A. AYYILDIZ KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ KASIM 2014

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

AKTİF KARBON YÜZEYİNE TiO_2, V_2O_5 VE WO_3 YÜKLENEREK AKTİF MATERYAL ($TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC) ÜRETİMİ, KİMYASAL VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYONLA ZEYTİN KARASU DİYE ADLANDIRILAN ATIK SUYUN ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYLİN AYYILDIZ

KASIM 2014
MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

AKTİF KARBON YÜZEYİNE TiO_2, V_2O_5 VE WO_3 YÜKLENEREK AKTİF MATERYAL ($TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$) ÜRETİMİ, KİMYASAL VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYONLA ZEYTİN KARASU DİYE ADLANDIRILAN ATIK SUYUN ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYLİN AYYILDIZ

KASIM 2014
MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

AYLİN AYYILDIZ tarafından hazırlanan **AKTİF KARBON YÜZEYİNE TiO_2 , V_2O_5 VE WO_3 YÜKLENEREK AKTİF MATERYAL ($TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$) ÜRETİMİ, KİMYASAL VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYONLA ZEYTİN KARASU DİYE ADLANDIRILAN ATIK SUYUN ARITILMASI** başlıklı tezi, 14/11/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı, oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Asım OLGUN **(Jüri Başkanı)** İmza:

Kimya Anabilim Dalı,
Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

Doç. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU **(Üye)** İmza:

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Mehmet UĞURLU **(Danışman)** İmza:

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Ramazan GÜP İmza:

Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Mehmet UĞURLU İmza:

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi:14/11/2014

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm döküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Aylin AYYILDIZ

14.11.2014

ÖZET

AKTİF KARBON YÜZEYİNE TiO_2, V_2O_5 VE WO_3 YÜKLENEREK AKTİF MATERYAL ($TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$) ÜRETİMİ, KİMYASAL VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYONLA ZEYTİN KARASU DİYE ADLANDIRILAN ATIK SUYUN ARITILMASI

Aylin AYYILDIZ

Yüksek Lisan Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet UĞURLU

Kasım 2014, 83 sayfa

Sanayileşme ile ham maddeye ve doğal kaynaklara olan talep artmıştır. Gelişmiş ülkelerin ulaştığı üretim düzeyi, üretimde kullandığı teknolojiler ve tüketim biçimi nedeni ile oluşturduğu çevre kirlenmesinin ulaştığı kritik sınırlar ve sanayileşme çevre sorunlarının gündeme gelmesine yol açmıştır. Bu ülkelerde üretim sırasında sanayide çok fazla miktarda su kullanılmakta ve su çeşitli kimyasallarla önemli ölçüde kirlenmektedir. Endüstriyel atık suların akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atık su yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. İşte bizde deneysel çalışmamızda önemli oranda toksik madde içeren zeytin karasuyunda çalışmalarımızı gerçekleştirdik. Aktif karbon örneklerine yüklenen yarı iletken V_2O_5 ve W_2O_5 gibi maddelerle birlikte TiO_2 yüklenerek TiO_2/ WO_3/AC, TiO_2/V_2O_5//AC ve $TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC materyali elde edilmiş deneyler sonucunda atık suda fenol, lignin ve atık su renginde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca, fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda tüm parametrelerde kullanılan katalizörler süzülerek partiküllerine ait XRD, SEM-EDX ve TEM gibi analizler yapılarak katalizör karakterizasyonunda meydana gelen değişimler incelendi.

Anahtar Kelimeler: Endüstriyel atık su , zeytin kara suyu, arıtım, TiO_2,

ABSTRACT

ACTIVATED CARBON SURFACE TİO$_2$, V$_2$O$_5$ AND WO$_3$ LOADİNG ACTIVE MATERIAL (TİO$_2$ / V$_2$O$_5$ / WO$_3$ / AC) PRODUCTION, CHEMICAL AND PHOTOCATALYTİC OXİDATİON WİTH OLİVE WASTE WATER TREATMENT CALLED KARASU

Aylin AYYILDIZ

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet UĞURLU

November 2014, 83 pages

With industrialization, the demand for raw materials and natural resources has increased.Reached the production level of the developed countries, the technology used in production and consumption patterns that form as a result of environmental pollution has reached critical limits and industrialization have led to environmental problems come up.In these countries, a large amount of water during production is used in the art with various chemicals and water are significantly contaminated.Industrial waste water stream, sea or other recipients be treated in various ways before being released to the media, as well as waste water according to the regulations of toxic substances and inhibitors must be adjusted to a certain extent.Here we study experimentally significant in olive processing waste containing toxic substances in our work we did.Activated carbon samples loaded semiconductor V_2O_5 and W2O5 with agents such as the TiO_2 loaded TiO_2 / WO_3 / AC, TiO_2 / V_2O_5 // AC and TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 / AC material obtained through experiments effluent phenol, lignin and wastewater colors occurring in changes are analyzed.In addition, as a result of all parameters used in photocatalytic reactions the catalyst particles by filtration XRD, SEM-EDX and TEM analysis of the changes made in the characterization of the catalyst were studied.

Keywords: Industrial waste water, olive black water, treatment, TiO_2,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca çok büyük desteğini gördüğüm, görüş ve tecrübelerinden yararlandığım değerli tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. MEHMET UĞURLU'ya ve deneysel çalışmalarım sırasında fikirlerini ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Doç.Dr. M.Hamdi KARAOĞLU'na, malzeme analizleri sırasında eliden gelen desteği gösteren Sayın Doç.Dr. Selçuk AKTÜRK ' e ve Uzm. Ferhat DİNÇER e

Her zaman desteğini hissettiğim ,yüzümü güldüren aynı laboratuvarı paylaşmaktan ve dostluklarından keyif aldığım arkadaşlarıma, çalışmalar sırasında göstermiş oldukları özveriden dolayı sevgili Raziye TEK ve Çiğdem ŞAVUR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince ilgi sabır ve desteklerini esirgemeyip benim için fedakârlıklarda bulunan canım annem ve aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, BAP 12/110 nolu Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
SEMBOLLER ve KISALTMALAR ..... **xiii**
1.GİRİŞ **1**
2.GENEL BİLGİ **3**
2.1. Su Kirliliği 4
2.2. Su Kirliliğinin Nedenleri 4
2.3. Endüstriyel Atık Suları 5
2.3.1. Fizilsel kirlilik 6
2.3.2. Fizyolojik kirlilik 7
2.3.3. Radyoaktif kirlilik 7
2.3.4. Kimyasal kirlilik 8
2.3.5. Önemli su kirletici maddeler 9
2.3.6. Dünya ve Türkiye'de zeytincilik ve zeytinyağı üretimi 12
2.3.7. Zeytin yağı işleme ve yan ürünleri 13
2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri 16
2.4.1.UV/Oksidasyon teknolojileri 17
2.4.1.1.Homojen prosesler 17
2.4.1.2.Heterojen prosesler 18
3. MATERYAL **22**
3.1. Atık Su Örneklerinin Alınması 22
3.2. Katalitik Malzemelerin Hazırlanması 22
3.3. $TiO_2/WO_3/AC$, $TiO_2/V_2O_5/AC$, $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ Partiküllerinin sentezi 22
3.4. Ön Arıtım Deneyleri 23
3.5. Fotokatalitik Reaksiyonlar 23
4. Yöntem **25**
4.1. Renk Değişim Oranlarının Belirlenmesi 25
4.2. Fenol Ölçümü 25

4.3. Lignin Konsantrasyonunun Belirlenmesi 26
4.4. Toplam Organik Karbon (TOC) Konsantrasyonu Belirlenmesi 26
5. BULGULAR VE İRDELEMELER 27
5.1 Fotokatalitik Deneyler 27
5.2. Materyale Ait Analizler 45
5.2.1. SEM analizleri 45
5.2.2. XRD analizleri 47
6. SONUÇLAR 48
6.1. Katalizör Etkisi 48
6.2. Sıcaklık Etkisi 54
6.3. pH Etkisi 60
6.4. H_2O_2 Etkisi 67
6.5 Atıksu Konsantrasyonu Etkisi 72
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Deneysel çalışmada kullanılacak UV reaktörünün görünümleri..... 24

Şekil 5.1. Fotokatalitik malzemelerin SEM görüntüleri..... 46

Şekil 5.2. Fotokatalitik malzemelerin XRD görüntüleri. 47

Şekil 6.1. Farklı katalizör olan TiO_2/AC (a), TiO_2 /V_2O_5/AC (b), TiO_2/WO_3/AC (e), TiO_2 /V_2O_5/WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda meydana gelen renk giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 50

Şekil 6.2. Farklı katalizör olan TiO_2/AC (a), TiO_2 /V_2O_5/AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda bu dört katalizörle oluşan yüzde fenol giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 51

Şekil 6.3. TiO_2/AC (a), TiO_2 –V_2O_5/ AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC (f) den 0.5g/L kullanıldığında zamanla lignin giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 52

Şekil 6.4. TiO_2/AC (a), TiO_2 –V_2O_5/ AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e), TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda bu dört katalizörle oluşan yüzde TOC giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 53

Şekil 6.5. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g /L oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 56

Şekil 6.6. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 57

Şekil 6.7. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g/L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 58

Şekil 6.8. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde renk giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 63

Şekil 6.9. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), TiO_2/V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 64

Şekil 6.10. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 65

Şekil 6.11. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde TOC giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 66

Şekil 6.12. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g/L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde renk giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 69

Şekil 6.13. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 70

Şekil 6.14. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 71

Şekil 6.15. Farklı atık su miktarları kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla gözlenen renk giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 73

Şekil 6.16. Farklı atık su miktarları kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla gözlenen fenol giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 74

Şekil 6.17. Farklı atık su miktarları kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla ignin giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen yüzde renk değişimleri 27

Çizelge 5.2. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen fenol giderim oranları 28

Çizelge 5.3. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen lignin giderim oranları 28

Çizelge 5.4. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen TOC giderim oranları 29

Çizelge 5.5. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen renk giderim oranları 30

Çizelge 5.6. pH ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen fenol giderim oranları 31

Çizelge 5.7. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen lignin giderim oranları 32

Çizelge 5.8. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen yüzde TOC giderim oranları 33

Çizelge 5.9. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen renk giderim oranları 34

Çizelge 5.10. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen fenol giderim oranları 35

Çizelge 5.11. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen lignin giderim oranları 36

Çizelge 5.12. Atık su konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla meydana gelen renk giderim oranları 37

Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen renk giderim oranları 38

Çizelge 5.14. Farklı sıcaklıklarda atık suda zamanla yüzde fenol miktarlarında meydana gelen yüzde değişimler 39

Çizelge 5.15. Farklı sıcaklıklarda atık suda zamanla yüzde lignin miktarlarında meydana gelen yüzde değişimler 40

Çizelge 5.16. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO2/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler 41

Çizelge 5.17. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO_2/V_2O_5/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler 42

Çizelge 5.18. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC giderim oranlarındaki değişim 43

Çizelge 5.19. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler 44

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

Semboller

ºC	Celsius sıcaklık derecesi
%	Yüzde
g/l	Litrede gram olarak
µl	Mikrolitre
ml	Mililitre
mg/l	Litrede miligram olarak
M	Molar çözelti
N	Normalite
nm	Nanometre
°K	Kelvin Sıcaklık Birimi
g	Gram
mg	Miligram

Kısaltmalar

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XRD	X-ışınları Kırınımı
AOP	İleri Oksidasyon Sistemleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ/L	Litrede Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ/L	Litrede Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
TOC	Toplam Organik Karbon
TIC	Toplam İnorganik Karbon
TC	Toplam Karbon
pH	Asitlik Değeri
UV	Ultraviolet Isığı
OMW	Olive Mill Water (Zeytinyagı Fabrika Atık suyu)
ZYFA	Zeytin Karasuyu
TKM	Toplam Katı Madde

1.GİRİŞ

Endüstriyel atık suların akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atık su yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri sularda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar (Egemen ve Sunlu, 1999). Endüstriyel atık sularda bulunan yüksek seviyedeki organik ve inorganik maddeler fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinden faydalanılarak arıtılmaktadır. Önemli bir kirlilik oluşturan endüstriyel atıksulardan biriside zeytin karasuyu oluşturmaktadır.

Dünya zeytinyağı üretiminin ve tüketiminin %75'i Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere tamamına yakın bir kısmı, Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeler arasında Türkiye, sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin üretiminde ise İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra 4.büyük üretici konumundadır. Zeytinyağı endüstrisi atık suları (karasu) yüksek üretim potansiyeline sahip Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur. Ayrıca, üretimin son 35 yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve bölgelerin her yanına dağılmış olması, atıkların direk olarak toprağa veya yeraltı sularına bulaşması nedeniyle çevresel etkiler son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Adından da anlaşılacağı üzere karasu, kendine özgü mor ve siyah rengi estetik olarak da turistik bölgelerde son derece rahatsız edici bir görüntü sergilemekte ve deşarj edildiği ortamlarda yüzeyi kaplayarak canlılar için gerekli olan oksijen alış verişini engellemektedir (Israilised 1997).

Avrupa Birliğine üyelik sürecinde olan ülkemizin, Akdeniz ülkeleri içerisinde büyük oranda zeytin üreticisi olması ve özellikle kıyı Ege ve Marmara bölgelerinin kırsal

kesiminde zeytinciliğin temel gelir kaynaklarından birisi olması, bu kirlilik probleminin çözümünü kaçınılmaz kılmaktadır.

Sunulan çalışmada, sol-jel yöntemi ile aktif karbon üzerine $TiO_2/WO_3/V_2O_5$ gibi katalitik özellik gösteren yarı iletken maddeler yüklenerek, farklı parametrelerde zeytin karasuyunun fotokatalitik arıtımı hedeflenmiştir.

2.GENEL BİLGİ

Günümüzde insan yaşamını tedirgin eden pek çok çevre sorunu bulunmaktadır. Bunların başlıca olanları şöyledir: toprak erozyonu, orman alanlarının tahrip edilmesi, enerji kaynaklarının azalması, biyolojik çeşitliliği oluşturan bazı bitki ve hayvan türlerinin yok olması, ekoloji ve ekosistem dengelerinin bozulması, hava, su ve toprak kirliliği, ozon tabakasının delinmesi sonucu oluşan sera etkisi, iklim değişiklikleri, uluslararası kirlilik transferleri, nükleer kirlenme, gürültü kirliliği v.b şeklindedir (Madran, 1991).

Sanayileşme ile ham maddeye ve doğal kaynaklara olan talep artmıştır. Gelişmiş ülkelerin ulaştığı üretim düzeyi, üretimde kullandığı teknolojiler ve tüketim biçimi nedeni ile oluşturduğu çevre kirlenmesinin ulaştığı kritik sınırlar ve sanayileşme çevre sorunlarının gündeme gelmesine yol açmıştır. Bu ülkelerde üretim sırasında sanayide çok fazla miktarda su kullanılmakta ve su çeşitli kimyasallarla önemli ölçüde kirlenmektedir. Çeşitli sanayi kuruluşlarının havaya bıraktıkları çok çeşitli türde ve miktarda kirleticiler ise havanın kirlenmesine neden olmaktadır (Bayazıt Hayta, 2006).

Çevre kirliliği büyük kentlerin ve sanayi bölgelerinin sorunu gibi görünse de 1970'lerden başlayarak geniş kitlelerin ilgisini çeken bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.Yeni olan ise bu kirliliğin tüm dünyada ulaştığı ciddi boyutlar olup insanların bu tehlikenin bilincine varmaya başlamalarıdır. Doğadaki dengelerin bozulması ekosistemdeki yaşamı tehdit etmeye başlayınca, daha çok sayıda insan çevre kirliliğinin tehlikesinin farkına vardı ve bunun önlenmesi için harekete geçmeye başladı. Çevre kirliliğini önlemenin yolları araştırıldı. Ama kirliliği önleyecek bütün önlemlerin ek harcamalar gerektirdiği ve sanayi üretimini daha pahalı hale getirdiği için bunların uygulanması her zaman kolaylıkla sağlanamamıştır. Çevre kirliliğini azaltmak için en iyi çözüm atıkların sanayinin ham madde gereksinimini karşılamakta kullanılmasıdır.

2.1. Su Kirliliği

Su insanoğlu için en değerli doğal kaynaklarımız arasında yer almaktadır. İnsan vücudunun %70'i sudan oluşur. Dünyada en çok bulunan maddelerdendir ancak yeryüzü üzerinde ki dağılımı dengesizdir. Yer küre üzerindeki su miktarı, denizler ile atmosfer arasında devamlı döngü halinde olduğundan sabittir ve hiçbir zaman değiştirilemez. Dünyada nüfusun artması ve endüstrinin gelişmesi ile suyun yerküre üzerindeki doğal yapısı istenilmeyen yönde bozulmaktadır. Su kirliliği, kaynak suyu veya herhangi bir doğal suyun fiziksel, kimyasal, biyolojik veya radyoaktif katkılarla etkilenmesinden doğar, suyun kalitesini kötüleştirebilecek miktar ya da konsantrasyonlarda suya, kanalizasyon suyunun, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıkların, diğer zararlı ve istenmeyen maddelerin ilave edilmesiyle su kirlenir. İnsan ve hayvan sağlığını, bitki büyümesini tehdit edici olarak suyun özelliği bozulur. Canlıların yaşamasını zorlaştıracak, ekosistem dengesini bozacak her şey doğrudan veya dolaylı su kirliliği olarak karşımıza çıkar. Su ortamına, insanlar tarafından madde veya enerji aktarımıyla su kirlenir. Yani enerji ve madde değişimi kirlenmeye neden olur. İnsan faaliyetleri ile su devamlı olarak kirletilir.

Su içerisine karışan atık maddelerdeki organik maddeler bazı bakterilerin yardımı ile biyooksidasyona uğrar ve zararsız duruma dönüştürülür, bu durumun olabilmesi için bazı bakteri gruplarının ve fazla miktarda çözünmüş oksijenin suda bulunması gerekir, akarsulara göllere ve denizlere boşaltılan anorganik, organik ve toksik maddelerin oldukça fazla olması durumunda, sudaki oksijen azalmaktadır, oksijen azalmasıyla bulunması gereken bakteriler ölmekte ve su kaynakları kirlenmektedir (Egemen ve Sunlu 1999; Karaoğlu ve Uğurlu, 2010)

2.2. Su Kirliliğinin Nedenleri

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılması demektir. Suyun kirlenmesinde en

önemli faktör suyun çözücü özelliğinin bulunmasıdır. Bu özellik maddenin yapısına bağlıdır ve su çoğu iyonik maddeleri, seker, üre, alkol gibi organik maddeleri çok çözer ancak yağları, hidrokarbonları ve bazı tuzları çözemez. Su çevrimi sırasında da çözücü özelliği olmasından dolayı suyun özelliği değişir. Örnek vermek gerekirse yağmur suyu atmosferdeki gazlardan başka havadaki toz ve diğer maddeleri de çözer. Bunun sonucu Na^{+},K^{+}, Mg^{+2} gibi katyonların yanı sıra Cl^{-} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-} anyonlarını da bu su içerir. Geçtiği jeolojik ve kimyasal yapıya göre bu katyon ve anyonlara ek olarak daha birçok maddeyi yer altı ve kaynak suları içerebilmektedir (Doğan ve Saylak, 2000). Su kirliliği sebeplerini dört ana başlık altında toplamak mümkündür: Nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme, tarımsal mücadele ilaçları ile kimyasal gübreler belli başlı etkenlerdir.

