

ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITIMINDA İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

*Melike YALILI KILIÇ**
*Kadir KESTİOĞLU**

Özet: Bu çalışmada, endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden, Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11), Ozon-Hidrojen Peroksit, Ozon-UV, Hidrojen Peroksit-UV, O₃/H₂O₂/UV ve Vakum Ultraviyole (VUV) Proseslerinin teorisi verilmiş ve bu proseslerle çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan çalışmalar kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Atıksu arıtımının ileri oksidasyon prosesleriyle (İOP) yapıldığı çalışmalarda, KOİ, TOC, renk ve fenol giderim verimleri sırasıyla, %87-99, %80-95, %91-100, %90-100 oranlarında elde edilmiştir. Sonuç olarak yapılan uygulamalarda elde edilen giderim verimleri, İOP'nin endüstriyel atıksuların arıtımını başarıyla gerçekleştirdiğini ve kirletici miktarlarını deşarj kriterlerine indirdiğini göstermiştir. Arıtma veriminin yüksek olmasına karşın, İOP'nin arıtma maliyetinin yüksek olması bir dezavantaj olarak belirtilebilir.

Anahtar Kelimeler: Endüstriyel Atıksu, Arıtma, İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).

Investigation of Applicability of Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment

Abstract: The theories of advanced oxidation processes (AOPs) used in industrial wastewater treatment such as ozone at high pH (pH>11), Ozone/Hydrogen Peroxide, Ozone/UV, Hydrogen Peroxide/UV, O₃/H₂O₂/UV and Vacuum Ultraviolet (VUV) processes have been given and the treatability studies of industrial wastewater by these methods have been examined extensively in this study. COD, TOC, colour and phenol removal efficiencies have been obtained 87-99%, 80-95%, 91-100%, 90-100%, respectively in the example studies. Finally, it has been shown that advanced oxidation processes treated industrial wastewater by successfully and reduced the pollutant quantities until discharge criterias according to removal efficiencies obtained from these studies. Although the treatment efficiency of advanced oxidation processes is very high, more treatment cost of AOPs can be determine a disadvantage.

Key Words: Industrial Wastewater, Treatment, Advanced Oxidation Processes (AOPs).

1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstrileşmenin zamanla artış göstermesiyle birlikte artan üretimin çevre üzerindeki olumsuz etkileri temiz bir çevreyi tehdit eder duruma gelmiştir. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının en optimum şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur.

Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atıksuların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemleri oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir. Atıksuların içeriğinin

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

deki organik madde, askıda katı madde, nutrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir.

Günümüzde kuraklıkla bağlantılı olarak ortaya çıkan su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, atıksuların deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtıldıktan sonra geri kazanılması ve endüstrilerde tekrar kullanımının sağlanması, gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır.

Endüstriyel atıksuyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atıksu oluşumunun ve atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atıksuyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf&Eddy 1991; Lens ve diğ., 2002).

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Gogate ve Pandit, 2004a).

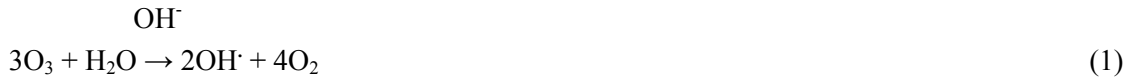
Bu çalışmada, endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden, Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11), Ozon/Hidrojen Peroksit, Ozon/UV, Hidrojen Peroksit/UV, O₃/H₂O₂/UV ve Vakum Ultraviyole (VUV) Proseslerinin teorisi verilmiş, bu proseslerle çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan çalışmalar kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve bu proseslerin endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla uygulanabildiği ortaya konmuştur.

2. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITIMINDA UYGULANAN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali (OH), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca OH⁻ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya O(1D) olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir (Lorraine ve Glaze, 1992). Tablo 1'den de görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil (OH) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O₃, O₃/H₂O₂, VUV, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/H₂O₂, Ultrasound/O₃ vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Legrini ve ark., 1993; Zhou ve ark., 2002; Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Yonar, 2005a).

2.1. Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11)

Ozonun, OH⁻ iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Tablo 1.
Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri (Anonim, 1998)

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
(·OH)	2.80
O (1D)	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
Perhidroksi Radikali	1.70
Permanganat İyonu	1.67
ClO ₂	1.50
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

Staehlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin bulunduğu bir ortamda, ozon ve hidroksit iyonu ile başlayan kapalı zincir reaksiyonu, OH⁻ ve radikal-radikal çifti prosesleriyle parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de OH⁻ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile ilgili olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de OH⁻ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000; Yonar, 2005a).

2.2. Ozon–Hidrojen Peroksit Prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO₂⁻ moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze ve ark. (1987) yaptıkları çalışmada, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH⁻ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan, 2000).

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO₂⁻ iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO₂⁻ iyonları (2) denklemine göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H₂O₂, HO₂⁻ iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Zhou ve ark., 2002).

2.3. Ozon–UV Prosesi

O₃/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir (Zhou ve ark., 2002). Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars

bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek OH[·] radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek OH[·] radikallerini oluşturur.



Peyton ve Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H₂O₂'nin ortaya çıktığını gözlemlemiştir.



Oluşan H₂O₂, iki adet OH[·] radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O₃/H₂O₂ prosesinde meydana geldiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H₂O₂'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha basıktır. Böylece, O₃/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O₃/H₂O₂ prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H₂O₂ ile açıklanabilir. Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H₂O₂'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O₃/UV prosesinin O₃/H₂O₂ prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir (Zhou ve ark., 2002).

O₃/UV prosesi ile organik bileşiklerin artan oksidasyon oranına diğer reaksiyon mekanizmalarının da katkı sağlayabileceği belirtilmektedir. UV ışınlanması bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılmasına olanak sağlayabilir (Peyton ve Glaze, 1982; Zhou ve ark., 2002). Uyarılan bileşikler ozon molekülleri ile reaksiyona girerek değişik parçalanabilir ürünleri oluştururlar. Böylece, bu mekanizmanın verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe eder ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet eder.

