dozlaması yapıldığı durumda KOİ %54 oranında giderilmiştir. 5 dakika ozonlama işleminden sonra optimum dozda alum ilavesi yapıldığı durumda ise KOİ giderimi %46 seviyesinde kalmış, 400 mg/L olan KOİ 170 mg/L değerine düşmüştür. Zayıf atıksularda KOİ gideriminin, polimer yapısındaki boya moleküllerinin oksidasyon ile daha küçük yapıdaki organik bileşiklere parçalanmasından dolayı düşük seviyelerde olduğu belirtilmiştir. 1300 mg/L KOİ'si olan orta karakterdeki atıksularda 8 dakika süre ile 220-342 mg/dak ozon akısında yapılan oksidasyon çalışmasında KOİ giderimi olmamıştır. Orta karakterdeki atıksularda koagülan olarak PAK (poli aliminyum klorür) kullanıldığı çalışmada, 1.5 ml/L PAK ilavesi sonucu, KOİ'nin %65 oranında giderilerek 400 mg/L seviyesine düştüğü belirtilmiştir. 7 dakika süre ile 220 mg/dak akıda yapılan ozonlama sonrasında 2.5 ml/L PAK ilavesi yapılarak KOİ gideriminin %60 seviyesinde kaldığı vurgulanmıştır. Bu atıksuda da ozonlama sonrası küçük moleküllü organik maddelerin konsantrasyonunda artış olması nedeniyle 2. adımda uygulanan yumaklaştırma işleminde verimin düştüğü ifade edilmiştir. 1800 mg/L KOİ olan kuvvetli atıksularda aynı ozon akılarında 10 dakika

süre ile yapılan ozonlama sonrası 1700 mg/L KOİ değerine inilmiştir. Aynı atıksuda 3 ml/L PAK ilavesi durumunda KOİ %50 giderilmiştir. 10 dakikalık ozonlama sonrasında yapılan yumaklaştırma işlemi sonrasında KOİ'nin %45 seviyesinde azaldığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma ile zayıf, orta ve kuvvetli atıksularda ozonlama ve sonrasında uygulanan yumaklaştırma ve çöktürme işlemi sonucunda boya maddelerinin parçalanarak biyolojik olarak ayrışabilir madde miktarının arttığı sonucuna varılmıştır.

Perkowski ve diğ. (2000) boya banyoları ve son yıkama ünitelerinin atıksularını temsil eden sentetik atıksularda ileri oksidasyon işlemleri olarak tanımlanan ozon, hidrojen peroksit ve UV oksidasyon vasıtaları ile organik maddenin giderimini incelemişlerdir. Sentetik boya banyoları atıksularında KOİ 440 mg/L, pH 7.5'tir. Sentetik yıkama atıksuları konsantre yapıda olup KOİ'si 1650 mg/L ve pH 10.1'dir. Oksidasyon sonrasında, pH'da 0.1-0.3 azalma görülmüştür. %30'luk H_2O_2 çözeltisinin tek başına kullanıldığı durumda 1 L atıksuya farklı dozlarda ilave yapılarak 60 ve 120 dakikalık sürelerde deney yapılmıştır. Boya banyolarında H_2O_2 5,10,15 ve 20 ml dozlarda ilave edildiği durumda KOİ parametresinde değişme olmamıştır. Yıkama atıksularında aynı dozlarda ilave edilmesi durumunda 60 dakikada KOİ %11-15; 120 dakikada % 10-14 oranlarında giderilmiştir. Burada, H_2O_2 'nin tek başına oksidasyonda etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. Ozonun tek başına kullanıldığı deneylerde 16.4 mg/L.dak akıda 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde ozonlama yapılmıştır. Boya atıksularında KOİ, 60.dakikada %20, 120.dakikada %30 oranında giderilmiştir. Yıkama atıksularında ise aynı ozon dozu uygulamasıyla KOİ veriminin %7-33 oranlarında olduğu belirtilmiştir. Ozon/UV sisteminde yürütülen çalışmada 64 mg/L ozon akısında boya atıksularında KOİ 30 dakika sonunda %30 giderilmiş, 120. dakikada ise %5 oranında ilave bir giderme elde edilmiştir. Yıkama atıksularında 30 dakika sonunda %30, 120 dakika sonunda toplam %40 verim elde edilmiştir. Diğer bir uygulamada H_2O_2 /ozon birlikte kullanılarak %30'luk H_2O_2 ilavesi ve 16.4 mg/L.dak ozon beslemesi yapılmıştır. Boyama atıksularındaki uygulamada, 1 saatlik ozonlama ve 20 ml/L H_2O_2 dozlaması ile %35 KOİ giderimi sağlanmış, 2 saat sonunda giderim %40 seviyesinde bulunmuştur. Yıkama atıksularında 10 ml/L H_2O_2 ilavesi ve 1 saatlik süre sonunda %25, 2 saatlik süre sonunda ise %30 KOİ giderimi elde edilmiştir. Burada H_2O_2 'nin dozunun artmasının, organik maddelerin ozon ile oksidasyonunda inhibe edici etkide

bulunarak KOİ gideriminde azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. H_2O_2 /ozon/UV uygulamasında, boyama atıksularında KOİ giderimi 1 saatlik ozonlama ve 5 ml/L H_2O_2 ilavesi ile %50 oranında giderilmiş, 20 ml/L H_2O_2 ilave edildiğinde verimde %5 gibi az bir artış sağlanabildiği ifade edilmiştir. Ozonlamanın 2 saat yapıldığı uygulamada, 5 ml/L H_2O_2 dozunda KOİ %60, 20 ml/L H_2O_2 ilavesinde %80 verimle giderilmiştir. Yıkama atıksularında ise 1 saatlik ozonlama süresi ve 5 ml/L H_2O_2 dozu ilavesiyle KOİ giderimi %20 oranında sağlanmıştır. 20 ml/L gibi artan H_2O_2 dozlarıyla verimin %10 seviyesine düştüğü görülmüştür. Aynı olayın 2 saat ozonlamada da gerçekleştiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak, KOİ gideriminin uzun ozonlama sürelerinde ve düşük H_2O_2 dozlarında etkili olacağı belirtilmiştir.

Lin ve Lai (2000) boya banyolarından kaynaklanan, yüksek konsantrasyonlarda kompleks polimer yapıda boya maddeleri içeren ham atıksuları filtre ederek ozonlama ve granüler aktif karbon adsorbsiyonu uygulamıştır. Dört boya maddesinin bulunduğu atıksularda KOİ 250-1800 mg/L arasında olup pH değerleri 5-9 arasında bulunmuştur. 484 mg/L KOİ konsantrasyonu olan 2 L'lik atıksu numunesine farklı GAK (granüler aktif karbon) dozları uygulanarak en yüksek verimin sağlandığı GAK dozu 100 g/L olarak tayin edilmiştir. 100 g/L GAK dozunun ve 4 L/dak akıda ozonlama ile birlikte uygulanmasıyla 30 ve 60 dakikalık ozonlama sürelerinde KOİ sırasıyla, %65 ve %85 oranlarında giderilmiştir. Ozon ile düz zincirli doymamış boya moleküllerinin okside olması ile renk kısa sürede giderilmiştir. Aktif karbonun %80 oranında renk giderimini sağladığı; ozonun yalnız uygulanması ile rengin %93 oranında giderildiği belirtilmiştir. Atıksuda reaktif yapıda boyaların olması nedeniyle bu boyaların çok halkalı zincir yapıları ozonla parçalanarak atıksuda küçük moleküler yapıdaki organik ve inorganik maddelerin oluşmasına neden olduğu belirtilmiştir. Yalnız ozon ile oksidasyonun 4 L/dak akıda yapıldığı çalışmada 30. dakikada KOİ %15, 60. dakikada %35 giderme elde edilmiştir. Aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yapılan diğer bir uygulamada 366 mg/L KOİ olan atıksuya yalnızca 50 g/L GAK dozu ilavesi ve 50 g/L GAK dozuyla beraber 4 L/dak akıda ozonlama yapıldığı durumlarda KOİ parametresinin giderimi takip edilmiştir. Her iki sistemde de 5 dakikalık süre içerisinde giderim aynı olup %20 oranında azalma görülmüştür. 20. dakika sonunda GAK yüzeyinin tamamen dolması ile adsorbsiyon durmuş ve KOİ giderim veriminin %50 oranında sabit kaldığı belirtilmiştir. Ozonlama ile birlikte yapılan GAK uygulamasında KOİ

gideriminin doğrusal bir artış göstererek 60. dakikada %70 seviyesine ulaştığı ifade edilmiştir. Aktif karbonun ozon yardımıyla yeniden adsorbsiyon kabiliyetinin araştırıldığı diğer bir çalışmada 50 g/L GAK dozu ve 4 L/dak akısında 30 dakika ozonlama yapıldığı durumda aynı aktif karbonun 5 kez kullanılabilirdiği sonucuna varılmıştır. Bu uygulama sonucunda KOİ %80 oranında giderilmiştir. Burada boya moleküllerinin oksidasyon ile daha küçük boyuttaki organik maddelere ayrışması ve bu maddelerin aktif karbon yüzeyindeki noktalara bağlanması ozonun yüzeydeki tabakayı okside ederek aktif karbonun tekrar adsorbsiyon yapabilme kabiliyetini kazandırmasından dolayı olduğu sonucuna varılmıştır.

Lin ve Chen (1997) yaptığı çalışmada biyolojik olarak arıtılmış boya banyoları ve son işlemler ünitelerinden kaynaklanan atıksuların KOİ parametresi yönünden deşarj standartlarını sağlamaması nedeniyle ozonlama ve iyon değıştiriciler ile organik maddelerin giderimini araştırmışlardır. Ozonlama işlemleri 500 mg/dak'lık maksimum akı kapasitesinde, nötr pH'da 20 dakikalık sürede yapılmış, 100 mg/L polialuminyum klorür (PAK) ilavesi ile yumaklaştırma işlemi uygulanıp 1 saat çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme sonrasında üst faz iyon değıştiricilere verilerek kimyasal arıtma işlemi tamamlanmıştır. 120 mg/L olan başlangıç KOİ konsantrasyonunun pH 9.5'da yapılan ozonlama ve kimyasal koagölasyon sonrası %65 oranında giderilerek 50 mg/L değerine indiğı belirtilmiştir. Ozonlama sonrasında pH'da 1 birimlik artış olduğu ifade edilmiştir. İyon değıştiricilerin sisteme dahil edilmesi ile verim %90 oranında sağlanmıştır. Uygulanan kimyasal arıtma sistemi sonunda elde edilen atıksuyun tekstil endüstrisinde atıksuyun proste tekrar kullanılabilmesi için gerekli olan 10mg/L KOİ limit değerinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir.

Reaktif boyaların biyolojik olarak ayrışmayan yapıda olmasından dolayı ozonla oksidasyon yapılarak renk giderimi %95 mertebesinde sağlanmıştır (Gaehr ve diğ.;1994). Aynı çalışmada 8.75 mg/dak ozon akısında 120 dakika ozonlama yapılmıştır. Atıksuyun KOİ konsantrasyonu 160 mg/L ve pH'sı 10 olup ozonlama işleminin 30. dakikasında KOİ %20 azalarak 130 mg/L'ye indiğı, kalan sürede ise konsantrasyonun değışmediğı görülmüştür. Ozonlama sonrasında pH'nın 5 olduğu 1 g reaktif boya giderimi için 0.25-0.40 g ozon tüketimi olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada TOK konsantrasyonunda bir değışme olmadığı belirtilmiştir. Sonuç olarak,

tekstil endüstrisi atıksularını ozonla arıtmada KOİ gideriminden çok ozonlamanın biyolojik ayrışabilirliği arttıran ve halojenli organik maddelerin konsantrasyonunu azaltıp biyolojik arıtmaya yardımcı bir adım olarak düşünüldüğü vurgulanmıştır.

Diğer bir çalışmada boya banyoları ve son işlemlerden kaynaklanan ve 750 mg/L KOİ içeren ham atıksularda 500 mg/dak ozon akısında yapılan 20 dakikalık ozonlama işlemi sonunda KOİ konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür. 12 dakikalık ozonlamanın ardından 200 mg/L PAK ilavesi yapıldığı bir diğer çalışmada KOİ %66 oranında giderilmiş, kalan KOİ konsantrasyonun 300 mg/L gibi deşarj için yüksek bir değer olması nedeniyle biyolojik arıtmanın gerekli olduğu üzerinde durulmuştur. Aynı zamanda ozonun tek başına bir arıtma alternatifi olmadığı ancak yardımcı bir arıtma olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır (Lin ve Liu,1994). Aynı çalışmada direkt boya gruplarını bulundugu atıksularda yapılan diğer bir ozonlama çalışmasında ozon ortamına çinkosülfat tuzları ile birlikte verilmiştir. Çinko metalinin oksidasyonu aktive ederek çok kısa reaksiyon sürelerinde renk gideriminde yüksek verim sağlandığı ifade edilmiştir (Abdo ve diğ.,1988). Pamuklu dokuma, yünlü dokuma ünitelerinden ve dengeleme havuzundan alınan atıksularda ozonlama ile KOİ gideriminde doğrusal bir artış olduğu görülmüştür (Koyuncu ve Afşar,1996). Aynı çalışmada 470 mg/L KOİ olan yünlü dokuma atıksularında 7.2 mg/dak ozon akısında KOİ 320 mg/L seviyesine düşmüştür. Pamuklu dokuma atıksularında 90 mg/L KOİ konsantrasyonu, 1.2 mek g ozon dozunda 40 mg/L değerine düşmüştür. Dengeleme tankı atıksularında 300 mg/L KOİ olup 1.2 mek g ozon dozuyla 160 mg/L'ye indiği ifade edilmiştir.

3.3 Kağıt Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları

Kağıt endüstrisi ağartma ünitesi çıkış suları ve toplam atıksularda ozon ile oksidasyon uygulaması yapılmıştır. Hostachy ve diğ.(1997) yaptıkları çalışmada ağartma ünitesinde asit ve alkali maddelerin kullanıldığı adımlarda oluşan, aynı zamanda zehirlilik etkisi gösteren atıksulara ozon uygulamışlardır. Ağartma işleminde kullanılan klor sebebiyle oluşan ve zehirli olan klorofenolik bileşiklerin ozonlama ile etkin olarak giderildiği ifade edilmiştir. Ayrıca ozonlama sonucu atıksuyun biyolojik olarak ayrışabilen madde konsantrasyonunda artış olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada toplam atıksularda yürütülen oksidasyon uygulamalarında, KOİ'nin yalnız ozon kullanılarak ve ozonun bir katalizör ile

birlikte kullanımı ile giderimi üzerinde durulmuştur. Toplam atıksularda KOİ 700 mg/L olup yalnızca ozon kullanıldığı pH 7’de yapılan çalışmada 1L atıksu başına 100 mg ozon harcamasıyla KOİ 600 mg/L değerine düşmüş, ozon tüketiminin artarak 500-600 mg/L olduğu durumda ise KOİ 350 mg/L değerinde bulunmuştur. pH 10’da yapılan ozonlama çalışmasında pH 7’ye göre KOİ gideriminde artış olup, 600 mg/L ozon kullanıldığında KOİ’nin 300 mg/L’ye düştüğü ifade edilmiştir. Bu farklılığın fenolik bileşiklerin alkali pH’da kolaylıkla okside olabilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Ozon/H₂O₂ uygulamasında ozon/H₂O₂ molar oranı 2 alınarak pH 7’de 100 mg/L ozon tükedildiği durumda KOİ 650 mg/L olduğu; 650 mg/L ozon harcanmasıyla KOİ konsantrasyonunda 400 mg/L’ye inildiği belirtilmiştir. pH 10’da yapılan çalışmada ise 800 mg/L gibi yüksek ozon tüketimi değerlerinde dahi KOİ 500 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Bu uygulama sonunda H₂O₂ ilavesinin KOİ gideriminde etkili olmadığı, bunun H₂O₂’nin ozon ile oksidasyonda radikal tutucu olarak davranmasından ve özellikle yüksek pH’da oksidasyona inhibisyon etkisi göstermesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Metal iyonlarının ozon ile birlikte kullanıldığı durumda, ozonun yalnız kullanıldığı çalışmalara göre KOİ gideriminde artış görülmüştür. Ca²⁺ ve Mn²⁺ metallerinin kullanıldığı uygulamada Ca²⁺ iyonu, Mn²⁺ ile elde edilen KOİ giderme verimine göre biraz daha fazla olup; 590 mg/L ozon kullanımında 1.10-4.0 mol/L Ca²⁺ ilavesiyle KOİ 300 mg/L’ye düşmüştür. Aynı KOİ verimini sağlayabilmek için 1.10-4 mol/L Mn²⁺ ilavesinde ozon tüketiminin 650 mg/L değerine çıktığı belirtilmiştir. Bu çalışmada, metal iyonlarının oksidasyondaki kullanımları açısından avantaj sağlamakla birlikte endüstriyel atıksularda problem yaratmaları nedeniyle bu metallerin adsorbsiyon yoluyla üzerinde tutunarak oksidasyon sonrası ortamdan kolaylıkla giderilebileceği heterojen yapıdaki kristal, metal olmayan katalizörler ile birlikte kullanıldığı belirtilmiştir. Bu çalışma çerçevesinde yalnızca ozon kesikli olarak sisteme verildiği durumda 550 mg/L ozon harcamasıyla KOİ 350 mg/L değerine inmiş, ozon+metal uygulanması ile KOİ’nin 300 mg/L seviyesine düştüğü belirtilmiştir. Metalleri adsorbe edici madde ilavesiyle 550 mg/L ozon tüketiminde KOİ 270 mg/L değerine inmiştir. Ozonlamanın sürekli olarak yapıldığı diğer çalışmada ise 400 mg/L ozon kullanımı ve metallerin adsorbe edici madde ile birlikte ilave edildiği durumda KOİ 270 mg/L değerinde bulunmuştur. Burada, sürekli ozonlama ile KOİ gideriminde daha az

miktarda ozon kullanımıyla daha yüksek verimler sağlandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ozonlama sonrası atıksudaki büyük molekül yapısında olan organik maddelerin parçalanarak biyolojik olarak ayrışan maddelere dönüştüğü ifade edilmiştir.