Endüstriyel kuruluşlardan arıtılmadan çevreye verilen atıklar yeraltı sularının ve su kaynaklarının kirlenmesine sebep olabilmektedir. Endüstrinin sebep olduğu kirlilik, sularda organik ve anorganik maddelerin bulunmasıyla meydana gelen kirliliktir ve bu kirlilik daha çok kimyasal kirlilik olarak kendini gösterir. Bazı endüstriyel atıklar çevredeki canlılar ve organizmalar sayesinde biyolojik olarak yok edilebilir özellikte olabilmektedir. Ancak, bazılarının biyolojik olarak yok edilebilmeleri de mümkün olmamaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

2.3. Endüstriyel Atık Sular

Endüstriyel atık sular çok yönlü ortaya çıkmış atık sulardır. Debi ve içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi yönünden çok büyük farklıklılar göstermektedir. Her bir sanayi türüne göre atık suyun kirliliği ve içeriği farklılık göstermektedir. Örneğin tekstil, mobilya, kâğıt, bakır sanayilerinin atık suları hep farklıdır. Atık sulardaki kirletici maddeler arıtılamıyor ya da etkisiz formlara dönüştürülemiyorsa, bu kirleticilerin konsantrasyonları kabul edilebilir sınır değerlerin altında olsalar bile nehir, göl veya yeraltı sularında birikerek canlılar için zararlı olur. Endüstri atıklarının su ortamlarına boşaltılması, çevresel açıdan, evsel atıklara göre daha büyük bir tehlike oluştururlar. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğine neden olur. Sıcaklık ve pH,

nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığının doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla Suda birikime sebep olan kursun, cıva gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüsü olmayan bir nitelik taşımaktadır (Gonzalez v.d., 1992; Azbar, 2004, Andreozzi, 1998; Aktas, 2001, Adhoum and Monser 2004).

2.3.1. Fiziksel kirlilik

Fiziksel kirlilik suyun rengi, bulanıklılığı, sıcaklığı gibi özelliklere etki eden kirlilik tipi olup termal kirlenme de fiziksel kirlenmenin diğer bir tipidir. Termal enerji üreten istasyonlar, çok fazla miktarda soğutma suyuna ihtiyaç duymaktadırlar. Bu istasyondan çıkan sular, göllerin ve akarsuların sıcaklığını yükseltir ve çevre koşullarını değiştirmektedir. Bu değişimde bitki ve hayvan hayatını etkilemektedir (Uluçam, 1997).

Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilen katıları, askıda katılar ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticiler olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilen katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir. Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözünmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar. Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan

küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığının göstergesidir. Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığının göstergesidir(Tan, 2006, Ugurlu ve Karaoğlu, 2010; Ugurlu ve Karaoğlu, 2011).

2.3.2. Fizyolojik kirlilik

Suyun tadını ve kokusunu etkileyen kirlilik tipi fizyolojik kirliliktir. Şehir kullanma suyu atıkları ile gıda sanayi atıkları azotlu maddelerce zengin olduğundan oldukça kötü kokuya sahiptirler. Atık suların demir, mangan, fenoller vb. kimyasal maddeler içerenleri suya kendilerine özgü hoş olmayan bir koku ve tat verirler.İçme suyunun kokusuz ve tatsız olması gerektiği standartlar ile belirlenmiştir (Aylin Tan, 2006)

2.3.3. Radyoaktif kirlilik

Nükleer enerji santralleri ile atmosferdeki atom patlamalarının sebep olduğu kirlilik olarak bilinmektedir. Atmosferdeki radyoaktif maddeler, yağışlar ile yeryüzüne düşmekte ve akarsulara karışmaktadır. Bitkiler ise bu suyu absorbe etmekte, buradan da otyiyenlere, oradan da et yiyenlere geçerek gıda zincirinin üst halkasını oluşturan insanlara ulaşmaktadır. Radyoaktif atıklarda gün geçtikçe tehlike oluşturmaktadır. Bu atıklar belirli şartlarda saklanmaktadır. Nükleer santrallerin atık maddeleri, oldukça önemli çevre kirleticileri olup günümüzde atıklar ya toprağa gömülmekte ya da deniz dibine depo edilmektedir. Depo edilen bu nükleer atıklardan sızıntı meydana geldiği de görülmektedir. Fakat bazı durumlarda kaza ile veya bilinçsiz bir uygulama ile tabiata ve yer altı sularına karışmaktadır. Radyoaktif atıklar tarafından yayılan radyasyon ise canlılarda kanser ve mutasyonlara sebep olmaktadır.

2.3.4. Kimyasal kirlilik

Kimyasal atıklar bitki ve hayvanların yok olmasına neden olurken, günlük hayatta kullandığımız bazı kimyasal maddelerinde içerisinde zehirli maddeler bulunabilir. Boyaların içeriğindeki kurşun buna bir örnektir. Bilinen bu özelliği nedeniyle kurşun günümüzde daha az kullanılmaktadır. Pillerin içerisinde kullanılan kurşun büyük oranda azaltılmış, fosil yakıtlar ve elektrikli araçlar yapım endüstrisi doğadaki cıva miktarının artmasına neden olmaktadır. Cıvalı atıkların karıştığı sularda yaşayan balıkların yenmesine bağlı zehirlenmeler olabilir ve bunlar felç ve ölümle sonuçlanabilir. Biyolojik olarak parçalanamayan poliklorlu bifenil bileşikleri de zehirli maddelerdir. Başka bir endüstriyel kirletici faktör de petrol ve yağ atıklarıdır. Büyük suyollarına ve denizlere çeşitli nedenlerle akan petrolün yarattığı kirlilik deniz canlıları ve kuşlar için büyük bir tehlike kaynağıdır. Bunun en tipik örneği ise Körfez Savaşı sırasında Basra Körfezinde oluşan kirlenmede görülmüştür. Su kuşları ve canlılarının büyük çoğunluğu bu tip kirlenmeler nedeniyle hayatını kaybetmektedir (Güler, 1994). Mezbahaların atık sularında ve zamk ve jelatin imal eden fabrikaların atıklarında fazla miktarda protein bulunmaktadır. Kâğıt ve tekstil fabrikalarının atıklarında ise fazla miktarda karbonhidrat bulunmaktadır. Kimyasal kirliliğe sebep olan maddeler arasında sentetik deterjanlar da bulunmaktadır. Sentetik deterjanlar az miktarda suda bulunsalar dahi sularda köpük meydana getirdiklerinden suyun havalanmasını önler ve arıtma sistemlerinin randımanını düşürürler (Aylin Tan, 2006).Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik madde azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozulabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar:

• Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)

• Karbonhidratlar (seker, nişasta, selüloz)

• Lipitler (sıvı ve katı yağlar)

Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOC (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdiği inorganik bileşikleri: toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak

düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar. Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli değişimlerde çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzey havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir. Ugurlu v.d., 2010; Ugurlu ve Karaoğlu, 2011; Ugurlu ve Karaoğlu, 2013).

2.3.5. Önemli su kirletici maddeler

Azot: Su ortamında iki şekilde etkili olur. Bunlardan birincisi sulara verilen organik azot, amonyak ve nitrit biyolojik süreçlerden geçerek nitrat şekline dönüşür ve bu sırada yoğun bir şekilde oksijen tüketimine sebep olur. İkincisi ise sularda ötrofikasyona neden olur. Göl, akarsu ve denizlere bitkisel organizmaların ihtiyacından daha fazla fosfor ve azot gibi besleyici minerallerin gelmesi sudaki bitkisel yaşam için gübreleme etkisi yapar. Bunun sonucu su ortamında bulunan bitkilerin çoğalması ve büyümesi hızlanır. Daha sonra bunların artıkları sudaki ayrışma sürecinde oksijeni kullanarak azalmasına neden olur. Su ortamında besleyici tuzların neden olduğu kirlenmeden kaynaklanan aşırı bir şekilde bitkisel üretim yapılmasına **ötrofikasyon** denir. Azot bileşikleri içeren içme suları insan sağlığı açısından önemlidir.

Fosfor: Sularda çeşitli fosfat türleri şeklinde bulunur ve birçok biyokimyasal reaksiyonda rol alır. Fazla miktarlarda su ekosistemlerine verilen fosfor ötrofikasyona neden olur. Ayrıca heterotrof mikroorganizmaların büyümesinde de önemli etkiye sahiptir.

Yüzey aktif maddeler: Sabunları, deterjanları ve emülsiyon yapıcıları içerir ve suda yüzey gerilimini azaltır. Sert sularda sabunun temizleme etkinliğini artırmak için kalsiyum, magnezyum ve bazı metalik iyonlar katılır. Deterjanların yapısında bulunan bazı maddeler, biyolojik olarak ayrışmayan suda yıllarca kalabilen maddeler olup, bunların kanserojen özellikleri vardır. Fosfat içeren deterjanlar ise ötrofikasyona neden olur.

Ağır metaller :(kadmiyum, cıva, kurşun, krom, bakır, çinko, nikel, vb.) Besin zincirine girerek canlı bünyelerinde birikir ve belli konsantrasyondan sonra ölüme neden olur. Örneğin, cıva vücutta 25 mg üzerine çıktığında görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları, sağırlık, körlük ve ölüme sebep olur.

Radyasyon: Hücrenin biyokimyasal mekanizmasını etkiler. Özellikle genler radyasyona duyarlı olduklarından canlı ölmese bile üreme yeteneğini kaybeder veya gen mutasyonu sonucu cilt kanseri lösemi gibi hastalıklar ortaya çıkar.

Yağlar ve petrol türevleri: Estetik kirliliğe neden olmaları yanında, suların atmosferden oksijen alışverişini engelleyerek, suda oksijen dengesini bozar. Su yüzeyinde veya yüzeye yakın yaşayan su canlılarının (planktonlar, su kuşları, balıklar vb.) vücut yüzeylerine yağ ve petrolün bulaşması ile hayatta kalmaları tehlikeye girer.

$BOİ_5$ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı): Oksijen varlığında bakterilerin organik maddeleri parçalamak için ihtiyaç duydukları oksijen ihtiyacı olarak tanımlanır. Kirli bir suyun kendiliğinden temizlenmesi sırasında 20°C de 5 gün içinde tüketilen oksijen miktarı olarak da tanımlamak mümkündür. Bu değer ya mg O_2/L su veya g O_2/m^3 su olarak belirtilir. İçme sularında bu değer ölçülemeyecek kadar küçüktür. Temiz nehir suyunda 1-3 mg O_2/L, çok kirlenmiş sularda 5-8 mg O_2/L, biyolojik temizlenmeye tabi tutulmuş sularda bu değer 30 mg O_2/L den az olmalıdır. Evlerden çıkan kullanılmış sularda bu değer 200-300 mg O_2/L arasında bulunur (Kişi başına günde 54gO_2/m^3). BOI reaksiyonları çoğunlukla birinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı belli bir anda geriye kalan parçalanmamış organik madde miktarı ile orantılıdır.

KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı): Organik maddenin tamamının oksidasyonu için gerekli olan oksijen miktarını belirler. Bu amaçla belirli miktardaki su örneğinde bulunan organik madde $K_2Cr_2O_7$ yardımı ile okside edilir.

TOK (Toplam Organik Karbon): BOİ, KOİ ve TOK değerleri birbirine çevrilemez, çünkü organik maddelerin C, H, O_2 ve N içerikleri farklıdır. Yerleşim yerlerinden çıkan kirli sularda KOİ / BOİ oranı 1.4 tür. Su kirlenmesinde diğer

parametreler suyun oksijen içeriği (mg O_2/L su), bulanıklık (görme derinliği veya fotometrik ölçüm ile saptanır) su bünyesinde bulunan ağır metal iyonları, pestisid kalıntıları, deterjanlar gibi kimyasal maddelerin konsantrasyon değerleridir.

ÇO (Çözünmüş Oksijen) : Sulardaki çözünmüş oksijen düzeyi özellikle ayrışabilir organik maddenin etkilediği su kirliliği koşullarında yukarda verilen parametrelerle birlikte değerlendirmeye alınır. Bunun yanında çözünmüş oksijen düzeyi sıcaklık, erimiş tuzlar ve mevsimsel değişimlerle de ilgili olduğundan genel bir değerlendirme yapılmasına olanak sağlar.

Askıda katı maddeler: Alıcı ortamda dip çamurunun oluşumuna neden olarak su tabanında gelişen canlıların yaşamını engeller. Diğer taraftan organik kökenli iseler O_2 tüketimini hızlandırır. Bulanıklılığı artırarak estetik açıdan kirliliğe ve suda ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olur. İçme suyu temini için arıtım sırasında sorun oluştururlar. Bu tanecikler suda kararlı değildirler. Elektrolit derişimi yüksek sularda (Örneğin denizlerde) çökelirler veya enzim etkileri ile organik yapıda olanlar ayrışıp suda "çözünmüş organik madde"yi oluştururlar. Askıdaki katı maddeler toplam süspanse katı maddeleri tanımlamaktadır.

Toplam Çökelebilen Katılar: Suların kinetik enerjisiyle taşınan ve kolloidal fraksiyonun üzerinde büyüklükte bulunan çökelebilir taneciklerden oluşmuş fraksiyondur. Bu katı maddeler de askı maddeleri gibi zemin aşınımından veya erozyon nedeniyle akarsulara ulaşan sedimentlerden oluşmaktadır.

Fenoller ve Türevleri: Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenol ve türevleri toksik özellikleri nedeniyle atık sularda bu bileşiklerin miktarlarına sınırlandırmalar getirilmiştir. Endüstriyel atık akımlarında sıkça fenol ve türevlerine rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petrokimyasallar petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol kirliliği içerir. Fenolik bileşenler ayrıca kâğıt hamuru ve kâğıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid endüstrileri atık sularında ve doğal olarak insan ve hayvan idrarında da ölçülebilir miktarda yer almaktadır. Ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisid ve insektisid endüstrileri atık sularında da bol miktarda aromatik kirleticiler bulunmaktadır. Fenollü suların içilmesi şiddetli ağrılara, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden

olabilir(Hasegama,1989). Fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile organo killer, yas hava oksidasyonu, reaktifler ile kimyasal bozunma ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Petrokimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yas hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yas hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir (Uğurlu ve Kula, 2007; Uğurlu ve Hazırbulan, 2007).

2.3.6 Dünya ve Türkiye'de zeytincilik ve zeytinyağı üretimi

Akdeniz ve Ege'de var olmuş tüm medeniyetlerde zeytin ağacının ve zeytin yetiştiriciliğinin izlerine rastlanılmaktadır. Zeytin ağacı yetiştiriciliği zahmetlidir ancak zeytin ağacının uzun ömürlü olması bu emeğin karşılığını vermektedir. Akdeniz ikliminin gözlemlendiği ülkeler zeytin yetiştiriciliğinde ve zeytinyağı üretiminde rol oynayan ülkelerdir. Yıllık toplam zeytin üretiminin dünyada 13 milyon ton olduğu ve toplam üretimin en büyük payının (%75,3) başta İspanya (%52,2), İtalya (%27,9), Yunanistan (%17,3), Portekiz (%2,1) olmak üzere Avrupa ülkelerinde gerçekleştirildiği, Tunus (%5,9), Suriye (%4,8), Türkiye (%4,6), Fas (%3,2) ve Cezayir"in (%1,2) ise diğer önemli yağ üreten ülkeler arasında yer aldığı bilinmektedir (Anonim, 2007, Kestioglu v.d., 2004). Ülkemizde, Ege, Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu ve Karadeniz Bölgelerinde oldukça geniş bir alanda zeytin yetiştiriciliği yapılmaktadır. Zeytin yetiştiriciliğinde ve zeytinyağı üretiminde ise Ege ve Marmara bölgesinin özellikle Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Manisa ve Çanakkale gibi başlıca illerimizde gerçekleştirilmektedir (Ünsal, 2000, Basmacıoğlu-Malayoğlu ve Aktaş, 2011).

Sadece zeytin ağacının olgun meyvelerinden elde edilen yağ hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilebilen ve oda sıcaklığında sıvı haldeki yağdır. Zeytinyağı ısıl ve kimyasal işlemler içeren rafinasyon yöntemleri ile üretilen diğer yemeklik bitkisel yağlardan çok farklı özelliklere sahiptir. İçerdiği yüksek düzeydeki tekli doymamış yağ asidi (oleik asit), sahip olduğu yüksek oksidatif stabilitesi ve

sadece fiziksel (presleme, santrifüjleme ve perkolasyon) yöntemlerle elde edilen doğal bir meyve yağı olması sebepleri ile çok fazla talep görmektedir. (Gonzalez v.d., 1992; Han, v.d., 2004; Benavente-Garcia v.d., 2000).

2.3.7 Zeytinyağı işleme ve yan ürünleri

Olgun meyve verebilecek seviyeye gelmiş bir zeytin ağacından 15-20 kg zeytin elde edilebilmektedir. Yaklaşık olarak 5kg zeytinden ise 1lt zeytinyağı çıkarılabildiği göz önünde bulundurulursa, 1 zeytin ağacından yılda ortalama 3lt ya da 4lt zeytinyağı üretilebilir. Zeytinin yağa dönüşmesi söyle özetlenebilir: Zeytin, parçalanmak suretiyle macun haline getirilir, sıcak su yardımıyla yumuşatılan hücre duvarları bir pres ile parçalanır ve yağ+su olmak üzere posasından ayrılır. Suyun yağdan uzaklaştırılması ile de natürel yağ elde edilmiş olur. Asitlik derecesine göre bunlar farklı isimlerde gruplandırılır (Anonim, 2007). Zeytinyağı üretiminde kesikli ve sürekli olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır:

Kesikli Yöntem: Geleneksel bir yöntem olan kesikli yöntemde, zeytinler proses suyu ilavesiyle yıkanır, ezilerek öğütülür ve sıcak suyla yoğrulur. Oluşan hamur daha sonra preslenerek, yağ fazı ayrılır ve presleme sonucunda oluşan sıvı atık, zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermekte olup son olarak düşey merkez kaç veya dekantörlerle ayırma işlemi yapılarak yağ elde edilmiş olur. (Azbar v.d., 2004, Yalılı Kılıç v.d., 2009)

Sürekli Yöntem: Sürekli üretim yapılan sistemde geleneksel presin yerini santrifüj sistemler almaktadır. Bu santrifüj sistemi aşagıdaki şekilde görülmektedir. Bu yöntemde ayırma metoduna bağlı olarak iki proses (2-fazlı ve 3-fazlı üretim sistemi) tanımlanmaktadır.

2-fazlı üretim sistemi: Bu sistemde üretimin hiçbir safhasında proses suyu eklenmemektedir. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu sistemde karasu oluşumu gerçekleşmediğinden ekolojik bir üretim yöntemidir ve oldukça caziptir. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ içermektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000; Oktav ve Şengül, 2003).

3-fazlı üretim sistemi: Bu sistemde önemli miktarlarda proses suyu kullanılmaktadır ve proses sonrasında yağ, karasu ve pirina olmak üzere üç faz meydana gelmektedir. Ayrıca bu sistemde büyük hacimlerde atıksu meydana gelmektedir (Oktav ve Şengül, 2003). Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, üretimde kullanılan yönteme göre farklılık göstermekte olup kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0,4-0,5 m^3 atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (iki ve üç fazlı yöntem) 1-1,5 m^3 atıksu oluştuğu bilinmektedir. (Şengül v.d., 2002)**.** Kesikli yöntemde oluşan atıksuyun kirlilik yükü, iki fazlı yöntemden daha fazladır. 2-fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık, bu prosesin avantajlarıdır. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme göre daha yüksektir (Oktav ve Şengül, 2003).Ayrıca sürekli sistemin artan üretim, düşük işletme maliyeti, düşük alan gereksinimi, kalite ve gelişmiş otomatik pres kontrolü gibi avantajlarının yanısıra, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajı da vardır (Hamdi v.d., 1992; Azbar v.d., 2004).

Zeytin yağı üretiminde oluşan yan ürünler Zeytinyağı ile beraber prina (küspe), prina yağı ve karasu bu sektörde açığa çıkan yan ürünler arasındadır. Üretim sırasında yan ürünler olarak açığa çıkan karasu, zeytinin bünyesindeki özsu, zeytin yıkama suları ve pirinadan sızan suların toplamı olarak bulunur. (Sassi v.d., 2006).

Pirina ve Pirina Yağı: Zeytinyagı fabrikalarında, zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesine pirina (yaglı pirina); pirinadan organik çözücülerle ekstraksiyon sonucu elde edilen yağdır ve Türkiye'de pirina, pirina fabrikasında islendikten sonra yağ (yemeklik veya endüstriyel) ve kalan yagsız pirina (küspe) yakacak olarak kullanılmaktadır.