2.4. Hidrojen Peroksit–UV Prosesi

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 2'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001).

Tablo 2.
Fotokimyasal Spektral Sınırlar (Bolton, 2001)

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

UV ışınlaması altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve ark., 1999).



H₂O₂'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve ark. (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H₂O₂ konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H₂O₂ hidroksil radikalleri için işe yarar bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H₂O₂ dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H₂O₂, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur.

Ozondan farklı olarak H₂O₂, 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H₂O₂ ile reaksiyona girebilirse, H₂O₂/UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Zhou ve ark., 2002).

2.5. O₃/H₂O₂/UV Prosesi

O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda OH[·] radikalleri üretilir (Huang ve ark.,1993; Zayas ve ark., 2007). Bu proseste aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Domenech ve ark., 2001):



Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan OH[·] radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses OH[·] radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. O₃/H₂O₂/UV prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmakta olup, bu proses ile ilgili kurulan pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir (Legrini ve ark., 1993).

2.6. Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)

Vakum ultraviyole, güçlü derecede ışınımı absorbe eden havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. Bir çok banttan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV'u oluşturan bant 100-200 nm dalga boyu aralığındadır (Bolton, 2001) ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar (Legrini ve ark., 1993).

Çevre mühendisliğindeki VUV uygulamaları, yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması ile yakından ilgilidir. Örneğin kloro ve/veya floro hidrokarbonlar böyle bir prosedür ile kolaylıkla oksidatif olarak parçalanabilir (Legrini ve ark., 1993).

VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ±12 nm dalga boyunda, 1000 W gücünde Xe excimer lam-balarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir.

190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek OH[·] ve ·H radikallerinin artışına neden olmaktadır (Gonzalez ve ark., 1994). Bunun yanı sıra

hedef maddenin fotohomolizi içinde kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya çözmek için saldırıda bulunan hidroksil radikallerini yüksek verimlilikte üretir.



3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITIMINDAKİ UYGULAMALARI

3.1. O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂ Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Azbar ve ark. (2004), tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi için kimyasal arıtma ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV ve Fe⁺²/H₂O₂) arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında çok iyi sonuçlar veren ileri oksidasyon proseslerinde, renkte %50, KOİ'de ise %60 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. O₃/H₂O₂/UV kombinasyonu diğer ileri arıtma tekniklerine göre en iyi KOİ (%99) ve renk (%96) giderim verimlerini sağlarken, ekonomik bir çözüm olarak %90'lar seviyesinde KOİ ve renk giderimi veren Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunu önermişlerdir.

Beltran ve ark. (2005), fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenolün arıtılabilirliğini, TOC, KOİ, klorit ve nitratın mineralizasyonunu ve ara ürünlerin oluşumunu, fotokatalitik ozonlama, ozonlama, katalitik ozonlama, ozon fotolizi, fotokataliz ve fotoliz proseslerini uygulayarak araştırmışlar ve elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmada fotokatalitik ozonlama, KOİ ve TOC'de daha düşük parçalanmaya neden olurken, oluşan ara ürünlerin gideriminde farklı oksidasyon proseslerinde benzer sonuçları elde etmişlerdir. Çalışmada fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenol fotokatalitik ozonlama ile sırasıyla, %100, %90 ve %75 oranlarında giderilmiştir. KOİ giderimi de yaklaşık bu değerlerdedir. Buna karşın VUV ve VUV/TiO₂ prosesinde ise minimum değerlerde giderim verimleri elde edilmiştir. Fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenoller için mineralizasyon oranları sırasıyla, %20, %15 ve %30 mertebelerindedir.

Yonar ve ark. (2005b) homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleriyle tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkış sularında KOİ ve renk giderimini kesikli reaktörde araştırmışlardır. %97 oranında KOİ ve %99 oranında renk giderme veriminin elde edildiği O₃/H₂O₂/UV prosesi, en yüksek giderme veriminin sağlandığı proses olmuştur. Bu proses için optimum pH değeri 3 ve optimum hidrojen peroksit dozu 25 mg/L olarak tespit edilmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV proseslerinin her ikisinde de KOİ'de %91'in ve renkte ise %96'nın üstünde giderme verimleri sağlanmıştır. O₃/H₂O₂/UV prosesinde arıtma maliyeti 11,25 \$/m³ iken, H₂O₂/UV prosesinde ise arıtma maliyeti 4,56 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. %90'nun üzerinde KOİ ve renk giderme veriminin elde edildiği H₂O₂/UV prosesi, daha ekonomik bir çözüm olarak sunulmuştur.

Arslan-Alaton ve Alaton (2007) tekstil hazırlama, boyama ve bitim işlemlerinden açığa çıkan atıksudaki xenobiotikleri (noniyonik yüzey aktif madde (NS), sentetik tanin (ST) ve biyosidal bitim (BF)) ozon ve H₂O₂/UV-C prosesleriyle gidermeye çalışmışlardır. Çalışmada H₂O₂/UV-C prosesi ile pH=9, 30 mM (H₂O₂) konsantrasyonunda 120 dakikalık fotokimyasal arıtmadan sonra %50 oranında KOİ ve %40 oranında TOC giderimi sağlanmıştır.

Eremektar ve ark. (2007) tekstil bitim işleminden kaynaklanan atıksuyun kalıcı KOİ fraksiyonları ile çıkış atıksuyunun toksisitesi ve bunların arasındaki ilişkiyi ön ozonlama ile ve ön ozonlama yapılmadan araştırmışlardır. Dengeleme tankından alınan iki atıksu örneğine, 30 dakikalık oksidasyon süresi boyunca, 18,5 mg/L ozon dozlamışlardır. Ham suyun ve ozonlamayla arıtılan atıksuyun toksisitesi Daphnia Manga ile test edilmiştir. Ozonlama işlemi atıksudaki çözünebilir kalıcı KOİ fraksiyonunu azaltmış, toplam çözünebilir kalıcı KOİ değerini deşarj limitlerinin (250 mg/L) altına indirebilmiş ve ön ozonlama ham suyun toksisitesini azaltmıştır.

