KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT ATIKSULARINDAN İLERİ OKSİDASYON/ULTRAFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ

ÖDÜL KILIÇOĞLU

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON/ULTRAFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ

ÖDÜL KILIÇOĞLU

Yrd.Doç.Dr. Esra CANDOĞAN
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Aykan KARADEMİR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Coşkun AYDINER
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 113Y369 numaralı "Yoğun Su Tüketilen Endüstrilerde Bütünleşik İleri Oksidasyon/Membran Filtrasyon Sistemi İle Su Geri Kazanımı Ve Konsantre Yönetimi" başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş çalışmalardan elde edilmiş sonuçlardan üretilmiş olup; desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a,

Bu projenin hayata geçmesine vesile olan Gebze Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Coşkun AYDINER'e,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol göstererek doğru adımlar atmamı sağlayan, bilgisi ve desteğiyle her zaman yanımda olan ve proje asistanları ekibine beni dahil ederek, bilgi ve tecrübelerini bize aktarıp, fikir ve bilgileri doğrultusunda, bu yolda bana ışık tutan danışman hocam Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Esra CAN DOĞAN'a,

Tezimin içerisinde buluna Autocad program çizimlerini yapmamda yardımcı olan ve her zaman yanımda olduğunu hissettiğim değerli abim Y. Mimar Önder KILIÇOĞLU'na,

Tez çalışmam boyunca bana destek olan ve yardım eden değerli çalışma arkadaşlarım Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş. Gör Ali Oğuzhan NARCI'ya, Elif DURNA'ya, Umur Alkan AKBACAK'a, ve aynı zamanda bana deney çalışmalarımda yardımlarını eksik etmeyen değerli Çevre Mühendisi adayları olan Rabia DEMİRBAŞ'a, Sevgi TOPÇU'ya, Yasemin KARA'ya, Elvan KARGIN'a ve değerli Çevre Mühendisleri arkadaşlarım olan Işıl ÇELİK'e, Beril ERASLAN'a

Hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda yanımda bulunan aneannem Zülfiye AKÇAY'a, dayım Şirin AKÇAY'a, teyzem Gülizar ÖZER'e, Dilber AKÇAY'a

Şüphesiz bugünlere gelebilmem için sonsuz fedakârlıkları, destekleri, sevgileri ve güvenleri için öncelikle babam ve annem Yahya KILIÇOĞLU'na, Selma KILIÇOĞLU'na daha sonra her biri birbirinden değerli abim ve ablalarıma Önder KILIÇOĞLU'na, Özden GÜNEŞER'e, Gülistan KIZIL'a ve Özgür BAŞAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran - 2015 Ödül KILIÇOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xiv
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Kağıt Endüstrisi 3
1.1.1. Kağıt üretiminde kullanılan hammaddeler 4
1.1.2. Kağıt üretim prosesi 5
1.1.3. Kağıt endüstrisinde su kullanımı 7
1.1.4. Kağıt endüstrisi atıksularının özellikleri 10
1.1.5. Kâğıt endüstrisi atıksuyu için durum değerlendirmesi 13
1.2. İleri Oksidasyon Prosesleri 14
1.2.1. UV/Oksidasyon teknolojileri 15
1.2.1.1. Homojen prosesler 16
1.2.1.2. Heterojen prosesler 16
1.3. Membran Prosesleri 25
1.3.1. Genel prensipler (tanım, oluşum, kısıtlayıcı faktörler ve ihtiyaç) 27
1.3.2. Membran tipleri 28
1.3.2.1. Mikrogözenekli membranlar 29
1.3.2.2. Homojen membranlar 29
1.3.2.3. İyon değiştirici membranlar 30
1.3.2.4. Asimetrik membranlar 30
1.3.2.5. Seramik, metal ve sıvı membranlar 32
1.3.2.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar 33
1.3.3. Membran prosesleri 34
1.3.3.1. Mikrofiltrasyon (MF) 35
1.3.3.2. Ultrafiltrasyon (UF) 35
1.3.3.3. Nanofiltrasyon (NF) 36
1.3.3.4. Ters osmoz (TO) 36
1.3.4. Yönetim metotları 36
1.3.5. Membran konsantreleri yönetiminde karşılaşılan genel zorluklar 37
1.3.6. Endüstriyel membran konsantreleri bertaraf problemleri 38
1.4. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri 38
1.4.1. Basınç sürücülü membran prosesler (MP) ile arıtma 38
1.4.2. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) ile arıtma 39
1.4.3. Bütünleşik İOP/MP sistemi ile arıtma 40
1.5. Ülkemizdeki Mer'i Mevzuat ve Mevcut Durum Değerlendirmesi 41
2. MALZEME ve YÖNTEM 43

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Membranlar 43
2.2. Ham Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun Karaktrizasyonu 46
2.3. Deneysel Sistemin Kurulumu 47
2.4. Deneysel İzleme ve Analitik Yöntemler 48
2.5. Deneysel Tasarım Yöntemi 49
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 55
3.1. Hibrit İOP/Batık UF Deneysel Çalışma Sonuçları 55
3.2. Kağıt Atıksularının İOP/Batık UF Hibrit Sistemin Arıtımı 55
3.2.1. Fenton deneyleri 55
3.2.1.1. İleri oksidasyon prosesinin (İOP) deneysel performansı 55
3.2.1.2. Batık UF prosesin deneysel performansı 62
3.2.1.3. İOP/Batık UF hibrit sistemin deneysel performansı 67
3.2.1.4. İOP/Batık UF hibrit sistem performansının optimizasyonu 73
3.2.2. Foto-Fenton deneyleri 80
3.2.2.1. İleri oksidasyon prosesinin (İOP) deneysel performansı 80
3.2.2.2. Batık UF prosesin deneysel performansı 89
3.2.2.3. İOP/Batık UF hibrit sistemin deneysel performansı 104
3.2.2.4. İOP/Batık UF hibrit sistem performansının optimizasyonu 119
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 129
KAYNAKLAR 132
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER 139
ÖZGEÇMİŞ 140

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kağıt üretim prosesi ve atıkların oluşumu 1
Şekil 1.2. Bir kağıt fabrikasında temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler 8
Şekil 1.3. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri 12
Şekil 1.4. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi 28
Şekil 1.5. Kompozit bir membranın kesit görünümü 31
Şekil 1.6. TO, NF, UF ve MF proseslerinin parçacık çapları ve basınca göre karşılaştırılması 34
Şekil 2.1. İOP/batık UF hibrit reaktörü (a) UVC-254 lambalarla donatılmış genel görünüm (b) UVA-365 lambalarla donatılmış genel görünüm (c) Batık UF membran modülün yakından görünümü 43
Şekil 2.2. UVA ve UVC lambalarıyla çalışan reaktör a) UVC Lambasıyla b) UVA Lambasıyla çalışma prensibi. 44
Şekil 2.3. TOK ölçüm cihazı 45
Şekil 2.4. (a) UV C-254 ışık ölçer (b) UV A-365 ışık ölçer 45
Şekil 2.5. KOİ-H2O2 ilişki grafiği 49
Şekil 2.6. Çalışmada uygulanan deneysel tasarım yöntemi 50
Şekil 2.7. Hibrit İOP/batık UF reaktörde lamba sayısına bağlı ışık şiddeti değişimleri 51
Şekil 3.1. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarına göre TOK (a), KOİ (b) değişim grafikleri (Her bir grafikte, eksenlerde verilen H202/TOK ve H202/Fe2+ ile değişimi gösterilen parametre hariç kalan proses parametrelerinin tamamı için ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.) 61
Şekil 3.2. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202ve Fe2+ konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre TOK giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 65
Şekil 3.3. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202ve Fe2+ konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre KOİ giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 66
Şekil 3.4. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre süzüntü akısı (J, L /m2.sa)grafikleri (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 67

Şekil 3.5. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre TOK giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 70
Şekil 3.6. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre KOİ giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 71
Şekil 3.7. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre süzüntü akısı (J, L/m2·sa) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) 72
Şekil 3.8. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için model ve deneysel performans sonuçları 75
Şekil 3.9. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için model ve deneysel performans sonuçları 75
Şekil 3.10. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H202 konsantrasyonu 76
Şekil 3.11. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu 76
Şekil 3.12. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında her iki optimum işletme deneyi için zamana karşı değişen UF süzüntü akısı 77
Şekil 3.13. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları 78
Şekil 3.14. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen demir konsantrasyonları 78
Şekil 3.15. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD1 ve 21 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları 79
Şekil 3.16. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarına göre TOK (a) ve KOI (b) giderim verimi (%) grafikleri 87
Şekil 3.17. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton

prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H202 ve ışık şiddetine (IŞ) göre TOK (a) ve KOI (b) giderim verimi (%) grafikleri....88
Şekil 3.18. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 92
Şekil 3.19. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 93
Şekil 3.20. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 94
Şekil 3.21. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 95
Şekil 3.22. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 96
Şekil 3.23. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 97
Şekil 3.24. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 98
Şekil 3.25. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 99
Şekil 3.26. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen

H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 100
Şekil 3.27. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 101
Şekil 3.28. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (*J*, L/m^2·sa) grafikleri 102
Şekil 3.29. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (*J*, L/m^2·sa) grafikleri 103
Şekil 3.30. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 108
Şekil 3.31. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 109
Şekil 3.32. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 110
Şekil 3.33. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri 111
Şekil 3.34. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 112
Şekil 3.35. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 113

Şekil 3.36. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 114
Şekil 3.37. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri 115
Şekil 3.38. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 116
Şekil 3.39. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 117
Şekil 3.40. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 118
Şekil 3.41. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri 119
Şekil 3.42. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVC-254 kullanılan optimum işletme deneyi 1 için model ve deneysel performans sonuçları 122
Şekil 3.43. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVA-365 kullanılan optimum işletme deneyi 2 için model ve deneysel performans sonuçları 122
Şekil 3.44. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVC-254 kullanılan optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu 122
Şekil 3.45. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVA-365 kullanılan optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu 123

Şekil 3.46. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları 124
Şekil 3.47. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları 124
Şekil 3.48. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında her bir optimum işletme deneyi için zamana karşı değişen UF süzüntü akıları 125
Şekil 3.49. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Foto-Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD1 ve 21 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları 126
Şekil 3.50. İOP/batık UF hibrit reaktörde kâğıt atıksuyunun Foto-Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD2 ve 27 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları 126
Şekil 3.51. Fenton ve foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun optimum arıtım performansları 127

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimi 10
Tablo 1.2. Mikrogözenekli ve ultragözenekli membran hazırlama yöntemleri 29
Tablo 1.3. Bazı membran ayırma prosesleri 35
Tablo 2.1. Çalışmada yer alan UF membranları listesi 46
Tablo 2.2. Kağıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu 47
Tablo 2.3. Kâğıt Endüstrisi Atıksularında analiz parametreleri ve yöntemleri 48
Tablo 2.4. İOP/UF hibrit sistem Taguchi tasarım deneyleri değişkenleri ve seviyeleri 50
Tablo 2.5. Fenton deneyleri için değişkenlerin kodlanmış değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 4^8) 53
Tablo 2.6. Foto–Fenton deneyleri için değişkenlerin kodlanmış değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^9$) 54
Tablo 3.1. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İO prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^6$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçlar 57
Tablo 3.2. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında UF prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^8$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçlar 58
Tablo 3.3. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri (%) 59
Tablo 3.4. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörün performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları 60
Tablo 3.5. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörü için proses performans parametrelerine ait model denklemleri 61
Tablo 3.6. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları 63
Tablo 3.7. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametrelerine ait model denklemleri 64
Tablo 3.8. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için lineer modelin (Model I) ANOVA analiz sonuçları 68
Tablo 3.9. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için model denklemleri 69

Tablo 3.10. İOP/batık UF hibrit sistemde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımı için belirlenmiş optimum proses işletme şartları 74
Tablo 3.11. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İO prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^8$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçları 82
Tablo 3.12. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UF prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^{10}$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçları 83
Tablo 3.13. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri (%) 84
Tablo 3.14. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörün performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları..... 85
Tablo 3.15. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörü için proses performans parametrelerine ait model denklemleri 86
Tablo 3.16. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları 90
Tablo 3.17. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametrelerine ait model denklemleri 91
Tablo 3.18. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için lineer modelin (Model I) ANOVA analiz sonuçları 105
Tablo 3.19. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için model denklemleri 106
Tablo 3.20. İOP/batık UF hibrit proseste kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımı için belirlenmiş optimum proses işletme şartları.... 121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A : Alan, (m^2)
J_w : Akı, (L/m^2.saat)
R : Süzme Oranı, (%)
ΔT : Sıcaklık Farkı, (°C)
Δt : Zaman Farkı
ΔV : Hacim Farkı, (m^3)
S: : Standard Sapma
r^2: : Korelasyon
µm : Mikrometre
mS : Milisimens

Kısaltmalar

AKM : Askıda Katı Madde
AOX : Adsorplanabilen Organik Halojen
CNT : Karbon nano tüpler
ÇOK : Çözünmüş Katı Madde
dk : Dakika
EPA : Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı
EPA : Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
İB : İletim bandından
İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MD : Membran Distilasyon
mL : Mililitre
MP : Membran Prosesleri
NF : Nanofiltrasyon
OD : Optimizasyon Deneyi
PDMS : Hidrofobik polidimetilsiloksan
PEG : Hidrofilik polietilen glikol
POSS : Polihedral oligomerik silseskuioksanlar
PVDF : Poliviniliden diflorid
TÇK : Toplam Çözünmüş Katı
TKN : Toplam Kjeldahl Azotu
TN : Toplam Azot
TO : Ters Osmoz
TOK : Toplam Organik Karbon
UF : Ulrafiltrasyon
UV : Ultraviyole
WHO : World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

KAĞIT ATIKSULARINDAN İLERİ OKSİDASYON/ ULTRAFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİ KULLANARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında fenton/foto fenton destekli batık ultrafiltrasyon hibrit sistemi kullanılarak organik madde giderimi amaçlanmıştır.

Çalışma KOİ, TOK ve J parametreleri dikkate alınarak yorumlanmıştır. Çalışma Taguchi deneysel tasarım uyarınca planlanarak gerçekleşmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen deneysel tasarım sonuçları optimizasyon adımında doğrulanarak, optimizasyon işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçların doğrulaması yapılmıştır. Dört farklı membran (UP020, UH050, UV150, UP005) türü ile çalışımıştır. Optimum arıtma şartlarının fenton/uf bütünleşik hibrit prosesinde (atıksuyun 520 mg TOK/L değeri için 3120 mg H_20_2/L ve 281 mg Fe^{2+}/L ilavesi) 56 dakikalık işletimle, yaklaşık %64,03 TOK ve %74,9 KOİ giderim verimleri elde edilebildiği görülmüştür. Bu noktada, optimizasyon adımında, doğrulama deneylerinde kullanılan atıksuyun ortalama kalitesindeki değişimlere dayalı muhtemel performans etkilerini görmek amacıyla organik madde giderimi ve çıkış suyu akısı dikkate alındığında, en iyi performansın görüldüğü 21 no'lu Taguchi deneyi olduğu görülmüştür. Foto fenton/uf hibrit sistemi prosesinde UVC-254 ve UVA-365 olarak iki farklı ışık türü kullanılmıştır. Optimizasyon öncesi, her iki ışık kaynağı türü için mevcut en iyi deneysel performanslar beraberce dikkate alınarak, proseslerin etkinliğinde önemli sonuç parametreleri olan TOK, KOI ve J parametreleri için sırasıyla %75, %85 ve 150 L/m^2.sa hedef değerlerine ulaşılmasının arzu edildiği amaç doğrultusunda yazılım aracılığıyla UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynakları için iki ayrı optimum işletme şartı seçilerek belirlenmiştir. Hibrit İOP/UF sistemde sürekli işletimli UVC-254 destekli foto-Fenton oksidasyonda optimum işletme şartı 21 nolu Taguchi deneysel tasarımı olduğu görülmüştür. Çıkış suyunda önemli bir hidrojen peroksit kaybı olmaksızın, Fenton prosesi için 56 dakikada %64,0 TOK ve %74,9 KOİ giderimi elde edilirken, UVC-254 destekli foto-Fenton prosesinde 44 dakikada %70,7 TOK-%81,1 KOİ giderimi, UVA-365 için 42 dakikada %66,5 TOK ve %76,1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her üç proseste UF süzüntü akılarına bakıldığında, UVA-365/UP020 ışık kaynağı/membran türü ikilisinde süzüntü akısı çok düşük olmasına rağmen, organik madde giderim verimleri yüksek çıkmıştır. Hibrit proseste endüstriyel kağıt atıksularının ~ %75 verimle kısa sürede etkin bir organik madde giderimi performansıyla arıtımının gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenton-Foto Fenton, İleri Oksidasyon Prosesi, Kağıt Atıksuyu, Membran Prosesi, Organik Madde Giderimi.

ORGANIC MATTER REMOVAL FROM PAPER WASTEWATER BY USING ADVANCED OXITATION/ULTRAFILTRATION

ABSTRACT

In this study, Fenton / Photo Fenton backed hybrid organic matter removal using submerged ultrafiltration system was aimed.

The study, considering COD, TOC and J parameters been interpreted. The study was planned and implemented in accordance with Taguchi experimental design. Study design results obtained in the experimental result is verified in the optimization step, the optimization process has been applied and verification of the results obtained was performed. Four different membrane (UP020, UH050, UV150, UP005) species were studied. In Fenton / NF integrated hybrid process, the optimum treatment conditions (for wastewater 520 mg TOC / L, 3120 mg H202 / L and 281 mg Fe 2+ / L addition) 56 minutes with the operation, approximately 64,03% TOC and 74,9% COD removal efficiency was observed can be obtained At this point, the optimization step verification in order to see the potential performance impact based on changes in the wastewater average quality used in the experiment, when the organic matter removal and effluent flow is taken into consideration, it was observed that the experiment Taguchi is 21 numbered seen the best performance. In the process Photo Fenton / NF hybrid system, UVC and UVA-254-365 uses two different types of light. Before the optimization, available for both light source type considering together the best experimental performances, an important outcome parameters in the efficacy of the process, TOC, 75% for COD and J parameters, 85% and 150 L / m2.s with the purpose of achieving the target value for software through UVC-254 and UVA-365 light source is determined by selecting two optimal operating condition. Hybrid IOP / UF system, continuously operated UVC-254 supported optimum operating condition of the photo-Fenton oxidation has been shown to be 21. Taguchi experimental design. Without a major loss of hydrogen peroxide in the effluent, Fenton process for while obtaining removal 64,0% TOC and 74,9% COD in 56 minutes, UVC-254 supported photo-Fenton 70,7% toxicity 81,1% in 44 minutes in the process of COD removal, in 42 minutes to UVA-365 66,5%, 76,1% TOC and COD removal efficiency was obtained. In all three processes, when the UF filtrate flux observed, UVA-365 / UP020 light source / membrane type, although two of the filtrate flux is too low, is higher organic matter removal efficiencies. In the hybrid process of industrial wastewater paper, observed approximately 75% yield, as soon as possible an effective removal of organic matter is determined by the performance of the treatment.

Keywords: Fenton- Photo Fenton, Advanced Oxidation Process, Paper Wastewater, Membrane Process, Removal Organic Matter.

GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artması, şehirleşme ve endüstrileşme sonucu çeşitli kirleticiler sulara karışmakta ve su kaynaklarının kalitelerinin bozulmasına nihayetinde de kirlenmesine neden olmaktadır.

Su, en önemli doğal kaynakların başında gelmektedir. Suya karışan maddelerin suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesi sonucu su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği günümüzde önemli bir çevre sorunudur, çünkü kirlenen su ortamları hem insan sağlığı hem de suda yaşayan canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır.

Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri sanayi tesisleridir. Gıdadan ilaca, kağıttan içkiye, kimyadan tekstile, metalurjiden petrokimyaya, çimentodan deriye büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesisleri birbirinden farklı, sayılamayacak kadar çok maddeyi atık olarak sulara boşaltmaktadır

Ülkemizde kişi başına su tüketimi 1650-1700 m^3/yıl civarında olup, bugün ki nüfus artış hızı ve kalkınma verileri ışığında 2025-2030 yılları arasında su fakiri (<1500 m^3/kişi.yıl) ülke durumuna düşeceğimiz konunun uzmanları tarafından iyi bilinen ve dikkatlice takip edilen bir gerçektir. Bunun yanı sıra, ülkemizdeki sanayi tesislerinin sayısı ve faaliyet çeşitliliklerinin artması ile endüstriyel su taleplerinin arttığı da iyi bilinmektedir. Ayrıca, sanayicimizin ulusal ve uluslararası pazarlarda yüksek rekabet gücüne sahip olabilmeleri hususu dikkate alındığında, yüksek miktarlarda su tüketen sanayi kollarında ürün maliyetleri içerisinde önemli girdiler oluşturmaya başlamış "su tarifesi" payının düşürülmesine de ihtiyaç bulunmaktadır. Zira böyle bir ihtiyacın varlığı, yoğun su tüketimine haiz endüstrilerdeki bazı üst düzey yöneticiler/sanayiciler/sektör temsilcileri tarafından da ifade edilmektedir.

Yukarıda bahsi geçen hususlar ortaya koymaktadır ki; sadece ülkemizi değil aynı zamanda birçok dünya ülkesini de yakından ilgilendiren bu durumun varlığı, ilgili endüstrilerde su teminine ve atıksu arıtımına yönelik bütünleşik teknolojilerin

geliştirilerek, çevre korumaya dayalı yenilikçi, ekonomik ve uygulanabilir su ve atıksu yönetimi yaklaşımlarının hayata geçirilmesini gerekli kılmaktadır.

Yoğun su tüketimli kâğıt atıksularından organik madde giderimi hibrit ve entegre bütünlükteki İOP/MP kombinasyonunda, hem teknik hem de ekonomik açıdan sahada uygulanabilir yenilikçi arıttma sistemleri olarak önemlidir.

Bu bağlamda bu tez çalışmasında, kâğıt endüstrisi atıksular içerisinde bulunan organik madde giderimi göz önünde bulundurularak mevcut en iyi teknolojilerin ileri oksidasyon prosesi (İOP) ve membran proses (MP) bir arada kullanılacağı yenilikçi arıtma sistemlerinin gerçek atıksulara uygulanmasını, organik madde gidermi amaçlanmıştır. Foto fenton ve fenton destekli batık ultrafiltrasyon hibrit sitemi kullanılarak çıkış suyu akısı ve organik madde giderimi üzerinden değerlendirilip en iyi şartların bulunması amaçlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kağıt Endüstrisi

Kağıt, kültürel ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden biri olup, kağıt sanayinin gelişmesi bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmişlik düzeylerinin belirleyici etmenlerinden biri olarak kabul edilmektedir.

Kağıt sektörü; odun, yıllık bitkiler ve atık kağıt hammaddelerinden selüloz, odun hamuru, eski kağıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin değişik mekanik, kimyasal işlemlerle kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi koludur. Kağıt, bitkilerin lifli hücrelerinin keçeleştirilmesi suretiyle elde edilen yazı yazılabilecek madde olup, kağıt yapımında kullanılan temel hammadde bir çok bitkide lif halinde bulunan "selüloz"dur. Selüloz ara ürünü, kağıt-karton ise nihai ürünü oluşturmaktadır. Selüloz bir karbonhidrat olup, bitki hücrelerinin duvar dokularının ana kısmını teşkil eder. Selüloz basit elyafları, trakeidler veya odun elyafı halinde ve özellikle pamukta olmak üzere muhtelif bitkilerde tohum elyafı halinde bulunmaktadır (Soyer, 2004).