EDTA (etilen diamin tetra asetik asit), metal iyonları ile kompleks yapabilen bir madde olması nedeniyle kağıt endüstrisi ağartma ünitelerinde kullanımı oldukça yaygındır. Klor gibi ağartıcıların yerine tercih edilen EDTA'nın yakın zamanda kullanımının yaygınlaşması ile çevreye olan etkilerinde de önemli artışlar görülmüştür (Sillanpa,1996). EDTA sularda kararlı ve biyolojik olarak ayrışmayan yapıda bulunduğu için aktif çamur sistemlerinde giderilememektedir (Alder ve diğ.,1990). Ozonlama, EDTA'nın oksidasyon sonunda meydana getirdiği oksidasyon ürünlerinin biyolojik olarak ayrışabilir yapıda olması özelliği ile uygun bir arıtma yöntemidir (Gilbert ve diğ.,1990).

Kağıt endüstrisi ağartma ünitesinde kompleks yapıcı olarak kullanılan EDTA'nın metal iyonları ile oluşturduğu bileşiklerin ozonla oksidasyonu araştırılmıştır. Bu çalışmada, Korhonen ve diğ.(2000) 50 mg/L EDTA ve 1400 mg/L KOİ'ye sahip ağartma ünitesi atıksularında pH 7'de yapılan oksidasyon çalışmasında 1 g ozon/1 g KOİ dozunda %90 EDTA giderimi sağlanırken KOİ %65 oranında giderilmiştir. Aynı çalışmada başlangıç pH'sının değişmesiyle giderimde farklılık olmadığı belirtilmiştir. Diğer bir uygulamada Na-EDTA içeren atıksulara ozonlama yapılmıştır. Bu çalışmada 20 mg/L EDTA ve 20 mg/L KOİ içeren atıksuda 0.7 g ozon/g KOİ dozunda ozonlama yapıldığında %90 oranında EDTA giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Aynı giderme verimini 1100 mg/L EDTA ve 500 mg/L KOİ içeren atıksuda sağlamak için 1 g ozon/ g KOİ dozunun gerektiği vurgulanmıştır. Bir diğer uygulamada 50 mg/L EDTA (1400 mg/L KOİ), 20 mg/L Na-EDTA (20 mg/L KOİ) ve 50 mg/L Fe^{3+} -EDTA içeren üç farklı atıksuda yapılan çalışmada, 0.6 g ozon /g KOİ dozunda Na-EDTA atıksuyu %95 oranında giderilirken, 50 mg/L EDTA içeren atıksuyun %85 ve Fe^{3+} -EDTA atıksuyununda %70 oranlarında EDTA giderimi sağlanabildiği ifade edilmiştir. 50 mg/L EDTA(1400 mg/L KOİ) içeren atıksularda ozonlamanın H_2O_2 ile birlikte yapıldığı çalışmada ise 10, 50 ve 200 mg/L H_2O_2 dozları verilerek EDTA'nın giderimi araştırılmıştır. Deney sonunda üç dozda da giderme veriminin çok yakın olduğu, örneğin 10 mg/L H_2O_2 ilavesiyle 0.9 g

ozon/g KOİ dozunda %95 EDTA giderimi sağlanabildiği ifade edilmiştir. Sonuçta, ozonun seçici davranışı nedeniyle EDTA'nın oksidasyonun KOİ'ye göre daha yüksek verimde gerçekleştiği belirtilmiştir.

Biyolojik olarak arıtılmış atıksularda yürütülen oksidasyon çalışmasında ozon ve ozon/UV sistemleri kullanılmıştır (Oeller ve diğ.,1997). Biyolojik olarak ayrışmayan yapıdaki lignin maddesinin bulunduğu 276 mg/L KOİ ve 89 mg/L ÇOK (çözünmüş organ karbon) konsantrasyonu olan atıksularda 22-44 mg/dak ozon akısında 1 saat süreyle oksidasyon çalışmaları yürütülmüştür. Ozonlama sonunda KOİ %50-75 ve ÇOK %25-50 oranlarında giderilmiş ve ozon/KOİ giderim oranı 3.59 g ozon/g KOİ olarak bulunmuştur. Aynı atıksuyun başlangıç pH'sı 7.1 olup ozonlama sonrası 3'ün altında olduğu belirtilmiştir. Oeller ve diğ. (1997) Ozon/UV sisteminin ozon tüketimini artırmasının yanında organik madde gideriminde etkili olamadığı sonucuna varmışlardır. Lignin maddesinin bulunmadığı diğer arıtılmış atıksularda pH 7 olup, 600 mg/L olan başlangıç KOİ konsantrasyonu yapılan 2 saatlik ozon/UV uygulaması sonunda KOİ ve ÇOK parametrelerinin %95 oranında giderilerek sırasıyla, 10 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonlarına indiği belirtilmiştir. Bu sistemde, ozon tüketiminin 3 g ozon/g KOİ gibi yüksek değerde olması nedeniyle UV katalizörünün önemli bir avantajı olmadığı sonucuna varılmıştır.

3.4 Diğer Endüstrilerdeki Ozonlama Çalışmaları

Ozonlama elektrod kaplama, elektronik parça üretimi, petrol rafinerileri, çöp sızıntı suyu ve zeytinyağı gibi birçok endüstriyel atıksudaki biyolojik olarak ayrışmayan organik maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rice, 1997). Wable ve diğ. (1993) ozon ve ozon/H₂O₂ sistemleri ile ham ve biyolojik olarak arıtılmış olan çöp sızıntı suyunun oksidasyonu üzerinde çalışmıştır. 2000 mg/L KOİ içeren ham atıksularda 7 mg/L O₃ dozunda ve H₂O₂ / O₃ 0.4 g/g oranı uygulandığında %95 KOİ giderilmiştir. 600 mg/L KOİ içeren arıtılmış atıksularda 2 mg/L O₃ dozunda 50 mg/L KOİ değerine inildiği belirtilmiştir. Bigot ve diğ. (1994) çöp sızıntı suyunda yaptıkları çalışmada, ham atıksularda 2000-3000 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 1.5 ozon/KOİ oranında ozonlama yapıldığı durumda %89 verimle giderilmiştir. Biyolojik arıtma sonrası BOİ/KOİ oranı 0.1 olan sularda ozonlama yapıldığı durumda 150 mg/L limit KOİ değerinin altına inilebildiği belirtilmiştir. H₂O₂ ile O₃ kullanıldığı durumda KOİ değeri 100 mg/L'nin altında bulunmuştur.

Moermon ve diğ. (1994) karbon üreten bir tesiste atıksularda yüksek konsantrasyonda bulunan fenol, aromatik bileşikler, hidrokarbonlar gibi kirleticilerin biyolojik arıtmada giderilememeleri sebebiyle ozonla oksidasyon üzerinde çalışmışlardır. Ozonlama kesikli ve sürekli olarak yapılmış; pH 4, 7.5 ve 12'de yapılan 40 dakikalık kesikli ozonlama çalışmaları sonunda başlangıç KOİ değeri 150 ve 250 mg/L olan atıksuların oksidasyonunun pH'dan bağımsız olduğu ifade edilmiştir. Ozonlama ile bu atıksuların KOİ'si 100 mg/L değerine düşürülerek, çok zincirli hidrokarbonların pirin ve floranten dışında büyük oranda giderimi sağlandığı belirtilmiştir. 270 mg/L KOİ'si olan atıksularda 20 mg/L-dak ozon dozunda 30 dakika süreyle sürekli olarak ozon beslemesi yapılan çalışmada ise giderilen KOİ/ tüketilen ozon oranı 1 g/g olarak elde edilmiştir.

Zeytinyağı endüstrisi atıksularında (Heredia ve diğ., 2000) aromatik ve fenolik bileşiklerin giderimi için 25 L/saat akıda, 3 saatlik ozonlama yapıldığı durumda, 6700 mg/L olan KOİ konsantrasyonu %50 azalarak 3500 mg/L'ye inmiştir. Ozonlama sonrası yapılan biyolojik arıtma ile KOİ'nin %80 oranında azalıp 700 mg/L olduğu ifade edilmiştir. Heredia ve diğ. (2000) yaptıkları diğer bir çalışmada, KOİ konsantrasyonu 7000 mg/L olan atıksular önce biyolojik olarak arıtılarak 1000 mg/L KOİ değerine inilmiştir. Biyolojik arıtma sonrası atıksularda ozonlama yapılarak KOİ değeri 100 mg/L 'ye düşürülmüştür. Biyolojik arıtma sonrasında uygulanan ozonlama işleminin giderilemeyen organik bileşikler üzerinde, ozonun oksidasyonda seçici davranması nedeniyle organik madde gideriminin %99 gibi yüksek verimlere ulaştığı sonucuna varılmıştır.

Yağların distilasyonu işleminden oluşan biyolojik olarak arıtılmış atıksularda KOİ konsantrasyonu 300 mg/L seviyesinde olup standartlardaki limit değerlerin sağlanabilmesi amacıyla kimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır (Gulyas ve diğ., 1994). Bu çalışmada ozonun 4.8 mg/dak akıda 35 dakikalık sürede yalnız olarak uygulandığı durumda 316 mg/L olan KOİ konsantrasyonu %18 oranında giderilmiştir. Ozonun H₂O₂ ile birlikte kullanıldığı çalışmada ise aynı ozon akısında 47 dakika sürede ve 65 mg/L hidrojen peroksit ilavesiyle KOİ gideriminin %17 mertebesinde kaldığı belirtilmiştir. Hidrojen peroksitin ozonla oksidasyonda etkili olamadığı görülmüştür. Ancak, ozonlama sonrasında biyolojik ayrışabilirliğin arttığı

vurgulanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak atıksuyun ozonlama sonrasında tekrar biyolojik arıtmı önerilmiştir.

3.5 Deri Endüstrisi Atıksularında Ozonlama Çalışmaları

Deri endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda organik maddeler ve klorür, amonyak, sülfür ve sülfat gibi inorganik tuzlar bulunmaktadır (Jochimsen ve diğ., 1997a). Deri üretiminde kullanılan fungusitler (benzotiazol), bitkisel (mimoza) ve sentetik sepi maddeleri (sülfonatlı fenolik polimerler) ile boyalar biyolojik arıtmada önemli problemler yaratmakta, örneğin nitrifikasyonu inhibe etmekte ya da ayrışmayan yapıları nedeniyle biyolojik arıtmada giderilememektedir. (Reemtsma ve diğ., 1994, 1997). Deri endüstrisinde biyolojik arıtma aerobik ve anaerobik olarak iki kademeli uygulandığı hallerde dahi KOİ ve ÇOK (çözünmüş organik karbon) parametreleri yönünden alıcı ortama deşarj standartları sağlanamamaktadır (Genschow ve Hegemann, 1993).

Biyolojik ayrışabilirliği artırıp, kalıcı organik maddelerin gideriminde önemli etkisi olması nedeniyle kimyasal oksidasyon önem kazanmıştır (Gilbert, 1982; Narkis, 1984). Jochimsen ve diğ. (1997b) oksidasyonun moleküler yapıya etkilerini Tablo 3.2’te özetlemişlerdir.

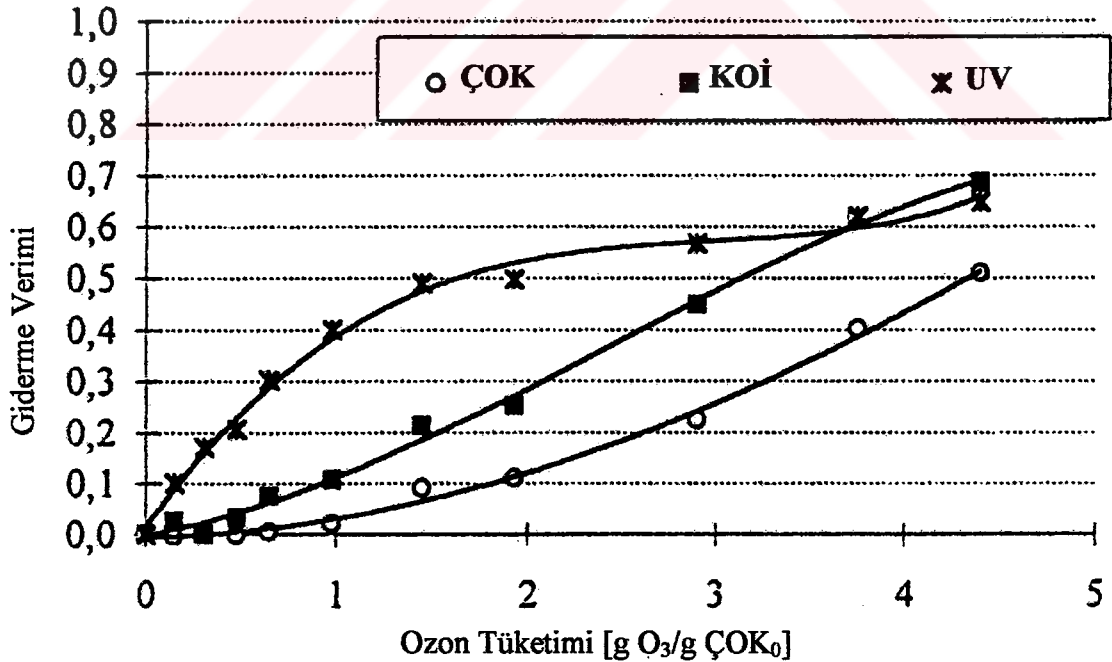
Tablo 3.2 Kimyasal Oksidasyon ile Olan Değişimler ve Biyolojik Ayrışabilirliğe Etkileri (Jochimsen ve diğ., 1997b)

Değişimler	Biyolojik ayrışabilirliğe olan etkileri
a) Kimyasal yapı -aromatik yapının parçalanması -yüksek moleküler yapının ayrışması -fonksiyonel grupların oluşumu (OH, karboksil, aldehit) -oksijen taşınımında artış -polarlığın artması -KOİ/ÇOK oranının azalması	Enzim aktivitesi artar Kompleks sterik yapıların parçalanması ile hücrel alışverişin kolaylaşması Enzim aktivitesi artar Enerji çıkışı azalır
b) Kalitatif özellikler -zehirli maddelerin parçalanması -istenilmeyen metabolizmaların oluşması -organik nitrifikasyon inhibitörünün parçalanması	Enzim aktivitesi artar Biyokimyasal süreci durdurur Nitrifikasyonu hızlandırır

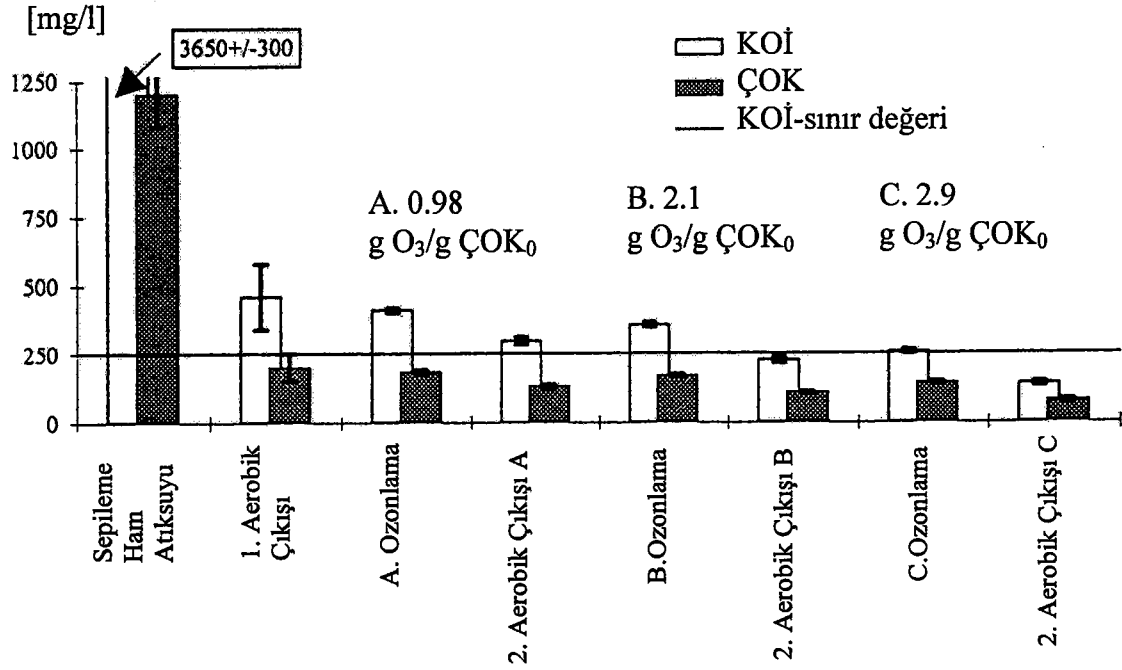
Jochimsen ve diğ. (1997a) deri endüstrisi atıksuları organik madde yükü ve zehirlilik etkilerine göre kireçlik ve sepileme atıksuları olarak iki akıma ayırmıştır. Bu çalışmada kireçlik ve sepileme atıksularına ön biyolojik arıtma uygulanarak kolay ayrışabilen organik maddelerin (protein, yağ gibi deri yapısından kaynaklananlar) giderimi sağlanmıştır. Başlangıçta 3500-5000 mg/L SKOİ ve 1000-1500 mg/L ÇOK

olan kireçlik atıksularının aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma sonrasında 300-500 mg/L SKOİ ve 80-150 mg/L ÇOK değerlerinde olduğu, zehirliliğin büyük oranda giderilmesi sebebiyle diğer oksidasyon çalışmalarında sepileme atıksuları üzerinde yoğunlaşılacağı ifade edilmiştir. Ozonlamada ayrışabilen organik madde miktarının artırılması amaçlandığı için pH 7.5'te yapılan çalışmada ozonun 1-3 g O₃/g ÇOK dozu optimum aralık olarak belirlenerek ozonlama sonrası yapılacak olan biyolojik arıtmada etkin bir giderimin sağlanabilmesi hedeflenmiştir.