Karasu: Karasu, zeytinyagı üretim fabrikalarında zeytinyagı ve pirina ayrıldıktan sonra arta kalan koyu kırmızı renkli artıktır. Karasu, geleneksel sistem ve üç fazlı modern sistemle üretimde daha çok ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde zeytin yağı üretimi yapan işletmelerin büyük bir çoğunluğu küçük ve yerel işletmeler olup bundan dolayı oluşan karasu yerel bir sorun olarak göze çarpmaktadır. Küçük işletmelerin ekonomik faaliyetleri sınırlı olduğu için arıtım için yeterli ekonomiye de sahip değillerdir. Bu işletmelerin küçük ve dağınık olması, 100 gün dolayında kısa

süreli bir kampanya döneminde ürün alınabiliyor olması ve karasuyun çok yoğun organik kirlilik yükü nedeniyle günümüzde bilinen arıtma yöntemleri ile ekonomik ve pratik yollarla arıtma işleminin yapılabilmesi oldukça zordur. Bu sebeplerden dolayı da atık suyun merkezi bir yerde artılması da mümkün değildir (İnan v.d., 2004).Karasu olarak tanımlanan atıksu, içerdiği yüksek miktardaki yağlardan, yüksek miktardaki KOİ ve düşük moleküler ağırlıklı fenolik maddeler nedeniyle arıtılabilirliği güç olan atık sular arasındadır. Karasu kokulu ve koyu renkli bir atık sudur. Karasuyun kimyasal bileşimi oldukça değişken ve çoğu zaman belirsizdir. Bunun sebebi, zeytinin olgunluk derecesi, zeytinyağı üretim prosesine, işlenecek olan zeytinin türüne, zeytin yetiştiriciliği sırasında kullanılan ilaç ve gübre cinsine, yetiştiricilik yapılan bölgenin iklimine depolanma koşulları, atıkların depolanma koşulları gibi değişik faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir.

Karasuyu, yan ürün olarak ortaya çıkaran zeytinyağı fabrikalarının çevreye verdiği kirliliğe dikkat etmek gerekmektedir. Karasuyun en temel kirletici bilesenleri yüksek organik madde içeriğidir (Eroğlu v.d., 2008).Zeytin karasuyunun bilesimini ağırlıklı olarak %83-96'ı su, %3.5-15'ni organikler ve %0.5-2'sini mineral tuzlar oluşturmaktadır. Organik kısmın %1-8 oranını seker, %0.5-2.4'ünü azotlu bilesikler, %0.5-1.5'ini organik asitli bilesikler, %0.02-1'ini yağlar ve son olarak %1-1.5'ini fenollü bileşikler ve lignin oluşturmaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında kimyasal ürün kullanılmadığından oluşan karasu, sadece zeytin içindeki kirletici maddeleri içermektedir. Kirlilik yükü oldukça yüksek olan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretimyerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, zeytin çeşidine ve ekstraksiyon metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Vlyssides v.d., 1996).

Zeytin yağı üretimi sırasında ve sonrasında oluşan karasuyun çevreye verilmesinde ana problem, çevreye dost, ekonomik bir artım metodunun olmamasıdır. Kara suyun çevreye daha az zarar verilebilir hale getirilmesi yüksek organik yükü ve KOI\BOİ oranının yüksek olması nedeniyle oldukça zordur. Bu atık suyun çevreye verilebilmesi için Kimyasal Oksijen İhtiyacının 250 mg/L'nin altına düşürülmesi gerekmektedir. Karasuyun arıtımı için kurulan sistemler yüklü miktarda yatırım ve işletim maliyetine sahiptir. Kara suyun proses veya sulama suyu olarak yeniden kullanılabilmesi için arıtılan suyun kabul edilelebilir şekilde organik madde içermesi

gerekmektedir. Zeytin sanayi yan ürünlerinden olan pirina ve karasuyun çevreyi kirletmeden arıtımı ve bertarafı zeytinyağı üreticisi olan ülkeler ile Türkiye açısından önemli bir çevre problemi oluşturmaktadır. Karasu arıtım için sunulacak çözüm önerilerinin küçük işletmelerde kolaylıkla ve az maliyetle uygulanabilmesini gerektirmektedir (Doğan ve Saylak, 2000; Öcal, 2005; Kırıl v.d., 2008; Fırat 2007).

Karasuyun renginde, yapısındaki fenolik bileşikler ve bileşimi ile üretim proseslerine bağlı olarak koyu kırmızıdan siyaha kadar farklılık göstermektedir. Bu nedenle hiçbir işlem uygulanmadan çevreye verildiğinde alıcı ortamlarda renklendirme, güneş ışığının sudan geçişinin engellenmesi ve çözünmüş oksijen ihtiyacının artmasına neden olur. Bu problemin en iyi şekilde çözebilmek için çevreye dost ve ekonomik uygun arıtma teknolojilerin bulunması gerekmektedir (Sassi v.d., 2006)

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri

Hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu tahmin edilmektedir (Glaze v.d., 1993.). Suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile Hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$), pek seçici davranmadan hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak, v.d., 1991.). Hidroksil radikalleri doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırlar (Zepp v.d., 1987.)

Göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşeni Hidrojen peroksit (H_2O_2) önemli bir $OH^{\bullet}$ kaynağıdır.Suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak hidrojen peroksit oluşmaktadır ve suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgenerek daha sonra bu radikallerden de H_2O_2 oluşturmaktadırlar Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi ile $OH^{\bullet}$ oluşturmaktadır, ancakbu prosesle $OH^{\bullet}$ oluşumu H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı içinbiraz yavaştır. (Cooper ve Zika, 1983)

$$2O_2^{\bullet -} + 2\ H^{+} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.1)$$

Oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede Hidroksil radikalleri,daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonuna göre daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH• oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir.(Topudurti, v.d., 1993.).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ile temas süresi ve ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır.

2.4.1. UV/Oksidasyon teknolojileri

Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H_2O_2, UV/O_3) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır.UV/Oksidasyon Teknolojileri, uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. TiO_2) içeren heterojen bir ortamda oluşmaktadır (Rajenshwar, 1996.) $OH^{\bullet}$,fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. $OH^{\bullet}$, fenton prosesinde hidrojen peroksitin Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile oluşmaktadır (Sun ve Pignatello, 1993.).

2.4.1.1. Homojen prosesler

UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H_2O_2) prosesi: Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır ve UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha yüksek enerjili oksidanlardır.(Prat v.d., 1988.) UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen $OH^{\bullet}$ oluşturmaktadır ancak oluşan radikaller kararsızdır. H_2O_2'in UV ışığıyla fotolizi ile $OH^{\bullet}$ oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \qquad (2.2)$$

UV radyasyonu/ozon (UV/O_3) prosesi: Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $OH^{\bullet}$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2

oluşturmaktadır (Topudurti v.d., 1993.). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2^{\bullet} \quad (2.3)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (2.4)$$

ya da,

$$H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 2\ OH^{\bullet} + 3O_2 \quad (2.5)$$

2.4.1.2. Heterojen prosesler (Yarı iletken partiküllerin fotolizi)

Fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden oluşmaktadır ve hidroksil radikalleri bu sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann v.d.,, 1991.)

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3, $SrTiO_3$, In_2O_3, K_4NbO_{17}, WO_3, V_2O_5, MoO_3, MoS_2, SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati, 1995; Ha, ve Anderson, 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu kaynaklarda belirlenmiştir.

Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizzetti v.d., 1990.). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

$$TiO_2 \rightarrow e^-_{İB} + h^+_{VB} \quad (2.6)$$

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine

en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2'in valans bant boşlukları ile $OH^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür. (Turchi, ve Ollis, 1990.)

Yarı iletkenlerde $OH^\bullet$ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;

$$TiO_2 \rightarrow e^-_{iB} + h^+_{VB} \quad (2.7)$$

$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (2.8)$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad (2.9)$$

2. $O_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($HO_2^\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.

$$O_2 + e^-_{iB} \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (2.10)$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (2.11)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.12)$$

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (2.13)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (2.14)$$

H_2O_2, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve $OH^\bullet$ meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

$$H_2O_2 + e^-_{İB} \rightarrow OH^\bullet + OH^- \quad (2.15)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2 \quad (2.16)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^\bullet \quad (2.17)$$

Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda enerji bantları arasında ya da yüzeyde elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. (Tseng ve Huang, 1991.).

$$e^-_{İB} + h^+_{VB} \rightarrow ısı \quad (2.18)$$

Bu fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şeklide uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). İmmobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. (Haarstrick v.d., 1996)

Bu Çalışmanın Amacı; Zeytinden zeytinyağı elde edilirken santrifüjleme esnasında açığa atıksu (Karasu) çıkmaktadır. Karasu içinde; polisakkaritler, aminoasitler, yağ asitleri, poli alkoller ve poli fenolik maddeler bolca bulunur ve organik madde miktarına bağlı olarak koyu bir renge sahiptir. Hem fenolik ve lignin türü maddelerin hem de sahip olduğu koyu rengin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için de karasuyun ön arıtım işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Bu deneyde, karasuya koagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemi işlemleri uyglanarak hem organik yükün hem de renk, fenol ve ligninin neden olduğu kirliliğin giderilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, kireç ve şap ($Al_2(SO_4)_3$) ile koagülasyon işleminden sonra O_3/Katalitik materyal/UV sistemi ile birlikte ileri oksidasyon deneyleri gerçekleştirildi. Deneyler

sırasında sıcaklık, pH, O_3 miktarı ve farklı kara su konsantrasyonu parametrelerinin renk, lignin ve fenol giderimlerine olan etkileri incelendi.

3. MATERYAL

3.1. Atık Su Örneklerinin Alınması

Karasu örnekleri Muğla çevresinde bulunan ve sezonluk faaliyet gösteren zeytinyağı fabrikalarından sağlanmıştır.

3.2. Katalitik Malzemelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmamızda aktif karbon örneklerine yüklenen yarı iletken V_2O_5 ve W_2O_5 gibi maddelerle birlikte TiO_2 yüklenerek TiO_2/ WO_3/AC, TiO_2/V_2O_5//AC ve $TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC materyali elde edilmiştir. Bu çalışmalarda öncelikle, 120 ml etil alkol ve 20ml tetra-n-bütil titanat çözeltisinin karışımından A çözeltisi elde edildi. Daha sonra, 10 ml asetik asit, 2ml saf su ve çok az miktarda aseton A çözeltisine ilave edildi ve 3 saat karıştırılı. 8-20 mesh boyutlarındaki AC örneği nitrik asit ile aktifleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra bol su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. 20 g bu aktifleşmiş aktif karbondan alınarak çözeltiye ilave edildikten sonra 2 saat sabit sıcaklıkta karıştırıldı ve süzüldükten sonra 30 dk 100^oC de kurutuldu. Önce 300^oC ve aşamalı olarak 400^oC ve 500^oC olmak üzere 2 saat süreyle kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi. Sonrasında ise örnek desikatörde soğutularak, ışık almayacak şekilde muhafaza edildi.

3.3. TiO_2/WO_3/AC, TiO_2/V_2O_5/AC, $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC Partiküllerinin Sentezi:

TiO_2/AC sentezinde gerçekleştirilen A çözeltisi oluşturulması ve sonrasında 3 saat karıştırılmasına kadar uzunan deneysel basamaklar tüm nanopartikül eldesinde aynen

uygulanmıştır. 3 saat karıştırılma işlemi sonrasında ise WO_3/TiO_2/AC partikülü elde etmek için $(NH_4)_{10}H_2(W_3O_7)_6$ ın belirli miktarıyla hazırlanan çözelti damla damla karışıma ilave edildi. Bu karışımda 5 saat sabit sıcaklıkta karıştırılma işlemi gerçekleştirildi. 20 g aktifleştirilmiş aktif karbondan alınarak üzerine hazırlanan bu çözelti ilave edildi ve 2 saat sabit sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra, süzülerek ayrılan çözelti; 30 dk ve 100^oC de kurutuldu. V_2O_5/TiO_2/AC partikülü için aynı basamaklar uygulandı. Sadece $(NH_4)_{10}H_2(W_3O_7)_6$ çözeltisi yerine NH_4VO_3 ten hazırlanan çözelti kullanıldımıştır. Diğer iki partikül için gerçekleştirilen işlemler $WO_3/V_2O_5/TiO_2$/AC nanopartikülü içinde uygulanmıştır. Diğerlerinden ayıran özellik ise belirli miktarda hazırlanan $(NH_4)_{10}H_2(W_3O_7)_6$ ve NH_4VO_3 çözeltilerinin aynı anda damla damla ilave edilmiş olmasıdır. Bu malzemelerimize ait, SEM, TEM, XRD, B.E.T. yüzey alanı gibi karakterizasyon çalışmaları yapılarak, daha önce tasarlanan UV reaktöründe fotokatalitik deneyler yürütülmüştür.

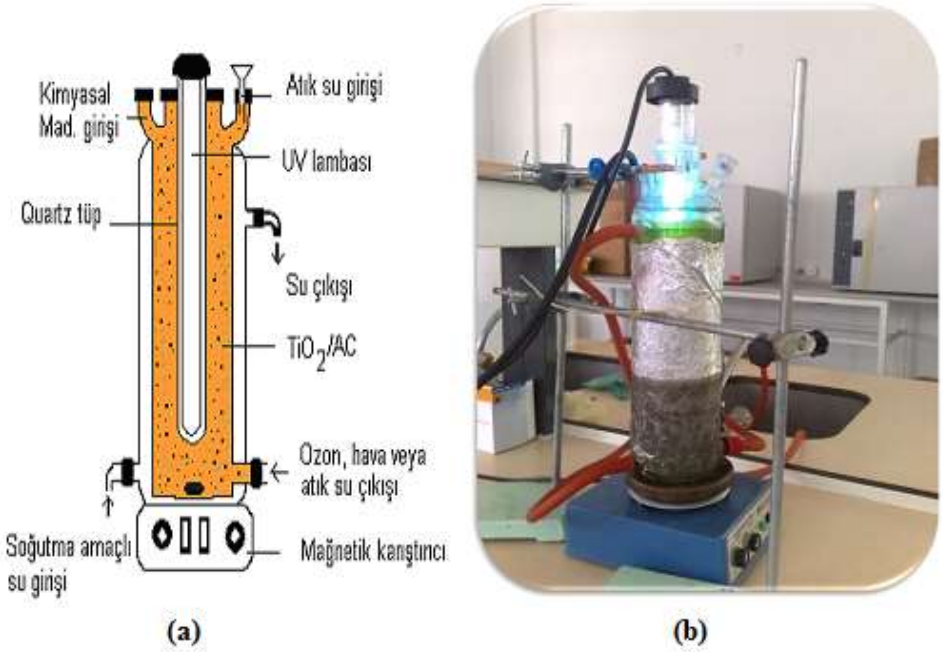
3.4 Ön Arıtım Deneyleri

Zeytin karasuyu çok fazla organik madde içerdiğinden dolayı öncelikle gözle görülebilir parçaların sudan uzaklaştırılması hedeflendi. Bu sebeple ön arıtım deneyleri gerçekleştirildi. Ön arıtım deneyleri olarak süzme, kimyasal koagülasyon ve asitlendirme işlemleri gösterilebilir. Bu işlemler kısaca ifade edilirse, ilk olarak kullanacağımız kadar karasu süzüldü. Daha sonra kireç ve şaptan kullanılmasıyla oluşturulan kimyasal koagülasyon deneylerine geçildi. 1g kireç ve 4 g şap, 1 L ham karasuya alınarak, 100 dev/dak'da 15 dakika hızla, 30 dev/dak'da 30 dakika yavaş olmak şartıyla karıştırıldı. Daha sonra karasuda, flokların oluşması ve partiküllerin çökmesi amacıyla karışım 24 saat bekletildi. Bu işlemler fotokatalitik işlemler için gerekli olan su miktarı elde edilinceye kadar devam etti.

3.5. Fotokatalitik Reaksiyonlar

Ön arıtım deneylerinden sonra fotokatalitik reaksiyonlar gerçekleştirildi. Bilinen miktarda alınan atık su ile TiO_2/AC, UV, O_3 ve H_2O_2 proseslerine dayalı olarak ileri

oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.15 ml H_2O_2, 0,5 g katalizör, 1,5L/dak O_3 ve UV kullanılarak ve özel olarak tasarlanmış UV reaktörü kullanılmıştır(Şekil 1.).. Bu reaktörü UV lambası, sabit karıştırma ve ozon girişine sahip kapalı bir sistemden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan UV reaktörünün görünümleri. (a): şematik görünüm, (b): gerçek görünüm.

Deneylerimizin bir kısmında oksidant madde olarak O_3 ve H_2O_2 birlikte kullanılmıştır. Başlangıç pH'sı, atık su konsantrasyonu, sıcaklık, H_2O_2 miktarı, heterojen katalizör cinsi gibi parametrelerin atık suya etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda atık suda fenol, lignin ve atık su renginde meydana gelen değişimler incelendi. Ayrıca, fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda tüm parametrelerde kullanılan katalizörler süzülerek partiküllerine ait XRD, SEM-EDX ve TEM gibi analizler yapılarak katalizör karakterizasyonunda meydana gelen değişimler incelendi.

4. YÖNTEM

4.1. Renk Değişim Oranlarının Belirlenmesi

Ham karasu seyreltik bir çözeltisi hazırlandıktan sonra UV spektrofotometresine alınarak görünür bölgede dalga boyu taraması yapılarak maksimum dalga boyu belirlendi. Maksimum dalga boyu 400 nm olarak tespit edilmiştir. Bu dalga boyunda sıcaklık, H_2O_2 miktarı, pH, atık su oranları, katalizör cinsine bağlı olarak zamanla meydana gelen renk giderimleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ Renk Giderimi: } \frac{A_o - A_t}{A_o} x100 \quad (4.1)$$

A_0: Karasuyuun başlangıçtaki renk değişimi A_t: t anındaki renk absorbans değeri.

4.2. Fenol Ölçümü

25 ml atıksu örneği alınarak üzerine 0,625 ml 0,5 N NH_4OH çözeltisi fosfat tamponu yardımıyla pH 7,9 ayarlanır. Daha sonra her bir örneğe 0,250 ml 4-amino antyprine çözeltisi ilave edilir ve iyice karıştırılır. Daha sonrasında ise 0,250 ml potasyum ferrisiyanür ilave edilir. 15 dakika beklendikten sonra saf su ile hazırlanan örnek standart kabul edilerek 500 nm de her bir numune için absorbans ölçümü yapılır ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla her parametredeki fenol konsantrasyonu belirlenir.

4.3. Lignin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

25 ml lik yaklaşık 20^{o}C' deki atık su ve saf su miktarları üzerine hızlı bir şekilde 0,500 mL folinfenol reaktifinden ilave edildi. Daha sonra 5ml karbonat tartarat reaktifinden ilave edilerek 30 dakika kompleks oluşumu için beklendi. 700 nm dalga boyunda her bir numune için absorbans ölçümü saf su standart alınarak yapıldı. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla lignin konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen absorbans değerleri folinfenol reaktifinin indirgediği madde miktarı olarak tespit edildi.

4.4. Toplam Organik Karbon (TOC) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Belirli oranda seyreltilmiş atıksudan 1ml alınarak LCK387 ticari olarak hazırlanmış toplam organik kitinin seyreltme suyuna ilave edildi. Sonrasında bu belirli oranda seyreltilmiş çözeltiden tekrar 1 ml alınarak TOC tüpüne ilave edildi. Arkasından indikatör tüpü ile bu TOC tüpü birbirine yarı geçirgen bir zarla bağlanarak, 2 saat süreyle 100^{o}C de bekletildi. Daha sonra spektrofotometrede barkot okutma işlemi ile konsantrasyonlar belirlendi.

5. BULGULAR VE İRDELEMELER

5.1. Fotokatalitik Deneyler

Fotokatalitik deneylerimizde reaksiyon sıcaklığı, atık su konsantrasyonu, atık su pH'sı, peroksit miktarı, katalizör cinsi gibi parametreler dikkate alındı. Bu parametrelerle, zeytin kara suyunun içeriğinde meydana gelen renk, fenol, lignin ve TOC konsantrasyonu değişimleri incelendi. Çalışmada katalizör cinsinin karasudaki organik maddeleri nasıl etkilediğini görmek için 4 farklı katalizör türüyle deneyler gerçekleştirildi. Bu katalizörler TiO_2/AC, TiO_2/WO_3/AC, TiO_2/V_2O_5/AC ve $TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC dir. Fotokatalititk reaksiyonlar üzerine pH'ın etkisini incelemek için pH3, pH5, pH7, pH9, pH11'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca H_2O_2 'nin miktarının etkisini incelemek için 0 ml, 15ml, 30 ml miktarları ile deneyler gerçekleştirildi. Sıcaklığın reaksiyon hızına etkisini incelemek için ise 298K, 308K ve 318K'de deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda çizelgeler halinde verilmekteditr.