Kağıt-karton grupları uluslar arası literatürde genel olarak kültürel kağıtlar ve endüstriyel kağıtlar olmak üzere 2 ana başlık altında aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

1) Kültürel kağıtlar

Yazı kağıtları: Üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte kağıtlardır. Kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan üretilmektedir. Gazete kağıdı: Yüksek oranda mekaniksel odun hamuru ile düşük oranlarda kimyasal selüloz içeren ve özellikle gazete basımı için kullanılan kağıtlardır.

2) Endüstriyel kağıtlar

Sargılık kağıtlar: Selüloz, atık kağıt ve odun hamurundan elde edilen ambalaj malzemesi olarak kullanılan kağıtlardır. Temizlik kağıtları: Selüloz ve atık kağıttan

elde edilen az miktarda odun hamuru da içeren düşük gramajlı kağıtlardır. Kraft torba kağıdı: Beyazlatılmamış ya da beyazlatılmış kraft selülozdan üretilen dayanıklı ambalaj kağıdıdır.

Oluklu mukavva kağıtları: Bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt ve/veya üst yüzeylerinin düz tabaka (kraft liner) ile kaplanmasıyla meydana gelen bir üründür. Ambalaj kutularının ima1inde ve kırılgan eşyanın paketlenmesinde destekleyici olarak kullanılır. Kartonlar: Yüksek gramajlı, kalın, tek veya çok katlı olabilen kağıtlardır. Kullanım amacına bağlı olarak çok çeşitli isimlerde ve özelliklerde üretimi yapılmaktadır. Sigara ve ince özel kağıtlar: Genellikle kendir, keten, jüt ve paçavra selülozdan üretilen yüksek mukavemetli ve düşük gramajlı kağıtlardır (Soyer, 2004).

1.1.1. Kağıt üretiminde kullanılan hammaddeler

Kağıt-karton üretim teknolojisi genel olarak, odun, yıllık bitki ve atık kağıt gibi hammaddelerden kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yollarla elde edilen hamurların (elyaf karışımı) dövme, kesme, saçaklandırma ve temizleme gibi işlemlere tabii tutularak dolgu ve şartlandırma maddeleri ilave edildikten sonra elek üzerinde safiha oluşturulması, kurutulması ve bunun uygun ebatta kesilmesi işlemlerini kapsar.

Kağıt üretiminde kullanılan başlıca hammadde selülozdur. Selülozun ana kaynağı ise odundur. Selülozun kağıt yapımında bir hammadde olarak kullanılmasına olanak veren özelliği lifli yapısıdır. Odun, pamuk, saman, kamış, kendir gibi asıl hammadde kaynakları yanında atık kağıt gibi ikincil lif olarak bilinen kaynaklar da kağıt üretiminde önemli yer tutmaktadır. Atık kağıtlar birincil materyallerle karşılaştırıldığında çok daha avantajlıdır.

Kağıt tüketimine olan gereksinimin artması, buna karşın kağıt yapımında kullanılan selülozun hammaddesi olan odun, saman, pamuk gibi doğal kaynakların azalması, kağıt üreticilerinin atık kağıt kaynağına yönelmesini zorunlu kılmıştır. Kağıt üretiminde kullanılan ham maddeleri genel olarak aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz: Kimyasal odun selülozları: Odundan elde edilen, beyazlatılmış veya beyazlatılmamış selülozları kapsar. Odun hamuru: Odundan elde edilen ve mekaniksel,

termomekaniksel, kimyasal-termomekaniksel olarak üretilen odun hamurlarını kapsar. Yıllık bitkilerden üretilen hamur selülozlar: Odun dışındaki buğday sapı, kendir, kenevir, kamış, bambu gibi yıllık bitkilerden kimyasal ve yarı kimyasal olarak olarak elde edilen selülozları kapsar. Atık kağıt hamuru: Sadece kağıt-karton üretiminde kullanılmaya elverişli olan atık kağıtlardan elde edilen kağıt hamurunu kapsar (Şengül, 1991).

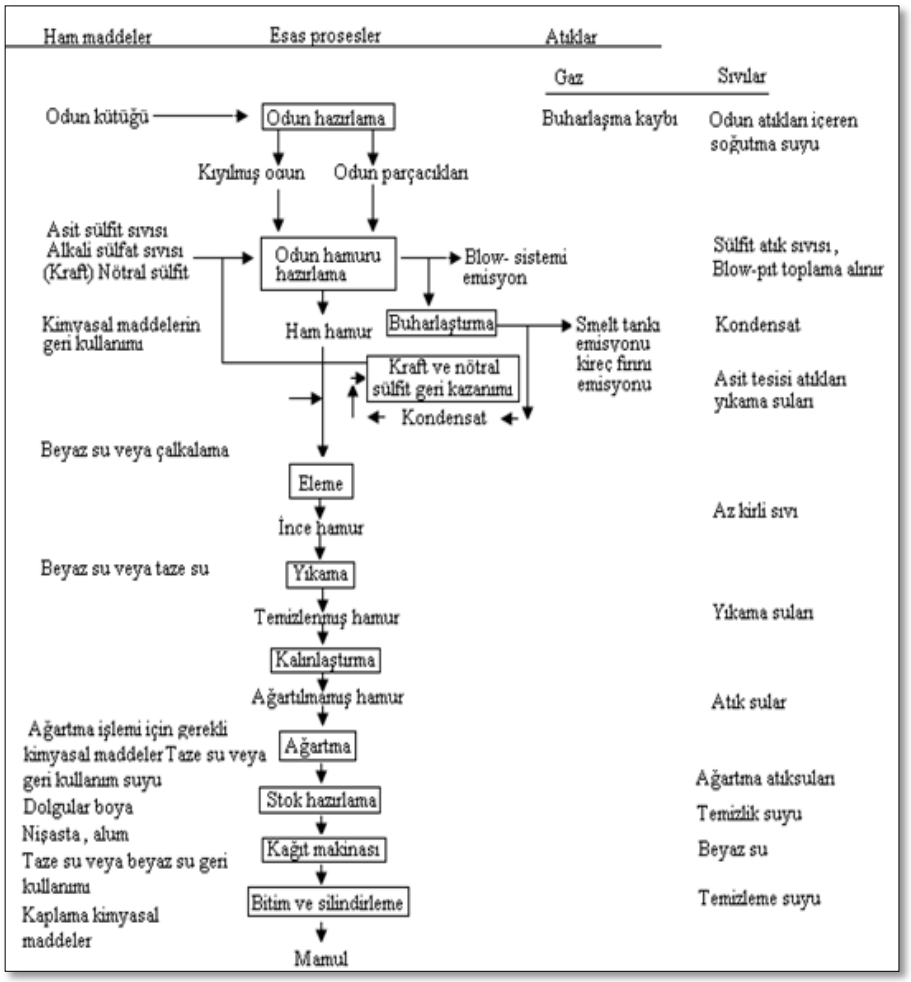
1.1.2. Kağıt üretim prosesi

Kağıt üretim prosesi genel olarak, kağıt hamuru üretimi, hamurun işlenmesi ve kağıt üretimi olmak üzere üç adımda gerçekleştirilir. Üretimde yer alan başlıca işlemler; odun hazırlama, selüloz üretimi, ağartma, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi olarak sıralanmaktadır. Kağıt üretim prosesi ve atıkların oluşumuna ait akım şema T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından Şekil 1.1'de ki gibi verilmiştir. Odun hazırlama; odunun kesilmesi, taşınması, kabuğunun soyulması, yongalanması, elenmesi ve depolanması işlemlerini kapsamaktadır.

Kağıt üretiminde temel adımı oluşturan selüloz üretimi; mekanik, kimyasal veya bu iki yöntemin kombinasyonu ile gerçekleştirilir. Bu yöntemler arasında kimyasal yöntem, oluşturduğu atıksuyun kirlilik yükünün fazla olması nedeni ile çevresel açıdan sorun teşkil etmektedir. Mekanik selüloz üretimi öğütme, temizleme, eleme ve bazı durumlarda termal işlemleri kapsar. Kimyasal selüloz üretiminde amaç odundaki lignini ayrıştırarak elyaf formundaki selüloz ve hemiselülozu ayırmaktır. Kraft (sülfat) ya da sülfit prosesi ile gerçekleştirilir. Kraft prosesi alkali ortamda gerçekleştirilir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan prosestir. Çoğunlukla her tür ağaç için uygulanabilir.

Bu proseste, sodyum hidroksit ve sodyum sülfür karışımından oluşan bir çözelti pişirme çözeltisi olarak kullanılır. Kraft adı verilen uzun lifli ve sağlam kağıt hamuru elde edilir. Pişirme çözeltisinden sodyum hidroksit ve sodyum sülfürün geri kazanılması prosesin bütünü içerisinde ele alınır. Elde edilen kraft hamuru koyu renkli olduğu için yüksek kalitede kağıt üretiminde kullanılması durumunda iyi bir ağartma prosesine tabi tutulmalıdır. Sülfit prosesinde ise ligninin parçalanması için sülfit asidi ve bisülfit iyonlarının karışımından oluşan bir pişirme çözeltisi kullanılır.

Böylece asidik ya da nötral koşullar altında lignin sülfonatlar oluşturularak ligninin selülozdan ayrılması sağlanır. Sülfit prosesi genel olarak yumuşak ağaçlara uygulanır. Sülfit hamuru kraft hamuruna göre daha açık renkli olduğu için kolaylıkla ağartılabilir. Selüloz üretiminde mekanik ve kimyasal işlemlerin kombinasyonu ile yarı kimyasal yöntemler adı verilen yöntemler de uygulanmakta olup uygulama şekilleri benzer proseslere dayanır (Şengül, 1991).



Şekil 1.1. Kağıt üretim prosesi ve atıkların oluşumu (Şengül, 1991)

Çeşitli yöntemlerle elde edilen kağıt hamuru karıştırıcılar kullanılarak su içerisinde dağıtılır. Daha sonra hamura katkı maddeleri eklenir. Kullanılan başlıca katkı maddeleri yapıştırıcılar, dolgu maddeleri ve boyar maddelerdir. En çok kullanılan yapıştırıcı madde ağaç reçineleridir. Reçine suda çözünmediği için NaOH ile reaksiyona sokulup reçine sabununa dönüştürülür. Fakat su uzaklaştırılırken reçine kaybı olacağı için alum yardımıyla reçine liflere sabitlenir. Dolgu maddeleri beyaz

mineral pigmentlerdir ve üretilecek kağıdın opaklığını artırmak için kağıt hamuruna eklenirler. Bu amaçla kullanılan dolgu maddelerinin başlıcaları; kil, kalsiyum karbonat, titanyumdioksit ve talktır. Boyar maddeler renki kağıt üretiminde ya da kağıdın beyazlığını arttırmak için kullanılır. Çözünmeyen mineral pigmentler ve suda çözünebilen boya maddeleri kullanılan iki ana renklendirici malzemedir.

Ağartma prosesinde selüloz içinde kağıda renk veren maddeler oksitlenerek uzaklaştırılır. Proses, esas olarak klorlama ve alkali ekstraksiyon kademelerinden oluşur. Konvansiyonel ağartma işleminde oksitleyici madde olarak klor kullanılır. Günümüzde toksik kirleticilerin azaltılması için klor yerine hidrojen peroksit gibi yükseltgeyiciler ve çeşitli indirgeyici maddelerin kullanımları başlatılmıştır. Klor ile ağartma prosesinde kağıt hamuru, klorlama kulesinde klor gazı ile işleme sokulur. Alkalide çözünebilir hale gelen lignin, NaOH çözeltisi ile muamele edilerek ligninin önemli bir kısmının kağıt hamurundan ayrılması sağlanır. Diğer bir ağartma tekniği ise kağıt hamurunun sıcak alkali çözeltisi ortamında basınçlı oksijen gazına tabi tutulmasıdır. Hidrojen peroksit ile yapılan ağartma işlemi ise perhidroksi (HO_2^-) anyonunun renk veren organik maddelerle reaksiyonu sonucu gerçekleşir. Hidrojen peroksit alkali ortamda ayrışarak perhidroksi anyonunu verir.

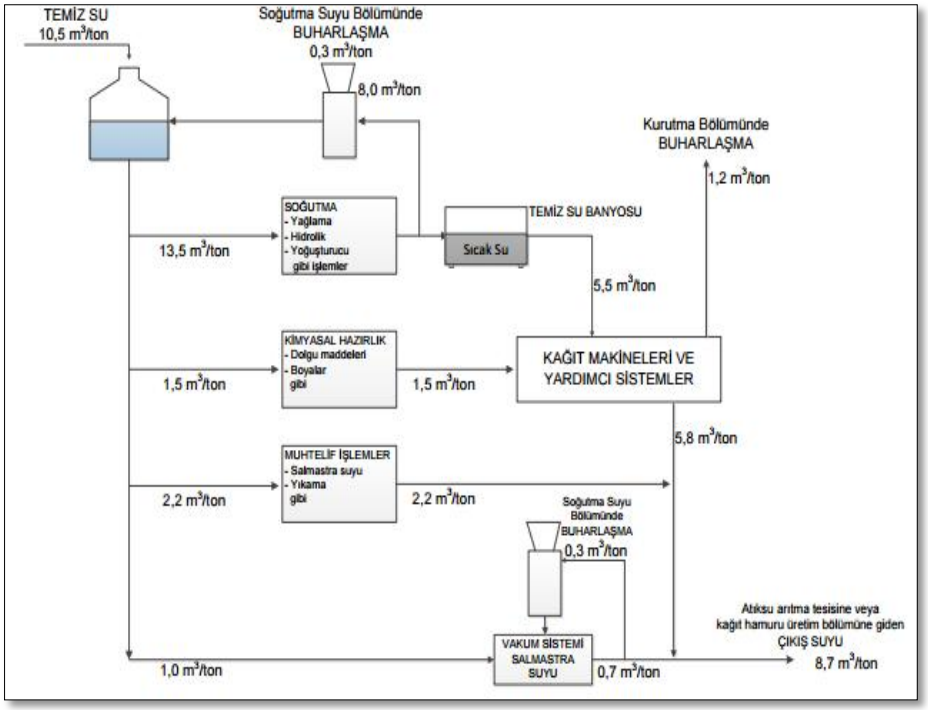
Kağıt ve kağıt ürünleri üretimi kağıt makinalarında gerçekleştirilir. Burada kağıt hamuruna eleme, süzme, sıkıştırma gibi mekanik işlemler ve kurutma işlemi uygulanır. Kağıt makinasında gerçekleştirilen işlemler yaş ve kuru kısımlardan oluşmaktadır. Yaş kısımda basınçlı elekler ile kağıt formasyonu verilmekte ve silindirlerle ön kurutma yapılmaktadır. Kuru kısımda ise kağıdın yüzeyi nişasta ve yüzey tutkalı ile kaplanarak kurutma yapılmakta ve yüzeyi düzgünleştirilerek mal sarıcıda sarılmaktadır (Şengül, 1991).

1.1.3. Kağıt endüstrisinde su kullanımı

Endüstriyel tesislerde, hammaddelerin işlenmesi ve ürün üretilmesi işlemlerinden kaynaklanan atıksulara “endüstriyel atıksu” denir. Bu atıksular yıkama, pişirme, ısıtma, ekstraksiyon, reaksiyon ürünleri, ayırma, taşıma ve kalite kontrol işlemlerinden kaynaklanabilir. Potansiyel kirletici miktarının su kalitesinde istenmeyen değişime sebep olacak miktarda bulunmasıyla su kirliliği oluşmaktadır.

Endüstriyel atıksular tesiste çalışanların banyo, barınma ve yemekhanelerinden gelen evsel nitelikli suları da içermektedir. Endüstriyel atıksular endüstri türüne ve işlenen hammaddeye bağlı olarak birbirinden çok farklılıklar göstermektedir. Bazı endüstriyel atıksular aşırı organik içerikli, kolayca biyolojik olarak ayrışabilir, aşırı inorganik içerikli veya zehirleyici özelikte olabilir.

Kağıt endüstrisi büyük miktarlarda su ve enerjiye ihtiyaç duyan bir endüstridir (Ali ve Sreekrishnan, 2001). Kağıt endüstrisinde temiz su; üretim prosesinde, soğutma suyu ve kazan besleme suyu olarak çeşitli bölümlerde yoğun olarak kullanılır. Sadece kağıt üretimi yapan bir fabrikadaki temiz su ihtiyacı olan prosesler Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Bir kağıt fabrikasında temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler (Remus, 2001)

Şekil 1.2'de belirtilen kağıt fabrikası 10,5 m^3/ton (üretim proseslerindeki işlenen/üretilen ton ürün başına) temiz su kullanmaktadır. Soğutma suyu olarak kullanılan su, yoğuşma sonrası bir su kulesi vasıtasıyla prosese geri devredilmektedir. Kağıt makinelerinde kurutma bölümünde 1 ton kağıtta yaklaşık 1,5 m^3 buharlaşma olmaktadır. Vakum pompalarından gelen geri devredilmiş su şekilde gösterilmemiştir (akış aralığı 6-8 m^3/ton olabilir). Şekilde, yalnızca normal işletme

şartları altında net su akışları (giriş/çıkış) gösterilmiştir (Remus, 2001). Kağıt makineleri için yıkama suyu olarak da adlandırılan temizleme suları, sistemlerin performanslarının sürdürebilmesi için artık kalıntıların ve yağlı akımların temizlenmesinde 5-20 m^3/ton arasında kullanılmaktadır. Dolgu ve katkı maddeleri için çözücü ve seyrelme amacıyla ise 1,5-3 m^3/ton arasında su kullanımı vardır. Proses ekipmanlarının soğutulması için 3-10 m^3/ton temiz su kullanılmaktadır. Bu sular çoğunlukla geri devredildiğinden proses suyu olarak kullanılırken diğer imalat atıklarından ayrılmaktadır. Bu nedenle, bu suyun normal olarak kağıt fabrikalarının su tüketiminde yer almadığı rapor edilmiştir. Enerji santralinde kullanılan su için de aynı durum söz konusudur. Enerji santrallerinde kullanılan 2-3 m^3/ton civarında su, kağıt üretiminde su tüketimi içinde yer almamaktadır (Remus, 2001). Ayrıca aşağıdaki Tablo 1.1'de kağıt hamuru üretim (sülfat, sülfit ve mekanik kağıt hamuru) ve geri kazanılmış kağıttan kağıt üretim proseslerindeki su tüketimi özetlenmiştir.

Avrupa'da kağıt hamuru üretim tesislerinde 15-100 m^3/ton gibi bir aralıkta, önemli miktarlarda su tüketimi vardır. Yaklaşık 50 m^3 su/ ton üründen daha yüksek değerler, soğutma suyu amacıyla kullanılan kısmı temsil etmektedir. Tesislerde liflerin parçalanması ve diğer proseslere taşınması için zımpara taşlarının soğutulmasında da önemli miktarda su kullanılmaktadır. Mekanik kağıt hamuru üretim tesislerinde su sistemleri genellikle yüksek sıcaklık şartlarının devamı için kapalı bir sistem içinde kullanılır. Temiz su sadece izolasyon suyu ve soğutma suyu olarak kullanılır (Remus, 2001).

Tablo 1.1. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimi (Remus, 2001)

Üretim Türü	**Üretim türüne bağlı su tüketiminin gerçekleştiği proses**	**Su tüketim miktarı (m^3 su / ton ürün)**
Kraft (sülfat) hamuru prosesi	Genel olarak sülfat hamuru üretimi	15 – 100
Sülfit hamuru prosesi	Magnezyum bisülfit bazlı kağıt hamuru üretimi	40 – 100
Mekanik kağıt hamuru üretim prosesleri	Mekanik odun selülozu	5 – 15
	Termo mekanik selüloz	4 – 10
	Kimyasal termo mekanik selüloz	15 – 50
Geri kazanılmış kağıttan kağıt üretimi prosesleri	Kaplanmamış katlanır kutu	2 – 10
	Kaplanmış katlanır kutu	7 – 15
	Ambalaj kağıdı	1,5 – 10
	Gazete kağıdı	10 – 20
	İnce kağıtlar (peçete vs.)	5 – 100
	Yazı ve baskı kağıdı	7 – 20

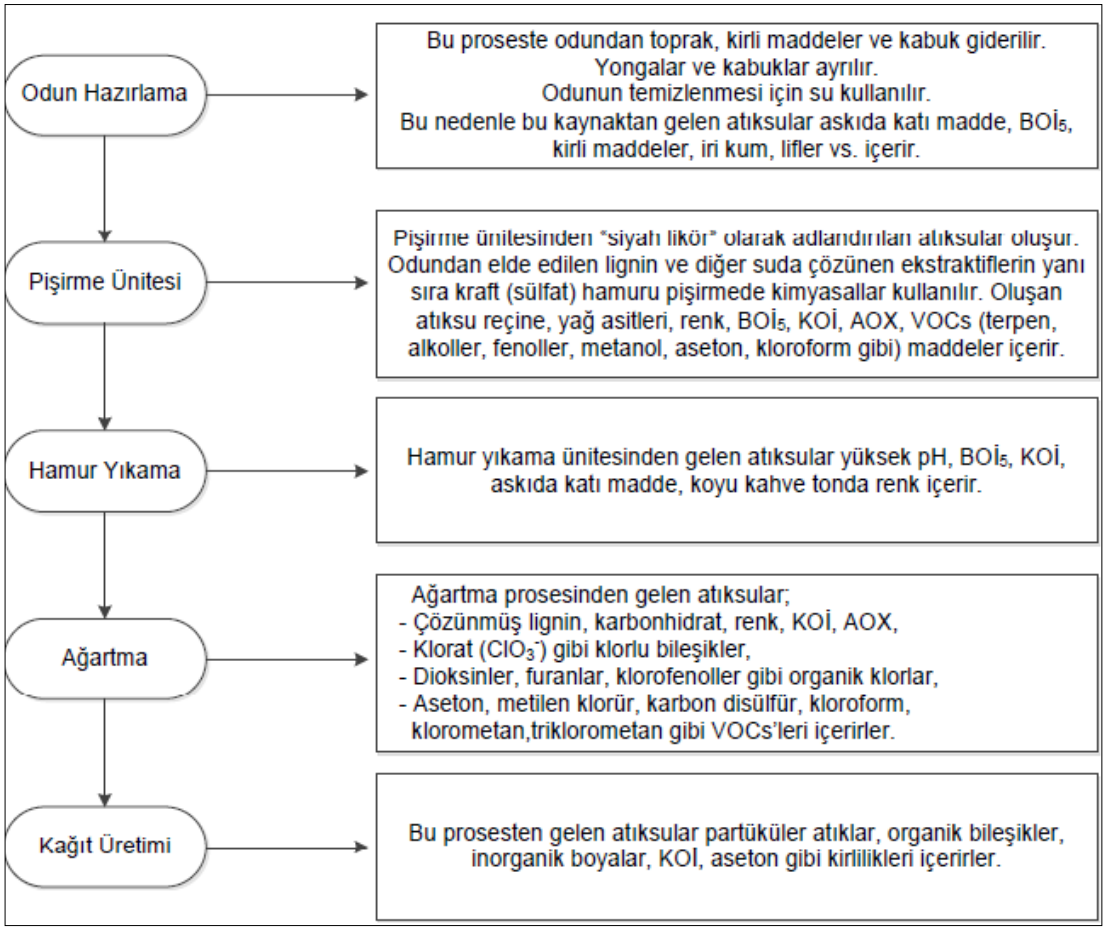
1.1.4. Kağıt endüstrisi atıksularının özellikleri

Kağıt endüstrisi, gerek kullanılan su miktarı açısından gerekse de oluşturduğu atıksu miktarı ve atıksuda bulunan kirlilik yükü bakımından ciddi boyutta çevre kirlenmesine yol açan endüstrilerden birisidir. Kağıt endüstrisi, alıcı su ortamlarına önemli miktarlarda ve yüksek kirlilik yüklerinde atıksu deşarjı yapmaktadırlar. Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarında atıksu oluşturan prosesler genel olarak kabuk soyma ve yonga yıkama sırasında oluşan atıksular, yonga çürütme ve likör buharlaştırmadan gelen konsantre atıksular, eleklerde sulu hamurdan süzülen atıksular, ağartma prosesinden gelen atıksular, aakine yıkama suları ve çeşitli sıvıların dökülmesiyle ortaya çıkan atıksular olarak sınıflandırılabilir (USEPA, 2002).

Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarından oluşan atıksuların alıcı ortamlara deşarjında etkileri çoğu zaman oksijenin yok olması ve balık ölümleri şeklinde olmaktadır. Özellikle kağıt hamuru ağartma tesisi atıksularında, klorlu maddeler önemli rol oynamaktadır. Birçok ülke, sularda adsorplanabilir organik halojenler (AOX) cinsinden ölçülen klorlu organik madde deşarjları konusunda ciddi sınırlamalar getirmişlerdir (Remus, 2001). Kağıt endüstrisinde en fazla atıksu üreten kademeler, hamur yıkama ve kağıt üretimidir. Bu üretim süreçlerinde $BOİ_5$, KOİ, toplam çözünmüş katı madde, renk, AOX, dioksinler ve furanlar, aseton, metil etil keton, kloroform ve klorlu fenolik bileşikler gibi kirleticiler oluşmaktadır (Sreekrishnan ve

diğ., 2001; İnce ve diğ., 2011). Bunlar kraft (sülfat) hamuru üretiminde, organik maddeler (KOİ, $BOİ_5$), asit reçineleri gibi ekstraktif bileşikler, klorlu organikler, klorat, azot, fosfor, askıda maddeler, metaller, tuzlar ve renkli maddeler, odun kabukları soyma aşamasında çözünmüş organik maddeler ve toksik maddeler, ağartma proseslerinde çözünmüş organik maddeler, klorlu organik maddeler, klorat, fosfor, azot ve tuzlar, kağıt hamuru kurutma bölümünde çözünmüş organik maddeler, kraft sürecinde pişirme için kullanılan sodyum hidroksit ve sodyum sülfat karışımından ortaya çıkan "beyaz likör"ün hazırlanması aşamasından meydana gelen çözünmüş tuzlar şeklinde sıralanabilir (Remus, 2001).

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri Şekil 1.3'de verilmiştir. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde; KOİ ve $BOİ_5$ cinsinden ifade edilebilen oksijen tüketen organik maddeler ve AOX cinsinden ifade edilebilen klorlu bileşikler içeren atıksular oluşmaktadır. Odun kabuklarını soyma aşamasından ise, asit reçineleri gibi maddeler içeren atıksular oluşmakta ve bu atıksular, sucul organizmalara toksik etki yapabilmektedirler. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde başlıca kirlilik kaynaklarından biri olan bu proseste, yüksek miktarlarda su tüketilirken nütrient, lif ve asit reçineleri, yağ asitleri gibi toksik olabilecek renkli atıksular oluşmaktadır. Renkli atıksuların deşarjı, alıcı ortamda suyun berraklığını bozmak ve ışık geçirgenliğini azaltmak gibi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Nütrientlerin deşarjı ise, alıcı ortamda ötröfikasyona neden olmaktadır. Bu tip atıksularda düşük konsantrasyonlarda metallere de rastlanmaktadır (Remus, 2001).



Şekil 1.3. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri (USEPA, 1995; Pokhrel ve diğ., 2004)

Kağıt yapımında meydana gelen kirliliğin büyük kısmı kağıt hamuru hazırlama proseslerinden oluşmaktadır. Kağıt hamuru hazırlama atıksuları "siyah likör", kağıt makinası atıksuları ise "beyaz likör" olarak adlandırılmaktadır. Kağıt hamuru atıksuları pişirme, yıkama, ağartma ve elyaflarına ayırma işlemlerinden oluşmaktadır. Bu atıksular sülfit sıvısı, ince hamur, ağartma kimyasalları, sodyum sülfit, karbonat, kazein, kil, mürekkep, boya, yağ-gres ve elyaf içermektedir. Kağıt makinası atıksuları ise eleklerden, duşlardan ve kağıt makinası karıştırma tanklarından geçen sulardan oluşmaktadır (Pokhrel ve diğ., 2004).

Genel olarak incelendiğinde üretilen kağıt türüne bağlı olarak kağıt sanayi atıksuyu fenoller, furanlar, selüloz bazlı kirleticiler, lignin bileşikleri, hemüselüloz, sülfat likörü, dioksinler ve mineraller gibi kirleticiler içerir. Hammadde olarak atık kağıt kullanılması halinde üretim prosesi ve teknolojisi büyük ölçüde değiştiği için atıksu

özellikleri de değişmektedir. Bu tür atıksuların pH değeri daha asidiktir ve atıksuda lignin türevlerinden çok nişasta ile ilgili ürünler bulunur (Amat ve diğ., 2005).

Bazı proseslerde oluşan atıksuların kirlilik yüklerine ilişkin değerlendirmeler şöyledir; ağaç kabuğu soyma atıksuları toksik ve yüksek KOİ değerlerine (20-60 kg/m^3) sahiptir. Sülfat hamuru tesislerinde, yoğuşma suyunun yaklaşık 1 m^3'ünde 10-20 kg KOİ bulunmaktadır. Sülfat hamuru tesisleri ile karşılaştırıldığında sülfit hamuru tesislerinde yoğuşma suyunda KOİ yükünün daha yüksek olması beklenmektedir. Sülfit hamuru fabrikalarında tipik KOİ yükü 60-70 kg KOİ/ton'dur. Genel olarak ise; KOİ yükü, 80-200 kg KOİ/ton arasında değişmektedir. Sülfit hamuru fabrikalarında, buharlaşma tesisinden gelen yoğuşma suyunda ortalama olarak 30-35 kg KOİ/ton, ağartma tesisinden 35-40 kg KOİ/ton, yıkama kayıpları durulama suları, sızdırmazlık suları ve etrafa dökülen sulardan 5-10 kg KOİ/ton kirlilik gelmektedir. Kağıt üretiminde, genellikle nişasta ve nişastanın bozunma ürünleri organik kirliliğe önemli miktarda katkı sağlar. Fakat bu maddeler biyolojik olarak ayrışabilirdir. Ayrıca kullanılan kimyasalların organik kirliliğe önemli katkısı vardır (Amat ve diğ., 2005).

1.1.5. Kâğıt endüstrisi atıksuyu için durum değerlendirmesi

Kâğıt endüstrilerinde yüksek su tüketimi ve atıksu oluşumu, bu sektörlerde, su geri kazanımı ve atık azaltımı esaslı su ve atıksu yönetimi uygulamalarının geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu endüstrilerde 1000-5000 m^3/gün arasında su tüketimi söz konusu olup, Türkiye genelinde sadece tekstil üretim faaliyetlerinden yılda yaklaşık 150 milyon ton atıksu oluştuğu bilinmektedir. Bu atıksular genel olarak yüksek renk, değişken pH, AKM, toksisite, KOİ ve düşük biyo-parçalanabilirlikli organikler ile yüksek konsantrasyonlarda Na^+, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} gibi inorganikler içermektedir. Bu atıksuların birbirlerine yakın değerlerdeki genel karakteristikleri, KOİ: 1000-2000 mg/L, TOK: 500-800 mg/L, pH: 6-8, iletkenlik: 1000-2000 µS/cm, TÇM: 800-1500 mg/L şeklindedir (Pérez ve diğ., 2002; Çapar ve diğ., 2006; Kritikos ve diğ. 2007; Xu ve diğ., 2007; Gönder ve diğ., 2011; Ellouze, 2012).

Kâğıt endüstrisi atıksularının konvansiyonel arıtma sistemleriyle arıtılması, bazı şartlarda kötü kalitede çıkış suyu üretilmesine, etkili arıtma şartlarında dahi düşük oranlarda su geri kazanımına, ancak yüksek miktarlarda ve/veya bertarafı zor veya maliyetli arıtma çamurları oluşumuna neden olmaktadır (Perez ve diğ., 2002a; Perez ve diğ., 2002b; Santoz Ramos ve diğ., 2009; Gönder ve diğ., 2011). Bu atıksuların deşarj kalitesini ve proses suyu olarak yeniden kullanımını iyileştirmek için mutlaka ileri arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır (Gönder ve diğ. 2011).

Kâğıt atıksularında etkin su ve atıksu yönetiminde tercih edilen teknolojilerin başında İOP (özellikle Fenton ve foto-Fenton) (Perez, M.,ve diğ., 2002a; Perez ve diğ., 2002b; Çatalkaya ve diğ., 2007; Jamil ve diğ., 2011; Vilar ve diğ., 2011; Guimaraes ve diğ., 2012; Lucas ve diğ., 2012) ve MP (özellikle basınç sürücülü) gelmektedir (Pizzihini ve diğ., 2005; Çapar. ve diğ., 2006; Bes-Pia. ve diğ., 2009; Ciputra ve diğ., 2010; Gönder ve diğ., 2012; Negaresh ve diğ., 2012; Vergili ve diğ., 2012). Bu iki prosesin bir arada kullanılarak su geri kazanımı ve konsantre atık azaltımının yapıldığı az sayıda literatür çalışması bulunmaktadır (Grzechulska-Domszel ve diğ., 2009; Feng ve diğ., 2010; Hermosilla.ve diğ., 2012).

1.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze, 1993). Hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak, 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırlar (Zepp, 1987). Doğal sulardaki $OH^{\bullet}$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli $OH^{\bullet}$ kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadırlar (Cooper, 1983). Hidrojen peroksitin doğrudan

fotolizi $OH^{\bullet}$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $OH^{\bullet}$ oluşumu nispeten yavaştır (Zepp, 1987).

$$2\ O_2^{\bullet -} + 2\ H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (1.1)$$

Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonuyla karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da $OH^{\bullet}$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti, 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany, 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. Bu makalede, bahsedilen teknolojiler hakkında bilgi verilmektedir.

1.2.1. UV/Oksidasyon teknolojileri

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

1.2.1.1. Homojen prosesler

1) UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H2O2) prosesi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır (Prat, 1988). Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen $OH^{\bullet}$ oluşturmaktadır (Draper,.1984). H_2O_2 tarafından UV radyasyonunun maksimum absorbsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H_2O_2'in UV ışığıyla fotolizi ile $OH^{\bullet}$ oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (1.2)$$

2) UV radyasyonu/ozon (UV/O3) prosesi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $OH^{\bullet}$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır (Topudurti, 1993). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.3)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (1.4)$$

$$H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 2\ OH^{\bullet} + 3\ O_2 \quad (1.5)$$

1.2.1.2. Heterojen prosesler

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann, 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 (Ha, 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos, 1993). Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Crittenden, 1997).

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı 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, 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

$$TiO_2 \rightarrow e^-_{İB} + h^+_{VB} \qquad (1.6)$$

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, 1990).

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

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

$$TiO_2 \rightarrow e^-_{İB} + h^+_{VB} \qquad (1.7)$$

$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \qquad (1.8)$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^\bullet \qquad (1.9)$$

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.

$$O_2 + e^-_{İB} \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (1.10)$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (1.11)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.12)$$

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (1.13)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (1.14)$$

H_2O_2'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması $OH^{\bullet}$ meydana getirmektedir (Pelizzetti, 1990). 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.

$$H_2O_2 + e^-_{İB} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- \quad (1.15)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- + O_2 \quad (1.16)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (1.17)$$

Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng, 1991)

$$e^-_{İB} + h^+_{VB} \rightarrow ısı \quad (1.18)$$

Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir (Kim, 1994).

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, 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür (Manilal, 1992). Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

1) Fenton Prosesi

OH• kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ile üretilmektedir ve en yaygın kullanılan kimyasal proses Fenton prosesidir. 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilen ve daha sonra "Fenton Reagent" olarak adlandırılan Fenton prosesi 1960'lı yıllardan itibaren toksik organiklerin parçalanması amacıyla bir oksidasyon prosesi olarak uygulanmaya başlanmıştır (Legrinive ve diğ., 1993).

Fenton prosesinde H_2O_2'in, Fe^{+2} katalizörlüğünde asidik bir ortam içerisinde OH• oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır.Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Kitiş ve diğ., 1999).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH\bullet + OH \qquad (1.19)$$

Hidrojen peroksit, kısmen güçlü bir oksidandır bununla birlikte; uygun peroksit konsantrasyonlarında kinetik sınırlamalardan dolayı diğer organik maddeler veya belirli kararlı kirleticiler için tek başına kullanılması durumunda etkin değildir. Radikallerin oluşumu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir (Nam

ve diğ., 2001). Demir iyonu, H_2O_2'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.

$$OH\bullet + Fe^{+2} \rightarrow OH^- + Fe^{+3} \quad (1.20)$$

Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe\text{-}OOH^{+2} + H^+ \quad (1.21)$$

$$Fe\text{-}OOH^{+2} \rightarrow HO_2^- + Fe^{+2} \quad (1.22)$$

$$Fe^{+2} + HO_2^- \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^+ \quad (1.23)$$

$$OH\text{-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2^- \quad (1.24)$$

Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.

$$RH + OH. \rightarrow H_2O + R. \rightarrow \text{daha ileri oksidasyon} \quad (1.25)$$

Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.

$$R^- + Fe^{+3} \text{ -oksidasyon} \rightarrow R^+ + Fe^{+2} \quad (1.26)$$

$$R^- + Fe^{+2} \text{ -indirgeme} \rightarrow R^- + Fe^{+3} \quad (1.27)$$

$$2R\text{- -dimerizasyon} \rightarrow R\text{-}R \quad (1.28)$$

Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.

$$[Fe(H_2O)_6]^{+3} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5]^{+2} + H_3O \quad (1.29)$$

$$[Fe(H_2O)_5]^{+2} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+2} + H_3O \quad (1.30)$$

pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{+2} \leftrightarrow [Fe(H_2O)_8(OH)_2]^{+4} + 2\ H_2O \quad (1.31)$$

$$[Fe(H_2O)_8(OH)_2]^{+4} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_7(OH)_3]^{+3} + H_3O \quad (1.32)$$

$$[Fe(H_2O)_7(OH)_3]^{+3} + [Fe(H_2O)_5]^{+2} \leftrightarrow [Fe(H_2O)_7(OH)_4]^{+5} + 2\ H_2O \quad (1.33)$$

Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Neyens ve diğ., 2003).

Fenton arıtımı, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimi sağlamaktadır. Oksidasyon ve koagülasyonu birleştiren Fenton arıtımı bu sebepten ötürü çift arıtım etkisine sahiptir (Çatalkaya ve diğ., 2007).

Organik maddelerin hidroksil radikali (OH•) ileoksidatif arıtımına dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), arıtmaya dirençli bilesenlerin ön arıtımı için etkili yöntemler grubudur (Legrinive ve diğ., 1993). İOP'nden Fenton prosesi, iyi bilinen, diğer İOP ile kıyaslandığında teknik olarak daha basit ve ekonomik bir arıtma yöntemidir (Solozenko ve diğ., 1995). Fenton prosesi uygulandığında, endüstriyel atıksuların rengi tamamen, KOİ ve TOK parametre değerleri ise kısmen giderilebilmektedir.

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH•, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H2O2 reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag ve diğ.,1992).

$$Fe^{+2} + H2O2 \text{ --------> } FeOH^{+2} + OH\bullet \quad (1.34)$$

$$FeOH^{+2} + hV \text{ --------> } Fe^{+2} + OH\bullet \quad (1.35)$$

İOP, atıksudaki organik karbonu parçalamak için foto ışınlama, katalizör ilavesi, termal giriş ve ultrases nüfuzu gibi şartlar altında H_2O_2 ve ozon gibi güçlü

oksidantların varlığında gerçekleştirilen bir kimyasal arıtma prosesidir (Xu ve diğ., 2007). Proseste etkin organik giderim performansı elde edilebilmesi avantajına karşın, yüksek enerji ve/veya kimyasal madde tüketimi bütün İOP'lerin teknolojik uygulamalarının önünde genel bir problem olarak durmaktadır.

H_2O_2 ile homojen katalizör Fe^{+2} arasındaki elektron transferine bağlı olarak gerçekleşen Fenton prosesi, atıksuların arıtılmasında katalitik oksidasyon metodu olarak kullanılmaktadır (Çatalkaya ve diğ., 2007). Fenton reaksiyonlarıyla organik kirleticilerin parçalanma hızı ışık kaynağı olduğu durumlarda artmaktadır. Foto-Fenton reaksiyonlarının 400 nm'ye yakın dalga boylarındaki işletimlerinin, diğer İOP'ne kıyasla daha düşük enerji tüketimine ihtiyaç duyduğu ayrıca bilinmektedir (Perez ve diğ., 2002a; Demirci, 2007). Ancak, Fenton prosesi geniş pH aralığında işletilebilmesine karşın, foto-Fenton prosesi pH'a bağlı olarak genelde asidik pH şartlarında en iyi işletim performansı sunmaktadır (Çatalkaya ve diğ., 2007; Jamil ve diğ., 2011).

Fenton prosesini etkileyen faktörleri aşağıdaki gibidir.

pH: Fenton prosesle kirleticilerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir (Kang ve Hwang, 2000). Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens, E., ve dğ.,2003). Daha düşük pH'larda $[Fe^{+2}\ (H_2O)]+2$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır. Ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir reaksiyon oluşturması zor olur, giderim verimini etkiler.

Demir İyonu Konsantrasyonu: Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu: Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve dğ., 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olmaktadır.

Sıcaklık: Fenton proseste diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30°C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur (Lin ve diğ., 1997). Sıcaklığın 10°C'den 40°C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği belirlnmiştir. 40°C ve üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas, ve.diğ., 2001).

Kirletici Konsantrasyonu: Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Kwon ve diğ., 2004).

Tamponlayıcı Tipi: pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir (Benitez ve.diğ., 2001).

2) Foto Fenton Prosesi

Fenton posesinin oksitleyici gücü UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Fenton prosesinin UV ışığının varlığında gerçekleşmesi durumu, Foto-Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2 +UV) prosesi olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir. Organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses, 2004). Fe^{+2} ile H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri tekrar

meydana gelir. Foto-Fenton benzeri reaksiyonların bilinen radikal oluşum mekanizmaları ile arasındaki reaksiyonlar verilmiştir.

$$Fe^{+3} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{+2} + \bullet OH + H \quad (1.36)$$

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + OH^- + Fe^{+3} \quad (1.37)$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + H^+ + \bullet O_2H \quad (1.38)$$

$$Fe^{+2} + \bullet OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^- \quad (1.39)$$

$$Fe^{+2} + \bullet O_2H \rightarrow Fe^{+3} + \bullet O_2H \quad (1.40)$$

$$\bullet OH + RH \rightarrow R^+ \text{ veya } [HORH] \bullet \text{ (R = organik madde)} \quad (1.41)$$

UV/Fe^{+3} sistemi ile yapılan deneyel çalışmalarda, organik maddenin TOK konsantrasyonunda önemsiz bir düşüş gözlenmektedir. H_2O_2 oksidantının eklenmediği bu prosesler de, hidroksil radikalı sadece Fe^{+3} iyonunu fotolizi sonucu meydana gelen yük transferi ile oluşur. Bu reaksiyon, TOK konsantrasyonu belli bir oranda azaldıktan sonra durur çünkü Fe^{+2} iyonundan Fe^{+3} iyonunun tekrar oluşması, H_2O_2 gerektiren bir süreçtir Denklem (1.36). Sisteme H_2O_2 eklendikten sonra, karanlık/H_2O_2/Fe^{+3} prosesinin, UV/Fe^{+3} prosesine oranla çok daha verimli olduğu görülmüştür. Fakat TOK gideriminde en yüksek verim $UV/H_2O_2/Fe^{+3}$ isteminde gözlenir (Parra ve diğ., 2000). UV ile ışınlamanın oganik maddeyi parçalama oranındaki pozitif etkisinin nedeni, H_2O_2 ile yeni hidroksil radikallerini oluşumunu sağlayan Fe^{+3} iyonundan Fe^{+2}'ye foto parçalanmadır Denklem (1.35). Karanlık ortamda, H_2O_2'nin tüketiminden sonra, reaksiyonun, Foto Fenton prosesine oranla yavaşladığı görülmektedir. Bunun nedeni, hidroksil raikalinin oluşumunu sağlayan Fe^{+3} iyonunun Fe^{+2} iyonuna dönüşmesini içeren Denklem (1.36) durmasıdır. Foto Fenton Prosesinde, organik maddenin parçalanması için gerekli olan H_2O_2 ve Fe^{+3} konsantrasyonları belirlenebilir.

Fe^{+3} konsantrasyonunun etkisi: Foto Fenton prosesinde organik maddenin parçalanma verimi Fe^{+3} iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Yüksek Fe^{+3} konsantrasyonunda verim düşer. Bunun nedenleri şu şekilde açıklanabilir; Yüksek Fe^{+3} konsantrasyonunda oluşan kahverengi bulanıklığın artması nedeniyle proses için

gerekli olan UV ışığının absorbsiyonu engellenir. Ferrik tuzlarını sulu çözeltilerinde 250-420 nm (λ_{mak} = 296 nm) dalga boyu arasında, sınırız yük transferi ile birlikte $Fe(OH)^{+2}$'nin oluştuğu bilinmektedir. Bundan dolayı, Fe^{+3} tuzlarının yüksek konsantrasyonu $Fe(OH)^{+2}$ gibi bu ışığı emen türlerin oluşumunu arttırır. Çözeltide aşırı Fe^{+2} Denklem (1.36) ve (1.38) oluşur. Oluşan Fe^{+2} iyonu organik madde ile hidroksil radikalleri Denklem (1.41) için rekabete girer. Sabit H_2O_2 konsantrasyonunda, aşırı Fe^{+3} kullanıldığında, Fe^{+3} iyonları yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları için Denklem (1.36) sınırlayıcı faktör oluşturabilirler.

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi: Organik maddenin oksidasyonunda, belirli bir seviyeye kadar H_2O_2 konsantrasyonu parçalanmayı olumlu yönde etkilemektedir. Fakat yüksek H_2O_2 konsantrasyonu oksidasyonu negatif yönde etkilemektedir. Bunun sebebi, H_2O_2'nin O_2 ve H_2O'ya ayrışmasının Denklem (1.42) yanısıra, Denklem (1.43)'de de belirtildiği gibi, hidroksil radikalinin tekrar H_2O_2 ile reaksiyona girmesidir. Böylece organik maddelerin oksidasyonu engelllenmiş olur (Parra ve diğ., 2000).