Sepileme atıksularında SKOİ 3600 mg/L ve ÇOK 1200 mg/L değerinde olup, ön biyolojik arıtma ile SKOİ 500 mg/L ve ÇOK 200 mg/L değerlerine inildiği belirtilmiştir. Aynı çalışma çerçevesinde 450 mg/L SKOİ ve 185 mg/L ÇOK olan arıtılmış sepileme atıksularına 2 g ozon/g ÇOK oranında dozlama yapıldığı durumda SKOİ'nin %30, ÇOK'un %15 oranlarında giderildiği belirtilmiştir (Şekil 3.1). Optimum ozon dozu aralığında ve 5 mg/dak ozon akısında yapılan üç farklı oksidasyon uygulaması sonucu 2.1 g O₃ /g ÇOK dozunda sağlanan giderme verimiyle ozonlama işlemi sonrasındaki biyolojik arıtmada, KOİ konsantrasyonunun standart değer olan 200 mg/L'nin altına indiği belirtilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1 Sepileme Atıksularında KOİ, ÇOK ve UV'nin Oksidasyonla Giderimi (Jochimsen vd., 1997a)

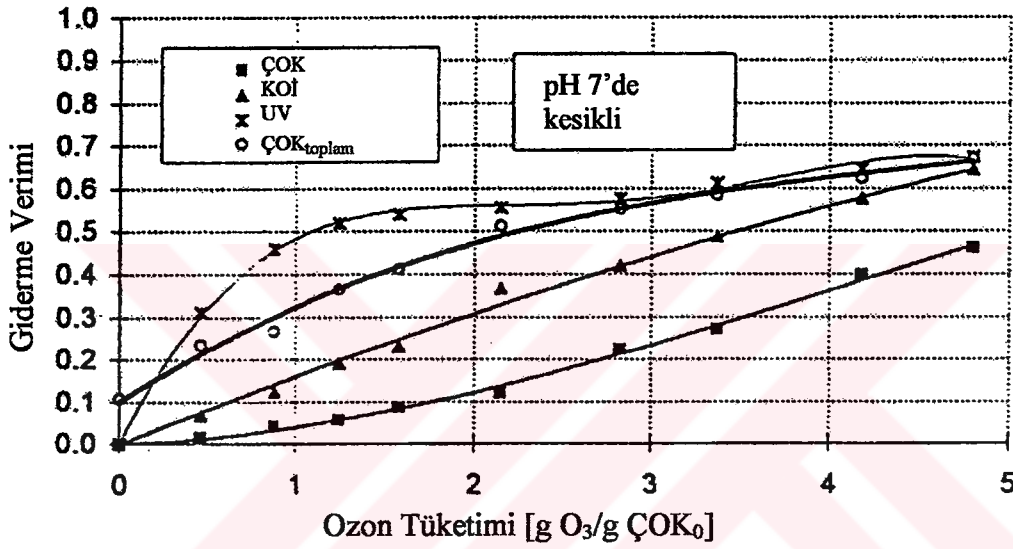


Şekil 3.2 Sepileme Ham Atıksularının 1. Aerobik Arıtma Çıkışı, Ozonlama ve 2. Aerobik Arıtma Çıkışındaki KOİ ve ÇOK Değerleri (Jochimsen vd., 1997a)

Jochimsen ve diğ. (1997b) diğer bir çalışmada kireçlik ve sepileme atıksularına ön biyolojik arıtma uygulamışlardır. Atıksulardaki zehirlilik etkisini azaltmak ve biyolojik ayrışabilirliği arttırabilmek için ozonla oksidasyon yönteminin seçildiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda, ozonun tam ve kısmi oksidasyon uygulamalarındaki farklılıkların KOİ ve ÇOK parametrelerine dayanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Kireçlik atıksularında iki kademeli biyolojik arıtma sonrası SKOİ 300-500 mg/L, ÇOK 80-150 mg/L değerlerindedir. Sepileme atıksularında ise tek kademeli biyolojik arıtma çıkışında SKOİ 150-1100 mg/L ve ÇOK 100-300 mg/L'dir.

Kireçlik atıksularında 5 mg/dak.L ozon akısında pH 7'de yapılan kesikli ozon çalışmasında SKOİ 108 mg/L ve ÇOK 60 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında olup 2 g ozon/g ÇOK dozunda SKOİ giderimi %30 ve ÇOK giderimi %10 seviyelerinde olmuştur. 4 g ozon/g ÇOK dozunda giderme veriminin arttığı görülmüş, SKOİ %55 ve ÇOK %35 oranlarında giderilmiştir (Şekil 3.3). Artan ozon dozuyla beraber SKOİ gideriminde de artma olmasına karşın başlangıçta 1.8 g/g olan SKOİ/ÇOK oranı oksidasyon sonrası 1.2 g/g'a düştüğü için ozonlama sonrası yapılacak olan biyolojik arıtmada giderimin etkili olamayacağı ifade edilmiştir. Bu sebeple ozonun 1.5-3 g O₃/g ÇOK dozları, her iki arıtma adımında etkin bir giderimin sağlanabilmesi için optimum doz aralığı olarak belirlenmiştir. Ayrıca ozonun optimum dozlarda uygulanması durumunda molekül ağırlığı yüksek olan karbonlu organik maddelerin

düşük ağırlıklı moleküllere önemli oranda dönüştüğü de ifade edilmiştir. Sepileme atıksularındaki ozonlama uygulamalarında 450 mg/L SKOİ ve 185 mg/L ÇOK olan arıtılmış atıksularda 3 g ozon/g ÇOK oranında SKOİ için %50 ve ÇOK için %25 giderme sağlanabildiği ifade edilmiştir. Sepileme atıksularında da kireçlik atıksularına benzer olarak ozonlama sonrası organik maddelerin ayrışabilir formda olması istenildiği için optimum ozon kullanımı aralığı 1-3.5 g ozon/g ÇOK olarak belirlenmiştir. Bu çalışma çerçevesinde araştırılan sepi maddelerinden kaynaklanan zehirliliğin 1 g O₃/g ÇOK dozunun uygulanmasıyla limit değerin altına inebildiği belirtilmiştir.



Şekil 3.3 Kireçlik Atıksularında KOİ, ÇOK ve UV'nin Oksidasyonla Giderimi (Jochimsen ve diğ., 1997b)

3.6 Literatürde Yapılan Ozonlama Çalışmalarının Genel Değerlendirmesi

Yapılan literatür değerlendirmesinde farklı endüstrilere ait atıksularda ozonun tek başına ve bir yardımcı maddeyle birlikte kullanıldığı durumda KOİ giderimine olan etkisi üzerinde durulmuştur. Tablo 3.3'te özetlenen endüstriyel atıksulardaki ozon uygulamalarında KOİ giderme veriminin atıksuyun yapısına bağlı olarak farklı oranlarda gerçekleştiği görülmüştür. Tekstil endüstrisinde yapılan ozonlama çalışmalarının özellikle renk ve KOİ giderme probleminin yaşandığı boyama ünitesi atıksuları üzerinde yoğunlaştığı görülmüştür. Farklı yapıdaki boyaların kullanıldığı boyama ünitelerden kaynaklanan atıksularda KOİ'nin yüksek konsantrasyonlarda olması nedeniyle ozonla oksidasyon, ayrışabilen organik madde konsantrasyonunu arttıran, biyolojik arıtmada tüm organik maddelerin kolaylıkla giderimine yardımcı

Tablo 3.3 Çeşitli Endüstriyel Atıksularda Yapılan Ozonlama Çalışmaları

Endüstri	Atıksu cinsi	KOİ (mg/L)	Ozon akısı (mg/dk)	Ozonlama öncesi pH	Ozonlama sonrası pH	Ozonlama süresi (dak.)	Ozon miktarı (mg/L)	Ozonlama sonrası KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Kaynaklar
Tekstil	Pamuklu ve yünü boyama	2000	133	6 - 8	6 - 8	24 saat	40 g/L	900	60	Lin ve diğ. (1991-92)
	Son işlemler	800						350	56	
	Kim.Çök. sonrası	890	3	8.2	8.6	30	180	490	45	Tzitzı ve diğ. (1994)
		320	3	8.2	8.6	15	90	240	25	Tzitzı ve diğ. (1994)
	Pamuklu boyama	120	10	8 - 9	-	14	40	90	25	Leitzke ve diğ. (1996)
	Kilim boyama	275	10	8 - 9	-	30	85	75	73	Leitzke ve diğ. (1996)
	Pamuklu ve yünü boyama	400	220	-	-	8	1760	340	16	Lin ve diğ. (1993)
	Senteik ve direkt boyalar	440	16.4	7.5	7.8	120	328	308	30	Perkowski ve diğ. (2000)
	Senteik ve direkt boyalar	440	16.4+6800 mg/L H ₂ O ₂	7.5	7.8	120	328	264	40	Perkowski ve diğ. (2000)
	Reaktif ve asidik boyalar	484	4 L/dk	5 - 9	-	60	120 L/L	315	35	Lin ve diğ. (2000)
		484	4 L/dk+100 g/L GAK	5 - 9	-	60	120 L/L	73	85	Lin ve diğ. (2000)
		366	4 L/dk+50g/L GAK	5 - 9	-	60	120 L/L	110	70	Lin ve diğ. (2000)
	Biyolojik arıtma çıkışı boyama banyosu	120	500+100 mg/L PAK	9.5	10.5	20	4550	50	65	Lin ve diğ. (1997)
	Reaktif boyalar	160	8.75	10	5	120	2100	130	20	Gaehr diğ. (1994)
	Boyama ve Son işlemler	750	500	8.5	7.2	20	3000	750	-	Lin ve diğ. (1994)
	Boyama ve Son işlemler	750	500 +200 mg/L PAK	8.5	7.2	12	1500	250	66	Lin ve diğ. (1994)

Tablo 3.3 Çeşitli Endüstriyel Atıksularda Yapılan Ozonlama Çalışmaları (devamı)

Endüstri	Atıksu cinsi	KOI mg/L	Ozon akışı mg/dk	Ozonlama öncesi pH	Ozonlama sonrası pH	Ozonlama süresi (dak.)	Ozon miktarı (mg/L)	Ozonlama sonrası KOI (mg/L)	KOI Ciderimi (%)	Kaynaklar
Kağıt	Biyolojik arıtma çıkışı	700	650 mg/L	7	-	-	650	350	50	Hostachy ve diğ (1997)
		700	600 mg/L	10	-	-	600	300	57	Hostachy ve diğ (1997)
		700	650mg/L+2O ₃ /H ₂ O ₂	7	-	-	650	400	43	Hostachy ve diğ (1997)
		700	800mg/L+2O ₃ /H ₂ O ₂	10	-	-	850	500	29	Hostachy ve diğ (1997)
Çöp sızınıtı suyu	Ağartma	1400	1400	7	-	-	1400	490	65	Korhonen ve diğ (2000)
	Biyolojik arıtma çıkışı	155	44	7	7	60	142	23	85	Oeller ve diğ (1997)
	Biyolojik arıtma çıkışı	101	44	7.5	7.5	60	157	47	53	Oeller ve diğ (1997)
	Biyolojik arıtma çıkışı	600	2000 mg/l	-	-	-	2000	50	92	Wable ve diğ (1993)
Karbon üretimi	Biyolojik arıtma çıkışı	270	20	7.5	-	30	270	100	63	Moerman ve diğ (1994)
Zeytinyağı	Biyolojik arıtma çıkışı	1000	25 L/saat	7 - 9	7 - 9	3 saat	63 L/L	100	90	Heredia ve diğ (2000)
Yağ	Biyolojik arıtma çıkışı	316	4.8	3 - 4	3 - 4	35	168	259	18	Gulyas ve diğ (1994)
		316	4.8+65mg/L H ₂ O ₂	3 - 4	3 - 4	47	226	262	17	Gulyas ve diğ (1994)
Deri	Sepileme	450	5	7.5	-6-8	-	610	225	50	Jochimsen ve diğ (1997a)
	Biyolojik arıtma çıkışı	450	5	7	-6-8	-	555	225	50	Jochimsen ve diğ (1997b)
	Kireçlik	108	5	7	-6-8	-	210	54	50	Jochimsen ve diğ (1997b)

olan bir ön arıtma olarak düşünülmüştür. Tablo 3.3'teki tekstil endüstrisinin farklı boya banyolarına ait ham atıksularda yapılan çalışmalarda, yüksek akılarda ozon kullanımı ile KOİ'nin ortalama olarak %40 oranında giderildiği görülmüştür. Tekstil atıksularında biyolojik arıtma ya da diğer bir arıtma işlemi sonrasında atıksudaki kalıcı KOİ'nin ozonla oksidasyonunda daha düşük ozon kullanımlarıyla KOİ ortalama olarak % 65 verimle giderilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksularının üretimde kullanılan inert yapıdaki kimyasal maddeler nedeniyle atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunan ayrışmayan organik madde yüksek ozon beslendiği uygulamalarda KOİ % 65 oranında giderilebilmiştir. Biyolojik arıtma ile atıksulardan giderilemeyen organik maddelerin oksidasyonu ile ilgili çalışmalarda, ozon tek başına ya da H_2O_2 ile beraber olarak düşük ozon akıları kullanıldığı durumda KOİ gideriminin, ham atıksulardaki elde edilen verimle aynı seviyede olduğu görülmüştür.

Çöp sızıntı suyu, karbon, zeytinyağı endüstrilerine ait arıtılmış atıksularda yapılan ozonlama uygulamalarında, kalıcı KOİ düşük ozon kullanımıyla yüksek verimlerde giderilmiştir. Bunu yanında oldukça kompleks yapıda atıksuların olduğu yağ endüstrisinde, biyolojik arıtma sonrasında dahi ozonun yalnız ve H_2O_2 ile birlikte kullanıldığı uygulamalarda KOİ %18 oranında giderilmiştir.

Deri endüstrisinin akım ayrımı yapılmış atıksularının biyolojik arıtımı sonrasında, KOİ'nin üretimde kullanılan organik ve inorganik kimyasal maddeler nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda olmasından dolayı standart değerlerinin sağlanamadığı belirtilmiştir. Ozonlamanın biyolojik ayrışabilirliği artırması amacıyla yapıldığı çalışmalarda KOİ %50 oranında giderilmiş, düşük ozon akılarında çalışılmasına karşın ozon tüketimlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

Yukarıdaki değerlendirmede ozonlama çalışmalarının tekstil ve kağıt endüstrisinden kaynaklanan ham ve arıtılmış atıksular üzerinde yoğunlaştığı ve bu endüstriyel atıksularda yapılan uygulamalarda inert organik madde gideriminden çok renk gideriminde yüksek verimler alındığı belirtilmiştir. Deri endüstrisi biyolojik olarak arıtılmış atıksularında yapılan çalışmaların çok az sayıda olması ve mevcut çalışmalarda organik maddenin oksidasyon kinetiği ile ilgili bilgilerin yeterli düzeyde bulunmaması bu atıksular üzerinde çalışma ihtiyacını doğurmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Deneysel çalışmalar, deri endüstrisi biyolojik arıtma tesisinden alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Bu numunelerde öncelikle süzme işlemi yapılmış; süzölmüş numunelerdeki organik madde konsantrasyonunun farklı ozon dozu uygulamaları ile giderimi deneysel çalışmaları yapılarak, optimum ozon dozunun bulunması amaçlanmıştır. Belirlenen optimum dozda ozon, Fe^{3+} katalizörü ile birlikte kullanılarak ozonun tek başına uygulandığı duruma göre KOİ giderimindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimum ozon akısında, ozonun oksidasyon kinetiği belirlenmiştir. Oksidasyon kinetiğinin belirlendiği uygulamalarda, belirli sürelerde numuneler alınarak KOİ ölçölmüştür. Deneysel çalışmalar sırasında alınan numunelerin pH'ları ölçölerek pH'nın değişiminin oksidasyon verimine etkisi araştırılmıştır.

Ozonun bozunması sonucunda oluşan, daha kuvvetli bir oksidan olan $\text{OH}^\cdot$ radikalının organik maddelerin oksidasyonundaki etkisini belirlemek amacıyla H_2O_2 ile ozon birlikte olarak atıksuyun pH'sında çalışılmıştır. Yüksek pH'da $\text{OH}^\cdot$ radikalının organik maddelerin oksidasyonundaki etkisini görebilmek amacıyla yapılan diğeri bir çalışmada pH 13'te ozonlama yapılmıştır.

Diğeri oksitleyicilerin, organik maddelerin oksidasyonundaki verimini belirlemek amacıyla oksidan madde olarak H_2O_2 seçölmüştür. H_2O_2 ile oksidasyon deneyleri 2 farklı dozda yapılarak optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimum dozda yapılan diğeri bir uygulamada H_2O_2 , Fe^{3+} katalizörü ile birlikte kullanılarak KOİ gideriminde Fe^{3+} 'in etkisinin görölmesi amaçlanmıştır.