Huang ve Wang (2007), quinolin, izoquinolin ve indol gibi azotlu, toksik ve parçalanabilirliği çok düşük olan bileşiklerin arıtılabilirliğini O₃/UV prosesiyle araştırmışlardır. Çalışma sonucunda O₃/UV yönteminin quinolin, izoquinolin ve indol gibi bileşiklerin parçalanabilirliği için etkili bir yöntem olduğu saptanmıştır. Çalışmada 100 mg/L'lik quinolin, izoquinolin ve indolün büyük bölümü giderilmiştir. Quinolin için uygulanan 50 dakikalık arıtma sonucunda %90'nın üstünde giderim verimi

elde edilmiştir. Izoquinolin ve indolde ise bu giderim verimine 5 dakikalık arıtım süresinde ulaşılmıştır.

Mokrini ve ark. (1997), fenol ve benzoik asidin O_3 , O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesleri ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada her iki madde için ozon yüksek pH (9-12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesinin 3-7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmiştir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Muthukumar ve Selvakuma (2004), çalışmalarında asit boyama çıkış suyunda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları varlığının ve bunların konsantrasyon düzeylerinin renk giderimi üzerine etkilerini çeşitli pH değerlerinde ozonlama ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, çıkış suyundaki tuz içeriği renk giderim işleminin süresini artırırken, nötr pH değerindeki renk giderim süresi asidik ve alkali pH değerlerinden daha fazladır. Ozonun parçalanması pH değerine bağlı olduğundan, yüksek pH değerlerinde ozon ikincil oksidantlar olan OH , HO_2 , HO_3 ve HO_4 'e kadar parçalanırlar. Parçalanma ürünleri arasında OH serbest hidroksil radikalleri en yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Nötr pH'da ozonun verimi asidik pH'tan daha azdır ve daha az hidroksil radikali üretilmektedir. Çalışma sonucunda alkali pH değerinde, nötr ve asidik pH değerlerine göre renk giderim verimi oldukça yüksek düzeyde elde edilmişken, asidik pH değerlerindeki renk giderimi alkali pH değerlerine göre daha kısa zamanda gerçekleşmiştir.

Sanchez-Polo ve ark. (2007) sulu çözültideki naftelensülfoik asitlerin parçalanabilirliğini, O_3 , UV/H_2O_2 ve O_3 /aktif karbon gibi değişik ileri oksidasyon prosesleriyle araştırmışlardır. Ayrıca bu proseslerdeki kinetikler ile proses mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda UV ışığına H_2O_2 ilave edildiğinde parçalanma oranlarının artış gösterdiği görülmüştür. UV (254 nm) ile ileri oksidasyon prosesleri (O_3 , O_3 /aktif karbon, UV/H_2O_2) karşılaştırıldığında, UV'nin daha düşük parçalanma meydana getirdiği belirtilmiştir.

Sarayu ve ark. (2007), farklı grupları içeren farklı yapılara sahip 8 adet ticari reaktif Azo boyalarının parçalanabilirliğini ozonlama ile yarı kesikli bir reaktörde araştırmışlardır. Çalışma sonuçları, bu boyaların renk ve KOİ gideriminin pH=10'da etkili olduğunu göstermiştir. Renk gideriminde farklı boyalar, farklı ozonlama zamanlarına gereksinim duymuştur. Boyaların renk giderim oranı %95-99 olsa bile, KOİ giderimi farklı boyalar için çok değişken olmuştur. Bu durumun ortaya çıkmasında boya yapılarının karmaşıklığı önemli rol oynamıştır. Ozonlama esnasında klorür, nitrat ve sülfat açığa çıkarılarak, boya gruplarının moleküler parçalanması ve oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. BOI_5/KOI oranının ölçülmesiyle, ozonlamadan sonra biyolojik parçalanmada artış gözlenmiştir. Çalışma sonucunda birinci derece kinetiklerine uygun olan ozonlama işleminin, boya içeren atıksuların arıtımında uygulanabilir bir teknik olduğu ortaya konmuştur.

Sevimli ve Sarıkaya (2002), tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkışından alınan iki adet atıksu (Örnek A ve B) ile tekstil endüstrisinin boyama, bitim ve asit boyası çözültisi aşamalarından elde edilen boya banyosu çıkış suyunun (Örnek C) ozonlama ile arıtımında, ozon dozu, pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun arıtım üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada örnek atıksuların başlangıç pH değerleri 2.4-11 arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 9'un üstündeki pH değerlerinde renk, KOİ ve çözülmüş organik karbon giderim oranları yüksek pH'dan etkilenmezken, pH değeri 11'e çıktığında giderim oranlarında ani bir artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yüksek pH değerlerinde daha düşük pH değerlerine göre çok fazla miktarda ozon tüketilmiştir. Bu durum alkali pH değerlerindeki hidroksil radikalleri ile ozonun parçalanmasının artması ile açıklanabilir. Araştırmada yüksek pH değerleri için daha yüksek giderim oranları elde edilirken, Örnek B için düşük ve yüksek pH koşulları arasındaki giderim verimliliği farklılıkları oldukça azdır. Örnek B için 2.4-11 arasındaki pH değerleri için ortalama renk giderim verimi %87-91, KOİ giderim verimi %18-24 ve çözülmüş organik karbon giderim verimi %10-14 olarak gerçekleşirken, Örnek C için bu giderim verimleri sırasıyla %86-90, %15-17, %8-11 olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, ozonlama işlemindeki yüksek pH'm renk, KOİ ve çözülmüş organik karbonun giderim verimliliğini artırdığı belirtilmektedir.