Çizelge 5.1. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen yüzde renk değişimleri (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1}, pH: 5.0, 250mlL^{-1} atık su konsantrasyonu)

ZAMAN (saat)	RENK			
	TiO_2/AC	TiO_2/V_2O_5/AC	TiO_2/WO_3/AC	$TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC
0	0	0	0	0
0.5	18,14	20,69	40,26	19,07
1	25,35	34,19	49,09	30,93
2	43,95	43,49	60,72	34,19
3	43,25	48,85	66,29	41,16
4	48,19	50,93	73,26	46,27
6	56,05	60.00	82,11	59,76
8	66,98	68,61	83,26	71,39
24	77,22	83,27	88,37	76,51
48	81,16	86,29	89,55	82,55

Çizelge 5.2. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen fenol giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1}, pH=5.0, 250ml L^{-1} atık su)

ZAMAN (Saat)	FENOL			
	TiO_2/AC	TiO_2/V_2O_5/AC	TiO_2/WO_3/AC	$TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC
0	0	0	0	0
0,5	72,12	68,34	74,35	75,69
1	75,58	69,79	78,57	76,74
2	80,32	77,32	81,37	80,21
3	81,66	79,36	83,41	84,17
4	83,59	82,93	89,39	83,98
6	86,79	85,74	91,6	89,49
8	87,94	86,12	93,15	89,19
24	92,47	95,77	95,46	96,23
48	92,48	96,26	94,31	96,23

Çizelge 5.3. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen lignin giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1}, pH=5.0, 250ml L^{-1} atık su)

ZAMAN (saat)	LİGNİN			
	TiO_2/AC	TiO_2/V_2O_5/AC	TiO_2/WO_3/AC	$TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC
0	0	0	0	0
0,5	10,89	7,22	2,65	5,67
1	11,21	7,22	3,79	5,67
2	11,89	7,22	3,91	5,67
3	47,79	7,22	5,28	5,67
4	47,67	7,22	12,54	5,67
6	47,67	7,047	28,4	11,27
8	47,67	20,34	40,51	19,67
24	47,67	47,55	43,06	46,23
48	47,67	48,08	51,96	49,44

Çizelge 5.4. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda zamanla meydana gelen TOC giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298 K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1}, pH=5.0, 250ml L^{-1} atık su)

ZAMAN (saat)	**TOC**			
	TiO_2/AC	TiO_2/V_2O_5/AC	TiO_2/WO_3/AC	$TiO_2/WO_3/V_2O_5$/AC
0	0	0	0	0
0,5	2,42	0,94	0,91	14,21
1	3,61	0,97	2,12	14,21
2	3,78	1,96	2,81	14,21
3	8,93	6,09	3,52	14,21
4	9,39	6,77	4,71	14,21
6	12,53	7,23	4,89	14,21
8	12,53	13,01	5,92	14,21
24	12,53	13,01	10,62	15,18
48	25,78	13,01	20,96	30,12

Çizelge 5.5. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen renk giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1} katalizör:0,5g/L, 250ml L^{-1} atık su)

	Zaman (saat)	3		5		7		9		11	
		$TiO_2/WO_3/AC$	$TiO_2/WO_3/V_2O_5/AC$	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V2O5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
RENK	**0**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,5	24,81	21,4	40,26	19,07	33,93	27,4	30,81	28,14	30,33	48,24
	1	44,82	36.21	49,09	30,93	40,94	40,47	47,63	39,72	41,41	55,38
	2	48,81	50,22	60,71	34,19	54,65	51,71	71,19	69,96	65,01	69,36
	3	49,80	56.14	66,29	41,16	64,6	60,36	77,19	75,75	71,84	73,83
	4	59,21	58,61	73,26	46,27	71,45	64,27	81,22	80,75	78,88	78,05
	6	66,82	65,62	82,12	59,76	82,38	73,43	87,65	84,33	84,57	84,47
	8	66,24	75,81	83,26	71,39	84,83	75,53	89,21	88,65	87,78	88,61
	24	81,23	79,24	88,37	76,51	94,94	90,05	93,32	93,21	95,75	93,99
	48	88,44	86,25	89,55	82,55	95,76	90,86	94,13	95,66	95,65	93,59

Çizelge 5.6. pH ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen fenol giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1} katalizör: 0,5g/L^-, 250ml L^{-1} atık su)

	Zaman	3		5		7		9		11	
	(saat)	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
FENOL	**0**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,5	62,69	67,72	74,35	75,69	74,22	73,62	74,82	66,3	74,28	83,08
	1	67,81	74,92	78,57	76,74	80,14	71,53	79,74	77,43	84,69	83,27
	2	73,84	78,79	81,37	80,21	78,96	82,85	87,96	85,09	88,06	89,39
	3	76,85	84,21	83,4	84,17	83,85	86,76	90,57	87,47	91,22	90,22
	4	81,34	84,44	89,39	83,98	87,56	88,06	91,17	90,16	93,26	90,14
	6	85,06	88,23	91,61	89,49	93,78	91,87	92,07	92,25	93,88	94,91
	8	87,07	92,03	93,15	89,19	95,59	93,08	94,88	94,33	95,65	95.12
	24	90,17	87,07	95,46	96,23	96,49	95,79	96,99	96,85	97,55	97,25
	48	90,17	77,011	94,31	96,23	96,69	95,78	96,79	97,33	96,53	98,06

Çizelge 5.7. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen lignin giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K,H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1} katalizör:0,5g/L^-,250ml L^{-1})

	Zaman (saat)	3		5		7		9		11	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
LİGNİN	**0**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,5	11,58	16,03	2,65	5,67	7,19	1,84	0,95	2,63	10,78	3,32
	1	11,58	11,39	3,79	5,67	7,19	1,84	0,95	2,63	11,59	3,35
	2	12,49	6,79	3,9	5,67	7,19	1,82	18,74	7,39	15,78	11,63
	3	12,49	6,79	5,28	5,67	13,01	7,77	23,54	22,3	24,35	24,25
	4	12,49	25,88	12,54	5,67	16,16	7,77	37,01	15,84	35,7	31,25
	6	12,49	27,05	28,42	11,27	32,37	15,39	48,65	24,94	50,54	48,93
	8	14,64	25,89	40,51	19,67	44,53	26,44	54,03	41,08	57,35	58,97
	24	43,92	45,92	43,06	46,23	60,09	53,77	56,95	57,99	60,14	59,82
	48	51,86	49,05	51,96	49,44	64,31	57,92	59,67	62,94	69,68	65,09

Çizelge 5.8. pH ve zamana bağlı olarak, atık suda meydana gelen yüzde TOC giderim oranları (UV Şid:17 Watt,298K, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1} katalizör:0,5g/L, 250ml L^{-1})

	Zaman (saat)	3		5		7		9		11	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
TOC	**0**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,5	14,63	2,21	0,92	14,21	1,23	4,5	15,43	3,1	6,06	2,02
	1	14,63	2,21	2,14	14,21	1,23	8,7	16,9	3,1	6,06	2,02
	2	14,63	2,21	2,82	14,21	1,23	9,87	17,33	3,1	6,06	2,02
	3	14,63	2,21	3,51	14,21	1,23	10,49	17,33	3,1	6,06	2,02
	4	14,63	12,61	4,71	14,21	1,23	11,45	17,33	3,1	8,68	5,05
	6	14,63	12,62	4,89	14,21	5,96	12,55	17,33	12,04	8,68	5,05
	8	14,63	12,63	5,92	14,21	5,96	12,55	17,33	36,49	8,68	18,38
	24	14,63	16,85	10,61	15,18	18,13	21,62	25,72	36,49	10,32	18,38
	48	16,85	19,29	20,96	30,12	23,86	27,37	28,46	33,02	20,84	12,52

Çizelge 5.9. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen renk giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, katalizör:0,5g/L^{-1}pH:5, 250ml L^{-1})

	Zaman (saat)	0 (mL)		15 (mL)		30 (mL)	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
RENK	**0**	0	0	0	0	0	0
	0,5	4,88	19,53	40,23	19,07	41,23	19,35
	1	19,53	31,72	49,07	30,93	56,78	43,22
	2	23,32	34,69	60,71	34,19	59,13	56,78
	3	24,93	56,39	66,28	41,17	72,33	60,23
	4	30,35	59,29	73,25	46,29	75,41	62,99
	6	52,03	63,52	82,09	59,76	83,73	71,43
	8	59,08	63,11	83,26	71,42	85,91	75,95
	24	65,33	63,42	88,37	76,51	96,75	77,58
	48	54,23	53,65	89,53	82,56	97,12	78,32

Çizelge 5.10. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen fenol giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, katalizör:0,5g/L^{-1}, pH:5, 250ml L^{-1})

	Zaman (saat)	0 (mL)		15 (mL)		30 (mL)	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
FENOL	**0**	0	0	0	0	0	0
	0,5	4,25	14,33	74,37	75,67	19,81	18,24
	1	14,67	27,36	78,57	76,74	54,12	49,69
	2	23,29	41,22	81,37	80,22	56,32	54,72
	3	26,56	57,67	83,41	84,17	70,45	69,19
	4	35,53	59,94	89,39	83,98	79,57	73,91
	6	60,75	67,61	91,62	89,48	86,49	81,77
	8	68,73	78,83	93,15	89,19	91,52	83,66
	24	72,16	76,88	95,47	96,24	94,35	90,89
	48	69,73	75,41	94,32	96,04	93,71	93,08

Çizelge 5.11. H_2O_2 miktarı ve zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen lignin giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, 298K, katalizör:0,5g/L^{-}1, pH:5.0, 250mlL^{-1})

	Zaman (saat)	0 (mL)		15 (mL)		30 (mL)	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
LİGNİN	**0**	0	0	0	0	0	0
	0,5	2,26	2,36	2,12	4,65	11,07	0,96
	1	5,62	2,36	3,01	5,64	15,13	1,10
	2	7,18	2,36	5,12	5,64	16,21	1,10
	3	9,12	7,28	5,28	5,64	24,86	3,99
	4	10,11	6,30	12,52	5,64	28,61	16,59
	6	10,45	10,76	28,41	11,27	35,19	26,81
	8	14,15	28,65	40,51	19,64	39,88	32,54
	24	14,44	27,99	45,06	46,24	70,85	73,02
	48	14,81	26,09	51,96	49,45	73,65	74,25

Çizelge 5.12. Atık su konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla meydana gelen renk, fenol ve lignin giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, katalizör:0,5gL^{-1}, pH:5, H_2O_2:15ml, O_3:1,5Ldk^{-1})

ZAMAN (saat)	250 mL/L ATIK SU						500 mL/L ATIK SU					
	TiO_2-WO_3/AC			TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC			TiO_2-WO_3/AC			TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC		
	RENK	FENOL	LİGNİN	RENK	FENOL	LİGNİN	RENK	FENOL	LİGNİN	RENK	FENOL	LİGNİN
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	40,26	74,35	2,65	19,07	75,69	5,67	18,61	14,03	1,21	30,93	23,1	3,91
1	49,09	78,57	3,79	30,93	76,74	5,67	30,93	23,39	3,22	41,39	34,79	3,91
2	60,73	81,37	3,92	34,19	80,21	5,67	34,19	31,14	4,12	43,95	47,22	3,91
3	66,29	83,41	5,28	41,16	84,17	5,67	35,58	34,06	4,14	62,55	61,99	3,91
4	73,26	89,39	12,54	46,27	83,98	5,67	40,23	42,13	5,62	61,62	64,06	3,91
6	82,12	91,62	28,43	59,76	89,49	11,27	58,85	64,78	5,63	69,53	70,91	3,91
8	83,26	93,15	40,51	71,39	89,19	19,67	64,88	71,93	7,56	77,44	80,99	23,18
24	88,37	95,46	43,06	76,51	96,23	46,23	64,88	71,65	9,78	60,23	77,05	23,97
48	89,55	94,34	51,96	82,55	96,23	49,44	64,88	70,47	8,29	54,18	72,66	23,97

Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak atık suda meydana gelen renk giderim oranları (UV Şiddeti:17 Watt, katalizör:0,5g/L^{-1}, pH: 5.0, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5Ldk^{-1})

	Zaman (saat)	298K		308K		318K	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
RENK	**0**	0	0	0	0	0	0
	0,5	40,23	19,06	24,88	20,93	14,65	16,27
	1	49,06	30,93	46,51	34,65	46,51	38,37
	2	60,69	34,18	58,83	48,83	54,65	57,68
	3	66,27	41,16	66,51	56,97	62,32	64,41
	4	73,25	46,27	70,93	63,72	66,04	66,51
	6	82,09	59,76	78,61	74,65	70,23	71,16
	8	83,25	71,39	84,18	79,76	75,81	79,06
	24	88,37	76,51	85,59	80,23	80.12	79,31
	48	89,53	82,55	85,58	80,69	79,32	82,55

Çizelge 5.14. Farklı sıcaklıklarda atık suda zamanla yüzde fenol miktarlarında meydana gelen yüzde değişimler (UV Şiddeti:17 Watt, katalizör:0,5g/L^{-1}pH=5, 250ml L^{-1}, H_2O_2: 15 ml, O_3:1,5Ldk^{-1})

	Zaman (saat)	298K		308K		318K	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
FENOL	**0,5**	74,32	75,67	65,92	61,87	66,31	64,57
	1	78,57	76,74	74,32	76,25	70,17	59,55
	2	81,37	80,21	82,72	72,58	76,64	79,63
	3	83,41	84,17	83,01	81,37	79,15	83,88
	4	89,38	83,98	88,99	84,94	82,24	89,28
	6	91,6	89,48	90,35	91,02	89,57	90,25
	8	93,15	89,19	95,17	94,88	96,52	93,72
	24	95,46	96,23	94,59	94,59	97,2	95,46
	48	94,304	96,04	94,59	94,59	96,62	95,56

Çizelge 5.15. Farklı sıcaklıklarda atık suda zamanla yüzde lignin miktarlarında meydana gelen yüzde değişimler (UV Şiddeti:17 Watt, katalizör: 0,5g/L^{-1}, pH:5, 250mlL^{-1}, H_2O_2:15 ml, O_3:1,5 Ldk^{-1})

	Zaman (saat)	298K		308K		318K	
		TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC	TiO_2-WO_3/AC	TiO_2-WO_3-V_2O_5/AC
LİGNİN	**0**	0	0	0	0	0	0
	0,5	5,28	5,63	0,88	3,78	0,13	0,26
	1	5,28	5,63	0,88	3,78	0,13	0,96
	2	5,28	5,63	1,54	3,78	0,13	2,28
	3	5,28	5,63	19,5	3,78	0,13	3,91
	4	12,51	5,63	42,44	3,78	6,63	12,41
	6	28,42	11,28	52,26	30,77	12,28	23,24
	8	40,51	19,63	65,34	39,01	49,44	47,24
	24	43,06	46,23	65,34	49,09	51,69	56,58
	48	51,95	49,44	65,34	57,52	95,68	62,43

Çizelge 5.16. H_2O_2ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO2/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler (UV Şiddeti:17 Watt, ,katalizör:0,5g/L^{-1}pH=5, 250ml, H_2O_2:15 ml L^{-1}, O_3:1,5Ldk^{-1}

TiO_2/AC												
Zaman (saat)	**O_3**				**H_2O_2**				**H_2O_2/O_3**			
	RENK	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	14,88	14,19	1,23	1,09	10.12	65,83	2,54	2,13	18,14	72,12	10,89	2,41
1	19,77	15,77	10,08	2,32	10.13	65,07	2,69	3,11	25,35	75,58	11,21	3,62
2	23,72	15,07	11,23	5,71	20,21	66,23	3,67	6,67	43,95	80,32	11,89	3,78
3	14,65	16,99	11,56	12,29	40,22	75,12	3,98	9,89	43,25	81,66	47,79	8,93
4	13,49	20,66	11,89	13,78	42,31	76,23	5,87	10,12	48,19	83,59	47,67	9,39
6	14.11	21,55	12,76	13,91	45,14	76,73	5,92	10,28	56,05	86,79	47,67	12,53
8	14,12	25,81	15,33	13,92	47,15	77,22	18,13	10,56	66,98	87,94	47,67	12,53
24	14,22	50,12	15,36	13,93	56,74	90,64	17,23	10,98	77,21	92,47	47,67	12,53
48	14,24	50,12	15,59	13,93	65,36	90,98	18,23	11,02	81,16	92,48	47,67	25,78

Çizelge 5.17. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO_2/V_2O_5/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler (UV Şiddeti:17 Watt, ,katalizör:0,5g/L-1, pH:5, 250ml, H_2O_2:15 ml L^{-1}, O_3:1,5Ldk^{-1})

TiO_2/V_2O_5/ AC												
Zaman	**O_3**				**H_2O_2**				**H_2O_2/O_3**			
(saat)	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	4,88	3,31	6,34	0,34	1,23	55,97	14,79	2,98	20,69	68,34	7,22	0,94
1	12,55	6,17	7,52	0,78	2,45	60,04	14,79	3,85	34,19	69,79	7,22	0,97
2	12,67	6,05	7,52	1,14	3,01	63,61	14,79	7,91	43,49	77,32	7,22	1,96
3	12,67	7,69	7,52	1,19	3,02	63,83	14,79	9,88	48,85	79,36	7,22	6,09
4	12,67	9,36	7,52	2,01	4,56	68,34	14,79	9,88	50,93	82,93	7,22	6,77
6	12,67	11,79	7,52	2,65	17,44	68,34	14,79	9,88	60.14	85,74	7,047	7,23
8	12,67	13,62	7,52	4,83	10,72	79,44	14,79	9,88	68,62	86,12	20,34	13,01
24	12,67	39,96	7,52	4,83	50,14	88,71	14,79	9,88	83,27	95,77	47,55	13,01
48	12,67	46,81	7,52	4,83	60,21	90,54	14,79	9,88	86,29	96,26	48,08	13,01

Çizelge 5.18. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC giderim oranlarındaki değişim (UV Şiddeti:17 Watt, katalizör: 0,5g/L^{-1}, pH: 5, 250ml, H_2O_2:15 ml L^{-1}, O_3:1,5Ldk^{-1})

TiO_2/WO_3/ AC												
Zaman (saat)	**O_3**				**H_2O_2**				**H_2O_2/O_3**			
	RENK	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	5,81	2,79	8,23	0,36	4,42	62,5	7,92	2,56	40,26	74,35	2,65	0,91
1	21,86	11,98	8,23	1,32	4,42	64,64	7,31	3,69	49,09	78,57	3,79	2,12
2	19,06	12,09	10,21	1,67	4,42	64,64	8,29	7,89	60,72	81,37	3,92	2,83
3	18,37	12,09	10,98	2,57	4,42	66,57	8,29	14,69	66,29	83,41	5,28	3,51
4	12,09	12,91	11,71	2,91	4,42	68,82	9,86	14,69	73,26	89,39	12,54	4,71
6	12,09	20,92	11,99	3,69	8,85	71,52	9,86	15,91	82,12	91,62	28,41	4,89
8	12,09	22,11	11,97	4,89	13,95	71,52	9,86	15,92	83,26	93,15	40,51	5,92
24	12,09	29,15	11,97	4,89	62,09	87,45	9,86	15,93	88,37	95,46	43,06	10,62
48	12,09	39,76	11,97	8,43	70,23	90,34	12,84	15,92	89,55	94,31	51,96	20,96

Çizelge 5.19. H_2O_2 ve O_3 ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü ile zamanla gözlenen renk, fenol, lignin, TOC miktarlarında meydana gelen değişimler (UV Şiddeti:17 Watt, ,katalizör:0,5g/L^{-1}, pH: 5, 250ml, H_2O_2:15 ml L^{-1}, O_3:1,5Ldk^{-1})