Atıksulardaki biyolojik olarak ayrıışmayan organik maddelerin gideriminde kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu yöntemi uygulanarak KOİ parametresinin değişimi incelenmiştir. Bu uygulamada kimyasal oksidasyon vasıtası olarak

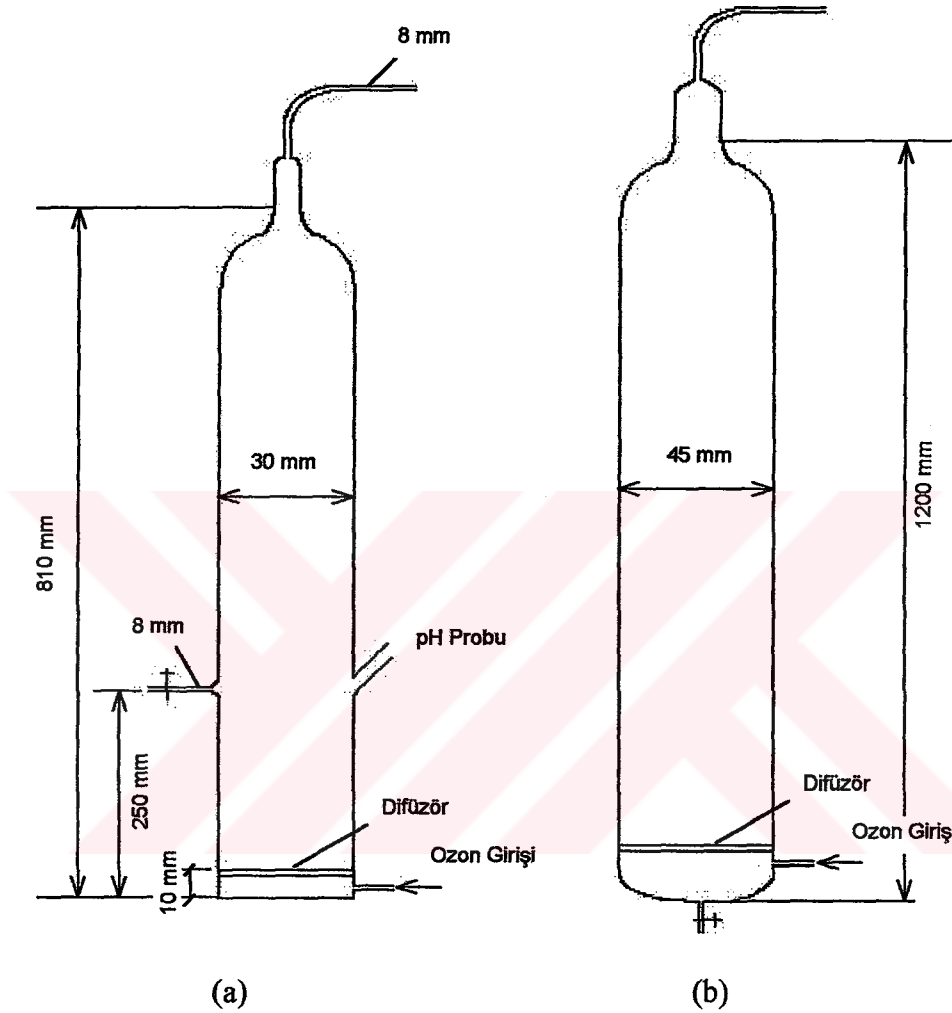
kullanılan ozonun diğer kimyasal arıtma yöntemleri ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

4.2 Materyal ve Metod

4.2.1 Oksidasyon Deneyleri

Oksidasyon çalışmalarında ozon kaynağı olarak GL-1 marka, PCI Model hava ile beslenen ve 20 SCFH'e kadar (9.44 L.dk^{-1}) hava debisi ayarlanabilen, 15 PSIG hava basıncında (1.056 kg/cm^2) bir jeneratör kullanılmıştır. Ozon jeneratörü ile diğer deneysel düzenekler arasındaki bağıntılar teflon borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon çalışmalarında, oksidasyon kinetiğinin belirlenmesi ile ilgili ozonlama işlemlerinde ise Şekil.4.1(a)'da görülen 81 cm yüksekliğinde, su yüksekliği 60 cm olan, 3 cm iç çapında; üzerinde pH probunun girebileceği bir göz ve tabandan 25 cm yükseklikte numune alma musluğu ile 1 cm yükseklikte Por 4 marka difüzör bulunan; içerisindeki numunenin manyetik olarak karıştırılabildiği bir cam reaktör kullanılmıştır. KOİ parametresinin değişiminin incelendiği çalışmalarda ise Şekil.4.1(b)'de görülen 120 cm yüksekliğinde ve 4.5 cm iç çapında cam reaktör kullanılmıştır. Oksidasyon çalışmaları 1L numune hacminde yürütülmüştür; ozon, reaktörün tabanından besleme yapılarak yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmıştır. Reaktörden kullanılmadan çıkan ozonun belirlenebilmesi için, içerisinde %2'lik KI çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Jeneratörün ozon gazı üretimi verimini belirleyebilmek için teflon boru yardımıyla jeneratöre doğrudan paslanmaz çelik vana ile 2 adet 250 ml hacimli gaz yıkama şişesi seri olarak bağlanmıştır. Deney sonuçları 1L numune hacmine verilen ozon miktarı olarak ($\text{mg O}_3/\text{L}$) ifade edilmiştir. Ozon besleme debisi, jeneratörün ürettiği ozon gaz karışımında bulunan ozon konsantrasyonunun gaz debisi ile çarpımı sonucu elde edilmiştir. Ozon besleme debisi ile uygulama süresi çarpımı sonucu sisteme verilen toplam ozon miktarı (mg O_3) olarak bulunmuştur. Harcanan ozon miktarı, sisteme verilen toplam ozon miktarından, kullanılmadan çıkarak %2'lik KI çözeltisinde tutulan ozon miktarının farkı alınarak tespit edilmiştir. Numune 1'de yapılan ozonla oksidasyon çalışmalarında ozon, atıksuya 40 mg/dak ve 10 mg/dak'lık akılarda olmak üzere toplam 90 dakika süreyle beslenmiştir. Numune 2'de yapılan ozonlama çalışmaları 10 ve 40 mg/dak akılarda 120 dakika sürede yürütülmüştür. Optimum akı ve sürede

ozonun Fe^{3+} katalizörü ile birlikte kullanıldığı çalışmada, 50 mg/L Fe^{3+} konsantrasyonu olacak şekilde 50 mg/ml'lik FeCl_3 çözeltisinden 1 L atıksuya 3 ml ilave edilmiştir.



Şekil 4.1 Ozonla oksidasyon deney düzeneği

Ozonla hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı deneylerde incelenen literatürdeki benzeri çalışmalarda (Hostachy, 1997; Perkowski, 2000) kullanılan $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oranları dikkate alınmıştır. Numune 1’de yapılan deneysel çalışmada, 120 dakika sürede ve 10 mg/dak ozon akısında olmak üzere $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 2 mol/mol oranını sağlamak için 0.25 mol/L’lik H_2O_2 çözeltisinden 1 L numuneye 12.5 ml ilave edilmiştir. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 1 mol/mol oranında yapılan uygulamada 0.25 mol/L’lik H_2O_2 çözeltisinden 25 ml ilave edilmiştir.

Hidrojen peroksit ile oksidasyon deneylerinde literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ oranları dikkate alınarak iki farklı oranda ve 240 dakikalık

oksidasyon süresinde çalışılmıştır. 5 mg/mg H₂O₂/KOİ oranında yapılan deneysel çalışmada, Numune 1 atıksuyuna 1190 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu olacak şekilde 70 ml/L ilave edilmiştir. 2 mg/mg H₂O₂/KOİ oranında yapılan deneysel çalışmada 476 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu olacak şekilde 0.5 mol/L H₂O₂ çözeltisinden Numune 1 atıksuyuna 28 ml/L ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit ile Fe³⁺ katalizörünün birlikte kullanıldığı optimum H₂O₂ dozunda yapılan deneylerde 70 mg/L Fe³⁺ konsantrasyonunu sağlayacak biçimde 50 mg/ml FeCl₃ çözeltisinden 1 L atıksuya 4 ml ilave edilmiştir.

4.2.2 Aktif Karbon Adsorpsiyonu Deneyleri

Aktif karbon adsorpsiyonu ile kalıcı KOİ'nin giderimi çalışmalarında Norit SA 4 marka toz formunda ve Anthrafilter YV 100 marka granüler formda aktif karbon kullanılmıştır. Toz formda kullanılan aktif karbonun (TAK) iyot numarası 750 mg/g, yoğunluğu 190g/L, nem içeriği %5 ve yüzey alanı 650 m²/g olup danelerinin %80'ni 10 µm'den büyüktür. Granüler aktif karbonun (GAK) iyot numarası 1000 mg/g, yoğunluğu 480 g/L, nem içeriği %3 olup yüzey alanı 1050 m²/g'dır. Numune 1'de yürütülen adsorbsiyon deneylerinde literatürden (Lin, 2000) yararlanılarak 6.7, 1 ve 0.4 mg KOİ/mg GAK oranlarında olacak şekilde seçilmiş ve 300 ml'lik BOİ şişelerinde sırasıyla 5, 35, ve 80 mg granüler aktif karbon kullanılmıştır. 24 ve 48 saatlik sürelerde yürütülen bu deneysel çalışmada 60 devir/dak hızda ve 20 °C'de çalkalama işlemi Gallenkamp marka çalkalayıcıda yapılmıştır. Bu çalışma sonunda, 24 saatlik uygulama ile elde edilen KOİ değerleri ile 48 saatlik uygulamada bulunan değerler arasında farklılık görülmesi sebebiyle 48 saatlik uygulama ile adsorpsiyonun dengeye ulaştığı kabul edilerek bu değerler dikkate alınmıştır. Numune 1 atıksuyunda toz formdaki aktif karbon ile yapılan deneylerde, adsorpsiyon işlemi 6.7, 1 ve 0.18 mg KOİ/mg TAK oranlarında olmak üzere 96 saatlik sürede yürütülmüştür.

4.2.3 Analizler

KOİ parametresinin ölçümü dışındaki tüm analizler, Standard Methods (1998)'a göre yürütülmüştür. KOİ deneyi ise, DIN 38409'da belirtilen H 41-2 yöntemine göre yapılmıştır. KOİ parametresinin çözünmüş formda tayin edilebilmesi için Numune 2'nin, Milipore 0.45 µm gözenek çaplı membran filtre aracılığı ile süzme işlemi yapılmıştır. Oksidasyon çalışmaları sırasında Numune 1, Millipore AP 40 cam elyaf filtreden süzülerek KOİ ölçümü yapılmıştır. Harcanan ozonun, oksidasyon için

kullanılan ve suda çözünen miktarının analitik olarak belirlenebilmesi için indigotrisulfonat ile kolorimetrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri ise 0.001'lik duyarlılığa sahip Orion, Model 720A marka pH metre ile yapılmıştır.

4.3 Deneysel Çalışma Sonuçları

4.3.1 Atıksu Karakteri

Tuzla Organize Deri Sanayi Bölgesi, deri ile ilgili her türlü işlemin yapıldığı oldukça kapsamlı bir üretim ağına sahip olması nedeniyle üretimde çok çeşitli yapıda organik ve inorganik kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasal maddeler nedeniyle oluşan ham atıksular, deri endüstrisi atıksuları için literatürde getirilen özellikleri temsil edici nitelikte olup, gerek organik madde miktarı gerekse diğer kirletici parametreler (TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$, S^{2-} , Cr(3) gibi) yönünden oldukça konsantre yapıdadır. Tuzla Organize Deri Sanayi Bölgesi'nde ham atıksuların arıtımında, üretim ünitelerinden gelen tüm atıksular dengeleme tankında toplanarak homojen bir atıksu elde edilmektedir. Dengeleme adımını takiben uygulanan basit çöktürme işleminde krom giderilmektedir. Atıksulardaki sülfürün giderimi, ayrılan kireçlik atıksularının havalandırılması ile yapılmaktadır. Bu sayede, ileride biyolojik arıtmada ayrışabilen organik maddelerin oksidasyonu için gereken oksijenin sülfür tarafından harcanması engellenmiş ve sülfürün zararlı etkileri giderilmiştir. Basit çöktürme sonrasında uygulanan biyolojik arıtmada F/M oranı 0.2 olarak seçilmiştir. Aktif çamur ünitesinden alınan atıksu numunelerinin havalandırılma işlemine laboratuvar ortamında devam edilmiştir. Böylelikle atıksularda 50 mg/L konsantrasyonunda bulunan $\text{NH}_3\text{-N}$ 'in nitrifikasyonu sağlanmıştır. Atıksularda alkalinite 900 mg $\text{CaCO}_3\text{/L}$ olarak bulunmuştur. Havalandırma işlemi sonrasında nitrifikasyon ile $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 1 mg/L altında olması ve organik madde konsantrasyonunun literatür değerleriyle uyumlu olması, arıtılmış atıksuların temsil edici özellikte olduğunu göstermektedir. Aktif çamur ünitesinden farklı zamanlarda alınıp laboratuvar ortamında havalandırılma işlemi yapılmış olan atıksu numunelerinin karakterizasyonu Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Atıksu Numunelerinin Karakterizasyonu

Numune Adı	KOI (mg/L)	Renk (Pt-Co)	pH	Cl ⁻ (mg/L)
Numune 1	112	250	7.3	5750
Numune 2	103	300	7.77	6300

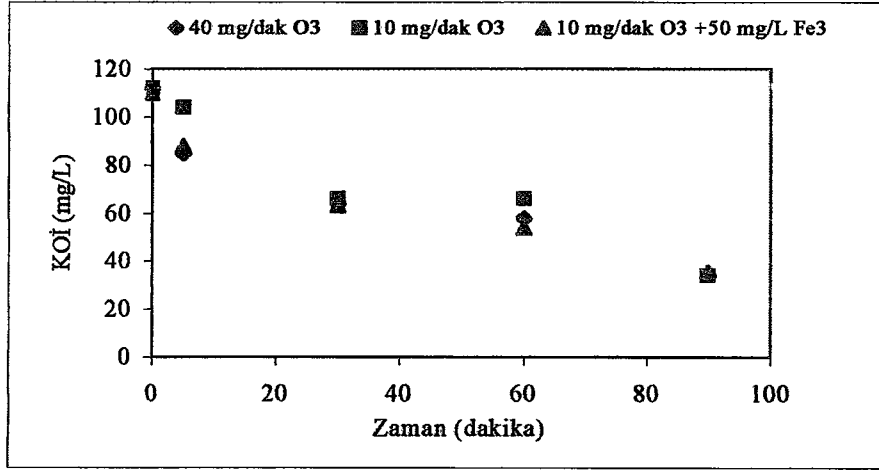
4.3.2 Ozonla Oksidasyon Deney Sonuçları

Numune 1 ile yapılan bu çalışmada farklı ozon akılarında atıksuya beslenerek, KOİ konsantrasyonunun ozon akısıyla değişimi incelenmiştir. Ozonlamanın 5. dakikasında KOİ %24 azalarak 85 mg/L'ye inmiştir. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi toplam KOİ giderimi 30 ve 60. dakikalarda birbirine yakın olup %43 ve %48 oranlarında sağlanmıştır. 90 dakikalık ozon besleme süresi sonunda KOİ toplam %70 oranında giderilmiştir. Ozonlama sonrasında atıksuyun pH'ı 8.2 olup, renk 20 Pt-Co biriminin altına düşmüştür. Klorür konsantrasyonu ozonlama sonrasında ölçüldüğünde, ozonlama ile değişmediği görülmüştür. Aynı atıksuda ozonlama işleminin 10 mg/dak'lık akıda yapıldığı durumda, oksidasyonun 5. dakikasında KOİ'de önemli bir giderim sağlanamamıştır. 30 ve 60. dakikalarda KOİ konsantrasyonu 66 mg/L olarak sabit kalmış, 90. dakikada ise toplam KOİ giderimi %70 oranında sağlanmıştır. Şekil 4.2'de de görüldüğü üzere artan ozon akısının 90 dakikalık süre sonunda KOİ giderimine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Atıksuyun pH'ı ozonlama sonunda 8.5'tir. 10 mg/dak'da ve 90 dakika süreyle yapılan ozon beslemesi işleminde, kullanılan ozon %8 oranında olup 1 g KOİ giderimi için 1.2 g ozon harcanmıştır. Bu uygulama sonucunda KOİ gideriminin, ozon akısının artmasıyla değişmemesi sebebiyle optimum ozon beslemesi olarak 10 mg/dak'lık akı seçilmiştir.

Tablo 4.2 Numune 1'de Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

Süre (dak.)	40 mgO ₃ /dak KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	10 mgO ₃ /dak KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	10 mgO ₃ /dak +50 mg/L Fe ³ KOİ (mg/L) ⁺	KOİ Giderimi (%)	pH
-	112	-	112	-	110	-	7.42
5	85	24	104	7	88	20	8.33
30	64	43	66	40	63	43	8.54
60	58	48	66	40	54	51	8.67
90	34	70	34	70	47	57	8.74

Belirlenen optimum akıda ve 90 dakikalık optimum oksidasyon süresinde yürütülen ozon ile Fe³⁺ katalizörünün birlikte kullanıldığı çalışmanın sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. KOİ konsantrasyonu 5 dakikada %20 oranında giderilerek 88 mg/L'ye düşmüştür. 30 ve 60. dakikalarda sırasıyla verimler %43 ve %51 oranlarında sağlanmıştır (Şekil 4.2). 90. dakika sonunda KOİ 35 mg/L olup, toplam giderme verimi %68 olarak bulunmuştur. Atıksuyun pH'sı ozonlama ile 7.42'den 8.74'e artmıştır. Oksidasyon işleminde tüketilen ozon miktarı %8.5 (88 mgO₃/L) olarak bulunmuştur; sonuçta 1 g KOİ giderimi için 1.17 g ozon tüketilmiştir.



Şekil 4.2 Numune 1’de Yapılan Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

Literatürdeki çalışmalarda, Hostachy ve diğ. (1997) kağıt endüstrisi artılmış atıksularının alıcı ortama deşarjı öncesinde pH 7’de yaptıkları ozon ile oksidasyon çalışmasında 650 mg/L ozon tüketildiği durumda 300 mg/L KOİ giderilmiş, sonuç olarak 1 g KOİ giderimi için 2.2 g ozon harcaması yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen 1.2 g ozon/g KOİ seviyesi bu değerle aynı mertebededir. Kağıt endüstrisinde üretimde kullanılan yüksek miktarlardaki biyolojik olarak atışmayan yapıdaki lignin ve klorlu bileşiklerin, biyolojik arıtma sonrasında da atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmasından ötürü ozon harcamalarının daha fazla olması beklenen bir sonuçtur.