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (1.42)$$

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2H \qquad (1.43)$$

1.3. Membran Prosesleri

Membranlar ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılırlar. Membran prosesleri de ayırma işlemleri olarak isimlendirilebilir. Membran prosesleri fiyat ve arıtma etkisi bakımından hızlı bir şekilde su ve atıksu endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir. Günümüzde hızla gelişmekte olan polimer endüstrisi membran teknolojilerini çok daha rekabetçi hale getirmektedir. Günümüzden 20 yıl öncesine kadar membran prosesleri az bilinmekteydi. Bugün ise Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından en iyi arıtma teknolojilerinden biri olarak tanımlanmaktadır. Membran prosesinin içme sularında geniş ve çeşitli uygulama alanları mevcuttur. İçme suları için yüksek kalitede ürün vermektedir. Membran prosesleri atıksu arıtımı, içme sularının uygun kaliteye getirilmesinin yanı sıra hafif tuzlu suların ve deniz sularının tuzsuzlaştırılmasında da kullanılır. Bu yöntem ucuz su kaynaklarının bulunmadığı

hallerde kullanılır. Çünkü yüksek maliyetlidir. Son zamanlarda membran prosesleri yumuşatma ve organiklerin gideriminde de kullanılmaktadır. Sonuç olarak membran proseslerinin önemi anlaşılmaya başlanmış ve her geçen gün yeni uygulama alanları bulmuştur.

Membran proseslerinin ana hatlarıyla uygulama alanları; su (ham su) arıtımı, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı ve geri kullanımı, hafif tuzlu sulardan ve deniz sularından tuz giderilmesiyle içme suyu elde edilmesi, yumuşatma ve organiklerin giderimi, endüstriyel proses suyu eldesidir. Membran proseslerinin kullanıldığı başlıca endüstri alanları ise şunlardır; kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, kağıt, tekstil, elektronik endüstrisi ve benzeri endüstrilerdir. Mevcut uygulamalar arasında ilk akla gelenler; insan kanının saflaştırılması (temizlenmesi) için diyaliz (yapay böbrek), içme suyu üretmek için tuzlu sulardan suyun arıtılması olan elektrodiyaliz, deniz suyunun desalinasyonu için ters osmoz, peynir, kazein, peyniraltı suyu ve sütten büyük protein moleküllerinin konsantre edilmesi için ultrafiltrasyon, eczacılık ve medikal ürünlerin, bira, şarap ve meşrubatların sterilizasyonu için mikrofiltrasyon gibi alanlardır.

Bir membran aynı zamanda diğer başka faktörlerde etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin baz alınarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır. Ayrıca yüklü parçacıkların üzerinden geçişini düzenler ve böylece bir elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları oluşturur. Bir membran prosesinde iki fazı fiziksel olarak ayıran üçüncü bir faz olan membrana ihtiyaç vardır. Membran iki faz arasında bir ara fazdır. Bir membran prosesinde iki faz arasına yerleştirilen membran fazı, bu iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Bir membran ayırma prosesindeki fazlar karışımlardır. Bu sebeple ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerlerine tercihen değişimine izin verilir. Dolayısıyla membran diğer bileşenlere karşı seçici davranır. Bu yüzden bir faz bileşenlerden birisi bakımından zenginleşirken diğer fazda ise hızla azalır. Bu açıklamalar kapsamında membran prosesini, bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması diyebiliriz.

Herhangi bir türün membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler bir kimyasal potansiyel veya elektrik

potansiyel değişiminden kaynaklanırlar. Kimyasal potansiyel gradyenti (değişimi), konsantrasyon veya basınç değişimi veya her ikisinden de kaynaklanabilir (Kitiş, 2009).

1.3.1. Genel prensipler (tanım, oluşum, kısıtlayıcı faktörler ve ihtiyaç)

Membran konsantreleri, suyun/atıksuyun membrandan geçirilmesi suretiyle ortaya çıkan, daha yoğun içerikleri sebebiyle çoğu zaman yeniden kullanımları pek mümkün olmayan ve daha fazla arıtıma ihtiyaç gösteren sular/atıksulardır.

Basınç sürücülü membran proseslerin (MF, UF, NF ya da TO) ardışık seri proses kombinasyonlarıyla bütünleşik bir membran arıtma sisteminde kullanılmaları, sistemin arıtılmış su çıkış hattında rölatif olarak düşük su geri kazanım oranıyla işletimlere sebep olmaktadır. Bu da, bertaraf zorunluluğu olan fakat yüksek hacim ve kirletici içerikleri sebebiyle de bertarafları zor olan membran konsantreleri oluşumuna neden olmaktadır.

Membran proseslerle çeşitli endüstriyel atıksuların su ve ürün kazanımı odaklı saha ölçekte arıtımlarında, bertarafı zor olan konsantre akımlarla sıkça karşılaşılmaktadır. Bu atıkların yönetim süreçleri, membran kirlenmesi olayları ile beraber, bütünleşik membran uygulamalarının yaygınlaşmasının önünde duran en temel tekno-ekonomik kısıtlayıcı faktördür. Nitekim, daha yüksek oranlarla su geri kazanımının hedeflendiği uygulamalarda, artan enerji sarfiyatlarına bağlı artan işletme maliyetleri ile eş zamanlı olarak, membranın giderme verimi (rejeksiyon) performansında önemli düşüşlerle karşılaşılabilmektedir (Bruggen ve diğ., 2003; Sethi ve diğ., 2006). Bu olumsuzlukların varlığı, saha uygulamaları bazında, mali yönden etkili ve çevresel olarak sürdürülebilir membran konsantreleri yönetim metot ve/veya uygulamalarının geliştirilmesi ihtiyacını beraberinde getirmektedir.

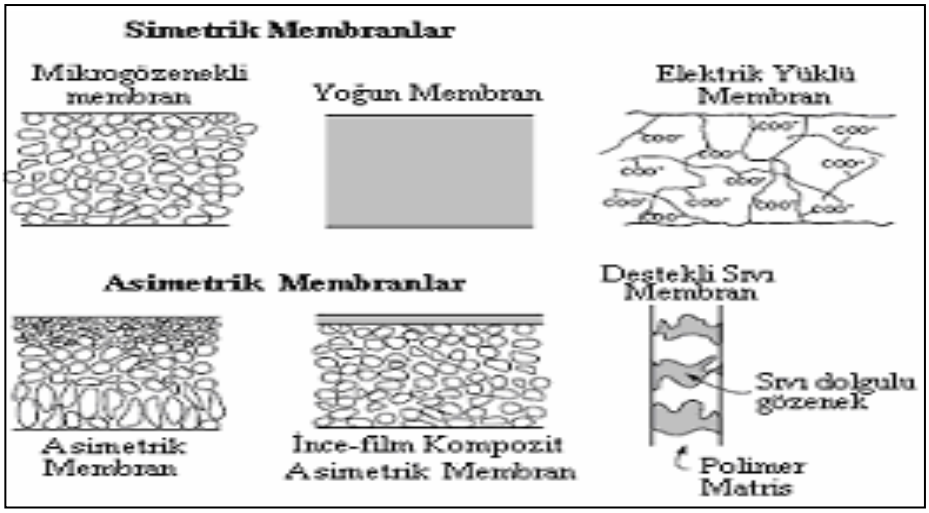
Bir membran aynı zamanda diğer başka faktörlerde etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin baz alınarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır. Ayrıca yüklü parçacıkların üzerinden geçişini düzenler ve böylece bir elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları oluşturur. Bir membran prosesinde iki fazı fiziksel olarak ayıran üçüncü bir faz olan membrana ihtiyaç vardır. Membran iki faz

arasında bir ara fazdır. Bir membran prosesinde iki faz arasına yerleştirilen membran fazı, bu iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Bir membran ayırma prosesindeki fazlar karışımlardır. Bu sebeple ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerlerine tercihen değişimine izin verilir. Dolayısıyla membran diğer bileşenlere karşı seçici davranır. Bu yüzden bir faz bileşenlerden birisi bakımından zenginleşirken diğer fazda ise hızla azalır. Bu açıklamalar kapsamında membran prosesini, bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması diyebiliriz (Kitiş, 2009).

Herhangi bir türün membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler bir kimyasal potansiyel veya elektrik potansiyel değişiminden kaynaklanırlar. Kimyasal potansiyel gradyenti (değişimi), konsantrasyon veya basınç değişimi veya her ikisinden de kaynaklanabilir (Kitiş, 2009).

1.3.2. Membran tipleri

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Başlıca membran tipleri Şekil 1.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker, 2004)

1.3.2.1. Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzerler. Bununla beraber, 0,01-10 μm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar (Cardew ve diğ.,1998., Baker, 2004). Elde ediliş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır (Pinto, 1999). En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur (Pinto, 1999). Mikro veya ultra gözenekli membran hazırlamak için kullanılan yöntemler Tablo 1.2'de özetlenmiştir.

Tablo 1.2. Mikrogözenekli ve ultragözenekli membran hazırlama yöntemleri (Fried, 2003)

Yöntem	Açıklama
Ekstraksiyon	Katı gözenek yapılandırıcıların ekstraksiyonu
Faz Dönüşümü	Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerden oluşan üçlü karışımın faz ayrımı
Sinterleme	Yarı kristalin polimer tozunun eritilmesi
Çekme (germe)	Ekstrüde edilmş yarı kristalin filmin gerdirilmesi
Isıl katkılı faz ayrımı	Çözücü ve polimer karışımının ısıl ayrılma noktasına soğutulması ve çözücü fazının ekstrasiyonu
Radyasyon ve aside aşındırma	Polimer filmlerin radyasyona tabi tutulmasını takiben kostikle aşındırılması

1.3.2.2. Homojen membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır (Pinto, 1999). Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmden oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle

belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır (Fried, 2003).

Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir (Fried, 2003).

1.3.2.3. İyon değiştirici membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar (Cardew ve diğ., 1998, Durmaz ve diğ., 2005).

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır (Cardew ve diğ., 1998;, Baker, 2004; Pinto ve diğ, 1999).

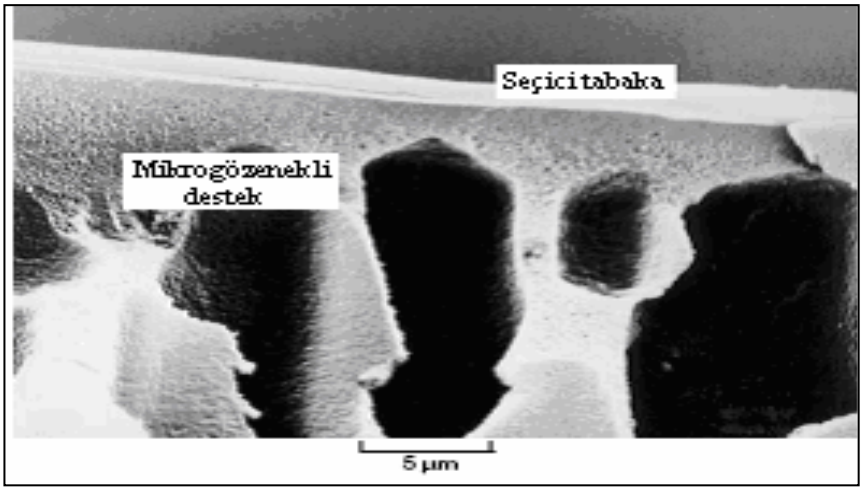
1.3.2.4. Asimetrik membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır (Pinto ve diğ, 1999).

Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 μm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha

fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Şekil 1.5'de kesit görünümü verilen kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır (Le, 1998; Baker, 2004)

Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asitmetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısıl ve polimer katkılı yöntemler. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelerden çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısıl katkı) sağlanır (Fried, 2003).



Şekil 1.5. Kompozit bir membranın kesit görünümü (Baker, 2004)

1.3.2.5. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir (Le, 1998., Baker, 2004, Fried., 2003).

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler (Fried, 2003; Xu, 2005).

Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Le, 1998; Baker,,2004; Fried, 2003).

Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir: emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır (Pinto ve diğ, 1999). Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir (Cardew ve dğ., 1998; Baker, 2004; Ryi ve diğ, 2006; Lin, 2001).

Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikrogözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar (Lin, 2001).

1.3.2.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanoteknolojiler genel olarak şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturarak gerçekleştirilen uygulamalardır ve ortaya çıkan özellikler büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık gösterirler (Dowling, 2004).

Nanometre ölçeğinde çapa sahip 1 mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle takviye edilmiş iletken lifler yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilmekte ve kimyasal ve biyolojik maddelerin tanımlanması ve filtrasyonu için sensor sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir. Nanoboyutlu polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) hibrid bir inorganikorganik bileşim teşkil ederler. Polyester, poliamid ve selülozik polimerleri kuvvetlendirir ve camsı geçiş sıcaklıklarını arttırırlar. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak yüksek oksijen geçirgenliği ve yeterli mekanik ve taşınım özellikleri elde etmek üzere; oktafonksiyonel silseskuioksan (POSS) türeviyle takviye edilen ve çapraz bağlanan hidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan membranlar tipik amfifilik çapraz bağlı membranların özelliklerini göstermiştir (Borchardt, 2003).

Nanoteknolojiyle, biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılabilecek filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı "açık" veya "kapalı" olması sağlanabilmektedir (Stroeve, 2002).

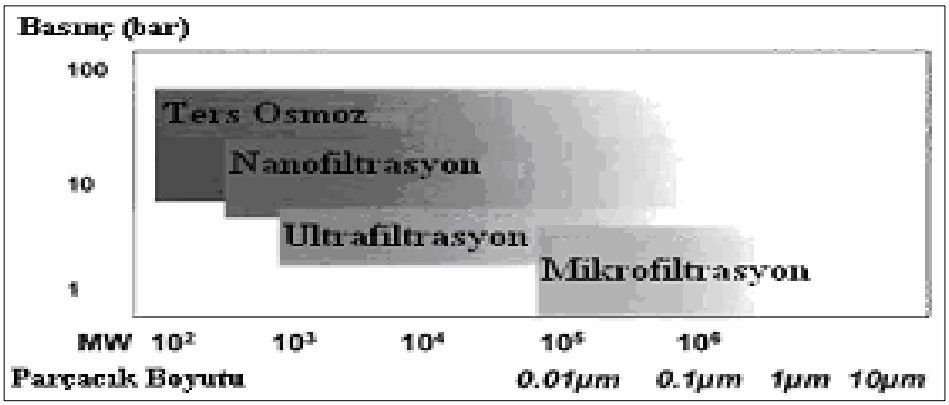
Gözenekli bir poliviniliden diflorid (PVDF) yapı üzerine desteklenen 300 nm kadar kalınlıkta seçici bir tabakaya sahip 2-6 μm kalınlıkta polianilin membranlar (Gupta ve diğ) veya nanoboyutlu nikel parçacık dolgulu karbon membranlar kullanılarak gazların ayrılması, Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlar kullanılarak doğrudan metanol yakıt pili uygulamaları, mikrogözenekli poliakrilonitril substrat membran üzerine polietilenimin ve poliakrilik asitin elektrostatik birikimiyle

hazırlanan nanoboyutlu polielektrolit kompozit membranlar kullanılarak pervaporasyonla izopropanol dehidrasyonu (Zhu ve diğ, 2006) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1.3.3. Membran prosesleri

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelleşmiş olan membran prosesleri MF, NF, TO ve ED'dir. PV, gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler (Le-Clech ve diğ., 2003).

MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekülsel eleme prensibine dayanır. TO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısıl hareketine dayanır. ED'de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır. TO, UF, NF ve MF işlemlerinin karşılaştırması Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. TO, NF, UF ve MF proseslerinin parçacık çapları ve basınca göre karşılaştırılması (Le-Clech ve diğ., 2003)

MF'den TO'a gidildikçe ayırmada yük ve kimyasal benzeşme gibi kriterler öne çıkmakta ve dolayısıyla işletme parametrelerinde de değişimler meydana gelmektedir; MF düşük basınçlarda yüksek geri kazanım sunduğu halde TO yüksek basınçlarda dahi düşük geri kazanım göstermektedir (Tablo 1.3) (Le-Clech ve diğ., 2003).

Tablo 1.3. Bazı membran ayırma prosesleri (El-Halwagi, 1997; Beerlage, 1994. Cheremisinoff, 2002)

Membran prosesi	İtici güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mkrofiltrasyon (MF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut afinite
Ters Osmos (TO)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut afinite
Gaz Ayırma (GS)	ΔP	Gaz	Gaz	Afinite boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	Sıvı	Buhar	Afinite
Sıvı Membranlar (LM)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Kimyasal özellik
Diyaliz (D)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Boyut
Elektrodializ (ED)	ΔE	Sıvı	Sıvı	Yük
Membran Destil (MD)	ΔT, ΔP	Sıvı	Sıvı	Buhar basıncı

1.3.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF'de boyutu 0,1'den 20 μm'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borusal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabildiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır (Fried,,2003., Cheremisinoff, 2002).

1.3.3.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, TO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0,001-0,1 μm). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Cheremisinoff, 2002).

1.3.3.3. Nanofiltrasyon (NF)

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0,002 μm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO4 gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık 1 m3/m2 gün'lük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır (Singh, 1998; Cheremisinoff, 2002).

1.3.3.4. Ters osmoz (TO)

TO prosesi su içinde mevcut çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. TO membranın gözenek çapı <0,001 μm'dir. TO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir (>800 psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir prosestir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılabilecek kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Singh, 1998; Cheremisinoff, 2002).

1.3.4. Yönetim metotları

Dünya genelinde membran proseslerin evsel ve endüstriyel atıksu uygulamalarında kullanılan yaygın konsantre yönetim metodları: (*i*) yeniden kullanma (konsantre gıda, gübre, yakıt vb.) (*ii*) daha fazla arıtma (aktif çamur, fiziko-kimyasal (oksidasyon, adsorpsiyon-iyon değiştirme vb.), evaporasyon vd.) (*iii*) doğrudan veya dolaylı yüzeysel su kaynaklarına deşarj (örn.; kanalizasyon şebekesiyle dolaylı deşarj), (*iv*) doğrudan veya dolaylı yeraltı sularına deşarj (sulama, evaporasyon

havuzu, derin kuyu deşarjı), (*v*) arazide depolama (ön arıtma sonrası sıvı veya katı atık olarak), ve (*vi*) sıfır sıvı deşarjı uygulamaları (düzenli depolama ve insinerasyon)'dır (Bruggen ve diğ., 2003; Mickley ve diğ., 2006). Bunların yanı sıra, ileri osmoz ve membran distilasyon gibi yenilikçi proseslerle konsantre akımlarında daha fazla konsantre etmeye dayalı hacim azaltımı uygulamaları da, yeni gelişen konsantre yönetim uygulamaları arasında yerini almaktadır (Sethi ve diğ., 2006).

1.3.5. Membran konsantreleri yönetiminde karşılaşılan genel zorluklar

Konsantre yönetim sorunlarının artan membran uygulamalarıyla artmakta olduğu bilinen bir gerçektir. Zira, membranlarla arıtma uygulamasının özgünlüğüne bağlı olarak, teknik, ekonomik ve çevresel bütünlükte uygun konsantre bertaraf metodu geliştirilmesinin çok zor olduğu Mickley tarafından ifade edilmektedir (Mickley ve diğ., 2006). Bu noktada, artan konsantre bertaraf maliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkan membran arıtma sistemi işletme maliyetlerindeki artışların, azımsanmayacak seviyelere ulaştığının da ayrıca dikkate alınması gerekmektedir (Mickley ve diğ., 2006; Pamela, ve diğ., 2009).

Membran konsantrelerinin nihai bertarafı için her ne kadar pratikte çok sayıda metodun varlığı söz konusu ise de, konsantre yönetiminde mutlak bir çevre koruma etkinliğinden söz etmek tam anlamıyla mümkün ol(a)mamaktadır. Membran konsantre akımlarının çoğunlukla yüksek konsantrasyonlarda birçok farklı kirleticiyi içinde barındırıyor olmaları, alıcı ortama deşarj noktaları ve yakın çevresinde yoğun kirlenme baskısı oluşturmalarına neden olmaktadır. Örneğin; Dünya genelinde çok yaygın uygulaması bilinen TO prosesi ile deniz suyundan içme ve kullanma suyu temini durumunda (Dünya geneli deniz suyundan temiz su üretim kapasitesinin yaklaşık %50'sinden fazlası TO ile yapılmaktadır); yüksek tuzluluk ve çeşitli arıtma kimyasalları içerikli deniz suyu konsantre akımları, ağırlıklı olarak tekrar deniz ortamına deşarj edilmekte, bu da deşarj ortamı ve yakın çevresindeki deniz ekolojisi ve biyotası üzerinde çevresel olumsuzluklar meydana getirmektedir (Greenlee ve diğ., 2009).

1.3.6. Endüstriyel membran konsantreleri bertaraf problemleri

Endüstriyel membran konsantrelerinin bertarafında yukarıda sayılan metotlar, arıtılacak atıksuya özgün olarak kullanılmakla birlikte; "(i)-Düzenli depolama yapmak, (ii)-insinerasyonla yakmak ya da (iii)-merkezi bir atıksu arıtma tesisine vermek" suretiyle bertaraf etme seçenekleri Ülkemizde yaygın kabul görmüş başlıca uygulamalardır. Ancak endüstride bu tür bertaraf yöntemleri, genellikle, düşük/çok düşük hacimli membran konsantrelerine uygulanmaktadır. Yoğun su tüketiminin söz konusu olduğu endüstriler için ise, sadece Ülkemiz için değil aynı zamanda Dünya geneli için, daha etkin çevre korumaya odaklanmış yenilikçi konsantre yönetim yaklaşımlarının geliştirilmesine/pratiğe dönüştürülmesine ihtiyaç bulunmaktadır (Bruggen ve diğ., 2004).

Sıfır sıvı deşarjı, membran proseslerle endüstriyel atıksulardan su geri kazanımında mevcut en iyi endüstriyel atıksu yönetimi yaklaşımı olmakla birlikte, bu yaklaşımın yaygınlaştırılmasının önündeki en önemli engel konsantre yönetimi problemidir. Membran konsantrelerinin bütüncül yönetimi olmaksızın endüstriyel su geri kazanımının yapıldığı membran uygulamalarında, atıksu debisinin yaklaşık %27-50'sine (yaygın olarak %19-36) varabilen oranlarda konsantre atık oluşmaktadır (Pérez-Gonzalez ve diğ., 2012). Bununla birlikte, oluşan konsantre akımlarda membran distilasyon (MD) yenilikçi prosesi ile hacim azaltımı yapılmak suretiyle bu oran, %5-10 değerlerine kadar azaltılabilmektedir. Ancak MD prosesinin henüz daha gelişen bir teknoloji olması ve saha uygulamalarına yönelik pilot ölçekli araştırmalar ağırlıklı günümüz durumu, bu tür yenilikçi uygulamaların yaygınlaşmasının önünde bugün için engel olarak durmaktadır (Vergili ve diğ., 2012).