Wu ve ark. (2007) dimetil sülfoksitin (DMSO) ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleriyle (O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve UV/H_2O_2) oksidasyonunu inceledikleri çalışmada, ozon bazlı ileri oksidasyon prosesinin UV/H_2O_2 'den daha etkili olduğu gözlenmiştir. DMSO gideriminde verimler sırasıyla $O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde gerçekleşmiştir. TOC gideriminde ise verimler en

yüksekten en düşüğe doğru olmak üzere, $O_3/UV > O_3/H_2O_2 > O_3 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde elde edilmiştir. Sonuç olarak atıksudaki DMSO'nun gideriminde O_3/UV prosesi en uygun arıtma prosesi olarak belirlenmiştir.

3.2. H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, VUV Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Bali ve ark. (2004) 16 W'lık düşük basınçlı civa buhar lambasının kullanıldığı fotoreaktörde, UV, UV/H_2O_2 ve $UV/H_2O_2/Fe(II)$ prosesleriyle, boyar maddelerin (C.I. Reactive Black 5, C.I. RB5, C.I. Direct Yellow 12, C.I. DY12, ve C.I. Direct Red 28, C.I. DR28) fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Bütün boyar maddeler için UV veya H_2O_2 'nin tek başına kullanımında renk giderimi elde edilmezken, UV/H_2O_2 prosesinde ise mineralizasyon düşük, ışınlama süresi yüksek olmuştur. 60 dakikalık ışınlama süresinde, UV/H_2O_2 prosesinde renk giderim verimleri C.I. RB5 için %99 ve DY12 için %98 olarak sağlanmıştır. C.I. DR28 boyası için renk giderimi, 60 dakikalık ışınlama süresinde sadece %40 oranında elde edilirken, 120 dakikalık ışınlama süresinde %70 oranında elde edilmiştir. Rengin tam olarak giderildiği ve mineralizasyonun sağlandığı foto-fenton sisteminde ise ışınlama süresi daha düşüktür. Sisteme Fe(II) ilave edildiğinde, 5 dakikalık ışınlama sonunda C.I. RB5, C.I. DY12 ve C.I. DR28 boyar maddeleri için renk giderme verimleri sırasıyla %98, %88 ve %85 oranında elde edilmiştir. Bu boyar maddeler için max giderme verimleri sırasıyla, 45 dakikada %98, 60 dakikada %100 ve 90 dakikada %98 oranında elde edilmiştir. H_2O_2 ve Fe(II)'nin artan dozlarında mineralizasyon ve renk giderme verimleri artmıştır. Çalışmada incelenen boyar maddelerden C.I. DR28 boyası, C.I. RB5 ve C.I. DY12 boyalarına nazaran fotolitik olarak parçalanmaya daha dayanıklı olmuştur.

Han ve ark. (2004) sulu çözeltilerdeki 4-klorofenol, hidroquinon ve 4-nitrofenolün fotokatalitik parçalanabilirliğini ve mineralizasyonunu iki çeşit düşük basınçlı civa lambası kullanarak araştırmışlardır. Bu lambalardan birisi 254 nm'lik UV lambası iken, diğeri 254 nm ve 185 nm'lik dalga boyunun her ikisini de üreten VUV lambasıdır. Çalışmada organiklerin parçalanmasında VUV ışınlaması en yüksek verimliliği sağlamıştır. VUV ışınlamasıyla sulu çözeltideki hidroquinon kolay mineralize olurken, 4-klorofenol ise kolay parçalanmıştır, ancak 4-nitrofenol zor parçalanmış veya mineralize olmuştur. Çalışma sonucunda nitrofenoller gibi parçalanabilirliği zor olan bileşikler için VUV ışınlamasının verimli olduğu ortaya konmuştur.

Feng ve ark. (2006), asit kırmızısı 213 (AR 213) organik boyasının 207 nm dalga boyundaki UV ışınlamasıyla fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada uygulanan UV ışınlamasında, farklı başlangıç pH değerlerinde oksidant madde ilave edilmeden KrBr excimer lambası kullanılmıştır. Ayrıca 207 nm dalga boyundaki ışınlamanın reaksiyon mekanizması üzerine başlangıç pH değerinin etkisi analiz edilmiştir. Başlangıçta asidik pH değerine sahip olan ışınlanan çözeltide, alkali pH'a ulaşıldığında çökelti meydana gelmiştir. Çözelti tekrar asidik pH değerine indirildiğinde ise bu çökelti gözlenmemiştir. KOİ giderim verimi çökeltilerin filtrasyonu sonucunda büyük ölçüde artmıştır. Renk ve KOİ giderim oranlarının her ikisi de 2.8 başlangıç pH değerine sahip çözeltide maksimum seviyeye ulaşmıştır. Benzer durum diğer boya çeşitlerinde de gözlenmiştir. Asidik çözeltide oluşan yan ürünler elektro-sprey iyonlama olarak tanımlanmıştır.

Yasar ve ark. (2006), tekstil, süt ve süt ürünleri, şeker ve un endüstrisi atıksularının karışımından oluşan atıksuda KOİ ve renk giderimini ileri oksidasyon prosesleri ile araştırmışlardır. Çalışmada 25 °C sıcaklık ve pH= 8 koşullarında, 10 dakika uygulanan 300 mg/sa dozajındaki ozonlama işlemi ile renkte %100, KOİ'de %96, UV/H_2O_2 prosesi ile ise renkte %91, KOİ'de %82 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra uygulanan Fenton prosesi ile 60 dakikada %79 renk, %60 KOİ giderimi sağlanırken, fotofenton prosesinde ise her iki parametre için yaklaşık %100 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm proseslerin elektrik tüketimleri karşılaştırılmış olup, elektrik enerjisi gereksinimi en düşükten en yükseğe doğru $UV/Fe/H_2O_2 < O_3 < UV/H_2O_2 < UV$ prosesi sırasında elde edilmiştir.