Tablo 4.3 Numune 2’de Yapılan Ozon ile KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

Süre (dak)	40 mg/dakO ₃ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	10 mg/dakO ₃ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH
-	103	-	7.77	103	-	7.77
5	72	30	7.12	86	17	7.38
30	59	43	6.62	69	33	7.31
60	57	45	4.52	58	45	7.07
90	54	48	3.65	49	51	6.18
120	52	50	3.36	51	50	3.96

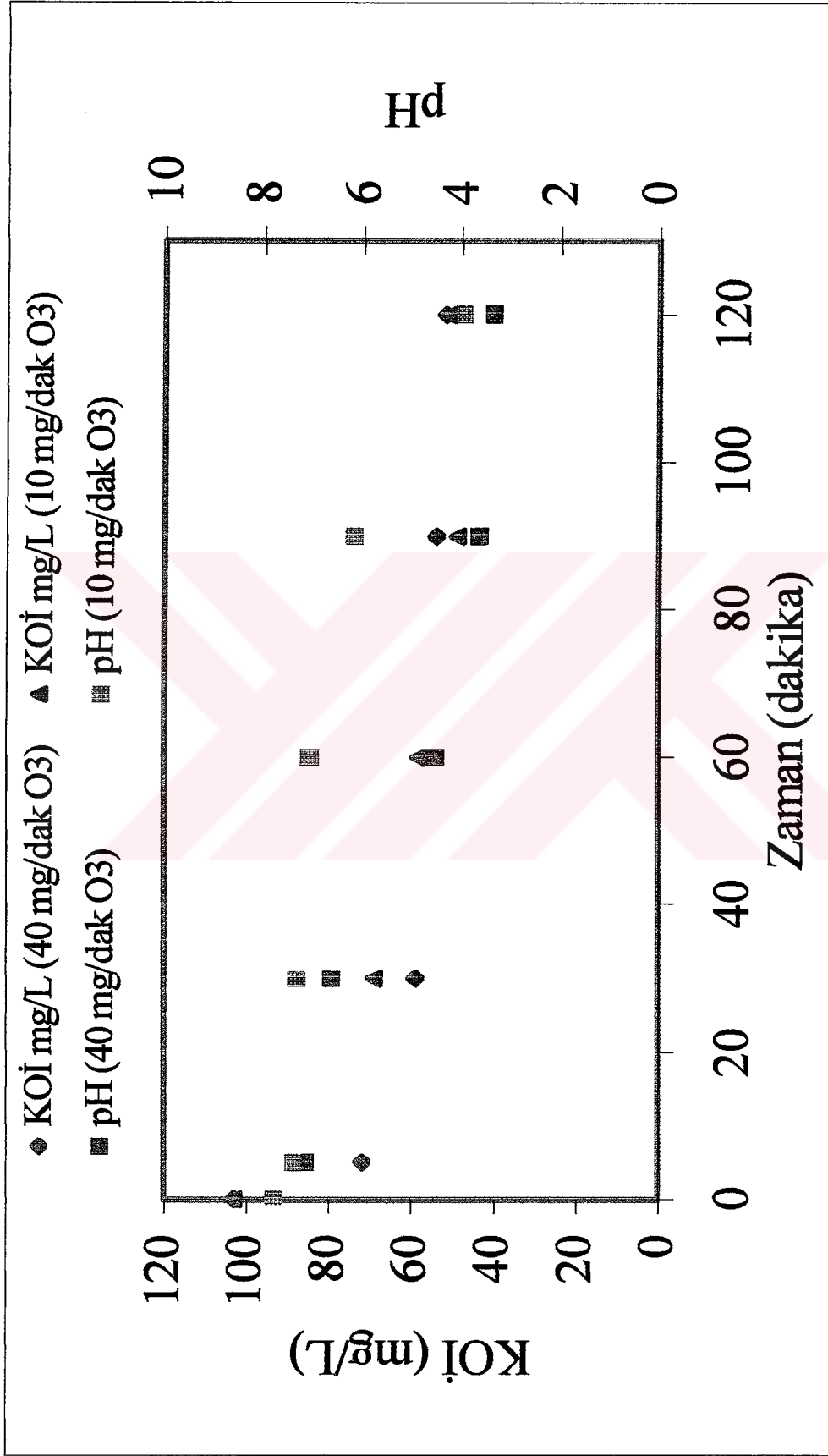
Numune 2’de yapılan ozonlama çalışmalarında, toplam ozon besleme süresi olarak 120 dakika seçilmiştir. Tablo 4.3’te verildiği gibi, 40 mg/dak akıdaki ozonlamada başlangıç sürelerinde KOİ gideriminde belirgin bir artış görülmüş, daha sonra KOİ konsantrasyonunda azalma olmamıştır. Sonuçta 120 dakika süren ozonlama sonunda KOİ giderme verimi %50 oranında sağlanarak 51 mg/L giderilmiş; ozon harcanması 1114 mg/L olarak bulunmuştur. Bu verilere göre 1 g KOİ giderimi için 22 g ozon tüketilmiştir. Ozonlama öncesinde 7.8 olan atıksuyun pH’sı ozonlama sonrasında pH 3.3’e düşmüştür. Ozonlama sonrasında ölçülen klorür konsantrasyonuna göre ozonun klorür

oksidasyonunda etkili olamadığı görülmüştür. Renk, oksidasyon sonunda 20 Pt-Co biriminin altında bulunmuştur. 10 mg/dak ozon akısında yapılan 120 dakikalık ozonlama sonrasında KOİ %50 verimle giderilmiştir. Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi atıksuyun pH'sı, 40 mg/dak ozon akısında yapılan çalışmada olduğu gibi ozonlama sonrasında 3.3'e düşmüştür. Oksidasyon işlemiyle 51 mg/L KOİ giderilirken toplam ozon tüketimi 60 mg/L olmuştur. Bu sonuca göre 1 g KOİ gideriminde 1.18 g ozon harcaması yapılmıştır. Yukarıda ifade edildiği gibi aynı oksidasyon süresinde, iki farklı akıda yapılan ozonlama uygulamalarında toplam KOİ giderme verimleri aynı oranda sağlanırken toplam ozon kullanımları arasında yüksek akıdaki ozon tüketiminin düşük akıya göre 20 kat fazla olmuştur. Bu sonuçlara göre 10 mg/dak ozon beslemesi optimum akı olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4 Endüstriyel Atıksulardaki KOİ Giderimi ve Ozon Tüketimi Değerleri

Endüstri	Atıksu cinsi	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Tüketilen O ₃ /Giderilen KOİ (g/g)	Kaynaklar
Tekstil	Reaktif boya banyoları	160	20	0.4	Gaeher ve diğ.(1994)
	Reaktif boya banyoları	889	40	0.8	Leitzke ve diğ.(1996)
	Pamuklu ve yünü boyama	550	50	0.9	Lin ve diğ.(1991-92)
	Reaktif ve asit boyalar	220	85.1	2.1	Lin ve diğ.(2000)
Kağıt	Biyolojik arıtma sonrası	101	53	2.9	Oeller ve diğ.(1997)
		155	85	1.08	Oeller ve diğ.(1997)
	Biyolojik arıtma sonrası	700	57	2.2	Hostachy ve diğ.(1997)
	Ağartma	1400	65	1	Korhonen ve diğ.(2000)
Karbon üretimi	Biyolojik arıtma sonrası	270	58	3.24	Moerman ve diğ.(1994)
Yağ	Biyolojik arıtma sonrası	316	20	6	Gulyas ve diğ.(1994)
Deri	Sepileme Biyolojik arıtma sonrası	450	50	2.7	Jochimsen ve diğ.(1997a)
	Kireçlik Biyolojik arıtma sonrası	108	50	3.9	Jochimsen ve diğ.(1997b)
	Biyolojik arıtma sonrası	103	50	1.18	Numune 2

Tablo 4.4'te farklı endüstriyel atıksularda yapılan ozonlama çalışmalarında elde edilen kalıcı KOİ giderme verimi değerleri ve giderilen KOİ miktarı başına yapılan ozon harcamaları verilmiştir. Farklı endüstriyel atıksuların oksidasyonunda bulunan ozon /KOİ (g/g) oranı için ortalama değer 2.1 g/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, bu çalışmada bulunan 1.18 g ozon/ g KOİ oranıyla ortalama değerinin altında bir ozon harcaması yapıldığı görülmüştür. Özellikle literatürde deri endüstrisine ait atıksularda KOİ'nin %50 verimle giderildiği durumda bulunan ozon tüketimi / giderilen KOİ oranının 2.9-3.9 g/g gibi yüksek değerlerde olması, bu çalışmada ozonun daha ekonomik kullanıldığını göstermiştir.



Şekil 4.3 Numune 2'de Yapılan Ozonla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

Numune 1 atıksuyunda yürütülen diğer ozonla oksidasyon çalışmalarında, atıksuyun normal pH'sında ozonun bozunmasıyla oluşan daha reaktif olan OH⁻ radikalinin organik maddelerin oksidasyonun üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, H₂O₂'nin radikal oluşumunu hızlandırıcı özelliğinden dolayı ozon ile birlikte kullanılmıştır. Bu çalışmada, atıksuya O₃ / H₂O₂ farklı iki dozda uygulanarak KOİ giderme veriminin değişimi incelenmiştir.

Tablo 4.5 Numune 1'de Yapılan Ozonun H₂O₂ ile Birlikte ve Yüksek pH'da Uygulanmasıyla KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

Süre (dak)	2 O ₃ /H ₂ O ₂ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	1 O ₃ /H ₂ O ₂ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	pH 13 KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH
-	115	-	7.92	115	-	7.8	110	-	7.81
5	115	-	7.88	81	30	8.1	88	20	13.02
30	85	26	8.24	48	58	8.27	41	63	13.02
60	41	64	8.38	41	64	8.43	22	80	13.01
90	34	70	8.47	33	70	8.40	15	86	13.01
120	34	70	8.59	28	76	8.62	13	88	13.01

O₃ / H₂O₂ 2 mol /mol oranında yapılan çalışma, 10 mg /dak ozon akısında ve 120 dakika reaksiyon süresinde yürütülmüştür. Tablo 4.5'te görüldüğü üzere oksidasyonun 5. dakikasında KOİ konsantrasyonunda değişme görülmemiş, 30. dakikada KOİ 30 mg/L azalarak %26 oranında giderilmiştir. 60. dakikada KOİ toplam %64 oranında azalmış, artan ozonlama sürelerinde KOİ konsantrasyonunda önemli bir azalma olmamıştır. 90. ve 120. dakikalarda KOİ konsantrasyonu aynı kalmış, toplam KOİ giderimi %70 oranında sağlanmıştır. 120 dakikalık oksidasyon süresinde 93 mg/L toplam ozon harcaması yapılmış, 1 g KOİ giderimi için 1.15 g ozon tüketimi olmuştur. Atıksuyun başlangıç pH'sı 7.92 olup, oksidasyon sonunda pH'da 0.6 artış görülmüştür. Literatürde, Hostachy ve diğ.(1997) KOİ'si 700 mg/L olan kağıt endüstrisi arıtılmış atıksularında pH 7'de yaptıkları çalışmada, O₃ / H₂O₂ 2 mol /mol olarak alınmış; 650 mg/L ozon harcandığı durumda KOİ konsantrasyonu 350 mg/L azalmıştır. Sonuçta 1 g KOİ giderimi için 1.9 g ozon harcaması olmuştur. Bu çalışmada bulunan değerle literatürde verilen değerler aynı mertebede olduğu görülmüştür.

O₃ / H₂O₂ 1 mol /mol oranında ve ozon akısının 10 mg/dak sabit tutulduğu 120 dakika süreli ozonlama çalışmasında KOİ'nin ilk 5 dakikada %30 oranında, 30. dakikada %58 giderildiği görülmüştür. Oksidasyonun 60. dakikasından itibaren KOİ gideriminde azalma olmuş, 120 dakikalık sürede KOİ toplam %76 oranında giderilmiştir. Bu sonuçlara göre ozon ile birlikte H₂O₂ uygulamasında, artan H₂O₂

miktarıyla oksidasyonun başlangıç sürelerinde daha yüksek verimde KOİ giderimi olmasına karşın, uzun oksidasyon sürelerinde H_2O_2 miktarının artmasıyla KOİ gideriminde artış görülmemiştir (Tablo 4.5). Oksidasyon sonunda 87 mg/L KOİ giderilmiş ve 303 mg/L ozon harcanmıştır. Böylece 1 g KOİ giderimi için 3.5 g ozon tüketimi gerçekleşmiştir. Ozonlama sonrasında atıksuyun pH'sında 0.6 artış olmuştur. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada, Perkowski ve diğ.(2000) tekstil endüstrisi boya banyoları sentetik atıksularında 0.2 mol/mol O_3 / H_2O_2 oranında 120 dakika süreyle ozonlama yapmışlardır. KOİ konsantrasyonu 440 mg/L olan sentetik atıksularda oksidasyon sonunda %40 oranında giderme olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, literatürdeki çalışmaya kıyasla daha düşük miktarlarda hidrojen peroksit kullanıldığı durumda bile KOİ gideriminde %76 gibi yüksek verim elde edilmesi; tekstil endüstrisi atıksularının farklı yapıda olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

pH 13'te OH radikalinin organik maddelerin giderimine olan etkisini görebilmek amacıyla yapılan uygulamada KOİ, 5. dakikada %20 oranında giderilmiştir. 30. dakikada KOİ gideriminde artış olup %63 verim sağlanmıştır. 60. dakikada ise %80 giderme verimi elde edilmiş, toplam oksidasyon süresi sonunda KOİ 13 mg/L'ye inerek %88 giderilmiştir (Tablo 4.5). KOİ toplam olarak 97 mg/L giderme sağlanmış ve 684 mg ozon harcanmıştır. Buna göre, 1 g KOİ giderimi için 7.1 g ozon tüketilmiştir. Ozonlama ile pH'da değişme olmamıştır.

Tablo 4.6 Numune 1'in 10 mg/dak Akıda Yapılan Farklı Ozonlama Uygulamalarındaki Verim Değerleri

Ozon Tüketimi/Giderilen KOİ (g ozon/g KOİ)	10 mg/dak O_3 Atıksu pH'sında	10 mg/dak O_3 +50 mg/L Fe^{3+}	O_3 / H_2O_2 2 M /M	O_3 / H_2O_2 1 M /M	pH 13
	1.2	1.17	1.15	3.5	7.1
Toplam KOİ Giderimi%	70	68	70	76	88
Süre (dakika)	90	90	120	120	120

Tablo 4.6'daki sonuçlara göre, ozonun doğrudan reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmalarda, ozonun Fe^{3+} katalizörüyle birlikte kullanıldığı durumda KOİ giderme veriminin ozonun tek başına kullanıldığı çalışma ile aynı seviyelerde olup, ozon tüketimleri her iki çalışmada da oldukça yakın değerlerde çıkmıştır. OH⁻ radikalinin ayrışmayan organik maddelerin oksidasyonundaki etkisini görebilmek amacıyla yapılan ozon ile H_2O_2 uygulamalarında, ozonun doğrudan oksidasyonu ile elde

edilen sonuçlara göre OH⁻ radikalinin atıksulardaki alkalinitenin yüksek olması nedeniyle karbonat ya da bikarbonat iyonları tarafından tutulduğu bu nedenle oksidasyonda önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür. Bunun yanında yüksek dozda H₂O₂'nin ozonla birlikte kullanıldığı çalışmalarda, ozonun daha hızlı bozunması nedeniyle ozon harcaması yüksek miktarlarda olmuştur. pH 13'te yapılan ozonlama çalışmasında KOİ giderme verimi diğer ozonlama çalışmalarına göre daha yüksek oranda (%88) elde edilmiştir. Bunun yanında, ortamda yüksek konsantrasyonda OH⁻ iyonu bulunması nedeniyle sisteme sürekli olarak beslenen ozonun bir kısmı OH radikalinin üretimi için harcanırken önemli bir kısmı ise oluşan OH radikali tarafından çok hızlı bir şekilde bozulması sebebiyle ozon tüketimi 120 dakikalık oksidasyon süresi boyunca önemli oranda artmıştır. pH 13'te yapılan çalışmada ilk 30 dakikalık oksidasyon süresinde, KOİ giderme verimi diğer uygulamalardan daha fazla sağlanmasına rağmen tüketilen ozonun oldukça yüksek seviyelerde (4.2 g ozon/ g KOİ) kalmıştır.

4.3.3 Hidrojen Peroksitle Oksidasyon Deneyi Sonuçları

Kimyasal oksidasyon ile inert KOİ'nin gideriminin amaçlandığı Numune 1 ile yapılan diğer bir çalışmada H₂O₂ oksidan olarak tek başına kullanılmıştır. H₂O₂ ile yapılan oksidasyon çalışmalarında 2 farklı doz uygulaması yapılmış, böylelikle etkin bir KOİ gideriminin sağlandığı optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tablo 4.7 Numune 1'de Yapılan H₂O₂ ile KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

T(dak)	5 H ₂ O ₂ /KOİ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	2 H ₂ O ₂ /KOİ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	2 H ₂ O ₂ /KOİ +70 mg/L Fe ³⁺ KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH
	112	-	8.43	112	-	8.45	112	-	8.2
30	107	5	8.34	99	12	8.34	80	29	6.45
60	101	10	8.34	102	9	8.37	86	23	6.45
120	96	14	8.32	96	14	8.41	78	30	6.52
240	90	20	8.37	86	23	8.41	66	41	6.59
1200	86	23	8.39	-	-	-	-	-	-

H₂O₂ /KOİ'nin 5 mg/mg oranı için H₂O₂ konsantrasyonunun 1190 mg/L olduğu ilk uygulamada, oksidasyonun 30. dakikasında KOİ konsantrasyonunda %5 oranında azalma olmuştur. Tablo 4.7'den de görüldüğü gibi 240 dakikalık oksidasyon süresi sonunda KOİ 90 mg/L olmuş, toplam %20'lik giderme verimi elde edilmiştir. Oksidasyon süresinin 20 saate uzatılması sonucunda KOİ gideriminde önemli bir artış görülmemiştir. KOİ giderimi üzerine yapılan diğer bir uygulamada H₂O₂ / KOİ oranı 2 mg/mg olup, H₂O₂ 476 mg/L konsantrasyonda ilave edilmiştir. Bu çalışmada

30. dakikada KOİ %12'lik azalma göstermiş, 120. dakikada KOİ 96 mg/l'ye inerek toplamda KOİ giderimi %14 olmuştur. Oksidasyon süresi sonunda KOİ toplam olarak %23 oranında giderilmiştir. Atıksuyun pH'sı 8.4 olup, oksidasyon ile önemli bir değişme olmamıştır. Her iki uygulamada da KOİ gideriminde çok yakın verimler elde edilmesi nedeniyle H₂O₂ çalışmasında 2 mg/ mg dozu optimum doz olarak belirlenmiştir.

Aynı çalışma kapsamında yapılan diğer bir uygulamada H₂O₂ oksidanının 2 mg/ mg oranında, Fe³⁺ katalizörüyle birlikte kullanılarak KOİ giderme verimine etkisi izlenmiştir. 70 mg/L Fe³⁺ katalizörünün kullanıldığı bu çalışmada oksidasyonun 30. dakikasında KOİ konsantrasyonundaki azalma %29 oranında olmuş; oksidasyon süresinin uzamasıyla KOİ toplam %41 oranında giderilmiştir. Atıksuyun pH'sı 8.2 olup, Fe³⁺ ilavesiyle pH 6.6'ya düşmüştür. Oksidasyon süresince Tablo 4.7'de görüldüğü gibi pH'da önemli bir değişme görülmemiştir. Literatürde, Perkowski ve diğ.(2000) tekstil endüstrisi boyama ve son işlemler ünitelerinden kaynaklanan 1650 mg/L KOİ konsantrasyonu olan atıksularda 200 mg H₂O₂ / mg KOİ gibi yüksek oranda H₂O₂ ile 1 saatlik oksidasyon çalışması yapmışlardır. Sonuçta KOİ'nin 250 mg/L giderildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada görüldüğü gibi yüksek H₂O₂ dozlarında uygulamalarda dahi H₂O₂ oksidasyonu ile KOİ giderimi %15 seviyelerinde sağlanabilmektedir. Bu uygulama ile H₂O₂'nin Fe³⁺ katalizörüyle birlikte kullanıldığı durumda sağlanan %41 oranındaki verimin, 1 nolu numunede (Tablo 4.2) 10 mg/dak akısında yapılan ozonlama çalışmasının 30.dakikasında KOİ gideriminin aynı oranda olduğu görülmüştür.