1.4. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

1.4.1. Basınç sürücülü membran prosesler (MP) ile arıtma

Basınç sürücülü membran proseslerin tek adımda işletildiği uygulamalarda, arzu edilir kalitede çıkış suyu eldesi bakımından mutlak bir başarı sağlanamamaktadır (Moravia, W., ve diğ., 2013). Buna karşın, bu proseslerle gerçekleştirilen entegre arıtma sistemi uygulamalarında, her bir adımdaki membran proseste azami %80-

90'lık su geri kazanımı ile işletim sağlanabilmekte; Bu da, 3 adımlı bir membran sistem bütününde atıksu debisinin yaklaşık %27-50'sine (iki adımda yaygın olarak %19-36'sına) varabilen oranlarda konsantre atık akımının oluşumuna neden olmaktadır (Pérez-Gonzalez ve diğ., 2012).

Oluşan konsantrelerin kalitelerinin ve özellikle de hacimsel miktarlarının, bu atıkların bertaraf seçeneklerini kısıtlaması sebebiyle, proses işletme maliyetlerinin arttığı bilinmektedir (Pérez-Gonzalez ve diğ., 2012; Vergili ve diğ., 2012).

Bunun neticesinde ise, basınç sürücülü membranlar ile hedef endüstrilerde su geri kazanımı ve konsantre yönetiminin bir arada etkin düzeyde sağlanamaması durumuyla karşılaşılmaktadır.

1.4.2. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) ile arıtma

İOP, atıksudaki organik karbonu parçalamak için foto ışınlama, katalizör ilavesi, termal giriş ve ultrases nüfuzu gibi şartlar altında H_2O_2 ve ozon gibi güçlü oksidantların varlığında gerçekleştirilen bir kimyasal arıtma prosesidir (Xu ve diğ., 2007). Proseste etkin organik giderim performansı elde edilebilmesi avantajına karşın, yüksek enerji ve/veya kimyasal madde tüketimi bütün İOP'lerin teknolojik uygulamalarının önünde genel bir problem olarak durmaktadır.

H_2O_2 ile homojen katalizör Fe^{+2} arasındaki elektron transferine bağlı olarak gerçekleşen Fenton prosesi, atıksuların arıtılmasında katalitik oksidasyon metodu olarak kullanılmaktadır (Çatalkaya ve diğ. 2007). Fenton reaksiyonlarıyla organik kirleticilerin parçalanma hızı ışık kaynağı olduğu durumlarda artmaktadır. Foto-Fenton reaksiyonlarının 400 nm'ye yakın dalga boylarındaki işletimlerinin, diğer İOP'ne kıyasla daha düşük enerji tüketimine ihtiyaç duyduğu ayrıca bilinmektedir (Perez ve diğ.; Demirci, 2007). Ancak, Fenton prosesi geniş pH aralığında işletilebilmesine karşın, foto-Fenton prosesi pH'a bağlı olarak genelde asidik pH şartlarında en iyi işletim performansı sunmaktadır (Çatalkaya ve diğ. 2007; Jamil ve diğ., 2011).

1.4.3. Bütünleşik İOP/MP sistemi ile arıtma

İOP'nin membran sisteminden önce kullanılması membran üzerinde oluşan kirlilik yükünü azaltmaktadır. Fenton prosesleri, kompleks ekipman ihtiyacı ile sıcaklık ve basınç gibi eksterm şartlar gerektirmediğinden, basit bir reaktörde gerçekleştirilebilmektedir. Buna karşın ozona ve ışığa bağlı prosesler, ozon üretim cihazları ve UV kaynağına olan ihtiyaç nedeniyle biraz daha işletimi zor olan prosesler olarak öne çıkmaktadır (Moravia ve diğ., 2013).

Diğer İOP'ne kıyasla Fenton-Membran entegre arıtma sistemi, pratikte birçok avantajlar taşımaktadır. Mikrofiltrasyon kullanılması İOP sırasında oluşan çamurun ayrılması için çöktürme işlemini elimine ederek arıtma süresini kısaltmaktadır. Fenton-MF ile NF kombinasyonundan oluşan bütünleşik atıksu arıtma yaklaşımı ise, sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında daha da etkili olmaktadır. Çünkü bu yaklaşım çıkış standartları için kılavuz olmaya fırsat veren tamamlayıcı bir arıtım yaklaşımı olarak görülmekte ve gerekli tesis kurulum alanı ihtiyacının azlığından dolayı maliyetlerin oldukça düşmesi beklenmektedir. Ayrıca Fenton prosesi membranda tıkanmayı minimize etmeye katkı sağlamakta olup, oksidasyon sırasında, koagülasyonları sonucunda kolloidlerin membran porlarından nüfuzunun azaldığı da bilinmektedir (Moravia ve diğ., 2013).

Yukarıda verilen literatür bilgileri ışığında, atıksuların arıtımında kullanılan İOP'lerinden, Fenton ($Fe^{+2}+H_2O_2$) ve foto-Fenton (UVA/UVC+[$Fe^{+2}+H_2O_2$]) yöntemlerinin KOİ, TOK ve renk giderimi için en etkili prosesler olduğu ve bu proseslerin yüksek tuzluluk içeren sularda dahi (13,6 mS/cm iletkenlik, 382 mg/L ÇOK ve 1020 mg/L KOİ değerlerinde) yüksek mineralizasyon (%89) ve renk giderimi (%98) sağlayabildiği bilinmektedir (Vilar ve diğ., 2011).

Fakat bu sistemlerin tek başlarına kullanıldıklarında işletme maliyetleri çok yüksek olmakla birlikte, proseste düşük miktarda da olsa oluşan çamur için ilave ayırma işlemine gerek bulunmaktadır. Bu sebeple, İOP'nin membran proseslerle bir arada kullanılmasıyla; hem İOP performansında düşüş olmaksızın işletim sağlanabildiği hem de sinerjik verim artışı ile işletme maliyetlerinin azaltılabildiğinden hareketle, membran konsantreleri yüklerinin azaltılarak konsantrelerin etkin yönetilebilirliği açısından

önemli bir bütünleşik uygulama avantajının sağlanacağı kanaatine ulaşılmaktadır. Düşük membran kirlenmesine imkan sağlaması da ayrı bir fayda olarak değerlendirildiğinde, avantajları ve dezavantajları birbirlerini karşılayan etkin iki prosesin hibrit ve entegre kombinasyonda bir arada kullanılması düşüncesi, bu çalışmanın kuramsal yaklaşımının yenilikçi yönünü oluşturan en temel unsur olmaktadır.

1.5. Ülkemizdeki mer'i mevzuat ve mevcut durum değerlendirmesi

Endüstriyel membran konsantre atıklarının yönetimi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı'nın 2011 yılında yayımladığı "Alıcı Ortam Kalitesi Açısından Membran Konsantre Akımlarının Yönetimi Tebliği"'nin Madde 11-3. Bendi altında, "Konsantre akımlarının her türlü su kaynağına doğrudan deşarjının yapılamayacağı, arıtma tesislerine deşarj edilebileceği, arıtma tesisinin olmadığı durumda ise ileri arıtım sonrası alıcı ortam kriterlerine uyarak deşarj edilebileceği" şeklinde yapılmaktadır. Tebliğde belirtilen endüstriyel konsantre bertaraf metotlarına göre Ülkemizde; su tarifesi düşük illerde faaliyette bulunan ve atıksularını bağlı bulundukları sanayi bölgeleri içerisindeki konvansiyonel merkezi endüstriyel atıksu arıtma tesisinde arıtabilen yoğun su tüketen endüstriler için kısmen sorun olmaz bir atıksu yönetiminin sağlanabildiği bilinmekte ise de (Örneğin Tekirdağ İli); Sanayi kuruluşunda üretim kapasitesi artırımına bağlı oluşan atıksu miktarındaki artış, merkezi arıtma kapasitesinin doluluğu sebebiyle fazladan oluşan kuruluş atıksularının merkezi arıtma tesisinde arıtılamaması, bu sebeple de kuruluş bünyesinde fazladan miktar için yeni arıtma tesisi kurulması gereksinimi ve bu arıtma maliyetlerinin de merkezi arıtma maliyetlerine kıyasla çok yüksek kalması ve su tarifesinin yüksek olduğu ve/veya sanayi bölgesinde de bulunsa merkezi arıtma tesisi olmayan ve yerüstü ve özellikle yeraltı su kaynaklarından çok yüksek miktarlarda su çekimi ve tüketiminin söz konusu olduğu endüstrilere yönelik (Örneğin İstanbul ve Bursa İli) herhangi bir tedbir alınmaması durumlarında zaman içerisinde faaliyet bölgeleri genelinde önemli çevresel zayıflıkların ortaya çıkacağı durumlarla karşılaşılması kaçınılmaz gözükmektedir.

Yüksek miktarlarda ve iyi kalitede proses suyu eldesi için pratikte en iyi arıtma uygulaması olduğu bilinen entegre basınç sürücülü membran proseslerle yoğun su

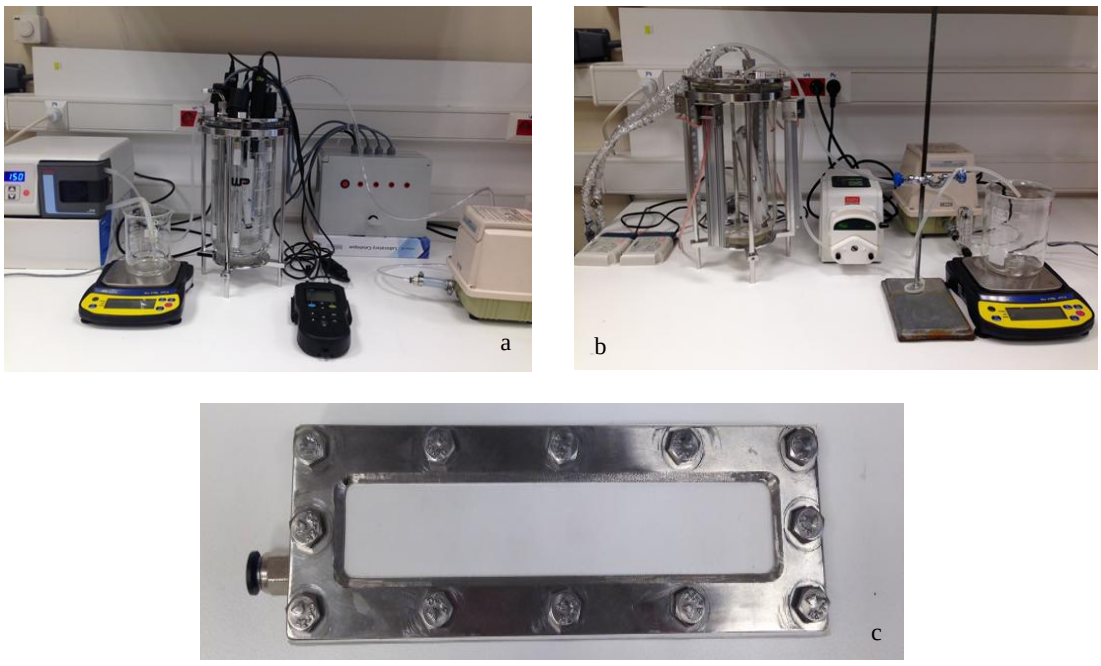
tüketen endüstrilere ait atıksuların arıtılmalarıyla; mer'i mevzuatımızın ilgili hükmü gereğince uygulamada dikkate alınması gerekecek seviyelerde yüksek konsantre hacimleri ile karşılaşılacağı açıktır. Bunun da, bazı illerimizde ciddi konsantre bertaraf problemlerini beraberinde getirmesi beklenmektedir. Bu durum kâğıt atıksuları özelinde değerlendirildiğinde ise, teknik ve ekonomik bütünlüğe haiz bir membran konsantreleri bertarafı ve yönetimi yaklaşımının ivedilikle hayata geçirilmesi gerektiği sonucuna bizi ulaştırmaktadır. Zira, kâğıt endüstrisi atıksularının bütünleşik membran arıtma sistemleri ile, daha yüksek miktarlarda proses suyu geri kazanımı ve daha düşük üretim maliyetlerinde arıtılmak istendiği sektördeki bazı temsilcilerden de bilinmektedir. Ancak, yüksek konsantre bertaraf maliyetlerinin bu yatırımları ekonomik olarak yapılamaz hale getirmesinden dolayı sanayiciler, planladıkları yatırımlarını ertelemek zorunda kalmakta, bu sebeple sürdürülebilir çevre koruma esasındaki bu yönlü talepler endüstride yaygın uygulama bulamamaktadır.

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar Ve Membranlar

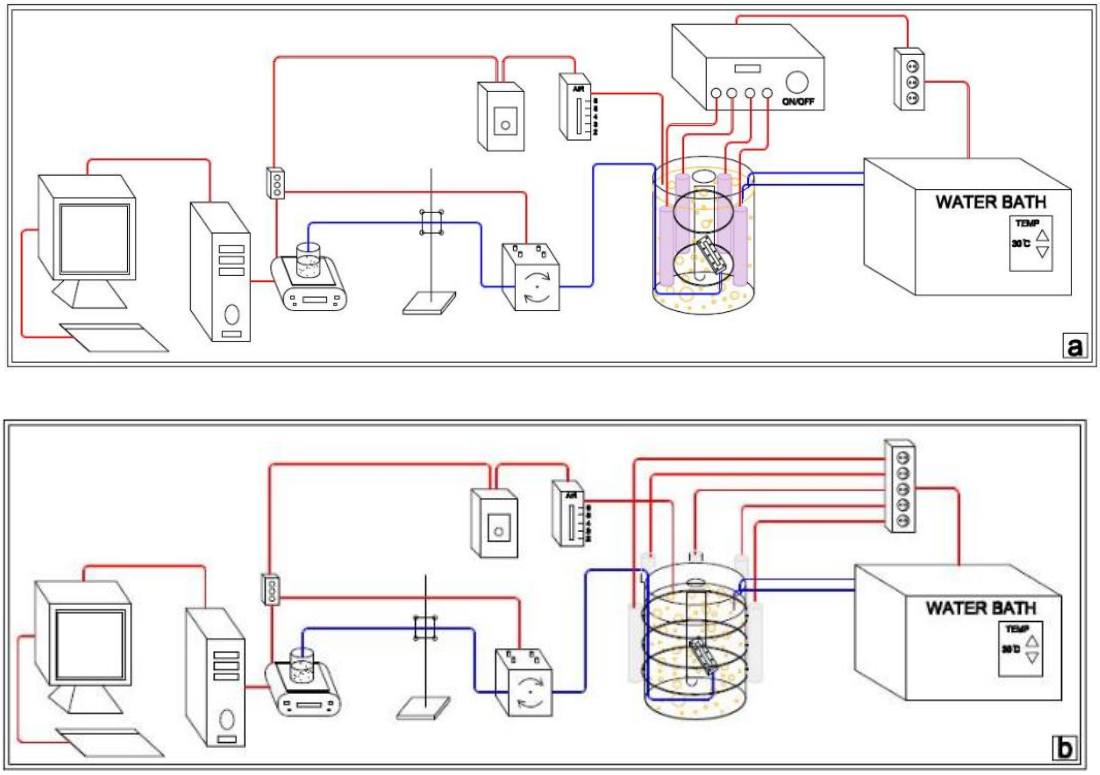
Bu çalışmada kâğıt atıksuyunun, yaygın işletimleri ve yakın seviyelerde kirlilik ihtiva etmesi sebebiyle yoğun su tüketilen endüstriyel atıksular için temsil edici olarak seçilmiştir. Kâğıt endüstrisi atıksuları ile yürütülen deneyler Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında yerine getirilmiştir.

Şekil 2.1'de gösterilen, tezgâh-üstü ileri oksidasyon prosesi/batık ultrafiltrasyon (İOP/batık UF) hibrit reaktörü, kâğıt atıksuyunun arıtımı içini işletim çalışmalarında kullanılan laboratuvar ölçekli sistemidir. UVC-254 ve UVA-365 lambalarla donatılan İOP/batık UF tezgâh-üstü reaktörler ile Fenton ve foto-Fenton prosesleri deneyleri iki ayrı işletimde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. İOP/batık UF hibrit reaktörü (a) UVC-254 lambalarla donatılmış genel görünüm (b) UVA-365 lambalarla donatılmış genel görünüm (c) Batık UF membran modülün yakından görünümü

Şekil 2.2'de ise UVA ve UVC lambalarıyla çalışan reaktörün Autocad çizimleri bulunmaktadır.



Şekil 2.2. UVA ve UVC lambalarıyla çalışan reaktör a) UVC Lambasıyla b) UVA Lambasıyla çalışma prensibi

Deneysel çalışmaların farklı sıcaklıklarda yürütülebilmesi için 3 L kapasiteli borosilikat camdan üretilmiş olan İOP/batık UF hibrit reaktörüne su banyosu bağlantısı yapılmıştır. Reaktör ile birlikte kullanılan bütün metal parçalar paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Foto-Fenton prosesinde, UVC-254 ve UVA-365 olmak üzere iki ayrı lamba türü kullanılmıştır. Reaktör, içerisine monte edilip sökülüp takılabilir kuvars cam korumalı 4 adet 10 Watt (toplam 40 Watt) UVC-254 lamba sistemi ile simetrik yerleşimde donatılmış olup, her bir UVC lamba, harici bir enerji kaynağı kullanılarak ayrı ayrı devreye alınabilmektedir. Reaktör haznesi dışarıdan monte edilip sökülüp takılabilir, toplamda 8 Watt'lık (toplam 40 Watt) floresan ışık düzenekli 5 adet UVA-365 lambalar ile donatılmıştır.

Batık membran filtrasyon sistemi 39,4 cm^2 (dikdörtgen ebatlı, 14,6 cm x 2,7 cm) aktif membran alanına sahip bir batık membran modül içermektedir. Membran

modül, 3 L'lik İOP reaktörü içerisine yerleştirilerek UVC-254 lambalarıyla simetrik yerleşimli nitelikte tamamıyla suya batık işletilmiştir. Membran modülü Delrin® malzemeden imal edilmiş, batık İOP reaktör sisteminde yer alan reaktör haznesi içerisine monte edilip, sökülüp takılabilir ve yüzeyde hava sıyırma amacıyla istenen açıda eğimlendirilebilir şekilde imal edilmiştir. Membranın modül içerisinde sabitlenmesi, çalışma sırasında sızdırmazlık sağlamak amacı ile paslanmaz çelik malzemeden yapılmış modül üst bağlantı elemanıyla sağlanmıştır. Batık membran filtrasyon sistemi, su akısının belirlenmesi amacıyla peristaltik pompa yardımı ile membrandan geçen su hacmini ölçen bir terazi ile donatılmış; bu sayede, bilgisayar ve otomasyona bağlı yazılım üzerinden membranın su akısı ölçülerek veriler on-line olarak izlenerek kaydedilmiştir. İOP/batık UF hibrit reaktörü, farklı sıcaklık, havalandırma hızı, UF membranlardan su çekim hızı, ışık şiddeti ve ışık türünde işletilebilir niteliktedir.

Yapılan TOK ölçüm cihazının fotoğrafı ise Şekil 2.3'de verilmiştir. Ayrıca kullanılan ışık kaynaklarının şiddetlerini ölçmek için temin edilen UVC-254 ve UV A-365 light-meter ışık ölçer cihazlarının genel görünümleri ise Şekil 2.4'te sunulmuştur.

Çalışmanın tamamında kâğıt endüstrisi atıksuyu ile yürütülen deneylerde kullanılacak membranlar literatürden etkin performansları tespit edilmiş olan UF, membranlarıdır. İOP reaktöründe batık olarak çalışılan UF prosesine ait deneylerde UP005, UP020, UH050 ve UV150 membranları kullanılmıştır. Çalışmada yer alan membranlar ve üretici/satıcı firma bilgileri Tablo 2.1'de sunulmuştur.



Şekil 2.3. TOK ölçüm cihazı



(a) **(b)**

Şekil 2.4. (a) UV C-254 ışık ölçer (b) UV A-365 ışık ölçer

Tablo 2.1. Çalışmada yer alan UF membranları listesi

Sıra No	Membran Türü	Ticari İsim (Firma Adı))
1	UF membranları	UP 005 (Microdyn-Nadir GM bH)
2		UP 020 (Microdyn-Nadir GM bH)
3		UH 050 (Microdyn-Nadir GM bH)
4		UV 150 (Microdyn-Nadir GM bH)

2.2. Ham Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun Karaktrizasyonu

Yapılmış olan çalışmalarda kullanılmış olan atıksu, su tüketimi yüksek olan kâğıt endüstrisinden temin edilmiştir. Atıksu karakterizasyonunun doğru tespit edilmesi, sonrasında yapılacak deneysel çalışmalardaki hata payının en aza indirilmesini

sağlamak açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada kağıt endüstrisinin su kalite parametrelerinin analizleri ve karakterizasyon sonuçları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Kağıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	I. Ölçüm	II. Ölçüm	III. Ölçüm	IV. Ölçüm	V. Ölçüm	Ortalama	Std. Sapma
pH	_	6,95	6,81	6,59	6,83	6,64	6,76	0,132
Sıcaklık	ºC	23	24,4	24,2	20,1	21,5	22,64	1,638
İletkenlik	µS/cm	2000	1757	2167	1876	2173	1995	162,54
TÇK	mg/L	1010	884	1096	941	1099	1006	84,704
$ÇO_2$	mg/L	0,5	0,82	0,38	0,99	0,32	0,60	0,260
KOİ	mg/L	1448	1412	2128	1292	1318	1520	309,61
TOK	mg/L	398,6	398	794	574	434	519	151,81
AKM	mg/L	60	64	50	52	55	56,20	5,154
AOX	mg/L	2,571	3,26	3,30	2,36	3,04	2,91	0,377
Bulanıklık	NTU	471	106	88,4	107	138	182	145,34
Amonyak	mg/L	1,91	1,8	1,78	1,82	1,9	1,84	0,053
Renk	λ:436 nm	-	-	1,437	1,311	1,266	1,34	0,072
	λ:525 nm	-	-	1,21	1,011	1,008	1,08	0,095
	λ:620 nm	-	-	1,03	0,879	0,823	0,91	0,087
Nitrat	mg/L	1,69	1,39	2,26	1,49	1,19	1,60	0,365
Sülfat	mg/L	349	414,5	555	530	567	483	86,136
Klorür	mg/L	79,3	83,9	108,6	77,9	79,8	85,9	11,52
Demir II	mg/L	0,729	0,536	0,531	0,611	0,87	0,66	0,129
Demir III	mg/L	0,237	0,059	0,094	0,172	0,237	0,16	0,073
Toplam Azot	mg/L	5,24	4,76	5,16	5,3	6,41	5,37	0,551
Toplam Sertlik	mg/L	58,5	52,9	50,5	51,5	69	56,5	6,84
Fenol	mg/L	3,18	5,25	3,69	3,76	5,01	4,18	0,806
Toksisite.	TU	-	7,20	22,0	-	-	14,42	7,22

Toksisite parametresi, TU (toxicity unit) biriminde; 0: toksik değil, >1: az toksik, 1-10:toksik, 11-100: çok toksik, >100: aşırı toksik olarak değerlendirilmekte; analiz edilen kâğıt endüstrisi atıksuyu ortalama değer olarak çok toksik grubunda yer almaktadır.

2.3. Deneysel Sistemin Kurulumu

İOP/batık UF hibrit reaktörleri kullanılarak, deneyler yapılmıştır. Kâğıt endüstrisi atıksuyu için gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların istatistikî yöntemlerle değerlendirilebilmesi amacıyla, Fenton ve foto-Fenton (UVA ve UVC) prosesleri deneysel tasarım yapılarak deneyler yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan

sistemin kurulum ve işletimlerinden elde edilen bilgi ve tecrübelerden hareketle, küçük ölçekli (3 L kapasiteli) çalışmalar yapılmıştır.