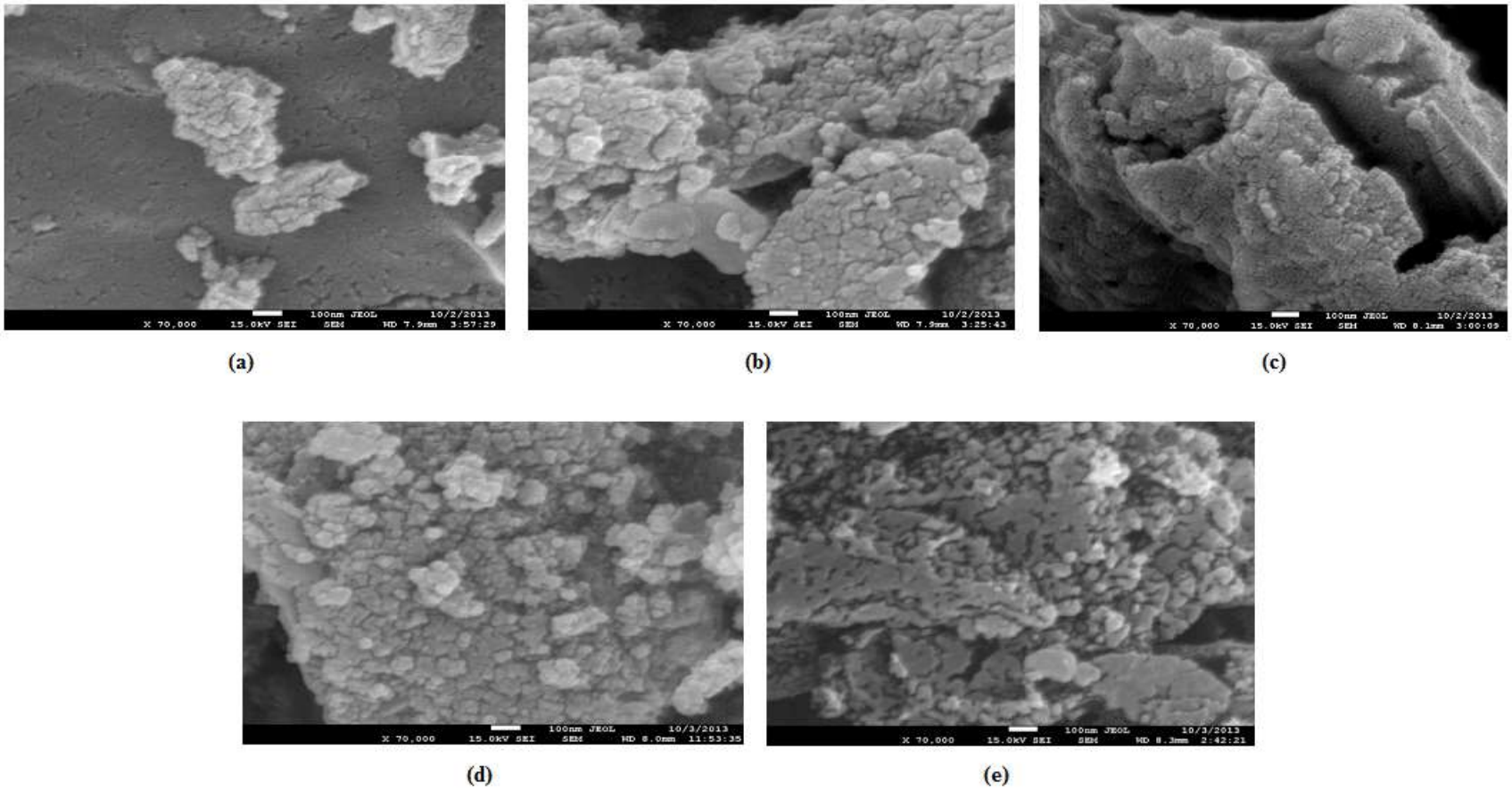
$TiO_2/V_2O_5/WO_3$/ AC												
Zaman (saat)	**O_3**				**H_2O_2**				**H_2O_2/O_3**			
	RENK	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**	**RENK**	**FENOL**	**LİGNİN**	**TOC**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	6,91	4,63	6,47	3,45	2,79	62,74	9,21	1,01	19,07	75,69	5,67	14,21
1	7,92	4,63	6,47	4,78	2,79	68,43	9,22	1,23	30,93	76,74	5,67	14,21
2	7,92	37,45	6,47	4,56	2,79	74,44	9,21	2,56	34,19	80,21	5,67	14,21
3	7,92	37,45	6,47	5,78	2,79	77,99	10,29	2,78	41,16	84,17	5,67	14,21
4	7,92	37,45	11,09	5,78	3,54	69,69	12,72	3,69	46,27	83,98	5,67	14,21
6	7,92	37,45	11,09	5,78	9,55	75,29	12,72	3,69	59,76	89,49	11,27	14,21
8	7,92	37,45	11,09	5,78	22,79	72,78	12,72	3,69	71,39	89,19	19,67	14,21
24	8,71	42,27	11,09	6,02	58,6	91,31	12,72	3,69	76,51	96,23	46,23	15,18
48	8,71	46,71	11,09	6,02	61,62	89,57	12,72	11,57	82,55	96,23	49,44	30,12

5.2. Materyale Ait Analizler

Nanokompozit materyalin yüzey ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FTIR, SEM, TEM ve XRD cihazlarından elde edilen görüntü ve spektrumlarından yararlanıldı.

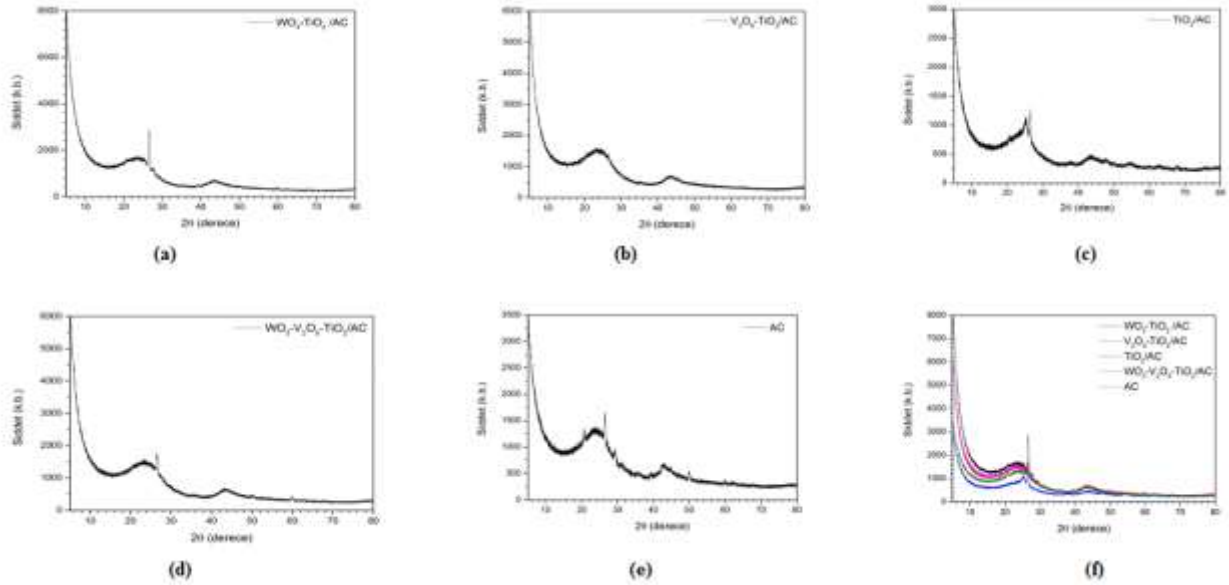
5.2.1. SEM analizleri

SEM görüntüleri gerisaçılan elektronlar ile elde edilen görüntülerdir. İncelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verdiği için atomik numarası küçük olan elementler daha az sayıda elastik elektron yansıtır ve bu nedenle düşük parlaklık gözlenir. Buradanda malzememiz üzerine tutunan moleküllerinbüyük olduğu anlaşılmaktadır.Ve atom numarası büyüdükçe elastik bir şekilde yansıtılan elektronların sayısı artar yüksek parlaklıkgözlemlenir. Atom numarasına bağlı olarak ortaya çıkan bu durum SEM fotoğrafında bir kontrast meydana getirir.



Şekil 5.1. Fotokatalitik malzemelerin SEM görüntüleri. (a): TiO_2/WO_3/ AC, (b): TiO_2/V_2O_5/ AC, (c): TiO_2/ AC, (d):$TiO_2/V_2O_5/WO_3$/ AC ve (e): AC.

5.2.2. XRD analizleri



Şekil 5.2. Fotokatalitik malzemelerin XRD görüntüleri. (a): TiO_2/WO_3/ AC, (b): TiO_2/V_2O_5/ AC, (c): TiO_2/ AC, (d):$TiO_2/V_2O_5/WO_3$/ AC, (e): AC ve (f) tümü.

6. SONUÇLAR

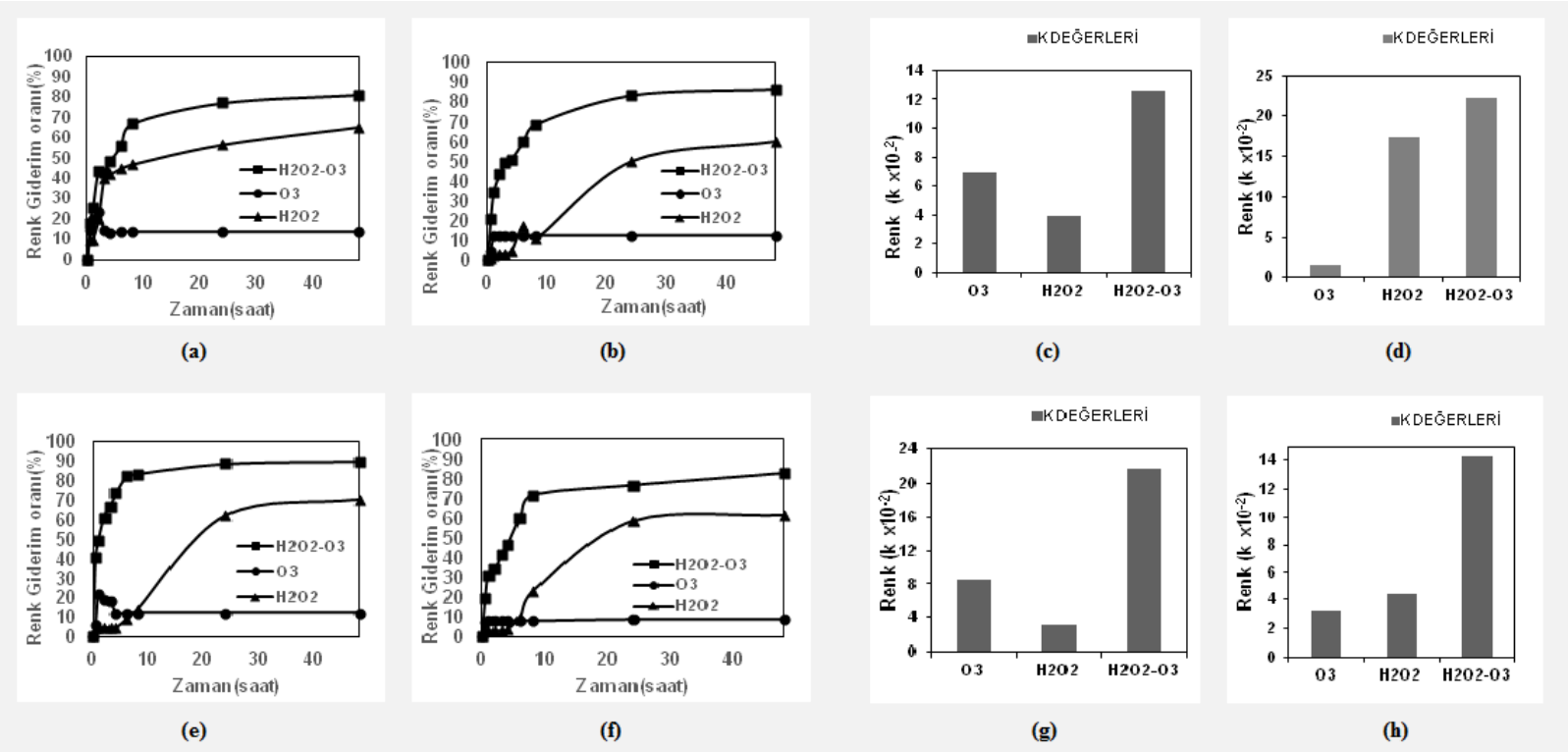
Bu çalışma ile, karasuda giderim oranlarını daha fazla artırmak ve yüksek verimin sağlanması için belirli ön arıtım işlemi ve asitlendirme işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra ön arıtıma tabi tutulan örneklerde fotokatalitik reaksiyonlar yürütüldü. Bu amaçla, endüstriyel atık sularda en çok kullanılan kimyasal koagülasyon yöntemi tercih edildi. Koagülasyon deneylerinde koagülant madde olarak kireç ve şap'ın (Alüminyum sülfat) belirli oranlardaki karışımları kullanıldı. Bu işlemler kısaca ifade edilirse, öncelikle kireç ve şaptan 1g kireç ve 4 g şap, 1 L ham karasuya alınarak, 100 dev/dak'da 15 dakika hızla, 30 dev/dak'da 30 dakika yavaş olarak karıştırıldı. Daha sonra karasuda, flokların oluşması ve partiküllerin çökmesi amacıyla karışım 24 saat bekletildi. Süzülerek ayrılan karasu 1 L alınarak üzerine 5.0g sönmemiş kireç ilave edildi. 30 dak süreyle ısıtıldı. Bu ikinci ön arıtım işleminde önemli oranda katı partiküller maddeler oluştu ve ikinci bir çökelme için 24 saat bekletildi. Daha sonra bu karışım süzüldü ve bileşiminde bulunan bazı maddelerin kimyasal analizleri standart atık su metotlarına göre gerçekleştirildi. Bu analizlerden sonra, karasuda çok önemli oranda renk ve organik maddelerin giderilebileceği gözlendi. Fotokatalitik deneyler belirli parametrelerde gerçekleştirildi. Bu parametreler reaksiyon sıcaklığı, başlangıç pH'sı, katalizör cinsi, peroksit miktarı etkisi, atık suyun miktarından oluşmaktadır. Bu etkiler aşağıda detaylı olarak verilmektedir.

6.1. Katalizör Etkisi

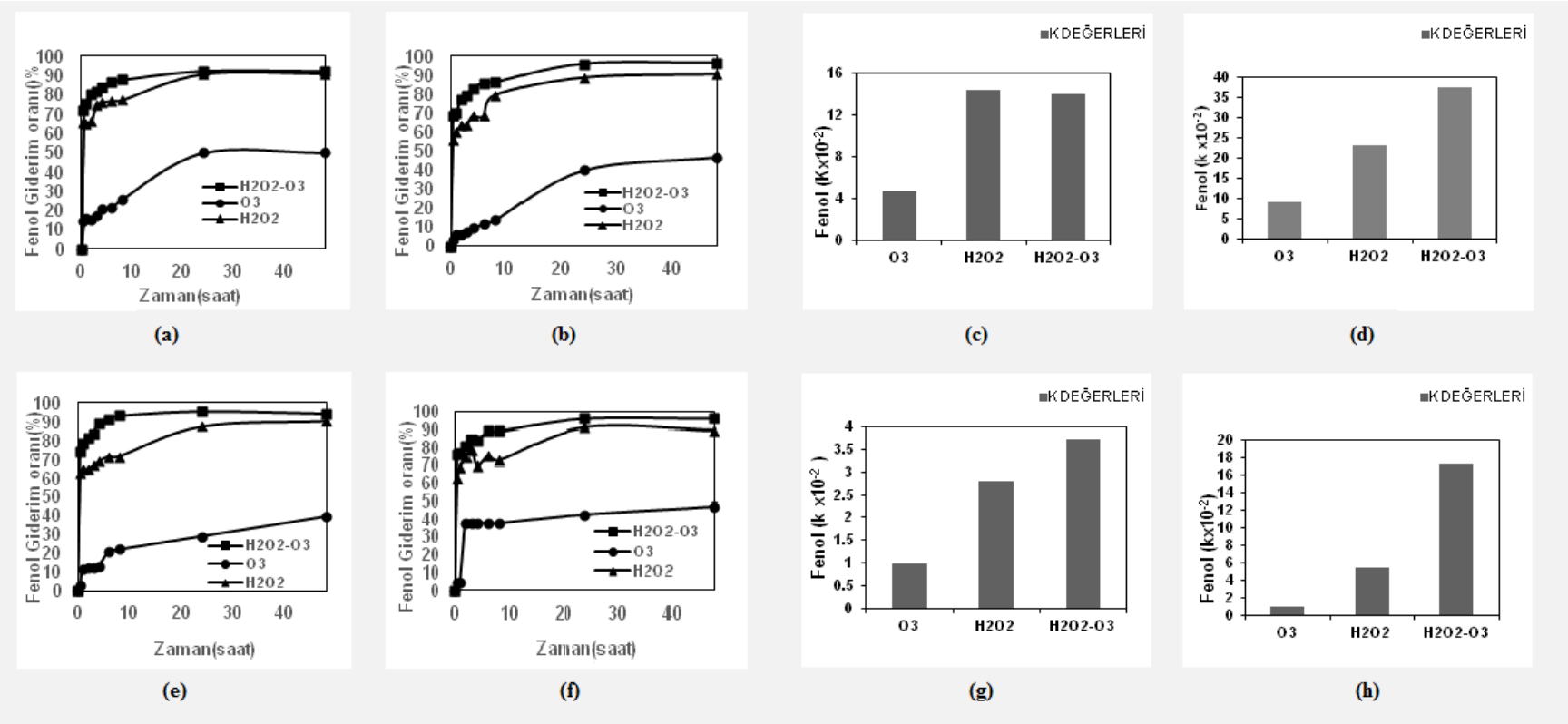
Günümüzde, yüksek miktarda organik madde içeren endüstriyel atık suların arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Kestioğlu ve ark., 2004). Özellikle hidroksil radikaller ile gerçekleştirilen sistemlerde, hidroksil radikalleri oksidant güçleri nedeni ile oldukça etkili bir kullanıma sahiptirler. Bir çok üstün özelliğinden dolayı fotokatalitik reaksiyonlarda, katalizör maddesi olarak TiO_2

tercih edilmektedir. Ayrıca TiO_2 üzerine AC, WO_3, V_2O_5 destek maddeleri yüklenerek fotokatalitik etkinliği arttırılabilmektedir. Yapılan çalışmalarda farklı oranlardaTiO_2/AC, TiO_2/V_2O_5/AC, TiO_2/WO_3/AC, $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/ACkatalizörleri kullanılarak atık suda renk, fenol, lignin ve TOC giderim oranları incelenerek sonuçlar zamana karşı sırasıyla şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'te grafik edildi

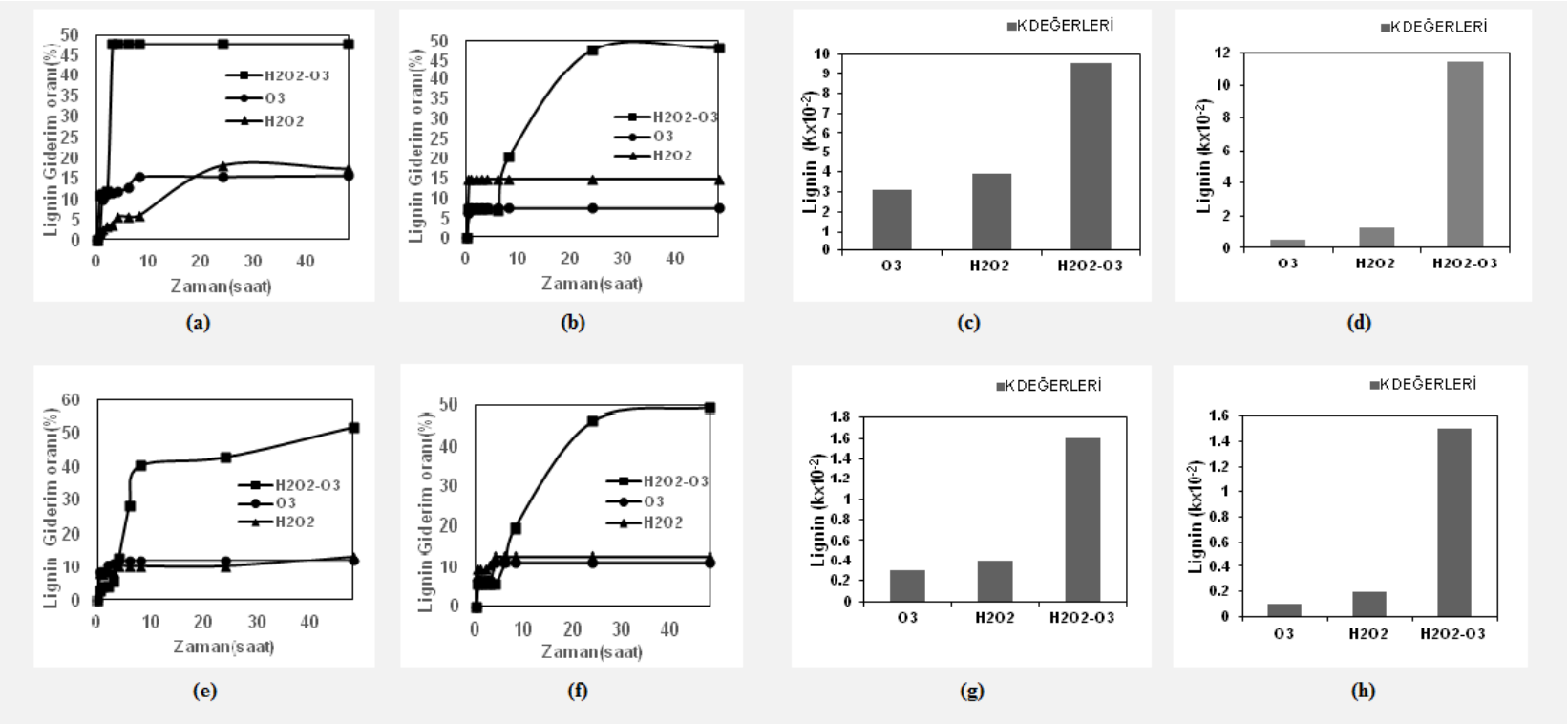
.