4.3.4 Aktif Karbon Adsorpsiyonu Deney Sonuçları

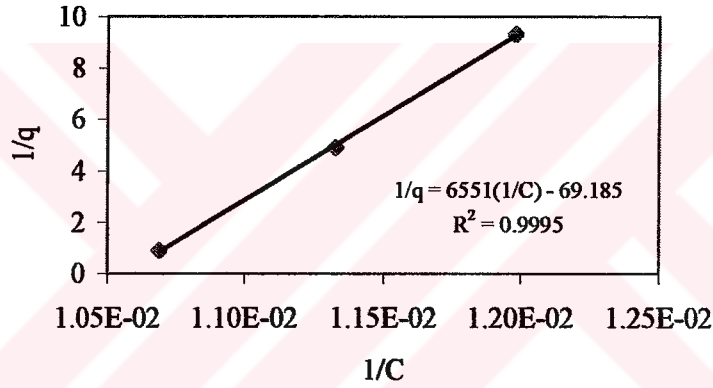
Numune 1 atıksuyunda yapılan diğer bir uygulamada aktif karbon adsorpsiyonu ile KOİ gideriminin değişimi izlenmiştir. Granüler formda aktif karbon (GAK) ile yapılan çalışmada, Tablo 4.8'de görüldüğü gibi granüler aktif karbon dozları 6.7, 1 ve 0.4 mg KOİ / mg GAK seçilmiştir.

Tablo 4.8 Numune 1'de KOİ Gideriminin GAK Dozları ile Değişimi

GAK dozu (mgKOİ/mgGAK)	24 Saat KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH	48 Saat KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH
	112	-	7.94	112	-	7.94
6.7	102	9	7.88	94	16	7.92
1	97	13	7.92	88	21	7.89
0.4	88	21	7.94	84	25	7.90

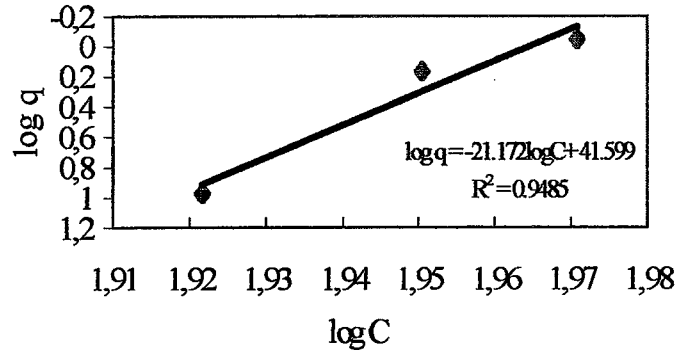
24 saatlik adsorpsiyon işlemi sonunda KOİ gideriminin artan GAK dozuyla değiştiği görülmüştür. 0.4 mg KOİ/mg GAK dozunda KOİ'de %21 azalma olmasına karşın aynı dozlarda yapılan 48 saatlik GAK uygulamasında, 0.4 mg KOİ/mg GAK dozunda KOİ gideriminin %25 oranında sağlandığı görülmüştür. Literatürde Lin ve diğ.(2000)'nin KOİ'si 366 mg/L olan tekstil endüstrisi boya banyoları atıksularında yaptıkları çalışmada granüler aktif karbonun 0.8 g KOİ /100 g GAK gibi oldukça yüksek dozda, 25 °C ve 30 dakika sürede atıksuya verildiği durumda KOİ gideriminin %50 oranında olduğu belirtilmiştir.

48 saat süreyle yapılan granüler aktif karbon ile adsorpsiyon uygulamasında, aktif karbon dozlarıyla organik madde konsantrasyonundaki değişimin Langmuir izotermiyle uyum gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 GAK Uygulamasında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

48 saat süreyle yapılan granüler aktif karbon ile adsorpsiyon uygulamasında, aktif karbon dozlarıyla organik madde konsantrasyonundaki değişiminin Freundlich izotermiyle iyi bir uyum göstermemiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 GAK Uygulamasında Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin

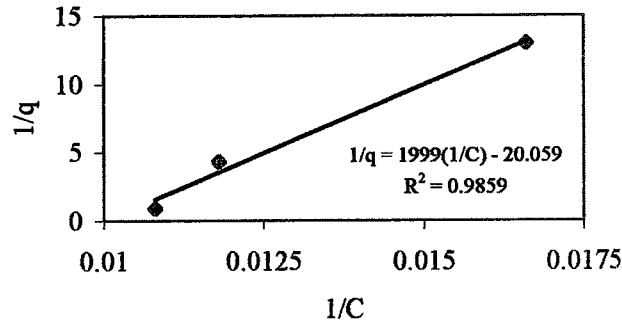
Numune 1 atıksuyunda yapılan diğer bir adsorpsiyon uygulamasında, toz aktif karbon (TAK) kullanılmıştır. GAK çalışmasıyla aynı şartlarda yürütülen bu çalışmada toz aktif karbon dozları 6.7, 1 ve 0.18 mg KOİ/mg TAK olup; adsorpsiyon süresi 96 saat olarak seçilmiştir.

Tablo 4.9 Numune 1’de KOİ Gideriminin Toz Aktif Karbon Dozları ile Değişimi

TAK dozu (mg KOİ/mg TAK)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	pH
-	112	-	7.96
6.7	92	18	7.96
1	85	24	7.90
0.18	60	46	7.83

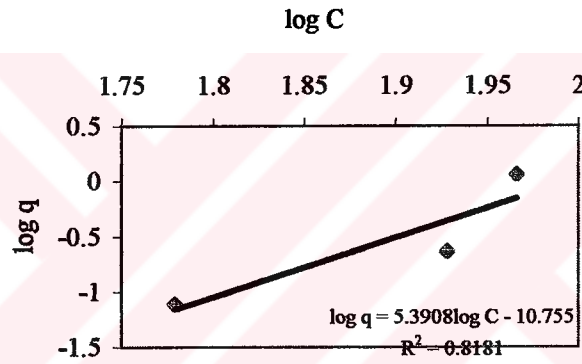
Tablo 4.9’da görüldüğü üzere toz aktif karbonun 0.18 mg KOİ/mg TAK gibi yüksek doz kullanılması durumunda KOİ giderme verimindeki değişim izlenmiş; uygulama sonucunda KOİ gideriminde %46 oranında verim elde edilmiştir. Atıksuyun pH’sı 7.96 olup, adsorbsiyon işlemi sonrasında pH’da değişme olmamıştır.

Adsorpsiyon uygulaması sonucunda elde edilen konsantrasyon değerleriyle toz aktif karbon dozlarının Langmuir izoterminle uyumlu olarak değiştiği görülmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Toz Aktif Karbon Uygulamasında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon uygulaması sonucunda elde edilen konsantrasyon değerleriyle toz aktif karbon dozlarının Freundlich izoterminde doğrusallık göstermemiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Toz Aktif Karbon Uygulamasında Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Kalıcı KOİ'nin giderilmesi amacıyla Numune 1'de yapılan deneysel çalışmalarda sağlanan KOİ giderme verimlerinin birlikte değerlendirmesi aşağıda yapılmıştır. Tablo 4.10'da görüldüğü gibi optimum ozon akısını belirlemek amacıyla yapılan ozonun tek başına kullanıldığı uygulamalarda KOİ gideriminin %70 oranında olduğu görülmüştür. Optimum akıda ozonun Fe^{3+} ile birlikte kullanıldığı çalışmada 60. dakika sonunda KOİ giderme veriminin 10 mg/dak akıda ozonun yalnız kullanıldığı uygulamaya göre daha yüksek oranda olup, bulunan sonuçların 40 mg/dak akıda elde edilen KOİ giderme verimleri ile paralellik göstermiştir. Bunun yanında gerek farklı akılarda yapılan ozonlama çalışmalarında gerekse ozon ile Fe^{3+} katalizörünün birlikte kullanıldığı çalışmada 90 dakikalık süre sonunda KOİ giderimi aynı oranlarda sağlanmıştır. H_2O_2 ve ozonun birlikte kullanıldığı uygulamalarda ise 60 dakikalık süre sonunda KOİ, ozonun tek başına kullanıldığı duruma göre %25 daha fazla giderilmiş olmasına rağmen toplam oksidasyon süresi sonunda ozon ile H_2O_2 'nin birlikte kullanıldığı uygulamada KOİ gideriminde toplam

%76 oranında verim sağlanmış olması bu çalışmanın ozonun tek başına kullanıldığı uygulamaya göre KOİ gideriminde bir avantaj sağlamadığını göstermiştir. pH 13'te yapılan ozonlama çalışmasında 30. dakikada %63 oranında KOİ giderilmiş, sürenin artmasıyla birlikte KOİ gideriminde artış görülmüştür. Şekil 4.8'de farklı oksidasyon çalışmalarında elde edilen KOİ giderme verimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.8'den de görüldüğü üzere 60. dakikada pH 13'te yapılan çalışmada elde edilen organik madde giderme verimi (%80), diğer ozonlama çalışmalarında toplam oksidasyon süresi sonunda bulunan KOİ giderme verimlerinden daha yüksektir. Çalışmanın yüksek pH'da yürütülmesi sebebiyle OH radikali ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan karbonat iyonunun yakalayıcı özelliğinden dolayı KOİ giderme verimindeki değişim özellikle 60. dakikadan sonra daha az olmakla birlikte radikal reaksiyon 120 dakika boyunca organik maddelerin oksidasyonunda etkili olmuştur. Şekil 4.8'de de görüldüğü üzere 90. dakika sonunda, ozon ile hidrojen peroksitin 1 mol/mol oranında kullanıldığı çalışmayla sağlanan KOİ gideriminin ozonun tek başına 10 mg/dak akıda kullanıldığı uygulamada da aynı oranda sağlanmıştır.

Tablo 4.10 Numune 1'de Yapılan H₂O₂ ile Oksidasyon, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ozonlama Uygulamalarında KOİ (%) Giderimi Değerleri

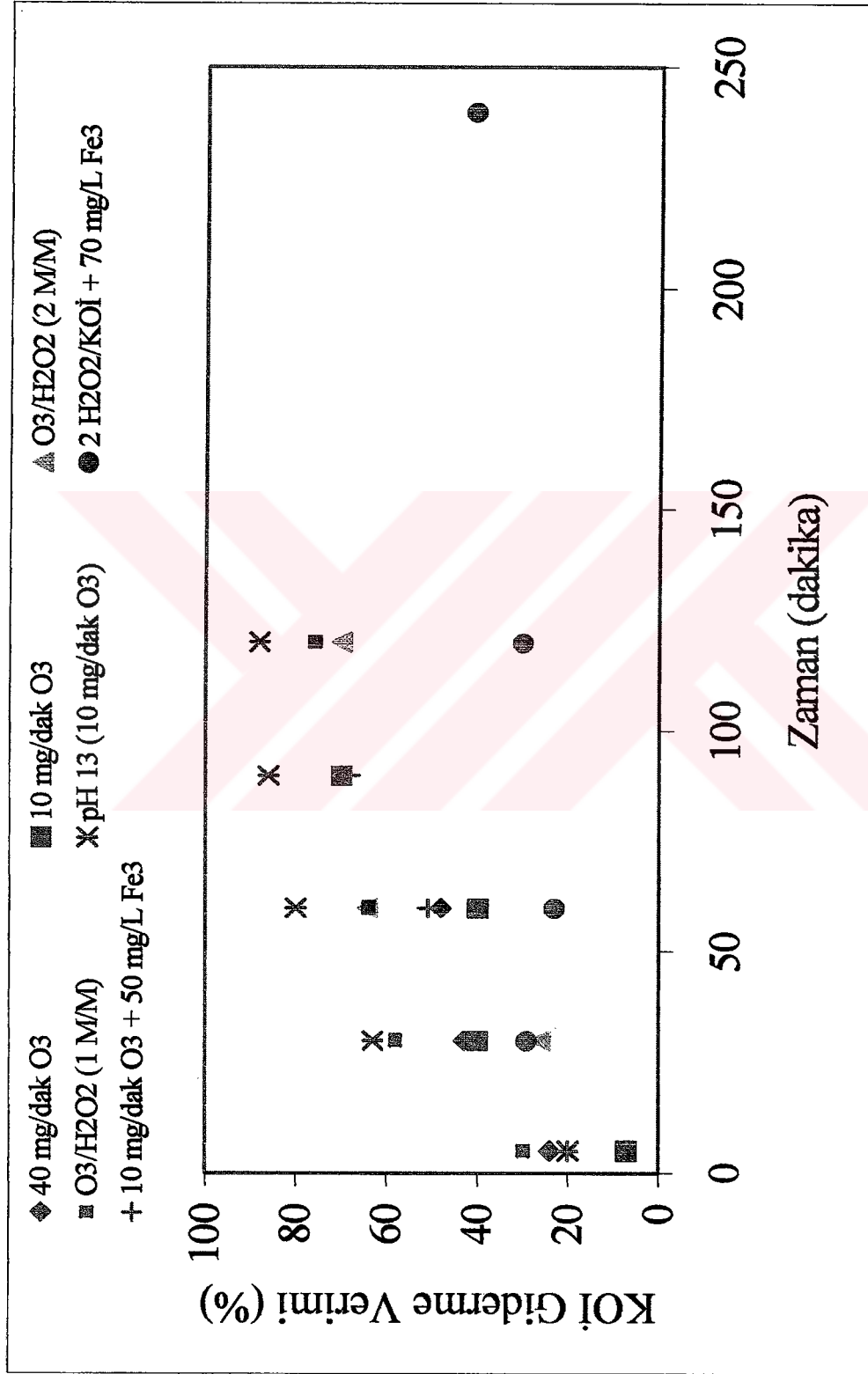
Süre (dak)	40 mg/dak O ₃ Akısı	10 mg/dak O ₃ Akısı	10 mg/dak O ₃ + Fe ³⁺	O ₃ / H ₂ O ₂ 2 M/M Dozu	O ₃ / H ₂ O ₂ 1 M/M Dozu	pH 13	Süre (dak)	2 mg/mg H ₂ O ₂ /KOİ +Fe ³⁺ Dozu ⁺	Aktif Karbon Dozu (mgKOİ/mgAK)	GAK	TAK
5	24	7	20	-	30	20	30	29	6.7	16	18
30	43	40	43	26	58	63	60	23	1	21	24
60	48	40	51	64	64	80	120	30	0.4	25	-
90	70	70	68	70	70	86	240	41	0.18	-	46
120	-	-	-	70	76	88	-	-	-	-	-

H₂O₂ ile yapılan kimyasal oksidasyon uygulamalarında, H₂O₂'nin Fe³⁺ katalizörüyle birlikte kullanılması sonucu KOİ giderme verimi %41 seviyelerinde kalmıştır (Şekil 4.8). Sonuç olarak, H₂O₂ inert organik maddelerin oksidasyonunda ozon uygulamaları kadar başarılı olamamıştır.

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmalarında ise, granüler aktif karbon uygulamasıyla KOİ giderim %25 oranında sağlanabilmiş; toz aktif karbonun yüksek dozlarında (0.18 mg KOİ/mg TAK) çalışıldığı durumda ise KOİ'de %46 oranında giderme olmuştur. Sonuç olarak H₂O₂ ile oksidasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu

alışmalarında elde edilen KOİ verimlerinin ozon uygulamalarına göre düşük oranlarda kaldığı belirlenmiştir.





Şekil 4.8 Numune 1'de Yapılan Ozon ve H₂O₂ Uygulamalarıyla Elde Edilen KOİ Giderme Veriminin Zamanla Değişimi

4.4 Numune 1’de Yapılan Oksidasyon Çalışmalarının Kinetiğinin Belirlenmesi

Numune 1’de yapılan oksidasyon çalışmaları sonucunda elde edilen KOİ değerlerine göre, oksidanın konsantrasyonunun değişmediği M organik maddesinin konsantrasyonunda olan azalmanın 1. derece olduğu kabul edilerek yapılan kinetik değerlendirme aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmiştir:

$$-d[M]/dt = k [M]^m [O_3]^n$$

Bu bağıntıda ozon konsantrasyonu $[O_3]^n = k'$ olarak kabul edilmiş;

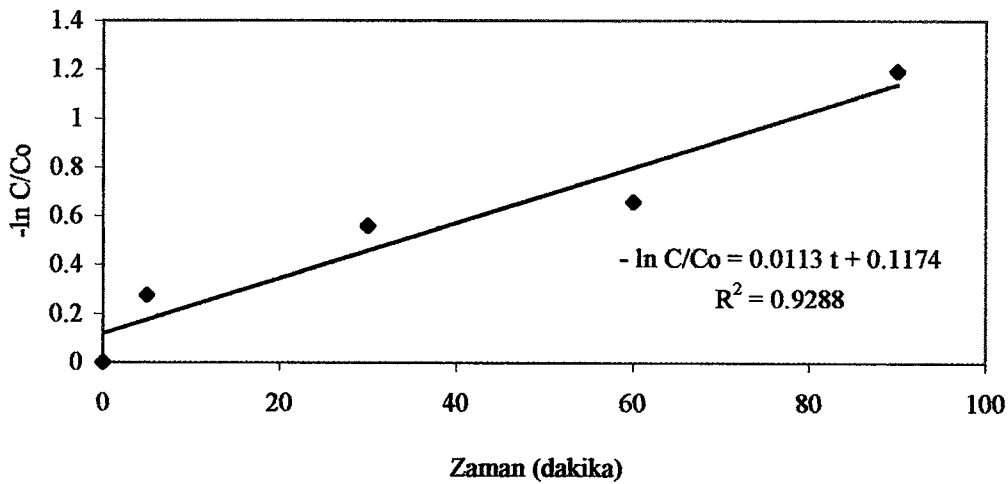
buna göre $k k' = K$ alındığında

$$-\ln [M/M_0] = K t \text{ olmaktadır.}$$

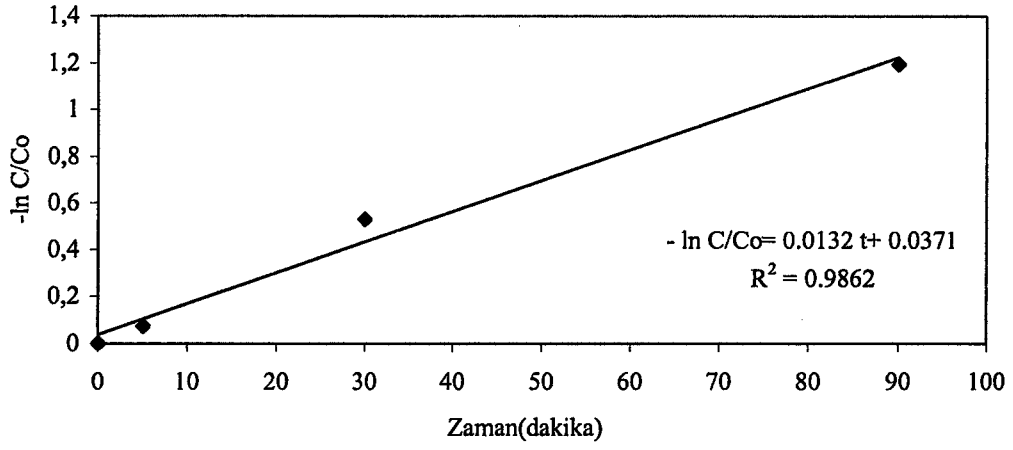
Ozonun H_2O_2 ile birlikte kullanıldığı çalışmalarda, H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişim gösterdiği için bu uygulamalar kullanılan reaksiyon kinetiği bağıntısı aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$-\ln [M/M_0] = K \cdot [H_2O_2] \cdot t$$

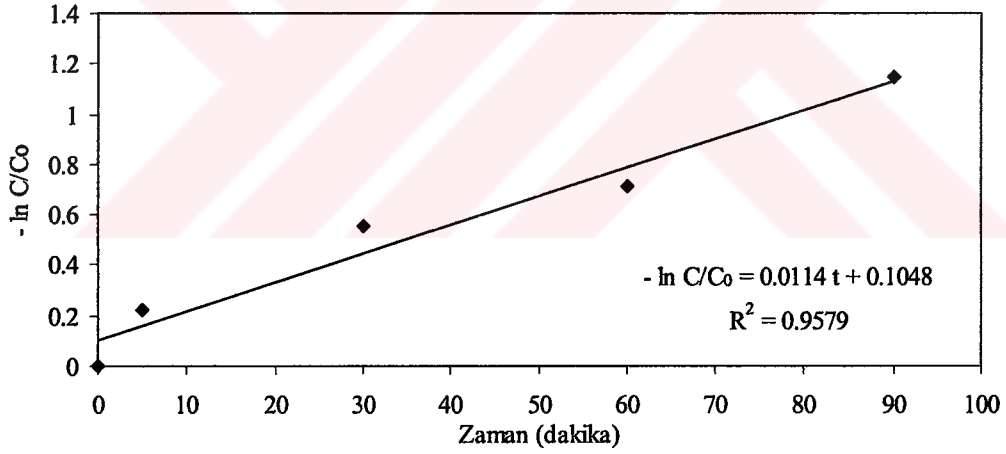
Bu ifadeye göre numune 1’de ozonla ve hidrojen peroksitle yapılan çalışmalarda organik maddenin oksidasyon hızı sabitleri aşağıda verilen şekillerde elde edilmiştir.