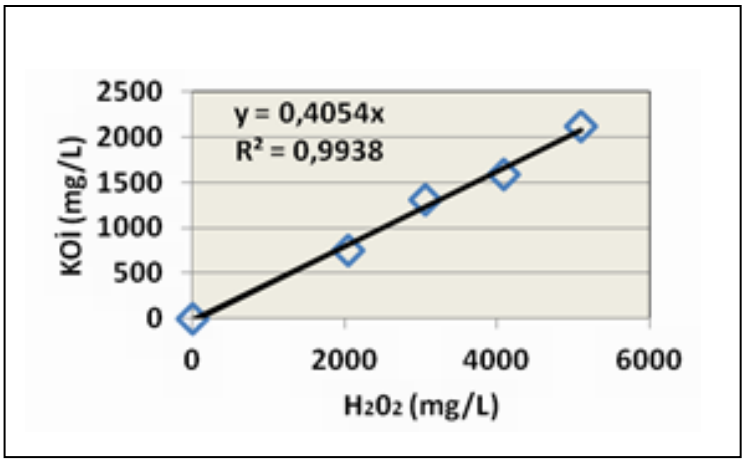
2.4. Deneysel İzleme ve Analitik Yöntemler

Deneysel çalışma sonuçları, pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katılar (TÇK), toplam organik karbon (TOK), renk, klorür ve sülfat olmak üzere toplam 7 su kalitesi parametresi üzerinden izlenmiştirr. Atıksu karakterizasyonları analiz çalışmaları, Tablo 2.3'te verilen analiz yöntemleri üzerinden yerine getirilmiştir.

Tablo 2.3. Kâğıt Endüstrisi Atıksularında analiz parametreleri ve yöntemleri

Parametre	Ölçüm Yöntemi
pH	Multiparametre ölçüm cihazı
Sıcaklık (^{0}C)	Multiparametre ölçüm cihazı
İletkenlik (µS/cm)	Multiparametre ölçüm cihazı
TÇK (mg/L)	Multiparametre ölçüm cihazı
Çözünmüş Oksijen (mg/L)	Multiparametre ölçüm cihazı
KOİ (mg/L)	5220 D: Kapalı reflux kalorimetrik yöntem
TOK (mg/L)	5310 B: Yüksek sıcaklıkta yakma yöntemi
AKM (mg/L)	2540 D: 103-105 ^{0}C Gravimetrik yöntem
AOX (mg/L)	5910 B: UV Absorbsiyon yöntemi
Bulanıklık (NTU)	2130 B: Nefelometrik yöntem
Amonyak (mg/L)	4500 NH_3 B: Ön Destilasyon Metodu
Renk	Spektrofotometrik yöntem
Nitrat (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Sülfat (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Klorür (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Demir (II/III) (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Toplam Azot (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Toplam sertlik(mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Fenol (mg/L)	Spektrofotometrik yöntem
Toksisite	ISO 11348-3

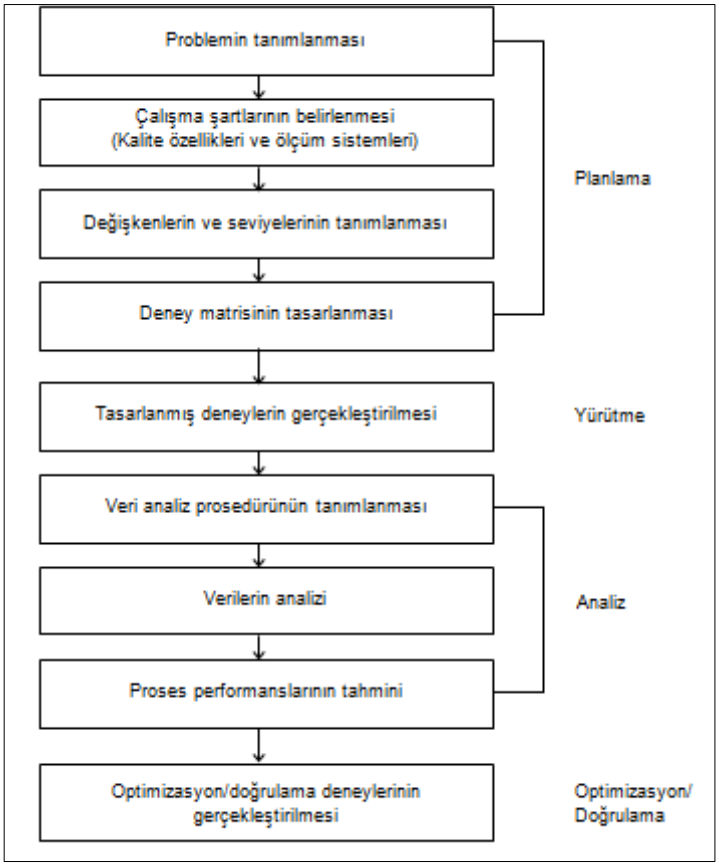
Analizlerde, kalıntı hidrojen peroksitten kaynaklanan KOİ girişimlerini belirlemek amacıyla Şekil 2.5'de verilen KOİ-H_2O_2 grafik verileri kullanılarak gerekli düzeltmeler yapılmıştır.



Şekil 2.5. KOİ-H2O2 ilişki grafiği

2.5. Deneysel Tasarım Yöntemi

Gerçekleştirilen İOP/batık UF hibrit sistemde kâğıt atıksuyunun arıtımına ilişkin deneysel çalışmalar, elde edilen sonuçların istatistikî yöntemlerle değerlendirilebilmesi amacıyla deneysel tasarım çerçevesinde planlanmış ve yürütülmüştür. Bu amaçla, hem İOP hem de batık UF proseslerinin performans değerlendirmelerini, İOP/UF hibrit proses bütününde ayrı ayrı dikkate alan ortak bir Taguchi deneysel tasarım planlaması uygulanmış; deneysel sonuçların analizi, cevap yüzeyi yöntemi (response surface methodology) üzerinden Design Expert 9.0 yazılımı kullanılarak yerine getirilmiştir. Deneysel tasarım uygulaması, Şekil 2.6'da verilen genel yapı çerçevesinde gerçekleştirilmiş olup, proses performanslarının izlenmesi, toplam organik karbon (TOK), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve akı sonuç parametreleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. İOP/UF hibrit sistemin deneysel tasarımında dikkate alınmış giriş değişkenleri ve seviyelerine ilişkin bilgiler Tablo 2.4'te verilmiştir.

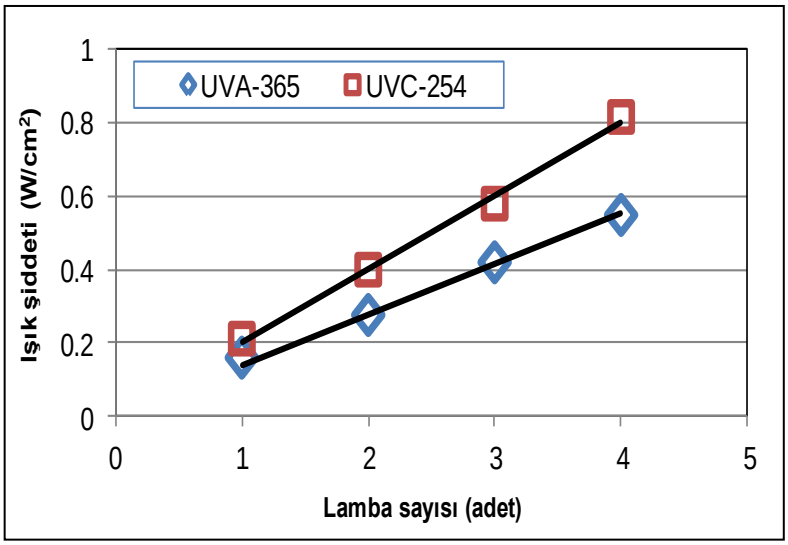


Şekil 2.6. Çalışmada uygulanan deneysel tasarım yöntemi (Aydıner ve diğ., 2009)

Tablo 2.4. İOP/UF hibrit sistem Taguchi tasarım deneyleri değişkenleri ve seviyeleri

Giriş Değişkeni	Parametre	Açıklaması	Birim	Deneysel Tasarım Seviyesi			
				En düşük (1)	Düşük (2)	Yüksek (3)	En Yüksek (4)
A	t	Zaman	dak	15	30	45	60
B	T	Sıcaklık	^{0}C	25	30	35	40
C	pH	pH	–	3	4	5	6
D	H_2O_2/TOK	H_2O_2/TOK oranı	g/g	6	14	22	30
E	H_2O_2/Fe^{2+}	H_2O_2/Fe^{2+} oranı	g/g	3	7	11	15
F	ν_H	İOP reaktörü havalandırma hızı	L/dk	1	2	3	4
G	$\nu_{SÇ}$	UF membranda su çekim hızı	rpm	55	70	85	100
H	M_T	Membran türü	–	UP005	UP020	UH050	UV150
J	$I_Ş$	Işık şiddeti.	.Lamba sayısı	1	2	3	4
K	I_T	Işık türü	–	UVC–254	UVA–365	–	–

Lamba sayısına bağlı olarak UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynağı türleri için İOP/batık UF hibrit reaktörde ölçülmüş ışık şiddeti değerleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Hibrit İOP/batık UF reaktörde lamba sayısına bağlı ışık şiddeti değişimleri

Hibrit Fenton ve foto-Fenton prosesleri için gerçekleştirilen 32 deneylik tasarımlarda, ışık türü hariç proses değişkenlerinin tamamı dört (4) seviyede seçilmiş olup, ışık türü için UVC-254 ve UVA-365 olmak üzere 2 değişken seviyesi dikkate alınmıştır. Proses performansı analizlerinde giriş değişkenlerinin sonuç parametreleri üzerine etkileri, ilk olarak lineer model bazında ANOVA (analysis of variance (varyans analizi) yöntemi ile belirlenmiştir.

Giriş ve sonuç parametreleri arasındaki ilişki denklemleri, hibrit reaktörde esasen organik giderimi gerçekleştirildiğinden TOK ve KOI parametreleri üzerinden (İOP reaktörde pH ve batık UF proseste süzüntü akısı (J) da dâhil olmak üzere) lineer ve lineer olmayan model ilişki denklemleri ile ortaya çıkarılmıştır. Deneysel ve model tahmin sonuçları arasında çok daha iyi seviyelerde korelasyon elde ediliyor olması dolayısıyla yüzey cevap yöntemine (response surface methodology) dayalı çözümlemeler, II. derece lineer olmayan çözümleme esasında yerine getirilmiştir. Bu sayede, iki (2) ve/veya üç (3) boyutlu değişim grafikleri (contour veya 3D surface graphics) üzerinden proses performanslarının, her bir proses ve sistemin tamamı için

ayrı ayrı belirlenmesi sağlanmıştır. Bu bağlamda uygulanan II. derece lineer olmayan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Y = z_0 + \sum_{i=1}^{k} z_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^{k} z_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{k} z_{ij} \cdot X_i X_j \qquad (2.1)$$

Denklemde Y, sonuç değişkeni; X, giriş veya proses değişkeni; i veya j, giriş değişkeni numarası; k, giriş değişkeni sayısı ve z, model ilişki katsayısıdır.

Sonuç performanslarının belirlenmesi sonrasında, İOP/batık UF hibrit sistemdeki giriş parametreleri için tercih önceliklerine göre maksimum/minimum yap veya aralıkta seç gibi tercih seçimleri yapılmak suretiyle, İOP/UF hibrit sistemde ulaşılmak istenen "en uygulanabilir yüksek performans" üzerinden optimizasyon işlemleri yerine getirilmiştir. Belirlenen optimum senaryolar arasından uygun olanların seçimi, herhangi bir optimum çözüm şartı için yazılım tarafından hesaplanmış arzu edilebilirlik (desirability: maksimum 1,0 olan ve genellikle >0,8 olan çözümlerin, gerçekte karşılaşılacak sonuçları daha iyi temsil edecek olması sebebiyle optimum şart seçiminde tercih edilme önceliğinin belirlendiği istatistiksel belirteç) parametresi dikkate alınarak gerçekleştirilmiş; bu sayede "en uygulanabilir" olan çözümler arasından seçim yapılabilmiştir. "Yüksek performans" belirteci olarak ise, TOK, KOİ ve J için hibrit prosese özgü elde edilmiş en iyi performansları bir arada sağlayan ya da eğer mümkünse daha yüksek performans elde edilebilen hedef değerler kullanılmıştır. Nihai olarak optimum seçiminde, 0,8'in üzerinde ve mümkünse 1'e yakın arzu edilebilirlik şartının sağlanabilirliği en temel unsur olarak dikkate alınmıştır.

Kâğıt atıksularının Fenton ve foto-Fenton prosesleriyle birleştirilmiş batık UF prosesli hibrit deneysel arıtımları için uygulanmış, proses değişkenlerinin kodlanmış değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tabloları sırasıyla Tablo 2.5 ve 2.6'da sunulmuştur.

Tablo 2.5. Fenton deneyleri için değişkenlerin kodlanmış değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 4^8)

Deney No	Giriş Parametreleri							
	A t	B T	C pH	D H_2O_2/TOK	E H_2O_2/Fe^{2+}	F ν_H	G ν_{SC}	H M_T
1	3	1	2	3	4	1	2	3
2	3	2	1	4	3	2	1	4
3	2	4	1	3	2	1	4	2
4	1	2	2	2	2	2	2	2
5	1	2	3	2	3	1	4	1
6	1	3	3	3	3	3	3	3
7	3	4	2	2	4	3	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1
9	4	2	4	3	1	3	1	2
10	3	2	4	4	2	1	3	3
11	2	4	4	3	3	2	2	1
12	3	4	3	2	1	4	3	2
13	1	1	4	1	4	2	3	2
14	2	3	3	4	4	1	1	2
15	1	3	2	3	2	4	1	4
16	4	3	4	2	1	1	2	4
17	4	1	2	4	3	3	4	2
18	1	4	4	4	4	4	4	4
19	4	2	1	3	4	4	3	1
20	4	3	1	2	4	2	4	3
21	4	4	3	1	2	2	1	3
22	1	4	1	4	1	3	2	3
23	3	3	1	1	3	4	2	2
24	4	1	3	4	2	4	2	1
25	2	2	2	1	1	4	4	3
26	3	3	4	1	2	3	4	1
27	2	1	4	2	3	4	1	3
28	2	2	3	1	4	3	2	4
29	2	1	1	2	2	3	3	4
30	2	3	2	4	1	2	3	1
31	3	1	3	3	1	2	4	4
32	4	4	2	1	3	1	3	4

Tablo 2.6. Foto–Fenton deneyleri için değişkenlerin kodlanmış değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^9$)

Deney No	Giriş Parametreleri									
	A t	B T	C pH	D H_2O_2/TOK	E H_2O_2/Fe^{2+}	F ν_H	G $\nu_{SÇ}$	H M_T	J $I_Ş$	K I_T
1	3	1	2	3	4	1	2	3	4	1
2	3	2	1	4	3	2	1	4	3	1
3	2	4	1	3	2	1	4	2	3	2
4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1
5	1	2	3	2	3	1	4	1	4	2
6	1	3	3	3	3	3	3	3	3	1
7	3	4	2	2	4	3	1	1	3	2
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	4	2	4	3	1	3	1	2	4	2
10	3	2	4	4	2	1	3	3	1	2
11	2	4	4	3	3	2	2	1	1	1
12	3	4	3	2	1	4	3	2	1	1
13	1	1	4	1	4	2	3	2	3	2
14	2	3	3	4	4	1	1	2	2	1
15	1	3	2	3	2	4	1	4	1	2
16	4	3	4	2	1	1	2	4	3	1
17	4	1	2	4	3	3	4	2	1	1
18	1	4	4	4	4	4	4	4	4	1
19	4	2	1	3	4	4	3	1	2	1
20	4	3	1	2	4	2	4	3	1	2
21	4	4	3	1	2	2	1	3	4	1
22	1	4	1	4	1	3	2	3	2	2
23	3	3	1	1	3	4	2	2	4	2
24	4	1	3	4	2	4	2	1	3	2
25	2	2	2	1	1	4	4	3	3	1
26	3	3	4	1	2	3	4	1	2	1
27	2	1	4	2	3	4	1	3	2	2
28	2	2	3	1	4	3	2	4	1	2
29	2	1	1	2	2	3	3	4	4	1
30	2	3	2	4	1	2	3	1	4	2
31	3	1	3	3	1	2	4	4	2	2
32	4	4	2	1	3	1	3	4	2	2

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. Hibrit İOP/Batık UF Deneysel Çalışma Sonuçları

Yoğun su tüketimi gerçekleştirilen ve buna bağlı yüksek miktarlarda atıksu oluşumuna sebebiyet veren kağıt atıksuyunun, ileri oksidasyon prosesi/batık ultrafiltrasyon (İOP/batık UF) hibrit sistemde işletim şartlarında arıtım çalışmaları yerine getirilmiştir. Arıtım çalışmaları, deneysel tasarım uygulaması ışığında, Fenton prosesi veya UVC-254 ve UVA-365 destekli foto-Fenton prosesiyle ileri oksidasyonu ve beraberinde aynı reaktörde batık UF membran proses uygulaması bütününde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kağıt Atıksularının İOP/Batık UF Hibrit Sistemin Arıtımı

3.2.1. Fenton deneyleri

İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında, değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tabloları ve deneysel performans sonuçları, İO ve batık UF prosesleri için sırasıyla Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. Batık UF prosese ait sonuçlar, tüm sistemin performansı bakımından İOP/batık UF hibrit sistemde arıtılmış çıkış suyunun kalitesini vermektedir. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri, Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

3.2.1.1. İleri oksidasyon prosesinin (İOP) deneysel performansı

Proses performansı analizlerinde giriş değişkenlerinin sonuç parametreleri üzerine etkileri ilk olarak lineer model bazında ANOVA yöntemi ile belirlendiğinden; hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında, İOP reaktörün TOK, KOİ ve pH performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.4'te verilmiş; hem I. derece lineer hem de II. derece lineer olmayan model bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo 3.5'de sunulmuştur.

Tablo 3.1 için F istatistik ve P olasılık değerleri model ve değişkenlerin önem seviyesini belirtmekte; P>F değeri için 0,05'ten küçük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri "Önemli", 0,1'den büyük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri ise "Önemsiz" olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 3.4'te I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, İOP reaktörde TOK, KOİ ve pH etkinliklerinin lineer model ilişkilerine göre önemli olduğu görülmektedir. Proseste TOK ve KOİ giderim verimleri için zaman ve H_20_2 konsantrasyonu, pH değişimleri için ise H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları ile atıksuyun başlangıçta ayarlanan pH değerinin önemli performans etkilerinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. TOK ve KOİ gideriminde sıcaklık, pH ve Fe^{2+} konsantrasyonunun performansı üzerine olan etkisi önemsizdir. Tablo 3.5'e bakıldığında ise, II. derece lineer olmayan modellerin, I. derece lineer modellere kıyasla çok daha iyi bir ilişki düzeyinde düşük standard sapma (S) ve yüksek korelasyon (r^2) değerleri verdiği görülmektedir. Bu durum, iç etkileşimli ve II. derece model terimlerinin model kurgusuna ve performans tahminine olan katkılarının önemli olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

İOP proseste, H_20_2/TOK ve H_20_2/Fe^{2+} giriş parametreleri ile TOK, KOİ değişimleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İO prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^6$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçları

Deney No	Giriş Parametreleri						Sonuç Parametreleri	
							İO Prosesi	
	A t	B T	C pH	D H_2O_2/T0K	E H_2O_2/Fe^{2+}	F ν_H	Y4 TOK	Y5 KOI
1	45	25	4	22	15	1	242	452
2	45	30	3	30	11	2	237	437
3	30	40	3	22	7	1	273	639
4	15	30	4	14	7	2	254	584
5	15	30	5	14	11	1	305	716
6	15	35	5	22	11	3	236	449
7	45	40	4	14	15	3	214	517
8	15	25	3	6	3	1	265	665
9	60	30	6	22	3	3	225	381
10	45	30	6	30	7	1	222	384
11	30	40	6	22	11	2	267	452
12	45	40	5	14	3	4	233	443
13	15	25	6	6	15	2	373	922
14	30	35	5	30	15	1	229	412
15	15	35	4	22	7	4	238	472
16	60	35	6	14	3	1	232	481
17	60	25	4	30	11	3	235	438
18	15	40	6	30	15	4	235	442
19	60	30	3	22	15	4	210	385
20	60	35	3	14	15	2	292	1038
21	60	40	5	6	7	2	190	400
22	15	40	3	30	3	3	203	429
23	45	35	3	6	11	4	231	532
24	60	25	5	30	7	4	199	376
25	30	30	4	6	3	4	269	598
26	45	35	6	6	7	3	420	1011
27	30	25	6	14	11	4	345	1127
28	30	30	5	6	15	3	338	820
29	30	25	3	14	7	3	219	543
30	30	35	4	30	3	2	218	392
31	45	25	5	22	3	2	226	492
32	60	40	4	6	11	1	301	739

Tablo 3.2. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında UF prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^8$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçları

Deney No	Giriş Parametreleri								Sonuç Parametreleri .UF Prosesi		
	A t	B T	C pH	D H_2O_2/T0K	E H_2O_2/Fe^{2+}	F ν_H	G $\nu_{SÇ}$	H M_T	Y4 TOK	Y5 KOI	Y9 J
1	45	25	4	22	15	1	70	UH050	196	286	20.0
2	45	30	3	30	11	2	55	UV150	202	291	33.9
3	30	40	3	22	7	1	100	UP020	181	253	20.4
4	15	30	4	14	7	2	70	UP020	210	412	33.8
5	15	30	5	14	11	1	100	UP005	269	563	19.0
6	15	35	5	22	11	3	85	UH050	170	229	71.6
7	45	40	4	14	15	3	55	UP005	178	355	71.7
8	15	25	3	6	3	1	55	UP005	220	529	41.1
9	60	30	6	22	3	3	55	UP020	170	252	6.1
10	45	30	6	30	7	1	85	UH050	195	296	21.8
11	30	40	6	22	11	2	70	UP005	226	331	54.5
12	45	40	5	14	3	4	85	UP020	176	215	19.0
13	15	25	6	6	15	2	85	UP020	332	755	49.5
14	30	35	5	30	15	1	55	UP020	186	291	46.5
15	15	35	4	22	7	4	55	UV150	199	293	56.6
16	60	35	6	14	3	1	70	UV150	198	380	36.8
17	60	25	4	30	11	3	100	UP020	208	338	16.3
18	15	40	6	30	15	4	100	UV150	200	312	73.3
19	60	30	3	22	15	4	85	UP005	184	314	23.3
20	60	35	3	14	15	2	100	UH050	214	628	55.0
21	60	40	5	6	7	2	55	UH050	135	270	100.3
22	15	40	3	30	3	3	70	UH050	189	373	15.7
23	45	35	3	6	11	4	70	UP020	212	469	56.6
24	60	25	5	30	7	4	70	UP005	174	283	17.5
25	30	30	4	6	3	4	100	UH050	225	433	23.2
26	45	35	6	6	7	3	100	UP005	403	930	28.3
27	30	25	6	14	11	4	55	UH050	196	941	39.1
28	30	30	5	6	15	3	70	UV150	258	551	36.7
29	30	25	3	14	7	3	85	UV150	217	523	31.5
30	30	35	4	30	3	2	85	UP005	185	317	12.9
31	45	25	5	22	3	2	100	UV150	213	418	19.3
32	60	40	4	6	11	1	85	UV150	233	450	66.6

UF prosese ait tüm sonuçlar, tüm sistemin performansı bakımından İOP/UF hibrit prosesinde arıtılmış çıkış suyunun kalitesini ifade eder.