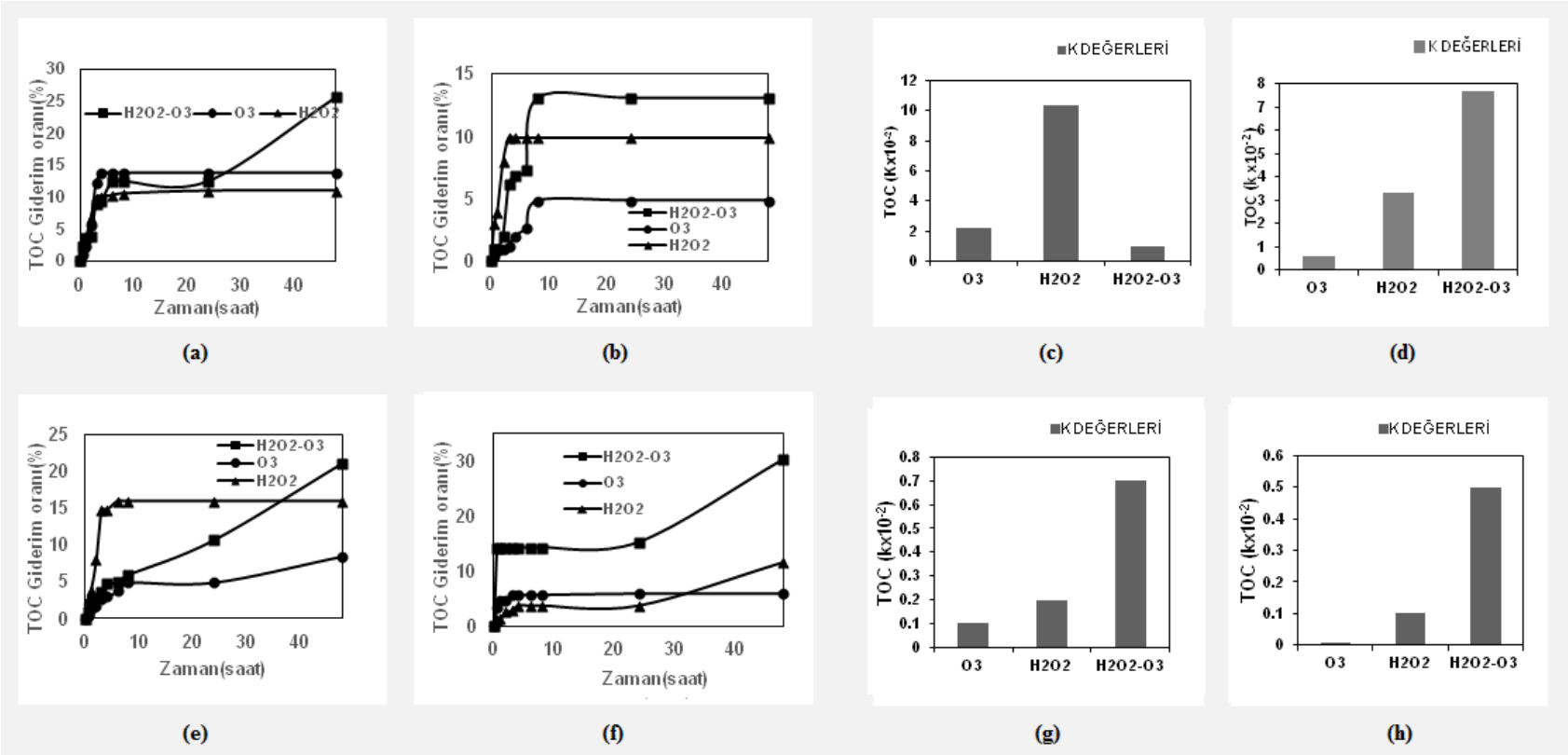
Şekil 6.1. Farklı katalizör olan TiO_2/AC (a), TiO_2 /V_2O_5/AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , TiO_2 /V_2O_5/WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda meydana gelen renk giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler. TiO_2/AC (c), TiO_2 /V_2O_5/AC (d) , TiO_2/WO_3/AC (g) , TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC (h) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2:15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.2. Farklı katalizör olan TiO_2/AC (a), TiO_2 /V_2O_5/AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda bu dört katalizörle oluşan yüzde fenol giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler TiO_2/AC (c), TiO_2 /V_2O_5/ AC (d) , TiO_2/ WO_3/AC (g) , TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (h) için verilmiştir (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 ml ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.3. TiO_2/AC (a), TiO_2 –V_2O_5/ AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , TiO_2 –V_2O_5 -WO_3/AC (f) den 0.5g/L kullanıldığında zamanla lignin giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler TiO_2/AC (c), TiO_2 –V_2O_5/ AC (d), TiO_2/ WO_3/AC (g), TiO_2 –V_2O_5 -WO_3/AC (h) için verilmiştir. Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.4. TiO_2/AC (a), $TiO_2 – V_2O_5$/ AC (b) , TiO_2/ WO_3/AC (e) , $TiO_2 – V_2O_5$ -WO_3/AC (f) den 0.5g /L kullanıldığında zamanla atık suda bu dört katalizörle oluşan yüzde TOC giderim oranları ve tüm katalizörlerin hız sabitlerinde meydana gelen değişimler TiO_2/AC (c), $TiO_2 – V_2O_5$/ AC (d) , TiO_2/ WO_3/AC (g) , $TiO_2 – V_2O_5$ -WO_3/AC (h) için verilmiştir (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

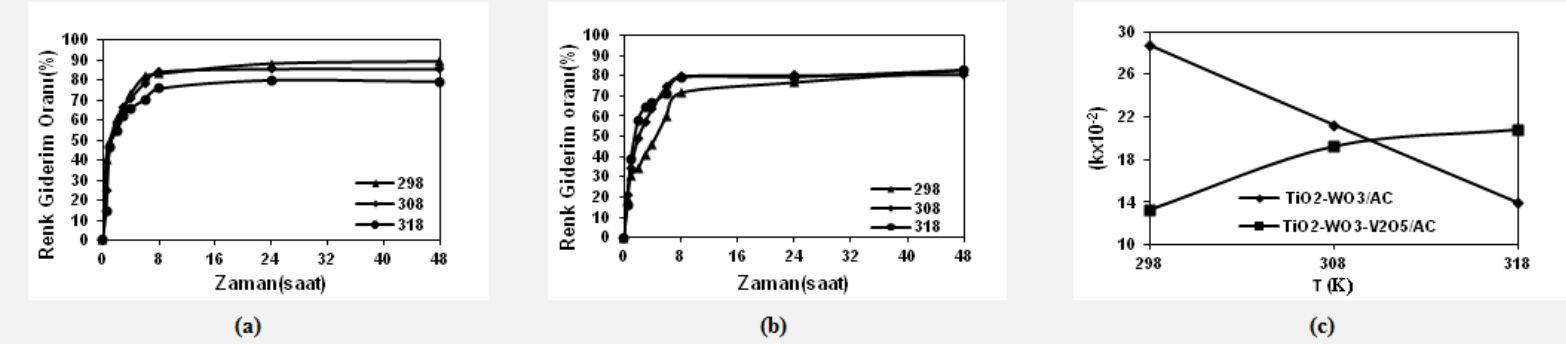
Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda meydana gelen renk giderim oranları incelendiğinde dört katalizörden maksimum giderim gösterenin $WO_3/TiO_2/AC$ ile $V_2O_5/WO_3/TiO_2/AC$ katalizörleri olduğu belirlenmiş ve sonraki deneyler bu iki katalizörün 0,5 gL^{-1} de bulundurulmasıyla işlemler gerçekleştirilmiştir. Bunun sonuncunda max renk giderimi % 89,55 oranında TiO_2-WO_3/ AC , katalizöründe gözlenmiştir. Hız sabitleri incelendiğinde ise V_2O_5 /TiO_2/AC katalizörü için 0,5 gL^{-1}'de H_2O_2-O_3 lü ortamda $22,3x10^{-2}$ h^{-1} TiO_2/WO_3/AC için ise 0,5 gL^{-1}'de $21,4x10^{-2}$ h^{-1} maksimum değer gözlenmiştir.

Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda meydana gelen fenol giderim oranları incelendiğinde, V_2O_5/TiO_2/AC katalizörü ve TiO_2-V_2O_5-WO_3/ AC katalizörü ile yapılan deney için 0,5 gL^{-1} de %96,26, V_2O_5/TiO_2/AC ve TiO_2-V_2O_5-WO_3/ AC katalizörü için ise 0,5 gL^{-1} de %96,23 oranında giderim gözlendi. Hız sabitleri incelendiğinde ise V_2O_5/TiO_2/AC katalizörü için $37,5x10^{-2}$ h^{-1} V_2O_5 /WO_3 /TiO_2/AC için ise $17,3x10^{-2}$ h^{-1} değeri gerçekleşti. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda meydana gelen lignin giderim oranları incelendiğinde ise WO_3 /TiO_2/AC katalizörü ile %51,96 en yüksek giderim sağlanmıştır. $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü için ise %49,44 oranında giderim gözlendi. Hız sabitleri incelendiğinde ise H_2O_2/O_3 lü V_2O_5 /TiO_2/AC katalizörü için $11,5x10^{-2}$ h^{-1} TiO_2/AC için ise 0,5gL^{-1}'de $9,6x10^{-2}$ h^{-1} maksimum değer gözlenmiştir. Katalizör cinsine bağlı olarak atık suda meydana gelen TOC giderim oranları incelendiğinde ise dört katalizörden maksimum giderimin %30,2 ile $V_2O_5/WO_3/TiO_2$/AC katalizörü olduğu belirlenmiş ve TiO_2/AC katalizörü ile yapılan deney sonucunda %25,78 ile max giderim gözlenmiştir. Artış oranlarının çok fazla olmaması dikkat çekmektedir.

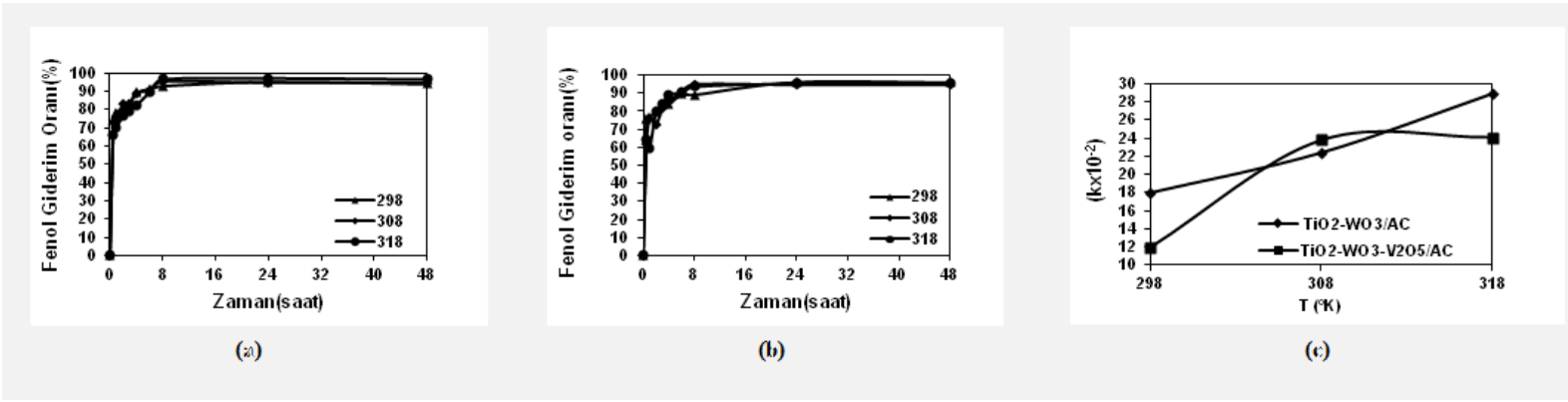
6.2. Sıcaklık Etkisi

Kimyasal reaksiyonlarda ortamın sıcaklığı reaksiyon hızını önemli oranda etkilemektedir. Bu durum dikkate alınarak, yapılan çalışmada, 298K, 308K, 318K sıcaklıklarda fotokatalitik reaksiyonlar yürütüldü. Tüm deneylerde katalizör miktarı, pH, atık su konsantrasyonu O_3-H_2O_2 miktarı gibi parametreler sabit alındı. Sıcaklığa

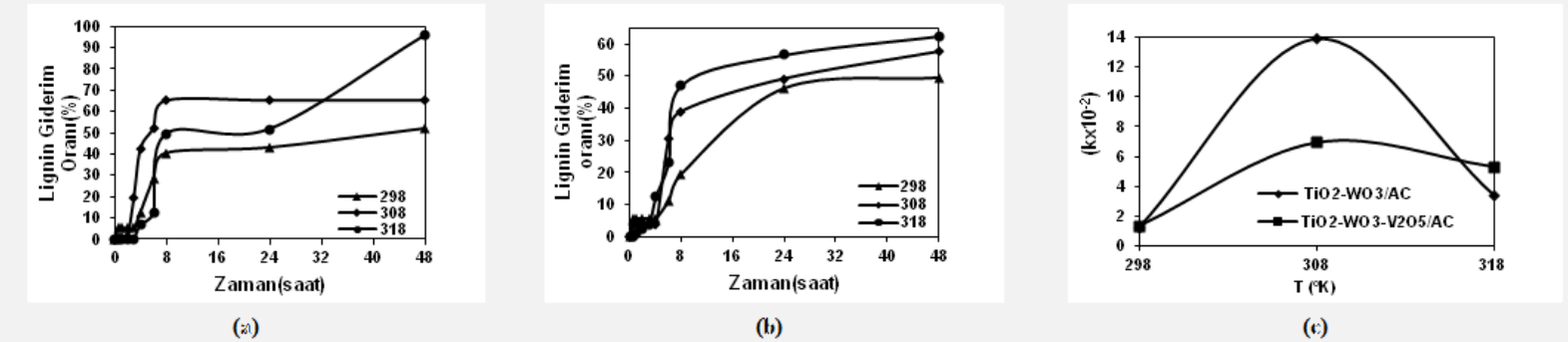
bağlı olarak zamanla atık suda meydana gelen renk, fenol, lignin giderim oranları sırayla Şekil 6.5., 6.6., 6.7.'de grafik edildi.



Şekil 6.5. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g /L oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak, H_2O_2:15 mL ve kullanıldığında TiO_2/ WO_3/AC (a), TiO_2/V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde renk giderim UV: 17 Watt)



Şekil 6.6. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.7. Farklı sıcaklık ve katalizörler 0.5g/L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (pH: 5.0, 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

Sıcaklığa bağlı olarak zamanla atık su renkliliğinde meydana gelen değişimler incelendiğinde, iki katalizör için de 298K ve 308K sıcaklıklarda giderim oranlarında artış daha sonra zamanla sabitlenmenin gerçekleştiği gözlenmektedir (Şekil 6). Yaklaşık 8 saat sonunda TiO_2 /WO_3/AC de 35^0Cde %84,18 ve TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC katalizörü için ise 35^o de %79,76 oranında renk giderimleri gerçekleşti. Yaklaşık 8 saat sonunda tüm sıcaklıklarda ortalama %75-80 oranında gözlendi. Ayrıca, incelenen sıcaklıklara ait hız sabitleri incelendiğinde ise 45^oC de TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC katalizörü için 20,83 x 10^{-2} h^{-1} lik bir maksimum değerin olduğu görülmektedir. Ancak, daha yüksek sıcaklıkta (45^oC), hız sabitinde azalmanın gerçekleştiği gözlenmektedir (14,03x10^{-2} h^{-1}). Bu durum yüksek sıcaklıkta reaktörde kısmi bir buharlaşmanın olması, karasudaki partiküler maddelerin bu sıcaklıkta daha fazla çözünmesi ve ortamda bulunan ligninli bileşiklerin tanen gibi polifenolik renkli bileşenlere daha fazla oranda parçalanması ve hız sabitinin düşmesiyle ilşkilendirilebilir (Uğurlu ve Kula, 2007). Zeytin karasuyunda, renkliliğin lignin, tanen'den kaynaklandığı literatür çalışmalarında görülmektedir. Lignin; bitkilerin sap ve gövdelerinde mekanik güçlerini ve sertliklerini sağlamakla görevli selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bitki hücre duvarlarında sentezlenen ve depolanan bir biyopolimerdir. Biyodegradatif sistemlere karşı fiziksel ve kimyasal bir bariyer görevi yapmaktadır. Renklilikte meydana gelen değişimlerin oranı %75-80 civarında olması lignin ve diğer organik bileşiklerin önemli oranda bozunduklarını ve daha farklı bileşenlere ayrıştıklarını düşünmemize sebep olmaktadır.

Renk gideriminin daha iyi anlaşılması ve bu konuda bilgi sahibi olabilmek için lignin ve fenolik bileşiklerde meydana gelen değişimi görmek amacıyla aynı şartlarda fenol ve lignin konsantrasyonunda meydana gelen değişimler zaman ve sıcaklık değişkenleri dikkate alınarak incelendi. Elde edilen sonuçlar fenol ve lignin için sırasıyla Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de grafik edildi. Sıcaklığa bağlı olarak zamanla fenol miktarında meydana gelen değişimler incelendiğinde, 35^oCve TiO_2/WO_3/AC katalizöründe % 95,17, TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC de ise %94,88 oranında giderim artışı daha sonra zamanla sabitlenmenin gerçekleştiği gözlendi. Hız sabitleri incelendiğinde ise V_2O_5/TiO_2/AC için 24,1x10^{-2} h^{-1} TiO_2 /WO_3/AC için ise 28,88 x10^{-2} h^{-1} lik bir maksimum değerin olduğu görülmektedir.