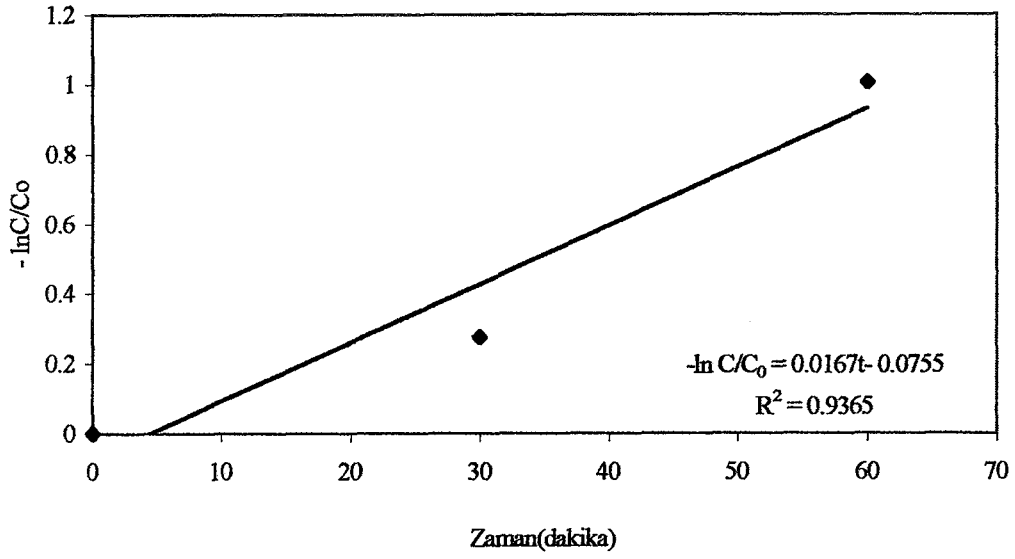
Şekil 4.9 Numune 1’de 40 mg/dak Ozon Akısında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi



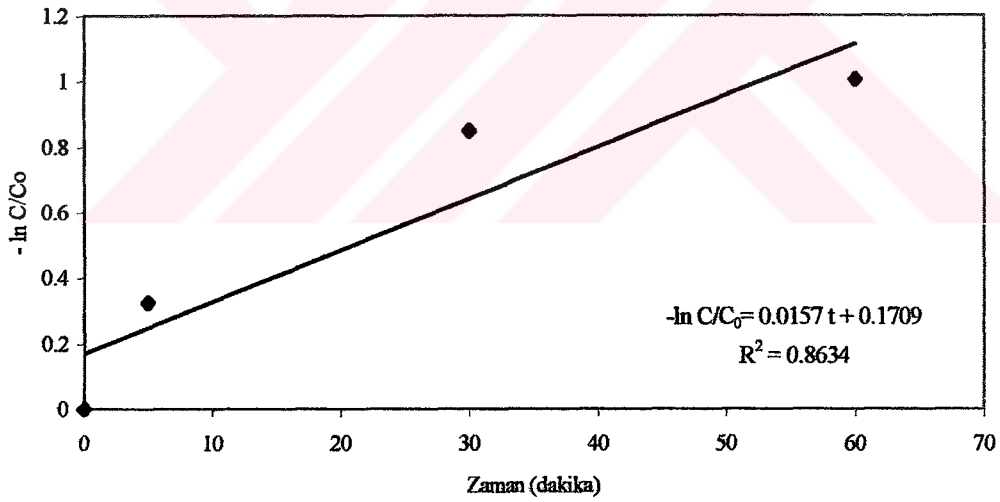
Şekil 4.10 Numune 1’de 10 mg/dak Ozon Akısında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi



Şekil 4.11 Numune 1’de 10 mg/dak Ozon Akısında Fe(3) Katalizörüyle Birlikte Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

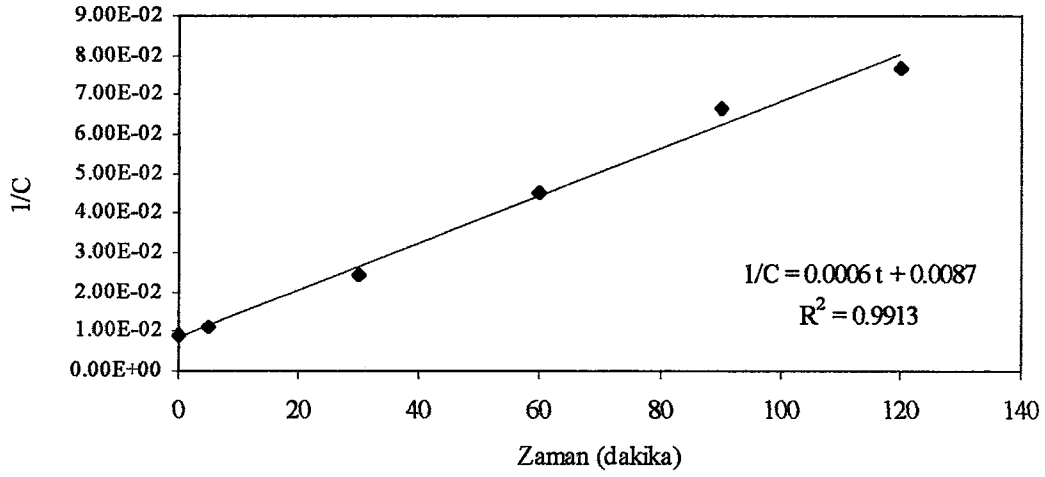


Şekil 4.12 Numune 1’de O_3/H_2O_2 2 M/M Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi



Şekil 4.13 Numune 1’de O_3/H_2O_2 1 M/M Oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

pH 13’te yapılan ozonlama çalışmasında elde edilen sonuçlara göre yapılan kinetik değerlendirmede, organik madde konsantrasyonundaki zamanla olan azalma 2. dereceden reaksiyon hızına göre değişim göstermiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Numune 1’de pH 13’te Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

H₂O₂’nin tek başına kullanıldığı uygulamalarda organik madde konsantrasyonunun zamanla değişimi (m=1) 1. derece olarak alınmış, H₂O₂ konsantrasyonunun suda değişmediği kabul edilerek reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Buna göre;

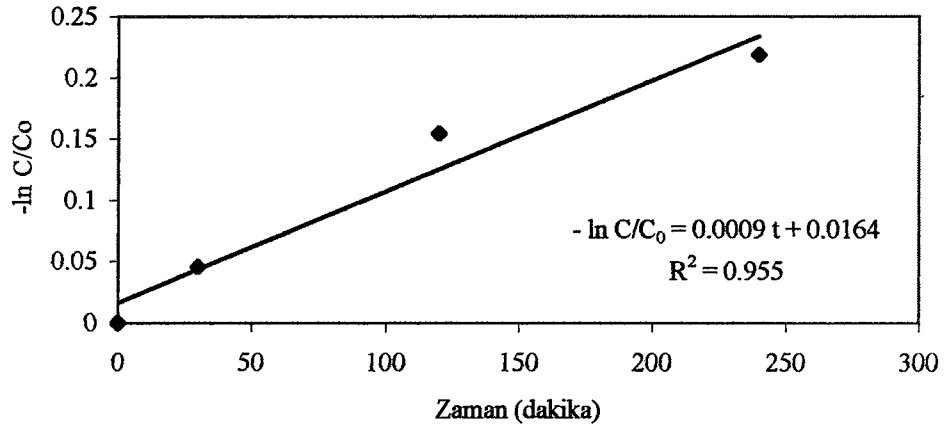
Reaksiyon hızı bağıntısı $-d[M]/dt = k [M]^m [H_2O_2]^n$ olup

$[H_2O_2]^n = k'$ kabul edildiğinde

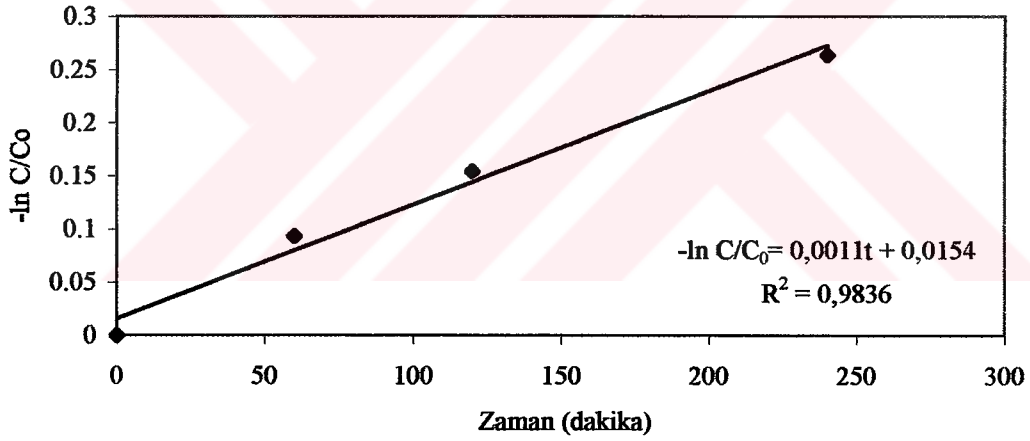
$k.k' = K$ olmaktadır.

$\ln[M/Mo] = K t$ olarak elde edilmektedir.

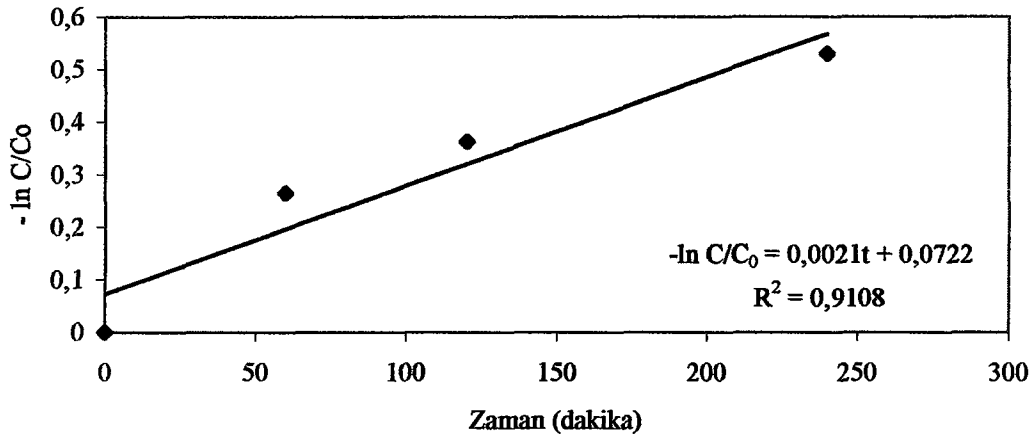
Bu bağıntıya göre hidrojen peroksitle yapılan oksidasyon uygulamalarının oksidasyon hızı sabitleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.15 Numune 1’de H₂O₂/KOİ 5 mg/mg oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi



Şekil 4.16 Numune 1’de H₂O₂/KOİ 2 mg/mg oranında Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi



Şekil 4.17 Numune 1’de $H_2O_2/KOİ$ 2 mg/mg oranında Fe^{3+} ile Birlikte Yapılan Çalışmanın Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Bulunan reaksiyon hız sabiti değerleri aşağıda Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11 Oksidasyon Uygulamalarında Elde Edilen Reaksiyon Hızı Sabitleri

Oksidasyon Çalışması	Reaksiyon Hızı Sabiti (L/mg.dak)
40 mg/dak O_3	$K = 0.0113$
10 mg/dak O_3	$K = 0.0132$
10 mg/dak O_3 + 50 mg/L Fe^{3+}	$K = 0.0114$
O_3/H_2O_2 (2 M/M)	$K.[H_2O_2] = 0.0167$ (1/dak)
O_3/H_2O_2 (1 M/M)	$K [H_2O_2] = 0.0157$ (1/dak)
PH 13’te ozonlama	$K^2 = 0.0006$ (1/dak)
$H_2O_2 /KOİ$ (5 mg/mg)	$K = 0.0009$
$H_2O_2 /KOİ$ (2 mg/mg)	$K = 0.0011$
$H_2O_2 /KOİ$ (2 mg/mg) + 70 mg/L Fe^{3+}	$K = 0.0021$

Elde edilen reaksiyon hız sabitleri her iki ozon beslemesinde de aynı mertebededir. Reaksiyon yapılan kabullere göre 1. derece olarak alındığında bu değerlerin ozonun tek başına kullanıldığı çalışmalarda yakın olması ozonun yüksek akıda kullanılmadan sıvı fazın dışına çıktığını dolayısıyla reaksiyonda kullanılan ozon konsantrasyonunun her iki durumda birbirine yakın olduğunu gösterebilir. Ozonun Fe^{3+} katalizörüyle optimum akıda kullanıldığı çalışmada reaksiyon hızı sabiti, ozonun yalnız kullanıldığı diğer iki çalışma ile oldukça yakın seviyelerde bulunmuştur. Ozonun katalizör ile birlikte kullanıldığı durumda başlangıçta reaksiyon hızının yüksek akı ile aynı seviyede olması nedeniyle katalizörlü çalışmanın yüksek akıya göre daha pratik olduğu görülmüştür. Elde edilen bu değerlerin literatürdeki ozonun doğrudan

reaksiyonu için verilen hız sabitleri ile doğrudan karşılaştırma imkanı olmamakla birlikte reaksiyon süresi bakımından literatürde incelenen atıksu ozonlamaları ile aynı mertebelerde olması nedeniyle ozonla kalıcı KOİ gideriminde reaksiyon hızının çok yüksek olmadığı sonucuna varılmıştır.

Ozonla H_2O_2 'nin birlikte kullanıldığı hallerde, sistemde $OH^\cdot$ radikali üretimi olacaktır. Dolayısıyla ozon, radikal üretimi için kullanılacak ve doğrudan reaksiyon gerçekleşmeyecektir. Ancak ortamda yüksek alkalinite bulunması nedeniyle $OH^\cdot$ radikalinin efektif kullanımı son derece düşüktür. Dolayısıyla H_2O_2 miktarı arttırıldığında reaksiyonun hızlanması radikallerin daha efektif kullanılarak reaksiyonun daha verimli yürütülmesini sağlayabilmektedir. Reaksiyon hızlarının daha sonra düşmesi, ortamdaki radikallerin yakalanması ve harcanması sonucunda pratik olarak tüketildiğini ve ozon beslemesine devam edilmesi durumunda KOİ gideriminin yine ozonun doğrudan reaksiyonu ile sağlandığı görülmüştür. Yüksek pH'da yapılan ozonlamada organik maddelerin oksidasyon hızı başlangıç sürelerinde, H_2O_2 ile ozon sistemindeki reaksiyon hızı ile aynı seviyelerde artış göstermiştir. Sürenin artmasıyla beraber pH 13'te radikal mekanizmanın oksidasyon süresi boyunca etkin olduğu için organik maddelerin oksidasyon hızı 2. mertebeden değişim göstermiştir.

H_2O_2 ile oksidasyon gerek toplam giderme verimi gerekse süre bakımından ozona nazaran çok daha düşük mertebelerdedir. Katalizör kullanılmadığı durumda farklı H_2O_2 beslemelerinde 1. mertebe kinetiğin reaksiyon için temsil edici olabileceği görülmektedir. Ancak reaksiyon hızlarının iki dozda birbirine çok yakın olması H_2O_2 konsantrasyonunun oksidasyonda çok fazla etkili olmadığını göstermektedir. Buna karşın Fe^{3+} kullanılması gerek reaksiyon hızını gerekse giderme verimini önemli ölçülerde arttırmıştır. Burada katalizörün, oksidasyon mekanizmasında oldukça etkin olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın bir üretime sahip olan deri endüstrisinde kullanılan üretim yöntemleri ve farklı yapıdaki kimyasal maddeler sebebiyle yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin bulunduğu atıksuların biyolojik olarak arıtılması sonucunda giderilemeyen inert yapıdaki organik maddelerin farklı oksidasyon uygulamalarıyla giderimi incelenmiş ve bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, ozonun farklı uygulamalarıyla beraber ozona alternatif olabilecek H_2O_2 ile oksidasyon uygulamalarının incelendiği çalışmaların yanında inert organik maddelerin gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu da kullanılarak oksidasyon ile elde edilen verim değerlerinin karşılaştırılması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ozonla oksidasyonun, literatürde deri endüstrisi arıtılmış atıksuları üzerinde yapılmış olan çalışmaların çok az sayıda olması nedeniyle ozonun inert organik maddelerin gideriminde ne derece başarılı olduğuna ilişkin sağlıklı bilgiler yeterli düzeyde bulunmamaktadır. Bu çalışma ile bu alandaki bilgi birikiminin artırılması amaçlanmıştır. Farklı zamanlarda alınmış olan deri endüstrisinin biyolojik olarak arıtılmış atıksu numunelerinin öncelikle karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Karakterizasyon işlemi sonucunda, arıtılmış deri atıksularındaki organik maddelerin konsantrasyonu ve amonyakın nitrifikasyonla 1 mg/L'nin altında bulunması açısından numunelerin temsil edici özellikte olduğu görülmüştür.