Alapi ve Dombi (2007), oksijen veya azot ile doyurulmuş çözeltilerdeki fenol ve benzeri ürünlerin UV (254 nm) ve UV/VUV (254/185 nm) ile fotolizini araştırmış ve karşılaştırmışlardır. Fenolün başlangıç parçalanma oranı UV/VUV ışınlamasında UV'ye göre daha fazla olmuş, ancak fenolün başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla büyük ölçüde azalmıştır. Oksijen ile doyurulmuş UV ve UV/VUV ışınlamasında aromatik (1,2 ve 1,4 dihidroksibenzen) ve alifatik (maleik, malik, tartarik ve ogzalik asitler) bileşikler ara ürün olarak gözlenmiştir. UV/VUV ışınlamasındaki fenolün parçalanma-

sına OH· radikalinin katkısı, başlangıç fenol konsantrasyonunun artması ile büyük ölçüde azalmıştır. Bu durum OH· radikali varlığındaki metanolün etkisi ile oluşmuştur. 1,2 ve 1,4 dihidroksibenzen, 1,4 benzoquin ve oksalik asidin parçalanması da UV/VUV ve UV ışınlama çözeltisi içerisinde araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, oksijen ile doyurulmuş UV ve UV/VUV ışınlama çözeltisinin her ikisi için de fenolün parçalanması yaklaşık %30 oranında elde edilmiştir. Fenollü çözeltiye metanolün eklenmesi ile fenolün parçalanması %60-70 oranında azalmıştır. Ara ürün olarak oluşan 1,2 ve 1,4 dihidroksibenzenin giderimi her iki ışınlamada da %30 olarak elde edilmiştir.

Aleboye ve ark. (2007) Acid Orange 7 azo boyasının, düşük basınçlı civa lambasının kullanıldığı fotoreaktörde, UV/H₂O₂ kombinasyonu ile fotokatalitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlar ve 17,5 mg/L boya ve 525 mg/L H₂O₂ ilavesinde 3,75 W/L UV dozunda, 100 dakikada, %90 oranında TOC giderim verimi elde etmişlerdir. 17,5 mg/L boyanın bulunduğu sentetik atıksuda, 25 dakikada %100 oranında renk, 120 dakikada %95 oranında TOC giderimi sağlamışlardır.

Zayas ve ark. (2007) kahve proses suyundaki doğal organik maddenin giderimini kimyasal koagülasyon-flokülasyon ve ileri oksidasyon prosesleriyle araştırdıkları çalışmada, ticari flokülant maddeler kullanmışlar ve H₂O₂/UV, O₃/UV ve O₃/H₂O₂/UV proseslerini asidik şartlar altında denemişlerdir. Kahve atıksuyunun arıtma verimini optimize etmek için, bu proseslerin her birinin farklı işletim şartlarını araştırmışlardır. Yüksek KOİ, düşük toplam askıda katı maddelerle karakterize edilen kahve atıksuyu, Ecofloc6260 + koagülant T-1 ile kimyasal olarak artıtıldığında KOİ'de %55-60 oranında giderme verimi elde edilmişken, kireç + koagülant T-1 ile kimyasal olarak artıtıldığında KOİ'de %67 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Kimyasal koagülasyon-flokülasyonla birlikte atıksu, UV/H₂O₂ prosesiyle artıtıldığında, 120 dakikalık ışınlama süresinde KOİ giderme verimi %86 oranında elde edilmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV ve O₃/H₂O₂/UV prosesleri içinde en etkili olan proses ise O₃/H₂O₂/UV prosesidir ve bu proseste 35 dakikada, pH = 2'de KOİ'de %87, aynı şartlarda H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinde ise %84 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

3.3. Foto-Fenton ve Heterojen Fotokataliz Prosesleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Chiron ve ark. (2000), atıksulardan pestisitlerin giderimi için ileri oksidasyon proseslerinin kullanılabilirliğini belirtmişler ve bu amaçla ozonlama, foto fenton ve TiO₂ ile fotokataliz prosesleriyle pestisitlerin arıtılabilirliği üzerine araştırmaların mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Ozonlama ile pestisitlerin arıtılabilirlik çalışmalarında, %90 oranında giderim verimine ulaşıldığını ifade etmişlerdir.

Arslan ve ark. (2000), boyahane atıksularındaki rengin giderimini Fe(III)-oksalat-Fenton/UV-A [Fe(C₂O₄)₃³⁻/H₂O₂/UV-A] ve TiO₂/UV-A prosesleri ile araştırmışlar, renk gidermede ferrioksalat-foto-Fenton oksidasyon prosesinin fotokatalitik prosesden üç kat daha hızlı olduğunu ve UV_{280nm} gidermede ise TiO₂/UV-A prosesinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Bir saatlik arıtma periyodunda, Ferrioksalat-foto-fenton/UV-A ve TiO₂/UV-A prosesi ile sırasıyla %17-23 TOC ve %73-86 UV_{280nm} giderimlerinin yanı sıra tamamen renk giderimi ve kısmi mineralizasyon sağlamışlardır. Ayrıca, çalışmada boyahane atıksuları ne kadar seyreltilirse, o kadar hızlı renk giderme oranı elde edileceği sonucuna varılmıştır.

Arslan Alaton ve ark. (2002), reaktif boya banyosu çıkış sularında bulunan organik kirliliklerin parçalanmalarını ileri oksidasyon prosesleriyle (O₃/OH·, H₂O₂/UV-C ve TiO₂/UV-A) incelemişler ve bu proseslerin arıtma verimliliklerini karşılaştırmışlardır. İOP'leri içerisinde en hızlı renk (r_{id}=11,8 l/m-dak), UV₂₈₀ (k_{UV280}=0,35 l/dak) ve TOC giderimi (%40,5) ozonlama (pH=7) prosesinde elde edilmiştir. TiO₂/UV-A prosesinde, nötral pH'ta en hızlı renk giderme ve en yüksek TOC giderimi sağlanmasına rağmen, bu proses oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. İşletme maliyetleri açısından, TiO₂/UV-A prosesinin suni UV-A ışığı yerine güneş ışığı kullanıldığında, yalnızca O₃ veya H₂O₂/UV-C prosesleri ile rekabet edebilir olduğu belirlenmiştir. Ayrıca incelenen proseslerden H₂O₂/UV-C ve ozonlama prosesinin elektrik enerjisi sarfiyatı da hesaplanmıştır. Bu atıksulardaki rengi tamamen gidermiş olan H₂O₂/UV-C prosesinde elektrik enerjisi tüketiminin 0,633 kWsa/m³, ozonlama prosesinde ise 0,684 kWsa/m³ olduğu hesaplanmıştır.