Şekil 6.6 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça fenol giderim oranında artış gözlenmekte ve 45^{o}C sıcaklıkta TiO_2/WO_3/AC katalizörü kuıllanıldığında fenol gideriminin %96 oranında gerçekleştiği gözlenmektedir. Fenol gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi kinetik olarak incelendiğinde ise 35 ^{o}C ve 45^{o}C sıcaklıklarda elde edilen hız değerlerinin birbirlerine yakın oldukları ve bu sıcaklıklarda fenol gideriminin maksimum gerçekleştiği gözlenmektedir. $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü ile gerçekleştirilen deney sonucunda fenol giderimi 8 saatte % 94,88 oranında giderim gerçekleşti. Ayrıca karasuda renkliliğin asıl kaynağının lignin olduğu ve lignin konsantrayonu azaldıkça ortamda bulunan fenolik bileşiklerin miktarında başlangıçta görülebilir bir artış ve zamanla hızlı bir şekilde azalmanın gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Karasuda istenilen arıtımın sağlanması için lignin ve benzeri biyopolimerik maddelerin ortamdan giderilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada, karasudaki lignin giderim oranları da farklı sıcaklıklar için incelendi. Elde edilen giderim oranları ve birinci dereceden hız sabitinde meydana gelen değişimler Şekil 6.7'de grafik edildi. Şekil 6.7 incelendiğinde, sıcaklık artıkça zamanla fotokatalitik olarak lignin gideriminin arttığı gözlenmektedir. Yaklaşık 8 saate kadar giderim gerçekleşirken, bu süreden sonra giderim oranında sabitlenme gözlenmektedir. Maksimum lignin giderimi 35^{o}C'de yaklaşık %65,34 oranında TiO_2-WO_3/AC katalizörü ile gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, hız sabiti ile sıcaklık arasındaki değişim incelendiğinde ise 25^{o}C ve 35^{o}C'de yaklaşık aynı giderim hızı gözlenirken sıcaklık artıkça bu değerde önemli bir artışın gerçekleştiği gözlendi ($0.6x10^{-2}h^{-1}$). Hız sabitinin kısmen daha yüksek olması bu sıcaklıkta reaktörde bulunan karasudaki lignin bileşiğinin daha fazla bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.

6.3. pH Etkisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda çözelti pH'nın etkisini incelemek amacıyla farklı başlangıç pH'larına sahip atıksu örnekleri oluşturuldu. Bu işlemler için seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. Daha sonra zamanla atık suda meydana gelen renk, fenol, lignin giderim oranları Şekil 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11' de grafik edildi. Yüzeyde

gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlarda çözelti pH'sı reaksiyonları önemli oranda etkilemektedir. Ortamda hidrojen ve hidroksil iyonlarının varlığı katalizör yüzeyini ve kimyasal oksidasyonu etkilemektedir.

TiO_2 /WO_3/AC katalizörü için tüm pH değerlerinde 8 saat sonunda yaklaşık olarak %66,2-89,83 oranında renk giderimi gözlendi. $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü için maksimum renk giderimi pH: 9 ve pH:11 % 88 olarak gözlendi. Renk giderimi ile pH arasındaki ilişkinin kinetik olarak incelenmesi amacıyla birinci dereceden kinetik veriler uygulandı. $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü için pH:9 ve pH:11 de maximum değerlerin birbirlerine yakın oldukları ve k değerinin pH: 9'da $14,4x10^{-2}$ h^{-1} olduğu ve 11 de $12,9x10^{-2}$ h^{-1} olduğu gözlendi. TiO_2/WO_3/AC katalizörü incelendiğinde ise k değerlerinin farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Maksimum k değerine 27,7 x 10^{-2} dk^{-1} olarak pH:11 de ulaşılmıştır.

Her iki katalizör için fenol değerleri incelendiğinde ise TiO_2/WO_3/AC katalizörü için tüm pH değerlerinde 8 saat sonunda yaklaşık olarak %87-95 oranında renk giderimi gözlendi. $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC katalizörü için maksimum renk giderimi pH:11 de gözlendi. OH^- iyonları pH:11.0'de önemli oranda çözelti de bulunduğundan H_2O_2 reaktifinin oluşturabileceği ve O_3'un ise $OH^\bullet$ ve benzer radikalleri oluşturabileceği bilinmektedir. Tüm bu etkenler dikkate alındığında, karasuda $OH^\bullet$ radikallerinin önemli oranda oluşabileceği ve ortamdaki UV'nin ise bu oluşumları daha fazla tetikleyebileceği düşünülmektedir. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H_2O_2, ozonun parçalanmasını hızlandırabileceği ve bu reaksiyon sonucunda $OH\cdot$ radikallerinin oluşabileceği ve aşağıda verilen reaksiyonların gerçekleşebileceği literatür çalışmalarında rapor edilmektedir. (Huang v.d.,1993; Domenech vd., 2001; Zayas vd., 2007, Uğurlu ve Karaoğlu, 2009):

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + O_2 + HO_2^\bullet \text{ (çok yavaş)} \quad (6.1)$$

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (6.2)$$

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (6.3)$$

$$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+ \quad (6.4)$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + HO_2^+ \quad (6.5)$$

$$O_2^{\bullet -} + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2 \quad (6.6)$$

$$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3 \quad (6.7)$$

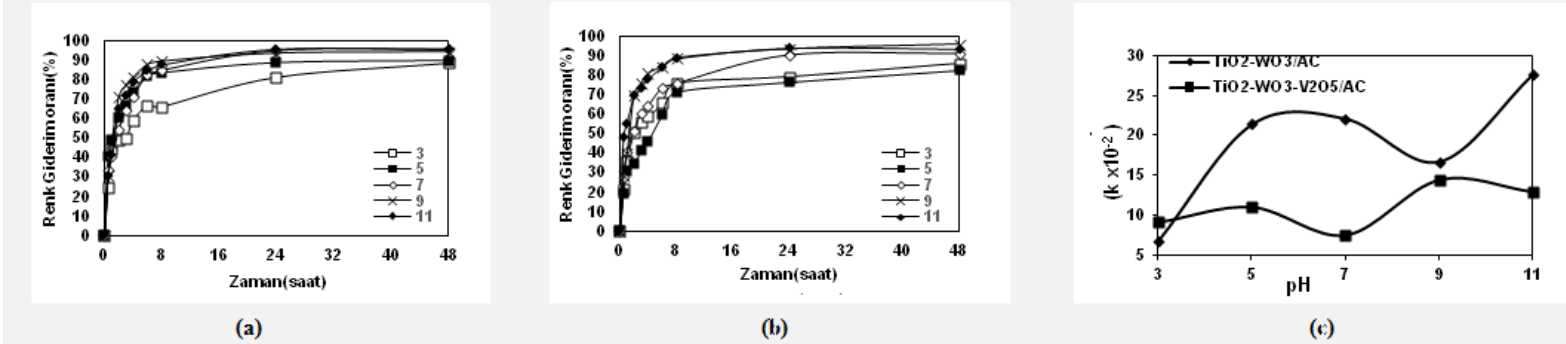
$$HO_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2 \quad (6.8)$$

$$O_3 + OH^\bullet \rightarrow O_2 + HO_2^\bullet \quad (6.9)$$

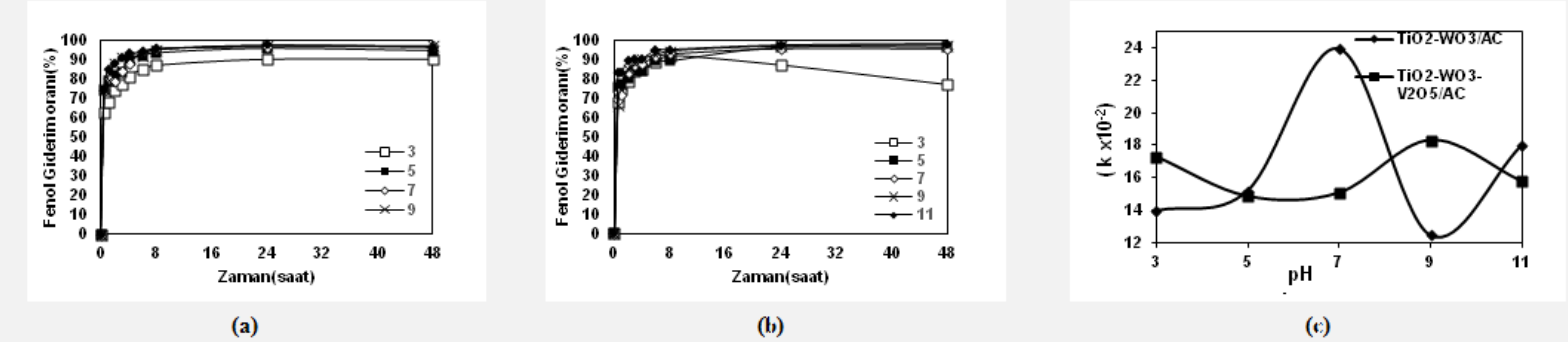
$$O_3 + HO_2^\bullet \rightarrow 2O_2 + OH^\bullet \quad (6.10)$$

Fenol ve lignin giderimlerinde önemli oranda artış yukarıda ifade edilen mekanizmaların etkin olmalarıyla ilişkilendirilebilir. Her iki katalizör için lignin değerleri incelendiğinde $TiO_2/WO_3/AC$ katalizörü için tüm pH değerlerinde 8 saat sonunda yaklaşık olarak %14, 64-57,35 oranında renk giderimi gözlendi. $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ katalizörü için maksimum giderim pH:11'de, 8 saat sonunda %58,97 olarak gözlemlenmiştir.

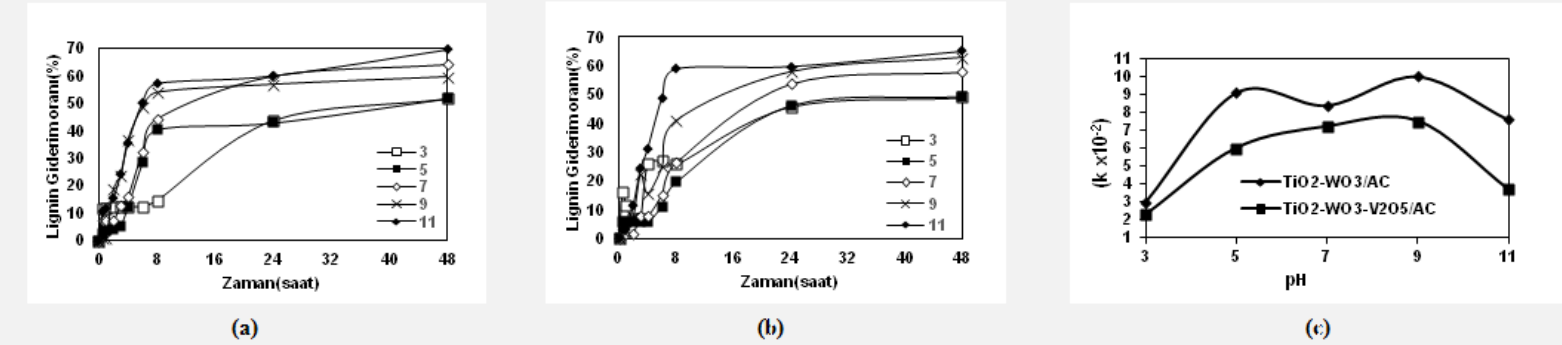
Her iki katalizör için TOC değerleri incelendiğinde ise TiO_2 /WO_3/AC katalizörü için tüm pH değerlerinde 8 saat sonunda yaklaşık olarak %5,92-17,33 oranında giderim gözlendi. TiO_2/V_2O_5-WO_3/AC katalizörü için maksimum giderim pH:9 da %36,49 gözlendi.



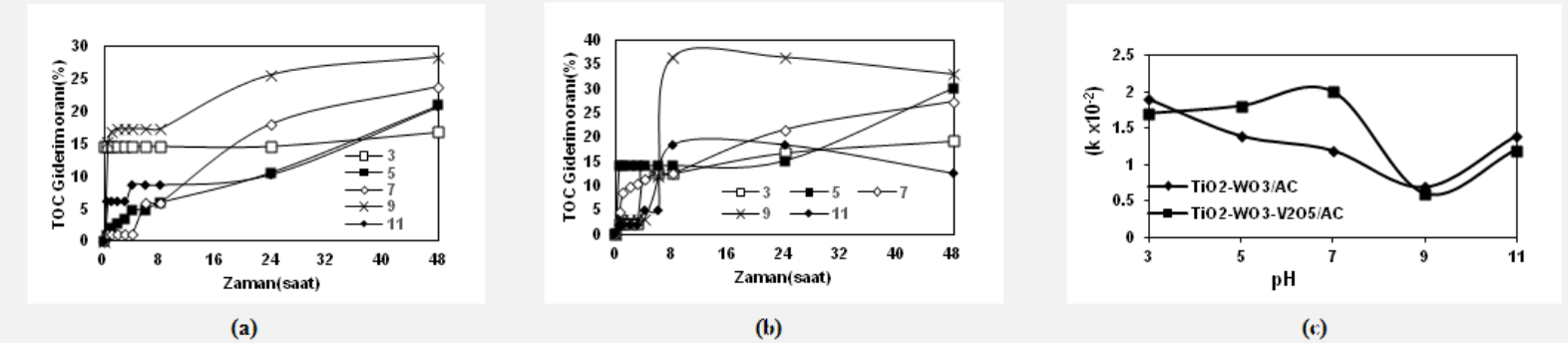
Şekil 6.8. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde renk giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.9. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak, H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.10. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.11. Farklı pH lar ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde TOC giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

Şekil 6.8 incelendiğinde, genel olarak renk giderimlerinin çözelti pH'sına bağlı olduğu görülmektedir. En düşük renk giderimi pH:3.0'de TiO_2 /WO_3/AC katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşirken (% 66,2), bu pH dışındaki diğer tüm aralıklarda zamanla önemli renk giderimlerinin gerçekleştiği görülmektedir. pH:5.0 hariç diğer tüm pH aralıklarında 8 saat sonunda her iki katalizörde yaklaşık olarak % 80 oranında renk giderimi sağlandı. Ayrıca, artan zamanla özellikle pH 7:0 ve 9:0'da %85'a kadar önemli renk giderimleri gerçekleşti.

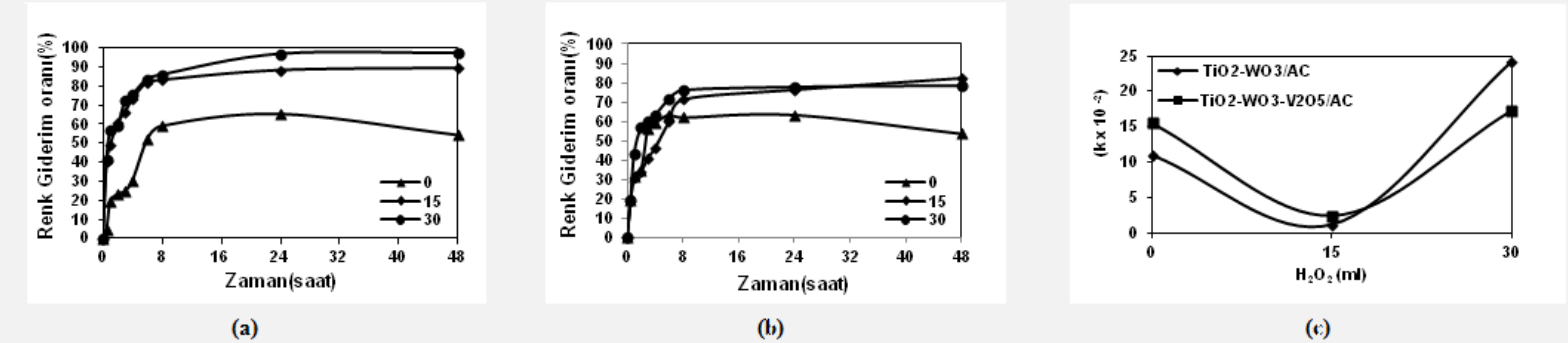
Organik ve polifenolik maddelerin bol miktarda karasuda bulunması, atık sularda ve içilebilir sularda olmaması gereken en önemli bileşenlerdendir. Bu çalışmada çözelti pH'sına bağlı olarak fenolik bileşiklerin fotolitik işlemlerle giderilebilirlikleri araştırıldı. Şekil 6.9 incelendiğinde fenol gideriminin pH:11'de çok belirgin olduğu her iki katalizör için de görülmektedir (%95-96). Bu durum yüksek pH'da ortamda bol miktarda bulunan OH^- iyonlarıyla açıklanabilir. Zira fotolitik reaksiyonlar esnasında radikallerin oluşması, substrat, solvent molekülleri ve diğer elektrostatik etkileşmeler gibi çok yönlü etkileşmelerin varlığı pH'nın etkisinin açıklanmasında önemli faktörler olabileceği ve bununda oldukça zor olduğu söylenebilir.

Fotokatalitik reaksiyon sonucu pH ve zamana bağlı olarak liginin gideriminde meydana gelen değişimler incelendiğinde ise özellikle 8 saat sonunda lignin gideriminin en yüksek gözlemlendiği ve zamanla giderim hızında yavaşlama gerçekleştiği hatta sabitlenmenin oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.3.3). Tüm pH aralıklarında genel olarak artış gerçekleşirken, bu artış pH: 3, 5 ve 7'de daha azdır. Yani pH: 9-11 de OH radikallerinin fazla olmasından dolayı iki katalizör için de pH lara göre daha iyi bir giderim gözlendi.

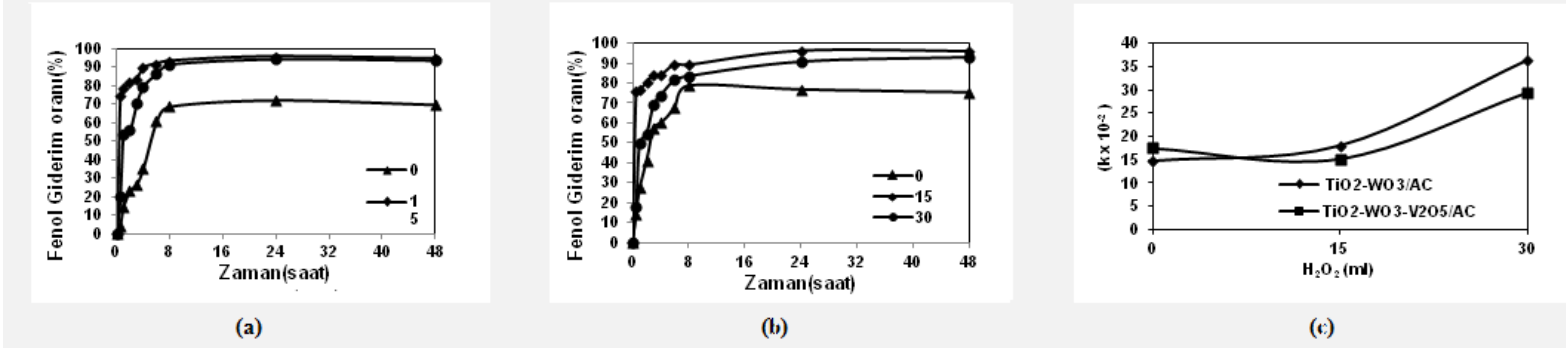
6.4. H_2O_2 Etkisi

Sunulan çalışmada farklı miktarlarda hidrojen peroksit kullanılarak karasuda meydana gelene değişimler araştırıldı elde edilen sonuçlar renk, fenol ve lignin için sırasıyla Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14'te garfik edildi. Şekil 6.12. incelendiğinde, genel olarak hidrojen peroksit miktarı arttıkça zamanla renk gideriminde artış

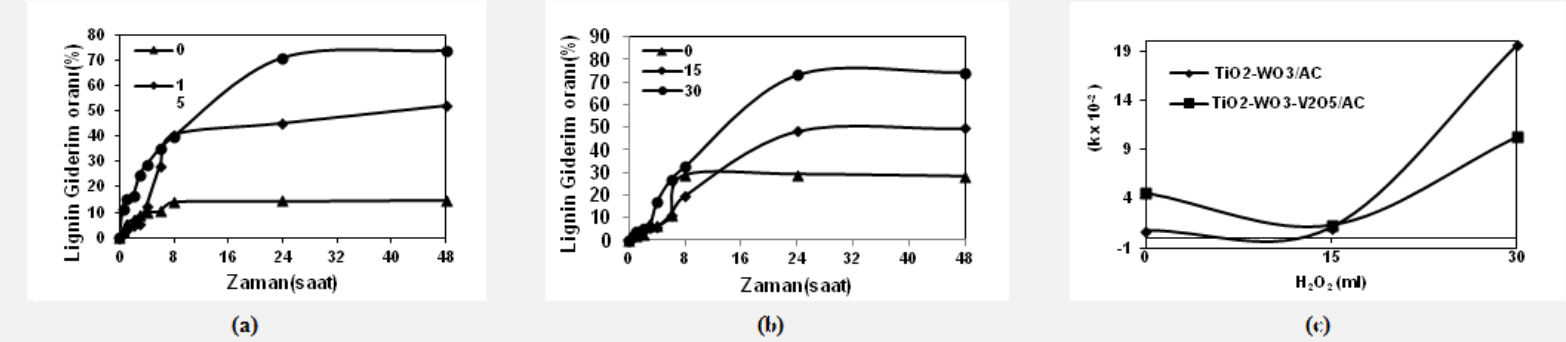
gözlenmektedir. 12 saat sonunda renk gideriminin hızlı bir şekilde arttığı ve zamanla giderim hızında azalmanın gerçekleştiği gözlenmektedir. Buna göre $TiO_2/WO_3/AC$ ile %100 oranında, $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ ile ise %85 oranında giderimin gerçekleştiği gözlendi. Fenol ve lignin giderimleri incelendiğinde ise peroksit konsantrasyonu arttıkça giderim oranlarında da artışın gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.12. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g/L kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla atık suda oluşan yüzde renk giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.13. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/ WO_3/AC (a), TiO_2 –V_2O_5 -WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde fenol giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