Atıksu numuneleri üzerinde yapılan ozonla oksidasyon çalışmalarında farklı ozon akılarında çalışarak inert organik maddelerin konsantrasyonunda zamanla olan azalmaya göre optimum akının belirlenmesi amaçlanmıştır. Numune 1'de yapılan akı belirleme çalışmasında, ozon 40 ve 10 mg/dak akılarda sisteme 90 dakika süreyle beslendiği durumda her iki akıda da KOİ %70 oranında giderilmiştir. 90 dakika sürede yapılan akı belirleme çalışmaları sonunda pH'da artış görülmüştür. Numune 2'de yapılan akı belirleme çalışmasında ozon sisteme aynı akılarda verilmiş, oksidasyon süresi olarak 120 dakika seçilmiştir. Ozonlama sonucunda KOİ giderimi her iki akıda da aynı oranda kalarak %50 verim elde edilmiştir. Ozonlama işleminde,

120 dakika gibi daha uzun sürelerin seçilmesiyle KOİ'de ilave giderim sağlanamadığı gibi sürenin artması ile atıksuyun pH'sında büyük bir düşüş görülmüştür. Her iki numune üzerinde yapılan ozonlama sonucunda optimum akı 10 mg/dak olarak belirlenmiştir. Ozon oksidasyonu ile %50-70 seviyelerinde bulunan KOİ giderme verimlerinin literatürde yapılmış olan farklı endüstrilere ait atıksulardaki çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca KOİ giderimi için tüketilen ozon miktarları, her iki numunede de 1.2 g ozon/g KOİ oranında olup literatürde farklı atıksularda yapılan çalışmalar için verilmiş olan 1-3 g ozon/g KOİ aralığında bulunmuştur. Bunun yanında deri endüstrisi arıtılmış atıksularında yapılmış olan çalışmalarda elde edilen ozon tüketimi değerlerine nazaran bu çalışmada ozon oldukça düşük miktarlarda harcanmıştır. Ozonun doğrudan reaksiyonları ile ilgili olarak optimum akı ve sürede, Fe^{3+} katalizörü kullanılarak yapılan diğer bir uygulamada başlangıç sürelerinde organik madde giderme hızında ozonun optimum akıda tek başına kullanıldığı duruma göre artış görülmekle birlikte, 90 dakikalık süre sonunda toplam organik madde gideriminin ozonun farklı akılarda yapılan çalışmalar ile aynı oranda sağlanmıştır. Sonuç olarak, katalizörün başlangıçta sağladığı yüksek reaksiyon hızı sebebiyle kısmi oksidasyonun gerektiği durumlarda bu yöntemin kullanılması düşünülebilir. Yapılan kinetik değerlendirmede, ozonun tek başına ve katalizör ile birlikte kullanıldığı durumda 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun bir değişim göstermiş, bu çalışmalarda elde edilen hız sabitleri birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Bunun yanında bulunan hız sabiti değerlerinin literatürde ozonun doğrudan reaksiyonları için verilen değerler ile doğrudan karşılaştırma imkanı olmamasına rağmen literatürdeki çalışmalarla reaksiyon süresi bakımından aynı mertebelerde bulunması nedeniyle ozonla kalıcı KOİ gideriminde reaksiyon hızının çok yüksek olmadığı sonucuna varılabilir.

Ozonun bozunmasıyla oluşan $OH^\cdot$ radikalinin inert organik maddelerin gideriminde etkisini belirleyebilmek amacıyla ozon ile H_2O_2 birlikte kullanıldığı optimum ozon akısında 120 dakika süreyle 1 numunesinde yapılan oksidasyon çalışmasında ozon/ H_2O_2 oranı 2 ve 1 M/M olarak seçilmiştir. Radikal oksidasyonunun sudaki yüksek alkalinite nedeniyle etkin olamadığı, oluşan radikallerin karbonat ve bikarbonat tarafından tutulduğu ve ortamdaki $OH^\cdot$ radikali konsantrasyonunun çok düşük olması (reaksiyon koşullarında $OH^\cdot$ radikali konsantrasyonu literatür verileri ile $1.9 \cdot 10^{-4}$ M mertebesinde hesaplanmıştır) nedeniyle reaksiyonun beklenenden yavaş

gerçekleştirdiği, buna karşın efektif olarak kullanılmayan ozon dolayısıyla ozon sarfiyatının çok arttığı görülmüştür. 2 M/M oranında KOİ giderimi %70 oranında sağlanırken 1.15 g ozon /g KOİ oranında ozon tüketilmiştir. 1 M/M oranında yapılan çalışmada ise KOİ'de %76 verim elde edilirken ozon harcanması 3.5 g ozon/g KOİ değerine çıkmıştır. Bu değere göre ozonun yalnız kullanıldığı uygulamalara kıyasla ozon tüketiminin 3 kat artmış olduğu görülmektedir. Bu koşullarda ancak yüksek H_2O_2 dozlarında kısa sürelerde, orta derecede giderme gerektiğinde bu sistemin kullanılabileceği ancak maliyetinin oldukça yüksek olacağı söylenebilir. Ozonla H_2O_2 'nin birlikte kullanıldığı çalışmalarda, ortamdaki OH radikalının etkisi nedeniyle reaksiyonun ilk 1 saatlik süre için belirlenen reaksiyon hız sabiti değerlerinin ozonun tek başına kullanıldığı çalışmalara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon hızının ilerleyen oksidasyon süreleriyle azalma göstermesinin ortamdaki OH radikalının alkalinite tarafından yakalanması ve harcanması sebebiyle olduğu; burada artık doğrudan reaksiyonların etkili olduğu sonucuna varılmıştır. OH radikalının yüksek pH'da organik maddelerin oksidasyonundaki etkisini görebilmek amacıyla pH 13'te ozonlama çalışması yapılmıştır. Bu uygulama ile elde edilen reaksiyon hızının yanında ulaşılan KOİ konsantrasyonunun oldukça düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Yüksek pH'da gerçekleşen radikal reaksiyon ile ozon ve H_2O_2 'nin birlikte kullanıldığı radikal reaksiyonda ilk 30 dakikalık süre sonunda ulaşılan organik madde giderme verimlerinde paralellik görülmüştür. Ancak radikal reaksiyon çok yüksek miktarda ozon harcanması nedeniyle ekonomik görünmemektedir. Yüksek pH'da gerçekleşen radikal reaksiyonun kısmi bir giderme amacıyla kullanılması halinde yine yüksek ozon tüketimi olmasına karşın doğrudan reaksiyona kıyasla KOİ gideriminde (%50-60) daha etkili olmaktadır. Reaksiyon hızı, organik madde konsantrasyonundaki azalmaya göre 2. derece olarak değişim göstermiştir.

Ozona alternatif olabilecek diğer bir oksidan olan H_2O_2 'nin inert organik maddelerin gideriminde gösterdiği performans deneysel olarak incelenmiştir. H_2O_2 /KOİ 5 ve 2 g/g dozlarında yapılan çalışmalarda 240 dakikalık oksidasyon sonunda KOİ giderme verimleri sırasıyla %20 ve %23 oranlarında sağlanmıştır. Her iki uygulama sonunda da pH'larda önemli bir değişim olmamıştır. H_2O_2 'nin dozunun artmasının inert organik maddelerin gideriminde herhangi bir katkısının olmaması nedeniyle H_2O_2 2 g/g oranında Fe^{3+} ile birlikte kullanılmıştır. Fe^{3+} 'in KOİ giderimini artırıcı

yönde rol oynadığı görülmüş ve oksidasyon sonunda %41 giderme verimi elde edilmiştir. Sonuçta H_2O_2 'nin tek başına kullanıldığı durumda inert organik maddelerin oksidasyonunda ozon kadar başarılı olmadığı, Fe^{3+} ile birlikte kullanıldığında ancak KOİ giderimlerinin ozonlama ile sağlanan değerlere yakın seviyelerde sağlandığı görülmüştür. H_2O_2 ile oksidasyon reaksiyonunun hız sabitlerinin değerlendirilmesinde, yalnız H_2O_2 kullanılmasının önemli bir katkıda bulunmadığı bunun yanında Fe^{3+} kullanıldığı çalışmada katalizörün oksidasyon mekanizmasında etkin olması nedeniyle reaksiyon hızında artış olmuştur.

İnert organik maddelerin gideriminde oksidasyona alternatif olabilecek ileri arıtma yöntemlerinden olan aktif karbon adsorpsiyonu uygulamasında aktif karbon granül ve toz halinde kullanılmıştır. Granüler aktif karbon çalışmasında KOİ gideriminde %25 verim sağlanmıştır; uygulanan dozlarda adsorpsiyon Langmuir izotermiyle uyumlu bulunmuştur. Bunun yanında literatürde yapılmış olan benzer bir çalışmada çok yüksek aktif karbon dozlarında dahi KOİ gideriminin %50'yi geçmediği görülmüştür. Aktif karbonun toz halinde kullanıldığı uygulamada, yüksek doz ilavesinde KOİ gideriminin ancak %46 seviyesinde olabildiği görülmüştür. Uygulanan toz aktif karbon dozlarında adsorpsiyon Langmuir izotermiyle uyumluluk göstermiştir. Bulunan sonuç granüler aktif karbon hali ile benzer şekilde değerlendirilmiştir.

Deri endüstrisi arıtılmış atıksuları üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon çalışmalarında, ozonun tek başına ve düşük akılarda kullanıldığı durumlarda atıksudaki inert organik maddelerin oksidasyonunun hızının çok yüksek olmamakla beraber H_2O_2 ile oksidasyon ve aktif karbon adsorbsiyonuna göre KOİ gideriminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla deri endüstrisi arıtılmış atıksularında kalıcı KOİ giderimi amacıyla yapılacak olan çalışmalarda oksidan olarak ozonun tek başına ve düşük akılarda kullanımının uygun olacağı ancak KOİ giderme veriminin %50-70 arasında sağlanabileceği söylenebilir.

Bu çalışmaya ek olarak, kinetik çalışmanın daha detaylı olarak yapılması ve böylece ozonun oksidasyonda ne oranda etkili olabileceğinin sağlıklı bir biçimde değerlendirilmesi önerilmektedir. Bunun yanında pilot ölçekte oksidasyon çalışmaları yapılarak, ozonlama uygulamalarının deri endüstrisi arıtılmış atıksuları üzerindeki uygulanabilirliğinin yanında teknik ve ekonomik fizibilitesinin

incelenmesi ozonun işlevselliğinin ortaya konması bakımından faydalı olacaktır. Ozonun değişik katalizörler ile kullanılması durumunda KOİ giderme veriminin zamana bağlı olarak değişiminin izlenmesi, ozonlama uygulamaları açısından yol gösterici bir nitelik taşımaktadır. Ozonun deri endüstrisi arıtılmış atıksularında uygulanması aşamasında, maliyet analizinin yapılmasına da gereksinim duyulmaktadır.



KAYNAKLAR

- Abdo, M. S. E., Shaban, H. and Bader, M. S. H., 1988. Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts, *J. Env. Sci. Health*, A23(7), 697-710.
- Alder, M. G. and Hill, G. R., 1950. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1884.
- Alder, A. C., Siegrist, H., Gujer, W. and Giger, W., 1990. Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 24, 733-742.
- Bigot, V., Luck, F., Paillard, H. and Wagner, A., 1994. Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation process using ozone, *Int. Ozone Assoc.*, 219-228.
- Christensen, H., Shested, K. and Corfitzen, H., 1982. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 86, 1588-1590.
- Elovitz, S. M., Kaiser, H. P. and Gunten, U. V., 2000. Hydroxyl radical / ozone ratios during ozonation process-II, *Ozone Sci. Eng.*, 22, 123-150.
- Gaehr, F., Hermanutz, F. and Oppremann, W., 1994. Ozonation- an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment, *Wat. Sci. Tec.*, 30(3), 255-263.
- Genschow, E., Hegemann, W., 1993. Anaerobic treatment of tannery wastewater, *gwf Wasser und Abwasser*, 134, 262-268.
- Gilbert, E., Hoffmann, G. S., 1990. Ozonation of EDTA in aqueous solution, influence of pH value and metal ions, *Wat. Res.*, 24, 39-44.
- Glaze, W. H., 1986. Reactions products of ozone: A review, *Environmental Health Perspectives*, 69, 151-157.
- Glaze, W. H., Kong, J. W. and Chapin, D. H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV radiation, *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335-352.
- Gulyas, H., Hemmerling, L., Bockelman, D., Bohnemann, D and Sekoulov, 1994. Treatment of recalcitrant organic compounds in oil reclaiming wastewater by ozone / hydrogen peroxide and UV / titanium dioxide, *Wat. Sci. Tec.*, 29(9), 129-132.

- Heredia, B. J., Torregrasa, J., Dominguez, R. J. and Garcia, J., 2000.** Treatment of black- oil wastewater by ozonation and aerobic biological degradation, *Wat. Res.*, **34**(14), 3515-3522.
- Hoigne, J. and Bader, H., 1976.** The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Wat. Res.*, **10**, 337-386.
- Hoigne, J. and Bader, H., 1983a.** Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I, *Wat. Res.*, **17**, 173-183.
- Hoigne, J. and Bader, H., 1983b.** Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II, *Wat. Res.*, **17**, 185-194.
- Hoigne, J., Bader, H., Haag, W. R. and Staehelin, J., 1985.** Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-3, *Wat. Res.*, **19**(8), 993-1004.
- Hoigne, J., 1988.** The Chemistry of ozone in water, in *Process Technologies for Water Treatment*, Ed. Stucki, S., Plenum Publishing Corporation.
- Hostachy, J. C., Lenon, G., Pisicchio, J. L., Coste, C. and Legay, C., 1997.** Reduction pulp and paper mill pollution by ozone treatment, *Wat. Sci. Tec.*, **35**(2-3), 261-268.
- Horvath, M., Bilitzky L. and Huttner J., 1985.** Fields of utilization of ozone, in *Ozone*, pp. 257-317, Elsevier, Amsterdam.
- Jochimsen, J. C. and Jekel, M. R. 1997b.** Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Wat. Sci. Tec.*, **35**(4), 337-345.
- Jochimsen, J. C., Jekel, M. R., Schenk, H. and Hegemann, W., 1997a.** Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater, *Wat. Sci. Tec.*, **36**(2-3), 209-216.
- Korhonen, S. M., Tuhkonen, A. T. and Metsarinne, E. S., 2000.** Removal of EDTA from pulp mill effluents by ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 279-286.
- Koyuncu, İ. ve Afşar, H., 1996.** Decomposition of dyes in the textile wastewater with ozone, *J. Env. Sci. Health*, **A31**(5), 1035-1041.
- Leitzke, O., Schawoemmiel, K., 1996.** Ozonation for decolorization of effluents from dyeing processes, *Wedeco*, 1-9.
- Lin, S.H., Liu, W. Y., 1994.** Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation, *J. Env. Eng.*, **120**(2), 437-446.
- Lin, S. H. and Chen, M. I., 1997.** Combined ozonation and ion exchange treatments of textile wastewater effluents, *J. Env. Sci. Health*, **A23** (7), 1999-2010.

- Lin, S. H. and Lai, C. L., 2000.** Kinetic characteristic of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Wat.Res.*, **34(3)**, 763-772.
- Lin, S. H. and Lin, C. M., 1993.** Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Wat. Res.*, **27(12)**, 1743-1748.
- Lin, S. H. and Lin, C. M., 1991-92.** Decolorization of textile waste effluents by ozonation, *J. Env. Sys.*, **21(2)**, 143-156.
- Moerman, W. H., Bamelis, D. R., Vergote, H. L., Von Holle, P. M., Houwen, F. P. and Verstraete, W. H., 1994.** Ozonation of activated sludge treated carbonization wastewater, *Wat. Res.*, **28(8)**, 1791-1798.
- Namboodri, C. G., Perkins, W. S. and Walsh, W. K., 1994.** Decolorizing dyes with chlorine and ozone part-I, *American Dye Stuff Reporter*, **4**.
- Oeller, H. J., Demel, I. and Weinberger, G., 1997.** Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages, *Wat. Sci. Tec.*, **35(2-3)**, 269-276.
- Perkowski, J., Kos, L., Leakowicz, S., 2000.** Advanced oxidation of textile wastewaters,, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 535-550.
- Reemtsma, T. and Jekel, M. R., 1997.** Dissolved organics in tannery wastewater and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment, *Wat.Res.*, **31**, 1035-1046.
- Rice, G. R., 1997.** Applications of ozone for industrial wastewater treatment –a review, *Ozone Sci. Eng.*, **18**, 477-515.
- Roth, J. A., Sullivan, D. E., 1983.** Kinetics of ozone decomposition in water, *Ozone Sci. Eng.*, **5**, 37-49.
- Sillanpaa, M., 1996.** Complexing agents in wastewater effluents of six finnish pulp and paper mills, *Chemosphere*, **33(2)**, 293-302.
- Staehelin, J. and Hoigne, J., 1982.** Decomposition of ozone in water :rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Env. Sci. Tec.*, **16(10)**, 676-681.
- Tünay, O.,1996.** Çevre mühendisliğinde kimyasal prosesler,İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Tzitzis, M., Vayenas, D. V. and Lyberatos, G., 1994.** Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Wat. Sci Tech.*, **29 (9)**, 151-160.
- Wable, O., Jousset, M., 1993.** Oxidation of landfill leachages by ozone and hydrogen peroxide, *Int. Ozone Assoc., European-African Group*, II.6.1-II.6.11.

ÖZGEÇMİŞ

Zaim Berker Yelmez, 1976 yılında Çorlu'da doğdu. 1993 yılında, Lüleburgaz Lisesi'nden mezun olarak Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1998 yılında lisans öğrenimini tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