Sauer ve ark. (2006), deri atıksularını İleri Oksidasyon Prosesleriyle (H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV ve TiO₂/UV) arıtmaya çalışmışlardır. Çalışmada H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla renk verici maddenin parçalanma oranının arttığı belirlenmiş, aşırı H₂O₂ dozlarının ise hidroksil radikale avcı etkisi göstermesinden dolayı zararlı etkide bulunduğu ifade edilmiştir. H₂O₂/UV prosesin-

de, 4 saat içerisinde KOİ %60 oranında giderilirken, tüm prosesler için KOİ giderim verimi $UV < H_2O_2/UV < TiO_2/H_2O_2/UV < TiO_2/UV$ proseslerine göre artacak şekilde elde edilmiştir.

Muruganandham ve ark. (2006), reaktif azo boyar maddesinin [ReactiveYellow14 (RY14)] üç farklı İOP ile giderimini araştırdıkları çalışmada, renk giderimini boyar madde konsantrasyonu ile H_2O_2 ve Fe^{+2} dozlarının etkilediğini belirlemiştir. Proseslere göre renk giderim verimi en yüksekten en düşüğe doğru $UV/H_2O_2/Fe^{+2} > UV/TiO_2 > Fe^{+2}/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ şeklinde elde edilmiştir.

Park ve ark., (2006) çiftlik hayvanlarından kaynaklanan atıksular üzerinde Fenton ve Foto-Fenton proseslerini denemiştir. Fenton prosesinde optimum reaksiyon süresi 60 dakika, $pH=4$, $Fe^{+2}= 0,066$ M, $H_2O_2= 0,2$ M, $Fe^{+2}/H_2O_2=0,33$ bulunurken, Foto-Fenton prosesinde optimum reaksiyon süresi 80 dakika, $pH=5$, $Fe^{+2}= 0,01$ M, $H_2O_2= 0,1$ M, $Fe^{+2}/H_2O_2=0,1$ olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullar altında fenton ve Foto-Fenton prosesleri için KOİ, renk ve fekal koliform giderim verimleri sırasıyla, %70-79, %70-85, %96-99,4 oranlarında edilmiştir.

Çokay Çatalkaya ve Kargı (2007) kağıt hamuru atıksularındaki TOC ve toksisite giderimini UV, UV/H_2O_2 , UV/TiO_2 , $UV/H_2O_2/TiO_2$ yöntemleriyle araştırmışlardır. TOC ve toksisite gideriminde en iyi verim alkali şartlarda UV/TiO_2 'de sağlanmış olup, 60 dakikada $pH=11$ 'de 0,75 g/L TiO_2 konsantrasyonunda, TOC %79,63 ve toksisite %94 oranında giderilmiştir. UV/TiO_2 ve $UV/H_2O_2/TiO_2$ prosesleri yüksek oranda TOC giderimi sağlarken, UV/TiO_2 prosesi $UV/H_2O_2/TiO_2$ prosesine göre daha yüksek toksisite giderimi sağladığı için daha avantajlı bulunmuştur.

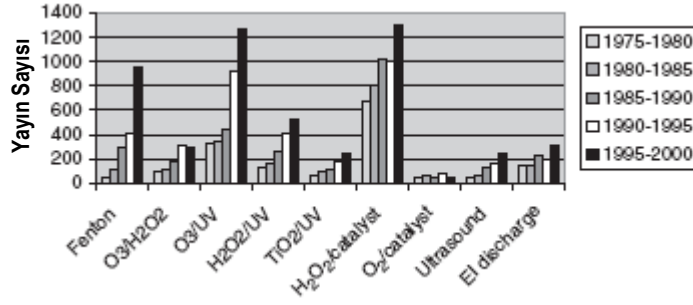
Garcia ve ark. (2007), tekstil atıksularında UV/H_2O_2 , UV/TiO_2 , $UV/TiO_2/H_2O_2$ ve $UV/Fe^{+2}/H_2O_2$ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemiştir. Organik kirliliklerin gideriminde etkili yöntem TiO_2 ve H_2O_2 'nin birlikte bulunduğu $UV/TiO_2/H_2O_2$ yöntemidir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, $UV/TiO_2/H_2O_2 > UV/Fe^{+2}/H_2O_2 > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ sırasında gerçekleşmiştir.

Muruganandham ve ark. (2007) ileri oksidasyon prosesleriyle Reactive Orange 4 (RO4) ve ReactiveYellow14 (RY14) azo boyar maddelerinin parçalanabilirliklerini UV/TiO_2 , UV/H_2O_2 , $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ prosesleriyle araştırmışlar, her üç proseste de boya tamamen giderebilmişlerdir. Bu proseslerin içinde en yüksek boya giderim verimi her iki boya için de fotofenton prosesinde elde edilirken, en düşük verim UV/H_2O_2 prosesinde düşük UV adsorpsiyonu nedeniyle elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca tüketilen elektrik enerjisi de hesaplanmıştır. Boya giderim verimleri en yüksekten en düşüğe doğru, $Fe^{+2}/H_2O_2/UV > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ prosesi sırasına göre, tüketilen elektrik enerjisi de $UV/H_2O_2 > UV/TiO_2 > Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ prosesi sırasına göre elde edilmiştir. Çalışmada foto-Fenton prosesinin elektrik tüketimi ve boya giderim verimi bakımından en etkili proses olduğu belirtilmiştir.