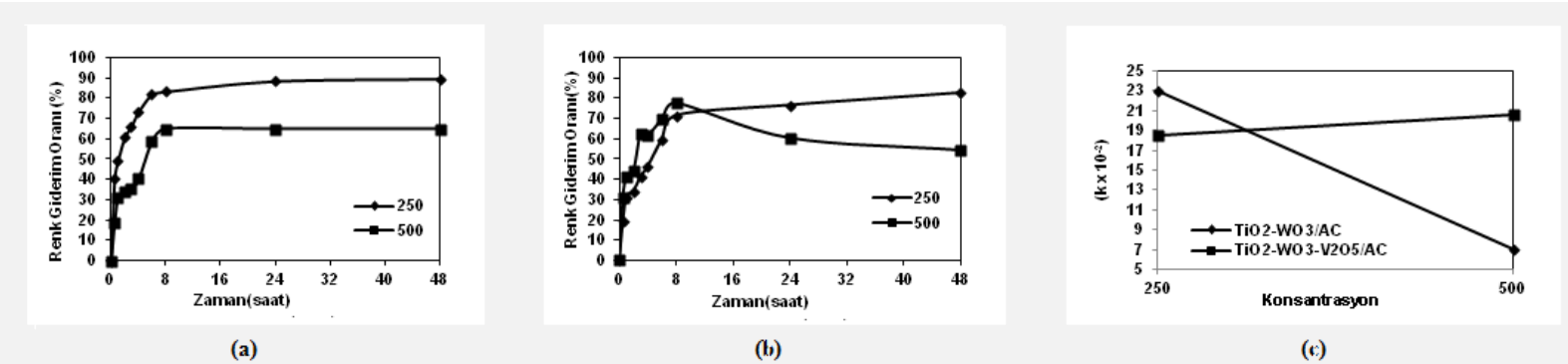


Şekil 6.14. Farklı H_2O_2 miktarı ve katalizörler 0.5g /L kullanıldığında TiO_2/ WO_3/AC (a), TiO_2 /V_2O_5 /WO_3/AC (b) zamanla atık suda oluşan yüzde lignin giderim oranları ve her iki katalizörün hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

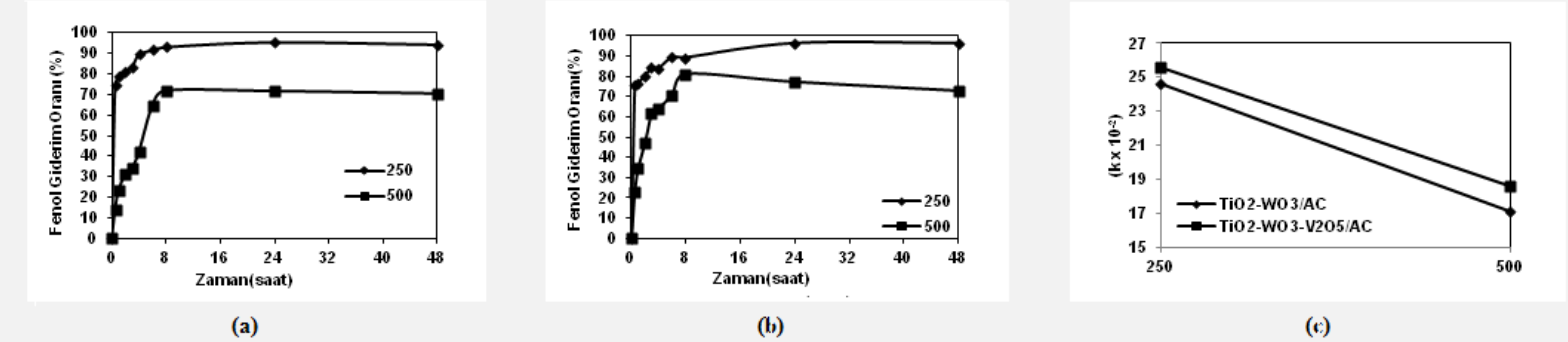
Organik maddelerin giderimlerinde, H_2O_2 ile direkt ve $OH^{\cdot}$ radikalleri ile de indirek bir etkileşmenin olabileceği ifade edilmektedir (Oukılı vd, 2001, Hung-Yee, S. 2006.). Bir diğer çalışmada, UV ve H_2O_2 ile katalitik reaksiyonlarda organik maddelerin önemli oranda giderilebileceği ve özellikle pestisid türevlerinde çok yüksek verim sağlandığı rapor edilmektedir (Qamar&Muneer., 2005). Başka bir çalışmada fotolitik işlemler esnasında O_3 ve UV bir arada kullanıldığında yüksek sıcaklıkta ortamda radikalik ürünlerin önemli oranda artabileceği ve buna bağlı olarak organik maddelerin belirgin şekilde yükseltgenebileceği rapor edilmektedir (Hung-Yee Shu, 2006). Sunulan çalışmada konsantrasyon arrttıkça arttıkça, fenol ve lignin gideriminin artışın olması yukarıda verilen literatür çalışmalarına uygunluk göstermektedir.

6.5 Atıksu Konsantrasyonu Etkisi

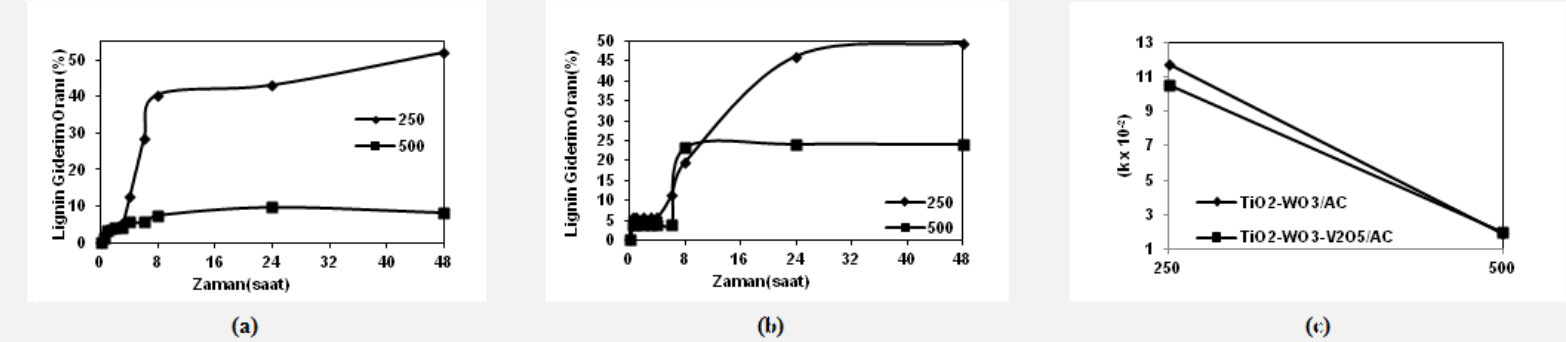
Sunulan çalışmada farklı miktarlarda atıksu konsantrasyonu kullanılarak, karasuda meydana gelene değişimler fotokatalitik olarak araştırıldı. Elde edilen sonuçlar renk, fenol ve lignin için sırasıyla Şekil 6.15, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 de garfik edildi. Tüm şekiller incelendiğinde, genel olarak konsantrasyon arttıkça zamanla renk, fenol ve lignin gideriminde azalma gözlenmektedir. Bu durum, konsantrasyona bağlı olarak organik yükün fazlalığı ve dolayısıyla ortamdaki türbiditenin yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.15. Farklı atık su miktarları kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla gözlenen renk giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Katalizör miktarı: 0.5g /L, Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.16. Farklı atık su miktarları kullanıldığında $TiO_2/WO_3/AC$ (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3/AC$ (b) zamanla gözlenen fenol giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Katalizör miktarı: 0.5g /L, Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)



Şekil 6.17. Farklı atık su miktarları kullanıldığında TiO_2/WO_3/AC (a), $TiO_2/V_2O_5/WO_3$/AC (b) zamanla ignin giderim oranları ve hız sabitlerinde meydana gelen değişimler (c) (Katalizör miktarı: 0.5g /L, Doğal pH: 5.0, Sıcaklık: 298K, O_3: 1.5L/dak , H_2O_2 :15 mL ve UV: 17 Watt)

Sonuç olarak, ileri arıtım tekniklerinden birisi olan oksidasyon yöntemi kullanılarak TiO_2/AC, V_2O_5/TiO_2/AC, W_2O_5/TiO_2/AC, $V_2O_5/W_2O_5/TiO_2$/AC nanopartikülleri ile karasuyun fotokatalitik arıtılmasına çalışıldı. Bu işlemler için öncelikle TiO_2 ve aktif karbon (AC) bir arada kullanılarak $TİO_2$/AC katalizörü, sonrasında ise bu katalizöre W_2O_5 ve V_2O_5 yüklenerek $W_2O_5/TİO_2$/AC ve $W_2O_5/V_2O_5/TİO_2$/AC, katalizörleri sentezlendi. Elde edilen katalizörler kullanılarak, süspansyonun pH'sı, sıcaklık, katalizör türü, ozon miktarı, başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak karasuda meydana gelen renk, lignin ve fenol miktarında meydana gelen değişimler incelendi. Tüm deneyler sonucunda, karasudaki lignin ve fenol konsantrasyon değişimleri standart atıksu analiz yöntemlerine göre analiz edildi. Çalışmalar sonucunda, V_2O_5/TiO_2/AC ve W_2O_5/TiO_2/AC ile en iyi renk giderimi gerçekleşti (%90). Aynıkatalizörlerin fenol giderimlerine etkisi incelendiğinde ise yaklaşık % 90 oranında buna karşın lignin gideriminin %50 oranında gerçekleştiği gözlendi. Ayrıca, reaksiyon süresi ve sıcaklığın; renk, fenol ve lignin giderimlerine etkisi incelendiğinde optimum giderimin 8 saat ve 308K olduğu gözlendi.

KAYNAKLAR

Adhoum, N., Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43 (10), 1281–1287.

Aktas, E.S., Imre, S. Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research,* 35, 2336-2340.

Andreozzi R., Longo G., Majone M., Modesti G. (1998), Integrated Treatment Of Olive Oil Mill Effluents (Ome): Study Of Ozonation Coupled With Anaerobic Digestion, *Water Research,* 32 (8), 2357-2364.

Anonim, (2007). Devlet Planlama Teşkilatı (Dpt), Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Gıda Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu* (2007–2013), Ankara.

Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A. (2004) A Review of Waste Management Options İn Olive Oil Production, *Critical Reviews in Environmental Science And Technology, 34, 209-247*.

Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R. (1991), Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illüminated TiO_2 Suspensions, *Solar Energy Materials*, 24, 564-583

Basmacıoğlu-Malayoğlu H., Aktaş B. (2011), Zeytin Yağı İşleme Yan Ürünlerinden Zeytin Yaprağı İle Zeytin Karasuyunun Antimikrobiyal ve Antioksidan Etkileri; *Hayvansal Üretim* 52(1):49-58

Bayazit Hayta.A., (2006) Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Ailenin Yeri Ve Önemi, *Ahi Evran Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Dergisi*, Cilt:7, Sayı:2, 359-376

Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Lorente, J., Ortuno, A., Del Rio, Ja. (2000). Antioxidant Activity Of Phenolics Extracted From Olea Europaea L. *Leaves. Food Chemistry,* 68: 457-462.

Cooper, W., Zika, P. R. (1983), Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight, *Science,* 200, 22, 711-712,

Doğan, M., Saylak, M, (2000), *Su Kimyası*, Erciyes Üniversitesi Yayınları No:120, Kayseri,

Güler Ç., Çobanoğlu Z. (1994), *Su Kirliliği*, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No. 12, TC Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara

Egemen, Ö., Sunlu U. (1999), *Water Quality (In Turkish).* E.Ü. Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, No: 14, 148s.

Eroğlu E, Gündüz U, Yücel M.(2008). Effect Of Clay Pretreatment On Photofermentative Hydrojen Production From Olive Mill Wastewater, *Bioresource technology,* 99 (15), 6799-6808.

Fırat, J. (2007), *Zeytinyağı fabrikası atığı olan karasuyun mısır bitkisinin yetiştiriciliğinde gübre olarak kullanım olanaklarının araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 120s.

Gonzalez, M., Zarzuelo, A., Gamez, M.J., Utrilla, M.P., Jimenez, J., Osuna, I. 1992. Hypoglycemic Activity Of Olive Leaf, *Planta Med.,* 58 (6), 513-515.

Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L. (1993), Cholorinated Byproducts from the TiO2- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra chloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 177-184

Ha, H.Y., Anderson, M.A. (1996), Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania, *Journal of Environmental Engineering*,.122(3), 217-221

Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E. (1996), TiO_2-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (3), 817-824

Hamdi, M., Garcia, J.L., Elluoz, R., (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment, *Bioprocess Engineering.* 8, 79-84.

Han, D.H., Cha, S.Y. and Yang, H.Y., (2004). Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H_2O_2 process and kinetic study, *Water Research*, 38, 782-2790.

Hung-Yee, S. (2006), Degradation of dye house effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H_2O_2 and in sequence of ozonation with UV/H_2O_2. *Journal of Hazardous Materials B. 133, 92-98.*

İnan H., Dimoglo A., Şimşek A., Karpuzcu M. (2004), "Olive Oil Mill Wastewater Treatment By Means Of Electro-Coagulation", *Seperation and Purification Technology*, 36, 23-31

Israilised, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. and Karvouni, G. (1997). Olive oil waste water treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*. 61, 163-170.

Karaoğlu, M.H, Uğurlu, M. (2010), Studies on TiO_2/Sep/UV/NaOCI photo catalysed degradation of Reactive Red 195, *Journal of Hazardous Materials;*174;1-3;864-871

Kestioglu, K., Yonar, T. and Azbar, N. (2004), Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes(AOPs) as a means of pre-treatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40, 2409-2416.

Kırıl Mert, B., Kestioğlu, K; Yalılı Kılıç, M, (2008.) Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Evsel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle Araǧtırılması, *Ekoloji,* 17, 66, 39-46

Madran C (1991), Doğayı Tahrip Etmeden Sürdürülebilir Kalkınma Modelinin Benimsetilmesinin Devlete, Tüketiciye Ve Sanayiciye Getireceği Görev Ve Sorumluluklar, *Ekonomik Büyüme Ve Çevre Koruması, Yabancı Sermaye Koordinasyon Derneği,* Yased Yayını No: 39, Ankara.

Malati M.A. (1995) The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environ. Tech.*, 15, 1093-1099

Öcal, A. (2005), *Zeytinyağı atık suyu ve pirinanın bitki yetiştirilmesinde kullanım olanaklarının anlaşılması,* Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 65s.

Oktav, E., Şengül, F. (2003) Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı, *Skkd,* 13(3), 8-17.

Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C. (1990), Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems, *Waste Management,* 10, 65-71.

Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S. (1988) Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Water Res.*, 22, 663-668

Rajenshwar, K. (1996), Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 454-458.

Sassi B., Boularbah A., Jaouad A., Walker G., Boussaid A. (2006), A Comparison Of Olive Oil Mill Wastewaters (Omww) From Three Different Processes İn Morocco, *Process Biochemistry,* 41, 74-81.

Sedlak, D. L., Andren, A. W. (1991), Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol.,* 25 (8), 1419-1427

Sun, Y., Pignatello, J. J.(1993), Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe^{3+}/H_2O_2 /UV, *Environ. Sci. Technol.,* 27, 2, 304-310

Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E. (2002), Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri, *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı,* 35-45, Zeytinli

Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H. (1993), The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater, *Environmental Progress,* 12(1), 54-60

Tan A. (2006), *Atık Sularda Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 96s

Tseng, J.M., Huang, C.P. (1991), Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Wat. Sci. Tech.,* 23, 377-387

Tsonis, S.P., Tsola, V.P., and Grigoropoulos, S.G. (1989),. Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater, *Toxicological and Environmental Chemistry,* 20-21, 437-457.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabro, V. and Iorio, G., (2002). An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J Membrane Science,* 209, 519-531.

Turchi, C.S., Ollis, D.F., (1990), Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catalysis,* 122, 178-192

Uğurlu M., Hazırbulan A.S., (2007). The removal of some organic compounds from Pre-treated olive mill wastewater by sepiolite. *Fresenius Environmental Bulletin,*. 16(8), 887-895.

Uğurlu M., Kula, I. (2007), Decolourization and Removal of Some Organic Compounds from Olive Mill Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Lime Treatment, *Env Sci Pollut Res,* 14 (5) 319 – 325

Uğurlu, M. and Karaoğlu, H. (2009)"Removal of some compounds from Bleached Kraft Mill Effluent by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as photocatalyst*" Environ Sci Pollut Res,* 16/265–273

Uğurlu, M. and Karaoğlu, M.H. (2011), TiO_2 supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater, *Chemical Engineering Journal,* 166, 859-867.

Uğurlu, M. Karaoğlu, M.H. and Kula I. (2010), The color removal and photocatalytic degradation of olive mill waste water by using UV/H_2O_2/TiO_2/Sep. nanoparticle, *Ecology Journal 19, 77, 97-106.*

Uğurlu, M. Karaoğlu, M.H., **(2**013), Decolourization and Removal of Phenol Compounds from Olive Mill Wastewater by O_2/UV/$NaBO_3$, *Fresenius Environmental Bulletin,* 22,3,752-763**.**

Uğurlu, M. Karaoğlu, M.H. (2010), The photocatalytic degradation of TOC and Organic acid from olive mill waste water by using UV/H_2O_2/TiO_2/Sep. nanoparticle, *Fresenius Environmental Bulletin,* 19; 12. 2883 -2888

Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H,(2011)Photocatalytic removal of olive mill waste water by TiO_2 loaded on sepiolite and under natural solar irradiation, *Environmental Progress & Sustainable Energy,* 30, 3, 326-336,

Uluçam, G., 1997, *Tunca Nehrinde kimyasal kirliliğin araştırılması ve sonuçta ortaya çıkacak en yüksek kimyasal kirliliğin giderilmesi için uygulanacak arıtma metodunun incelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 153s.

Ünsal, A. (2000), *Ölmez Ağacın Peşinde Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı,.* Yapı Kredi Yayınları, İstanbul, 294s.

Vlyssides, A.G., Bouranis, D.L., Loizidou, M.And Karvouni, G. (1996) Study Of A Demonstration Plant For The Cocomposting Of Olive-Oil-Processing Wastewater and Solid Residue. *Bioresources Technology,* 56,187-193.

Yalılı Kılıç M, Kaya G., Kestioğlu K., (2009).Kimyasal, Biyolojik Ve İleri Arıtma Yöntemleri İle Zeytin Karasuyunun Arıtımına Yönelik Bir Envanter Çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 14, Sayı 2, 193-198.

Zepp, R. G., Hoigne, J., Bader, H. (1987), Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, Environ. Sci. Technol., 21, 443-450.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Aylin AYYILDIZ

Uyruk : T.C.

Medeni Hali : Bekar

Telefon : 0 555 867 67 42

D. Yeri ve Tarihi : Denizli 1987

E-posta : aylin_6692@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2014
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2011
Lise	Kazım Kaynak Anadolu lisesi	2006

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2014-HALEN	Erkan Danışmanlık İş Güvenliği Hizmetleri	İş Güvenliği Uzmanlığı

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma		X	
Anlama		X	
Okuma		X	