Tablo 3.3. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri (%)

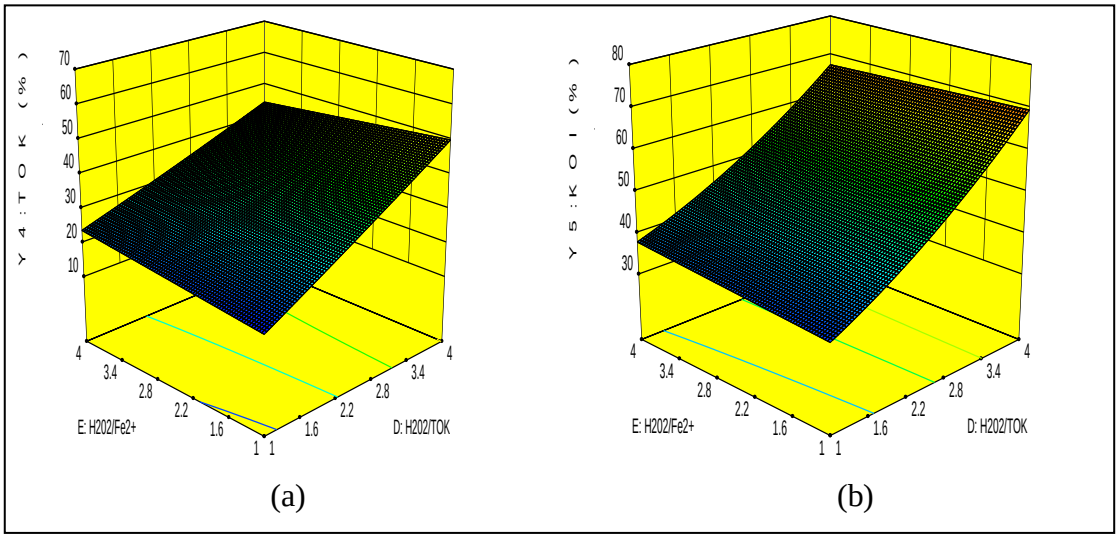
Deney No	İO Prosesi		UF Prosesi		İOP/UF Sistemi	
	TOK [a]	KOİ [a]	TOK	KOİ	TOK	KOİ
1	47,8	68,2	19,1	36,7	57,8	79,9
2	46,1	68,5	14,8	33,5	54,0	79,0
3	38,0	53,9	33,6	60,4	58,8	81,7
4	45,2	58,9	17,2	29,5	54,7	71,0
5	36,3	49,5	11,9	21,4	43,9	60,3
6	50,9	68,3	27,7	49,0	64,5	83,9
7	53,9	68,1	16,8	31,3	61,6	78,1
8	39,8	52,0	16,8	20,5	49,9	61,8
9	55,5	74,3	24,4	33,9	66,4	83,0
10	56,1	74,1	12,2	22,9	61,5	80,0
11	47,2	69,5	15,4	26,6	55,3	77,6
12	51,4	68,8	24,5	29,0	63,3	77,8
13	26,3	37,8	11,1	18,1	34,5	49,1
14	52,2	70,9	18,8	29,4	61,2	79,5
15	48,7	66,7	16,4	38,0	57,1	79,4
16	54,2	67,5	14,7	21,0	60,9	74,4
17	49,3	69,2	11,5	22,8	55,1	76,2
18	53,6	70,2	14,9	29,4	60,5	78,9
19	52,2	72,2	12,4	18,4	58,1	77,3
20	51,6	58,6	26,9	39,5	64,7	75,0
21	60,4	71,8	28,9	32,5	71,9	81,0
22	53,8	69,0	6,9	13,1	56,9	73,1
23	47,6	61,6	8,1	11,9	51,8	66,2
24	58,5	73,5	12,8	24,7	63,8	80,0
25	42,0	57,9	16,4	27,6	51,5	69,5
26	17,0	31,8	4,0	8,0	20,4	37,2
27	40,9	55,7	10,6	16,5	66,5	63,0
28	29,5	42,2	23,6	32,8	46,2	61,1
29	50,1	60,8	0,9	3,1	50,5	62,0
30	53,0	72,4	15,1	19,2	60,1	77,7
31	52,9	65,3	5,8	14,9	55,6	70,5
32	35,1	48,0	22,6	39,1	49,8	68,3

Tablo 3.4. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörün performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları

Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	1420,32	6	236,72	3,88	0,0071
	A-t	266,51	1	266,51	4,37	0,0468
	B-T	57,24	1	57,24	0,94	0,3418
	C-pH	28,99	1	28,99	0,48	0,4968
	D-H_20_2/TOK	923,04	1	923,04	15,14	0,0007
	E-H_20_2/Fe^{2+}	100,97	1	100,97	1,66	0,2099
	F-ν_H	43,58	1	43,58	0,71	0,4058
	Artan değer	1523,70	25	60,95		
	Toplam	2944,02	31			
KOI (%)	Model	2383,02	6	397,17	7,06	0,0002
	A-t	278,78	1	278,78	4,95	0,0353
	B-T	76,45	1	76,45	1,36	0,2548
	C-pH	13,34	1	13,34	0,24	0,6306
	D-H_20_2/TOK	1853,68	1	1853,68	32,93	< 0,0001
	E-H_20_2/Fe^{2+}	87,32	1	87,32	1,55	0,2245
	F-ν_H	73,44	1	73,44	1,30	0,2642
	Artan değer	1407,18	25	56,29		
	Toplam	3790,19	31			
pH (-)	Model	3,87	6	0,64	5,97	0,0006
	A-t	0,32	1	0,32	3,00	0,0957
	B-T	0,38	1	0,38	3,52	0,0724
	C-pH	0,51	1	0,51	4,71	0,0398
	D-H_20_2/TOK	1,73	1	1,73	15,98	0,0005
	E-H_20_2/Fe^{2+}	0,92	1	0,92	8,50	0,0074
	F-ν_H	0,012	1	0,012	0,11	0,7427
	Artan değer	2,70	25	0,11		
	Toplam	6,57	31			

Tablo 3.5. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörü için proses performans parametrelerine ait model denklemleri

Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	46,78 +3,87. A +1,79. B -1,28. C +7,21. D -2,38. E +1,57. F (S = 7,81 ve r^2 = 0,4824)	33,80 +2,30. A -0,69. B -2,84.C +13,21. D +0,056.E +4,78. F +10,00. AB +4,06. C -4,27. AD -2,67. AE +0,30. AF +4,54. BC +6,70. BD +1,24. BE -0,75. BF +4,47. D -8,68. CE -1,33. CF -2,82. DE -14,17. DF +2,64. EF +16,73. A^2 +13,56. B^2 – 7,28. C^2 +0,37. D^2 (S = 6,57 ve r^2 = 0,9122)
KOİ (%)	62,41 +3,96. A +2,07. B -0,87. C +10,21. D -2,22. E +2,03. F (S = 7,50 ve r^2 = 0,6287)	49,60 -0,84. A +1,14. B -1,91. C +16,14. D +0,34. E +5,24. F +9,88. AB +4,27. AC -1,52. AD -1,73. AE -0,084. AF +5,71. BC +6,41. BD -1,16. BE -1,68. BF +4,77. CD -13,33. CE -1,46. CF -1,37. DE -12,87. DF +2,58. EF +13,48. A^2 +14,28. B^2 -7,46. C^2 +2,77. D^2 (S = 7,06 ve r^2 = 0,9211)
pH (%)	2,73 -0,13. A -0,15. B +0,17. C -0,31. D +0,23. E -0,026. F (S = 0,33 ve r^2 = 0,5888)	1,81 -0,55. A -0,016. B +0,087. C -0,36. D +0,20. E -0,052. F -0,073. AB -0,050. AC +0,21. AD -0,14. AE +0,015. AF +0,23. BC +0,35. BD -0,00289. BE -0,16. BF -0,24. CD -0,99. CE +0,088. CF -0,34. DE -0,27. DF -0,029. EF +0,28. A^2 +0,62. B^2 -0,036. C^2 +0,80. D^2 (S = 0,26 ve r^2 = 0,9387)



Şekil 3.1. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarına göre TOK (a), KOİ (b) değişim grafikleri (Her bir grafikte, eksenlerde verilen H202/TOK ve H202/Fe2+ ile değişimi gösterilen parametre hariç kalan proses parametrelerinin tamamı için ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)

Hibrit reaktör içerisinde organik madde giderimi, reaktöre ilave edilen H_20_2 konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşmekte, ilave edilen Fe^{2+} miktarı arttıkça giderim verimi çok değişmemektedir. Buna ilaveten, artan H_20_2 konsantrasyonuyla TOK ve KOİ giderim etkinliklerinde belirgin bir artış görülmek, TOK giderim verimi %50'lere, KOİ giderim verimi ise %69'lara kadar çıkmaktadır. Bu durum, uygulamada

maliyeti arttıracak olması bakımından optimum konsantrasyonlarda H_20_2 ilavesi ile İOP proseste organik gideriminin TOK ve KOİ esaslı eşzamanlı sağlanabileceği şeklinde değerlendirilmektedir.

3.2.1.2. Batık UF prosesin deneysel performansı

İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında, batık UF prosesin TOK, KOİ ve süzüntü akısı (J) performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.6'da; hem I. derece lineer hem de II. derece lineer olmayan model bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Tablo 3.6 için F istatistik ve P olasılık değerleri model ve değişkenlerin önem seviyesini belirtmekte; P>F değeri için 0,05'ten küçük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri "Önemli", 0,1'den büyük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri ise "Önemsiz" olarak değerlendirilmektedir. Tablo 3.6'da I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, batık UF proseste TOK, KOİ ve J performans parametrelerinden sadece süzüntü akısı sonuç parametresinin lineer modele göre önemli düzeyde bir ilişkisinin mevcut olduğu görülmektedir. Bu önem durumunun da, sıcaklık ve Fe^{+2} konsantrasyonu ile İOP reaktöre ilave edilen H_20_2 konsantrasyonundan kaynaklandığı değerlendirmesine ulaşılmıştır. Tablo 3.7'e göre, II. derece lineer olmayan modellerin, birebir ilişki düzeyinde sıfır standard sapma (S=0) ve tam korelasyon (r^2=1,0) değerleri veriyor olmasından hareketle; batık UF proses için tüm ana performans parametrelerinin, esasen iç etkileşimli model terimlerine dayalı olarak tahmin edilebilir olduğu anlaşılmaktadır.

Batık UF proseste, her bir membran türü için H_20_2/TOK ve H_20_2/Fe^{2+} giriş parametreleri ile TOK, KOİ ve süzüntü akısı değişimleri sırasıyla Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmiştir. Kağıt endüstrisi atıksuları ile yürütülen deneysel çalışmalarda da batık UF proseste organik madde giderim verimleri, UF prosesi çıkış suyu kalitesi değerlerinin reaktör içerisindeki deney sonu ölçülen değerlere göre ölçülendirilmesi üzerinden belirlenmiştir. Batık membran proseste H_20_2'nin azalması veya Fe^{2+} miktarının artmasıyla (H_20_2/Fe^{2+} azaldıkça), TOK ve KOİ değişimleri benzer değişimler altında artmakta; proseste organik giderim etkinliği, esasen H_20_2'nin etkisi altında gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça, her iki giriş parametresi için yaklaşık aynı mertebelerde olmak üzere, UF membran süzüntü akısının dört membran için de arttığı görülmektedir. Diğer giriş değişkenlerinin

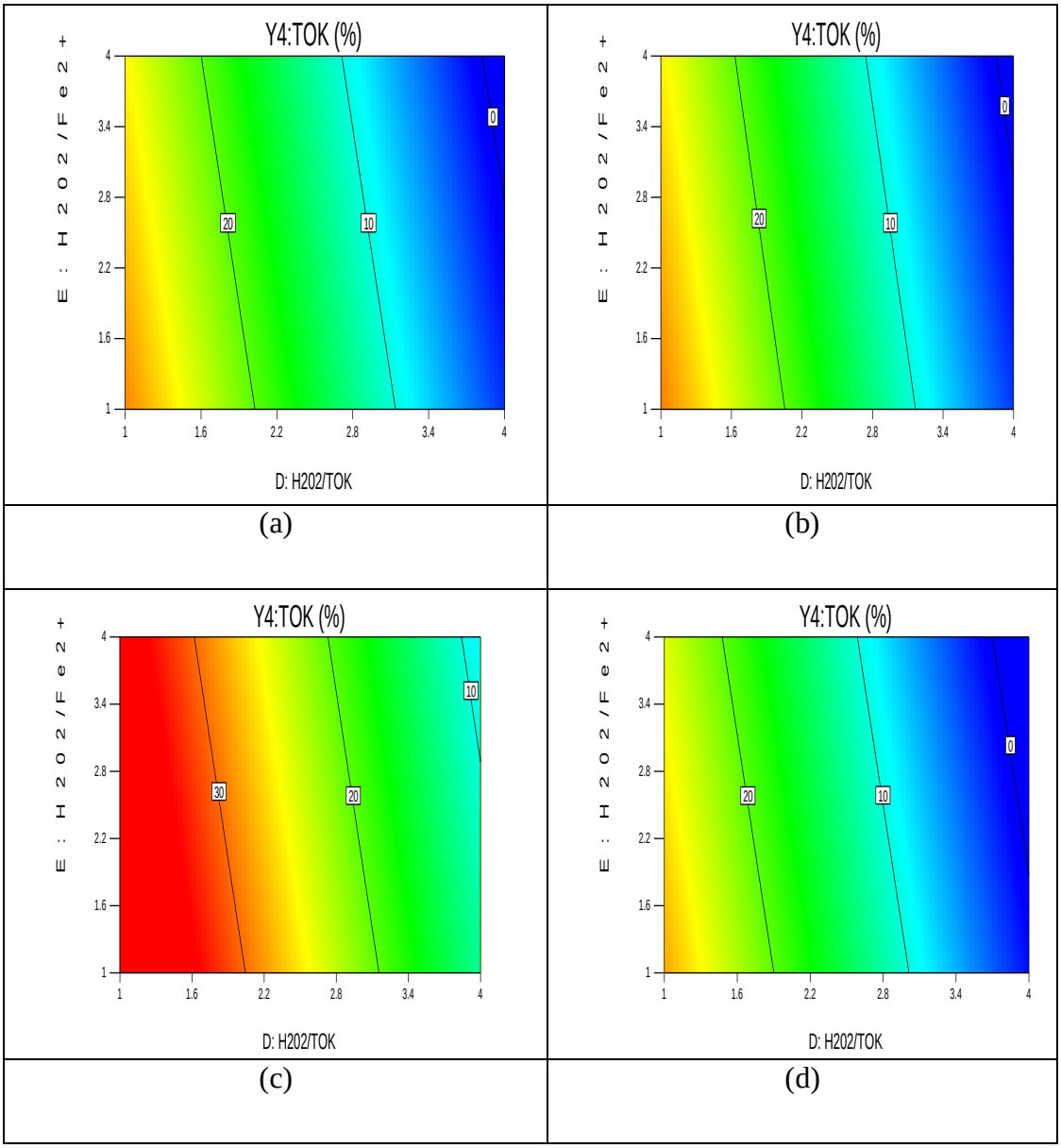
ortalama değerleri için verilen değişimlere göre, 3 numaralı UH050 membranları daha yüksek seviyelerde en iyi organik madde giderim verimine ve süzüntü akısı eldesine imkân sağlamaktadır.

Tablo 3.6. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları

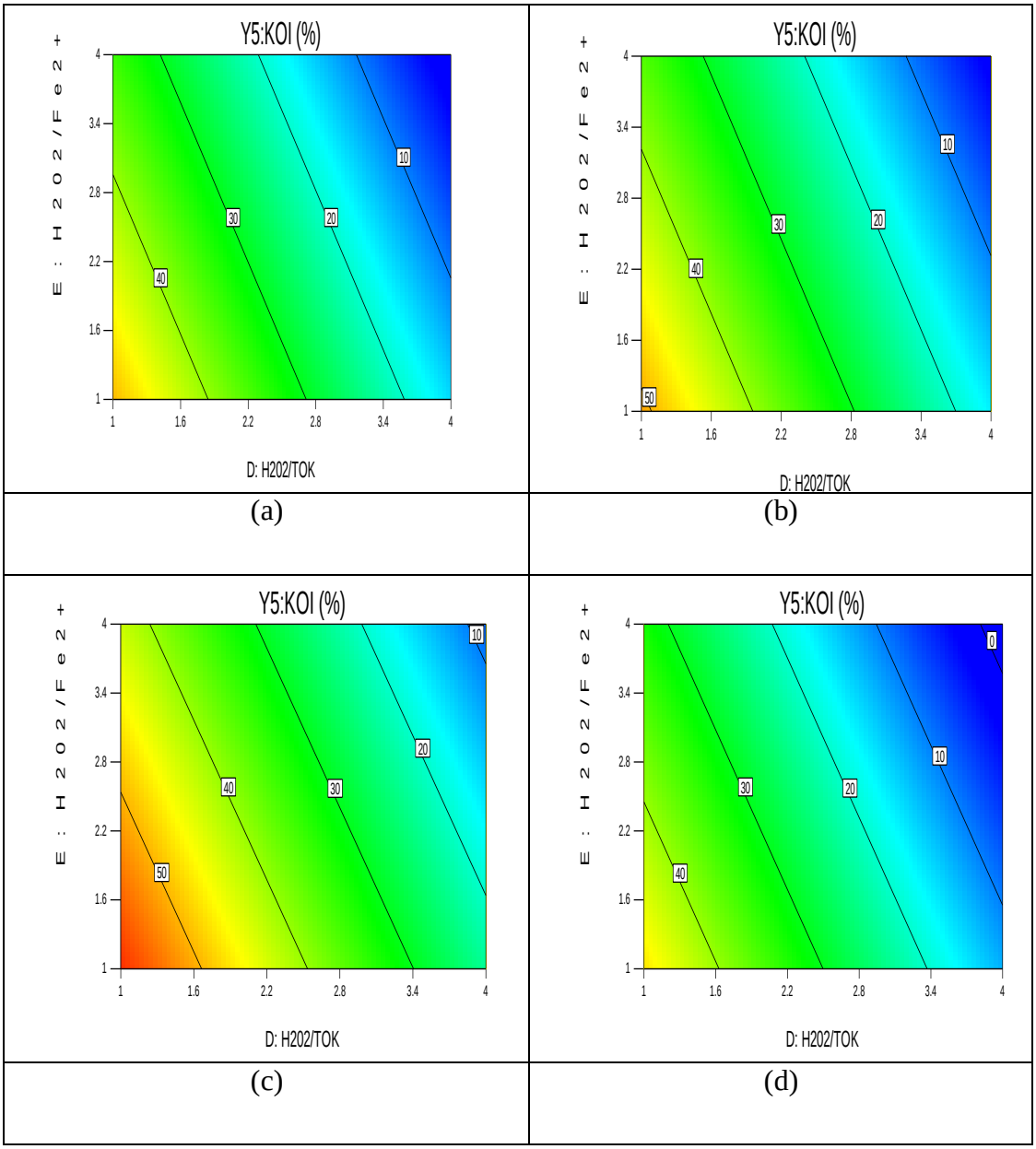
Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	682,44	10	68,24	1,34	0,2724
	A-t	26,24	1	26,24	0,52	0,4805
	B-T	313,04	1	313,04	6,16	0,0216
	C-pH	2,60	1	2,60	0,051	0,8233
	D-H_20_2/TOK	11,13	1	11,13	0,22	0,6447
	E-H_20_2/Fe^{2+}	17,96	1	17,96	0,35	0,5587
	F-ν_H	90,30	1	90,30	1,78	0,1970
	G-$\nu_{SÇ}$	21,61	1	21,61	0,42	0,5216
	H-M_T	199,56	3	66,52	1,31	0,2981
	Artan değer	1067,98	21	50,86		
	Toplam	1750,42	31			
KOİ (%)	Model	1476,19	10	147,62	1,10	0,4029
	A-t	0,80	1	0,80	0,00597	0,9391
	B-T	594,06	1	594,06	4,45	0,0472
	C-pH	42,54	1	42,54	0,32	0,5786
	D-H_20_2/TOK	62,63	1	62,63	0,47	0,5011
	E-H_20_2/Fe^{2+}	182,54	1	182,54	1,37	0,2556
	F-ν_H	219,73	1	219,73	1,64	0,2137
	G-$\nu_{SÇ}$	6,52	1	6,52	0,049	0,8273
	H-M_T	367,38	3	122,46	0,92	0,4500
	Artan değer	2806,40	21	133,64		
	Toplam	4282,59	31			
J ($L/m^2 \cdot sa$)	Model	9977,06	10	997,71	3,94	0,0039
	A-t	75,97	1	75,97	0,30	0,5897
	B-T	3314,31	1	3314,31	13,09	0,0016
	C-pH	95,81	1	95,81	0,38	0,5451
	D-H_20_2/TOK	1737,98	1	1737,98	6,86	0,0160
	E-H_20_2/Fe^{2+}	2664,00	1	2664,00	10,52	0,0039
	F-ν_H	4,95	1	4,95	0,020	0,8901
	G-$\nu_{SÇ}$	983,72	1	983,72	3,88	0,0621
	H-M_T	1100,33	3	366,78	1,45	0,2572
	Artan değer	5317,87	21	253,23		
	Toplam	15294,93	31			

Tablo 3.7. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametrelerine ait model denklemleri