4. SONUÇ

Sanayi devrimi ile kendini gösteren endüstrileşme ve büyük çaplı işletmelerin zamanla faaliyete geçmeleri çevre üzerinde olumsuz baskıları arttırmaktadır. Endüstriyel üretimin hem miktar hem de çeşit olarak farklılık ve artış göstermesine paralel olarak, değişik kirleticiler içeren endüstriyel atıksular oluşmaktadır. Endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların çevreye zarar vermeyecek düzeyde arıtılması ve deşarj kriterlerini sağlayacak atıksu arıtma alternatiflerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Atıksuların arıtımında kullanılan fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemlerinden daha yüksek arıtma verimlerini sağlayan ileri arıtma yöntemlerinin endüstriyel atıksuların arıtımında çok sıklıkla kullanıldığı yapılan çalışmalarda görülmektedir. İleri arıtma yöntemleri arasında ise ileri oksidasyon prosesleri, su ve atıksu arıtımında normal ortam koşullarında (sıcaklık ve basınç) bu proseslerin reaksiyonlarını tam mineralizasyonla tamamlamalarından dolayı önemli bir kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda yapılan arıtılabilirlik çalışmalarının yeni yeni gelişmekte olan ileri oksidasyon prosesleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 1). Şekil 1'de Fenton, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , TiO_2/UV , $H_2O_2/katalizör$, $O_2/katalizör$, ultrases gibi ileri oksidasyon prosesleriyle ilgili 1975-2000 yılları arasında yapılmış olan çalışmaların sayısı gösterilmiştir. Şekil incelenirse İOP ile 1995-2000 yılları arasında yapılan çalışmaların sayısının belirgin bir şekilde artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 1:

1975-2000 Periyodunda ileri oksidasyon prosesleri üzerine yapılmış çalışmaların sayısı (Suty ve ark., 2004)

Bu çalışmada, endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden, Yüksek pH'ta Ozonlama ($\text{pH} > 11$), Ozon/Hidrojen Peroksit, Ozon/UV, Hidrojen Peroksit/UV, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ve Vakum Ultraviyole (VUV) Proseslerinin teorisi verilmiş, bu proseslerle literatürde çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiş ve elde edilen arıtma verimleri ortaya konmuştur. İleri oksidasyon proseslerinin endüstriyel atıksulardaki uygulamalarına ilişkin verilen örneklerde KOİ, TOC, renk ve fenol giderim verimleri sırasıyla, %87-99, %80-95, %91-100, %90-100 oranları arasında elde edilmiştir. Buna karşın geleneksel yöntemler arasında yer alan kimyasal arıtma ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında ise, KOİ %30-60 (Song, 2004; Uddin, 2003; Kestioğlu ve Yalılı, 2006), renk %50-92 (Azbar ve ark., 2004; Akal Solmaz ve ark., 2006), fenol %91 (Kestioğlu ve ark., 2004) mertebelerinde giderilmiştir.

Sonuç olarak ileri oksidasyon prosesleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerinin geleneksel arıtma yöntemleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerine göre çok daha yüksek olduğu ve kirletici miktarlarını deşarj kriterlerine indirdiği, dolayısıyla bu proseslerin endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla uygulandığı ortaya konmuştur.

Bu çalışmada yapılan literatür araştırması kapsamında, incelenen çalışmaların sonucunda ileri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
2. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
3. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır.
4. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür. Böylece kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır.
5. İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyulması, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlayacak ve arıtma tesisi alanı için yapılacak harcamalar daha az olacaktır.
6. Bu proseslerde sağlanan yüksek orandaki arıtma verimiyle, atıksudaki kirleticiler büyük bir oranda giderilebilecek ve işletmeye iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilebilecektir. Böylelikle işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı yaratılacak ve dolayısıyla işletmenin su maliyeti düşürülebilecektir.

İleri oksidasyon proseslerinin bütün bu üstün yönlerine karşın, diğer arıtma yöntemlerine nazaran ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin daha fazla olması bu proseslerin başlangıçta uygulanamaz olarak tanımlanmasına neden olabilir. Ancak, bu prosesler yukarıda verilen üstünlükleri sağlayarak kendi kendilerini amorti edebilmektedirler. Örneğin arıtma sonucunda elde edilecek geri kazanılmış

suyun işletmede tekrar kullanılması ile su tüketim maliyetleri azalacaktır. Böylelikle başlangıçta bu prosesler için işletme tarafından yapılan fazla harcamalar kısa sürede kazanca dönüşebilir.

5. KAYNAKLAR

1. Akal Solmaz, S. K., Birgül, A., Üstün, G. E. and Yonar, T. (2006) Colour and COD Removal from Textile Effluent by Coagulation and Advanced Oxidation Processes, *Color. Technol.*, 122, 102-109.
2. Alapi T. and Dombi, A. (2007) Comparative Study of the UV and UV/VUV-Induced Photolysis of Phenol in Aqueous Solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 409-418.
3. Aleboye, A., Olya, M.E. and Aleboye, H. (2007) Electrical Energy Determination for an Azo Dye Decolorization and Mineralization by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 518-524.
4. Anonim, (1998) *Advanced Photochemical Oxidation Process, Handbook*, US. EPA, Washington, DC.
5. Arslan, I. (2000) *Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes*, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.
6. Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. and Bahnemann, D.W. (2000) Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207-218.
7. Arslan Alaton, I., Akmehmet Balcioglu, I. and Bahnemann, D.W. (2002) Advanced Oxidation of a Reactive Dye bath Effluent: Comparison of O₃/H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes, *Water Research*, 36, 1143-1154.
8. Arslan-Alaton, I. and Alaton, I. (2007) Degradation of Xenobiotics Originating from the Textile Preparation, Dyeing, and Finishing Industry Using Ozonation and Advanced Oxidation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 98-107.
9. Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K. (2004) Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43.
10. Bali, U., Catalkaya, E. and Sengul, F. (2004) Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 Using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe⁺²: A Comparative Study, *Journal of Hazardous Materials B*, 114, 159-166.
11. Beltran, F. J., Rivas, F. J. and Gimeno, O. (2005) Comparison Between Photocatalytic Ozonation and Other Oxidation Processes for the Removal of Phenols from Water, *J Chem Technol Biotechnol*, 80, 973-984.
12. Benitez, E. J., Beltran-Heredia, J., Acero, R. L. and Gonzalez, T. (1996) Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, *Water Res.*, 30, 1597-1604.
13. Bolton, J. R. (2001) *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, p. 40.
14. Chiron S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A. and Calvo, E. G. (2000) Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art, *Water Research*, 34(2), 366-377.
15. Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D.W. and Gren, S. A. (1999) A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.
16. Çokay Çatalkaya, E. and Kargı, F. (2007) Advanced Oxidation Treatment of Pulp Mill Effluent for TOC and Toxicity Removals, *Journal of Environmental Management*, 87, 396-404.
17. Domenech, X., Jardim, W. F. and Litter, M. (2001) Elimination of Pollutants by Heterogeneous Photocatalysis[M]. Latin-American Cooperation CYTED. Science and Technology for the Development, Buenos Aires, Argentina, Chapter 1, 15 p.
18. Eremektar, G., Selcuk, H. and Meric, S. (2007) Investigation of the Relation Between COD Fractions and the Toxicity in a Textile Finishing Industry Wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211, 314-320.
19. Feng X., Zhu, S. and Hou, H. (2006) Investigation of 207 nm UV Radiation for Degradation of Organic Dye in Water, *Water SA*, 32(1), 43-48.
20. Garcia, J. C., Oliveira, J. L., Silva, A. E. C., Oliveira, C. C., Nozaki, J. and de Souza, N. E. (2007) Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺²/H₂O₂ Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.

21. Glaze, W. H. (1987) Drinking-Water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230.
22. Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2004a) A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
23. Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2004b) A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
24. Gonzalez, M. G., Oliveros, E., Worner, M. and Braun, A. M. (1994) Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Aqueous Reaction Systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5, 225-246.
25. Han, W., Zhu, W., Zhang, P., Zhang, Y. and Li, L. (2004) Photocatalytic Degradation of Phenols in Aqueous Solution Under Irradiation of 254 and 185 nm UV Light, *Catalysis Today*, 90, 319-324.
26. Huang, C. P., Dong, Ch. and Tang, Z. (1993) Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment, *Waste Management*, 13, 361-377.
27. Huang, X. and Wang, X. M. (2007) Toxicity Change Patterns and its Mechanism During the Degradation of Nitrogen-Heterocyclic Compounds by O₃/UV, *Chemosphere*, 69, 747-754.
28. Kestioğlu K., Yonar, T. and Azbar, N. (2004) Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME), *Chemosphere*, 55, 35-43.
29. Kestioğlu, K. ve Yalılı, M. (2006). Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atıksularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtilabilirliği, *Ekoloji*, 15(59), 27-31.
30. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M. (1993) Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
31. Lens, P., Pol, L. H., Wilderer, P. and Asano, T. (2002) *Water Recycling and Resource Recovery in Industry*, IWA Publishing, London, UK.
32. Loraine, G.A. and W.H. Glaze, (1992) Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, *47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA.
33. Metcalf&Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, Inc., New York.
34. Mokrini, A., Ousse, D. and Esplugas, S. (1997) Oxidation of Aromatic Compounds with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 95-102.
35. Muruganandham, M. and Swaminathan, M. (2006) Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺² Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology*, 48, 297-303.
36. Muruganandham, M., Selvam, K. and Swaminathan, M. (2007) A Comparative Study of Quantum Yield and Electrical Energy per Order (E_{co}) for Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Azo Dyes by UV Light, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 316-322.
37. Muthukumar M. and N. Selvakuma (2004) Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 62, 221-228.
38. Park, J.H., Cho, I.H. and Chang, S.W. (2006) Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41, 109-120.
39. Peyton, G. R. and Glaze, W. H. (1982) Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 454-458.
40. Peyton, G. R. and Glaze, W. H. (1988) Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 761-767.
41. Sarayu K., Swaminathan, K. and Sandhya, S. (2007) Assessment of Degradation of Eight Commercial Reactive Azo Dyes Individually and in Mixture in Aqueous Solution by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 75, 362-368.
42. Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Mendez-Diaz, J. D., Canonica, S. and von Gunten, U. (2007) Photooxidation of Naphthalenesulfonic Acids: Comparison Between Processes Based on O₃, O₃/Activated Carbon and UV/H₂O₂, *Chemosphere*, 68, 1814-1820.
43. Sauer, T.P., Casaril, K., Oberziner, A.L.B., Jose, H.J. and Moreira, R.F.P.M. (2006) Advanced Oxidation Processes Applied to Tannery Wastewater Containing Direct Black 38—Elimination and Degradation Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 274-279.

44. Sevimli, M. F. ve Sarıkaya, H. Z. (2002) Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *Journal of Chemistry and Biotechnology*, 77, 842-850.
45. Song, Z., Williams, C. J. and Edyvean, R. G. J. (2004) Treatment of Tannery Wastewater by Chemical Coagulation, *Desalination*, 164, 249-259.
46. Uddin A. B. M, Amat Ngilmi, A. S. and Mohd Asri, M. N. (2003). Effectiveness of Peat Coagulant for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solution and Textile Wastewater, *Malaysian Journal of Chemistry*, 5(1), 34 -43.
47. Wu, J.J., Muruganandham, M. and Chen, S. H. (2007) Degradation of DMSO by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 218-225.
48. Yasar, A., Ahmad, N. and Khan, A. A. A. (2006) Energy Requirement of Ultraviolet and AOPs for the Post-Treatment of Treated Combined Industrial Effluent, *Coloration Technology*, 122, 201-206.
49. Yonar, T. (2005a) *Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Bursa, 194 s.
50. Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioğlu, K. ve Azbar, N. (2005b) Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes, *Coloration Technology*, 121, 258-264.
51. Zayas, P. T., Geissler, G. and Hernandez, F. (2007) Chemical Oxygen Demand Reduction in Coffee Wastewater Through Chemical Flocculation and Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 300-305.
52. Zhou, H. and Smith, D. W. (2002) Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264.

Makale 10.12.2007 tarihinde alınmış, 05.05.2008 tarihinde düzeltilmiş, 23.05.2008 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: M. Y. Kılıç (myalili@uludag.edu.tr).