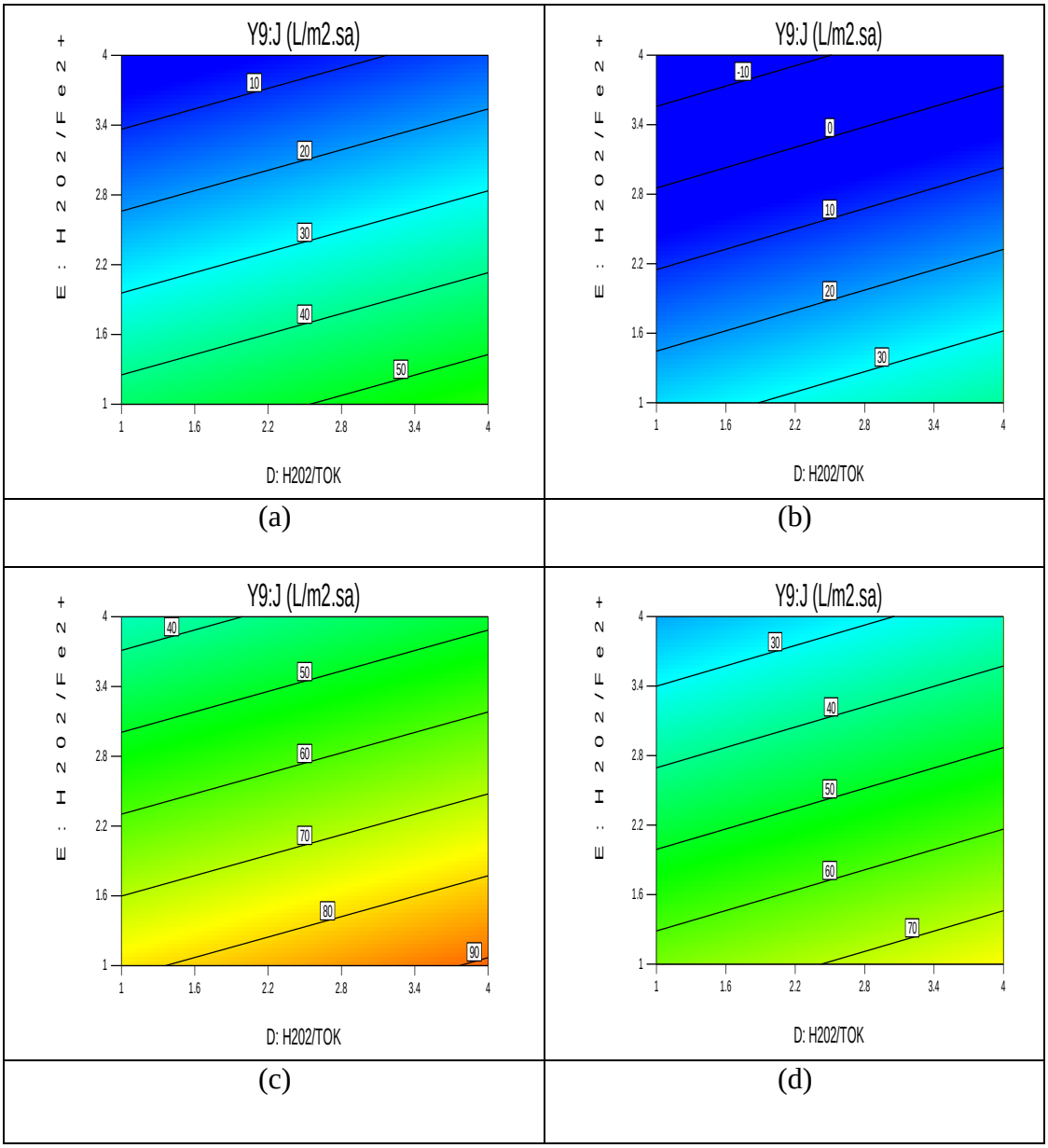
Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	16,15 +1,22. A +4,20. B -0,38. C -0,79. D +1,01. E -2,25. F -1,10. G -3,00. H[1] +2,50. H[2] +2,44. H[3] (S = 7.13 ve r^2 = 0.3899)	16,15 -11,54. A +13,17. B -7,28. C -13,49. D -1,91. E -5,32. F -1,97. G -2,32. H[1] – 2,07. H[2] +7,83. H[3] -24,78. AB -3,97. AC +7,77. AD -13,91. AE +0,49. AF +5,16. AG -7,40. AH[1] -3,44. AH[2] +10,09. AH[3] +1,93. BC -19,04. BD -0,064. BE – 7,95. BF +10,40. BG +6,38. BH[1] +0,028. BH[2] + -0,52. CD -0,79. CE -0,95. CF -19,83. CH[1] +17,48. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)
KOİ (%)	26,71 +0,21. A +5,78. B -1,55. C +1,88. D +3,20. E -3,52. F -0,61. G -5,45. H[1] +2,67. H[2] +3,02. H[3]] (S = 11,56 ve r^2 = 0,3447)	26,71 -16,95. A +17,53. B -8,16. C -17,23. D -7,44. E -17,95. F -5,95. G -1,68. H[1] -0,40. H[2] +6,25. H[3] -28,59. AB -16,56. AC +18,99. AD -10,61. AE -10,29. AF +1,60. AG +6,72. AH[1] +3,02. AH[2] +0,33. AH[3] +0,74. BC -17,65. BD -0,36. E -8,80. BF +3,43. BG -0,28. BH[1] +3,50. BH[2] +1,01. CD -9,35. CE +6,92. CF -15,28. CH[1] +14,44. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)
J ($L/m^2 \cdot sa$)	38,06 -2,07. A +13,65. B +2,32. C -9,89. D +12,24. E +0,53. F -7,44. G -4,52. H[1] -7,05. H[2] +5,27. H[3] (S = 15,91 ve r^2 = 0,6523)	38,06 +5,78. A +13,31. B -23,41. C +6,24. D -21,30. E -26,40. F -18,47. G -9,53. [1] -26,79. H[2] +25,38. H[3] +55,38. AB -39,13. AC -5,16. AD -49,17. AE +30,43. F +19,61. AG +61,02. AH[1] +24,48. AH[2] -38,29. AH[3] +5,14. BC +25,43. BD -.34. BE +4,39. BF -31,65. BG -1,66. BH[1] -27,61. BH[2] +14,46. D -13,12. CE +26,30. CF +30,91. CH[1] -39,93. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)



Şekil 3.2. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre TOK giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, vH ve vSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.3. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre KOİ giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, νH ve νSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.4. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında farklı membran türlerine göre süzüntü akısı (J, L /m2.sa)grafikleri (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, νH ve νSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)

3.2.1.3. İOP/Batık UF hibrit sistemin deneysel performansı

İOP/batık UF hibrit reaktör sisteminde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında, TOK, KOİ ve süzüntü akısı (J) performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.8'de; I. derece lineer ve II. derece lineer olmayan modeller bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo

3,8'de sunulmuştur. Tablo 3.9'da I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, batık UF proseste TOK, KOİ ve J performans parametrelerinin lineer modele göre önemli düzeyde bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. Her üç parametre için H_20_2 miktarı önemli düzeyde etkilidir. Bunun yanında, UF prosesi için etkili bir parametre olan membrandan su çekim hızı TOK gideriminde etkilidir. KOİ parametresinde sıcaklık, UF süzüntü akısı için ise sıcaklık ve Fe^{2+} konsantrasyonunun önemli işletme parametreleri olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, İOP/UF hibrit reaktörde organik madde giderim verimi ile UF süzüntü akısının esasen H_20_2 konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 3.8. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için lineer modelin (Model I) ANOVA analiz sonuçları

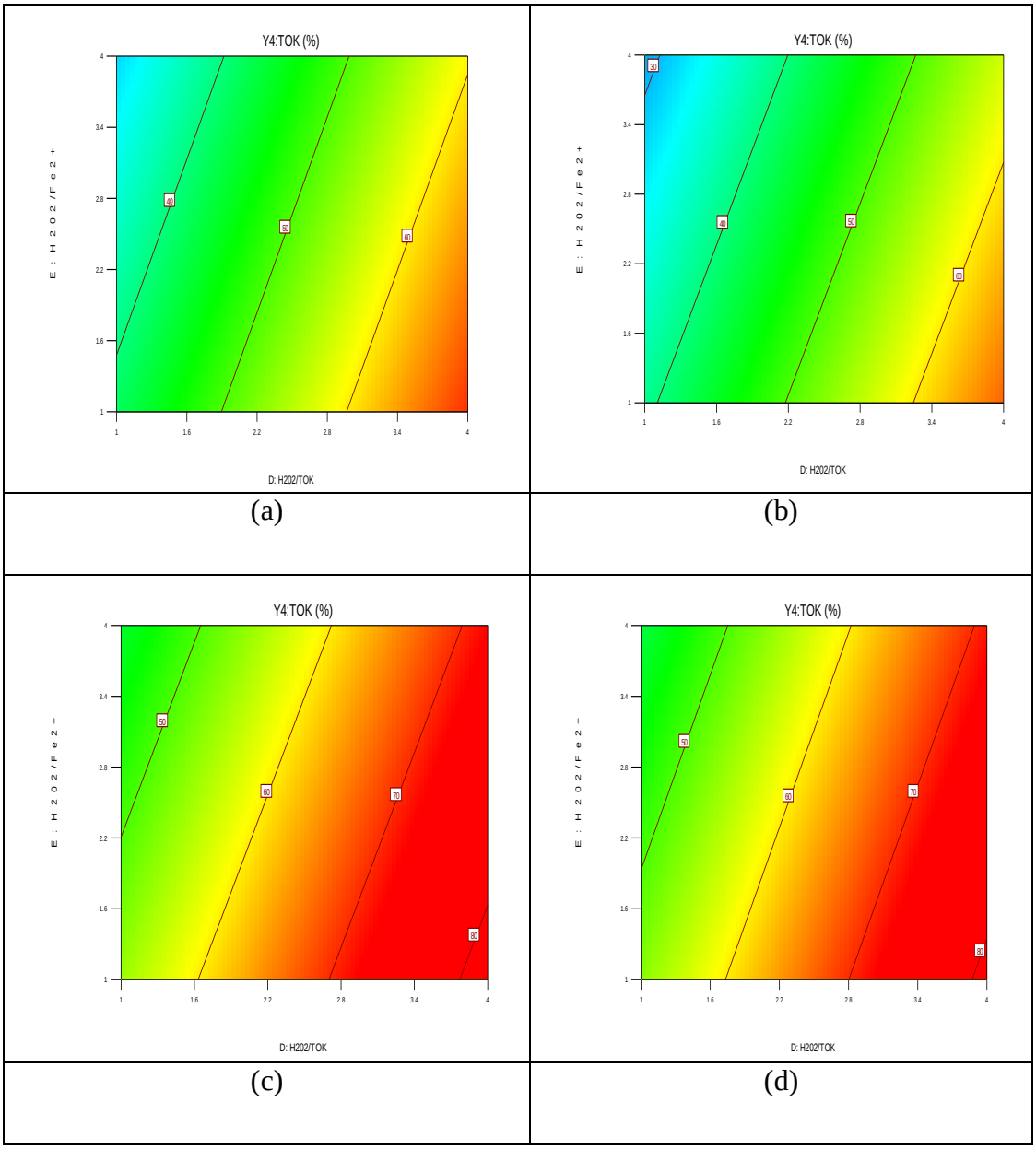
Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	1744,52	10	174,45	2,87	0,0202
	A-t	207,03	1	207,03	3,40	0,0794
	B-T	118,34	1	118,34	1,94	0,1779
	C-pH	6,97	1	6,97	0,11	0,7384
	D-H_20_2/TOK	558,01	1	558,01	9,16	0,0064
	E-H_20_2/Fe^{2+}	20,88	1	20,88	0,34	0,5644
	F-ν_H	20,45	1	20,45	0,34	0,5684
	G-$\nu_{SÇ}$	358,20	1	358,20	5,88	0,0244
	H-M_T	454,64	3	151,55	2,49	0,0883
	Artan değer	1278,68	21	60,89		
	Toplam	3023,20	31			
KOİ (%)	Model	2262,92	10	226,29	4,32	0,0023
	A-t	179,99	1	179,99	3,44	0,0778
	B-T	286,49	1	286,49	5,47	0,0293
	C-pH	68,51	1	68,51	1,31	0,2655
	D-H_20_2/TOK	1335,76	1	1335,76	25,51	< 0,0001
	E-H_20_2/Fe^{2+}	3,75	1	3,75	0,072	0,7915
	F-ν_H	0,37	1	0,37	0,0071	0,9337
	G-$\nu_{SÇ}$	188,57	1	188,57	3,60	0,0715
	H-M_T	199,48	3	66,49	1,27	0,3103
	Artan değer	1099,41	21	52,35		
	Toplam	3362,33	31			
J ($L/m^2 \cdot sa$)	Model	9977,06	10	997,71	3,94	0,0039
	A-t	75,97	1	75,97	0,30	0,5897
	B-T	3314,31	1	3314,31	13,09	0,0016
	C-pH	95,81	1	95,81	0,38	0,5451
	D-H_20_2/TOK	1737,98	1	1737,98	6,86	0,0160
	E-H_20_2/Fe^{2+}	2664,00	1	2664,00	10,52	0,0039
	F-ν_H	4,95	1	4,95	0,020	0,8901
	G-$\nu_{SÇ}$	983,72	1	983,72	3,88	0,0621
	H-M_T	1100,33	3	366,78	1,45	0,2572
	Artan değer	5317,87	21	253,23		
	Toplam	15294,93	31			

Tablo 3.9'a göre, II. derece lineer olmayan modellerin, birebir ilişki düzeyinde sıfır standard sapma (S=0) ve tam korelasyon (r^2=1,0) değerleri veriyor olmasından hareketle; İOP/batık UF hibrit sistem için tüm ana performans parametrelerinin, lineer

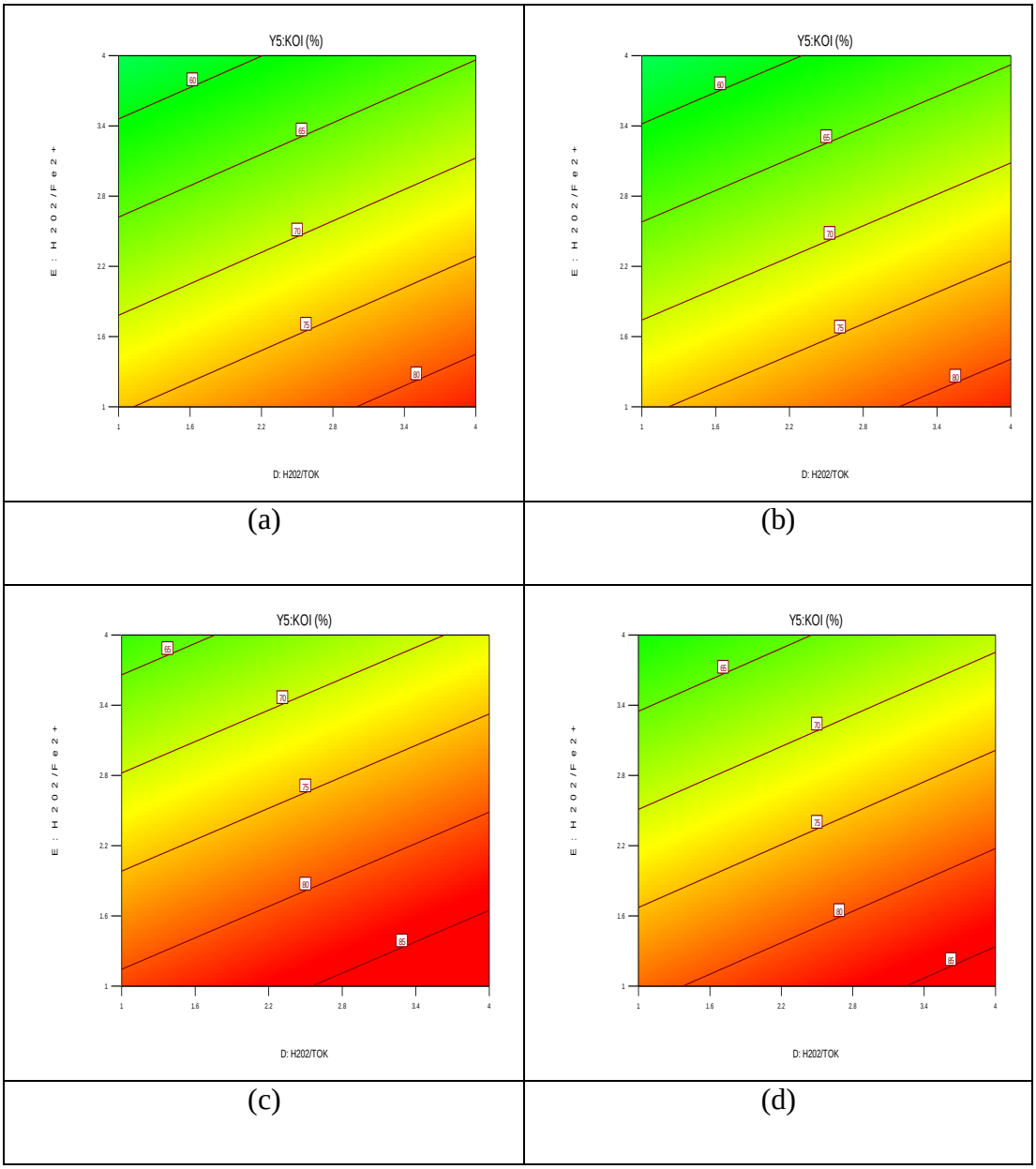
ve iç etkileşimli model terimlerine dayalı olarak tahmin edilebilir olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. İOP/batık UF hibrit sistemde, her bir membran türü için H_20_2/TOK ve H_20_2/Fe^{2+} giriş parametreleri ile TOK, KOİ ve süzüntü akısı değişimleri sırasıyla Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.9. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için model denklemleri

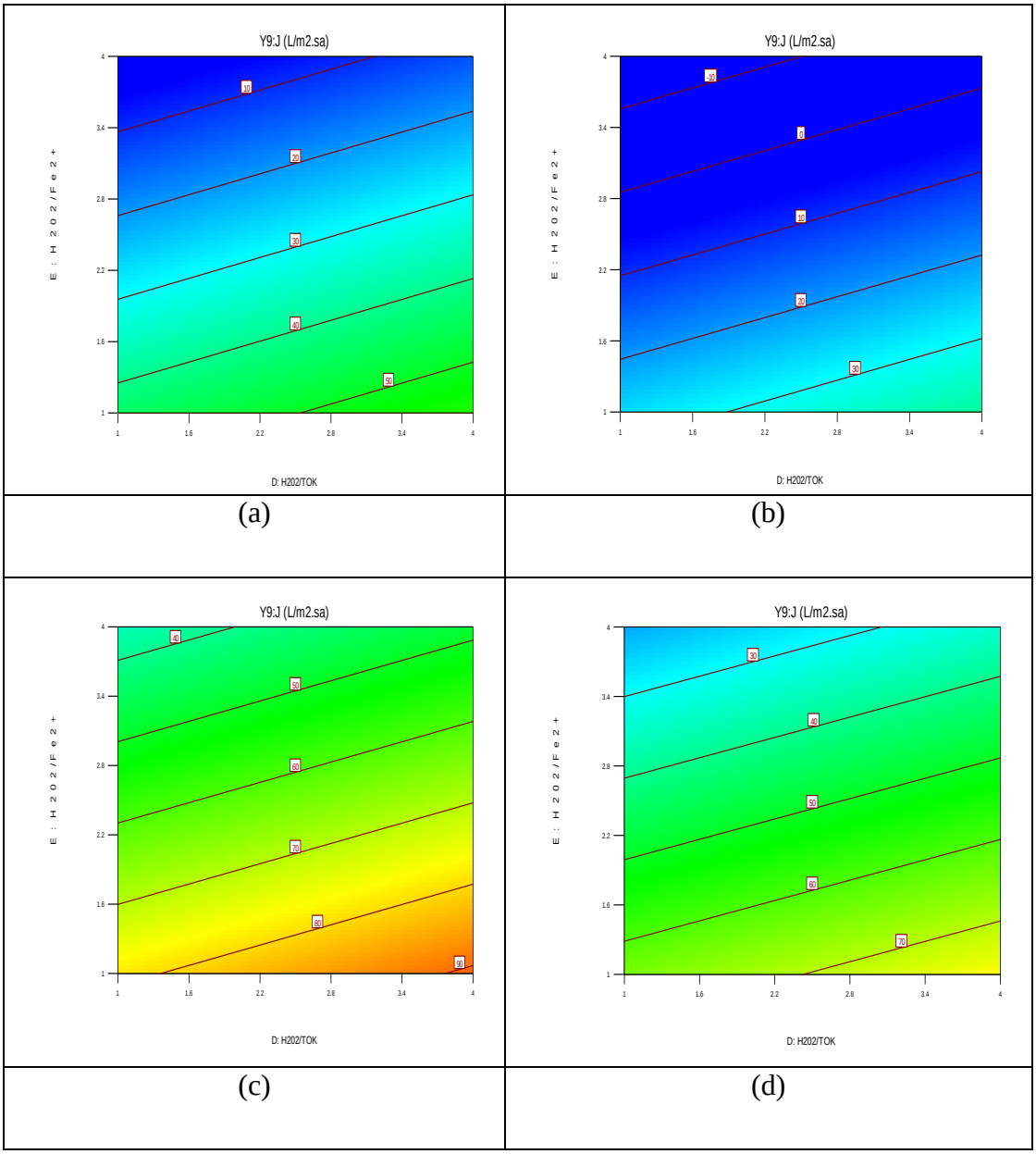
Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	55,90 +3,41. A +2,58. B -0,63. C +5,60. D -1,08. E +1,07. F -4,49. G -4,26. H[1] -0,18. H[2] +6,01. H[3] (S =7,80 ve r^2 =0,5770)	55,90 +0,73. A +4,36. B -2,88. C +14,02. D -5,10. E +1,36. F -5,61. G -5,35. H[1] -,96. H[2] +7,13. H[3] +16,85. AB -5,14. AC +2,50. AD -4,43. AE +8,73. AF -0,33. AG +7,81. AH[1] +0,67. AH[2] -6,51. AH[3] +0,69. BC +14,38. BD -15,70. BE -5,44. BF -21,05. BG -1,69. BH[1] -3,34. BH[2] +19,59. CD -16,51. CE +21,40. CF +3,19. CH[1] -10,01. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)
KOİ (%)	72,30 +3,18. A +4,01. B -1,96. C +8,67. D -0,46. E -0,14. F -3,26. G -3,55. H[1] +0,77. H[2] +3,38. H[3] (S = 7,24 ve r^2 = 0,6730)	72,30 -4,00. A +8,79. B -4,07. C +4,00. D -8,94. E -7,42. F -7,28. G -2,57. H[1] -2,82. H[2] +3,62. H[3] -4,44. AB -13,03. AC +9,33. AD -1,88. AE -1,73. AF -2,99. AG +8,57. AH[1] +1,42. AH[2] -5,01. AH[3] +2,65. BC +1,69. BD -10,17. BE -4,85. BF -12,22. BG -1,23. BH[1] +0,23. BH[2] +13,52. CD -11,48. CE +12,11. CF -3,98. CH[1] +0,21. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)
J ($L/m^2 \cdot sa$)	38,06 -2,07. A +13,65. B +2,32. C -9,89. D +12,24. E +0,53. F -7,44. G -4,52. H[1] -7,05. H[2] +5,27. H[3] (S = 15,91 ve r^2 = 0,6573)	38,06 +5,78. A +13,31. B -23,41. C +6,24. D -21,30. E -26,40. F -18,47. G -9,53. [1] -26,79. H[2] +25,38. H[3] +55,38. AB -39,13. AC -5,16. AD -49,17. AE +30,43. AF +19,61. AG +61,02. AH[1] +24,48. AH[2] -38,29. AH[3] +5,14. BC +25,43. BD -4,34. BE +4,39. BF -31,65. BG -1,66. BH[1] -27,61. BH[2] +14,46. CD -13,12. CE +26,30. CF +30,91. CH[1] -39,93. CH[2] (S = 0 ve r^2 = 1)



Şekil 3.5. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre TOK giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, νH ve νSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.6. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre KOİ giderim verimi (%) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, νH ve νSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.7. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları için farklı membran türlerine göre süzüntü akısı (J, L/m2·sa) grafikleri ((a): UP005, (b) UP020, (c) UH050 ve (d) UV150) (t, T, pH, νH ve νSÇ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)

İOP/batık UF hibrit sistemde, organik madde giderim verimleri, arıtılmış çıkış suyu kalitesinin deney başlangıcında reaktör içerisindeki atıksuyun kalitesine göre ölçülendirilmesi ile belirlenmiştir. Hibrit sistemde H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça (H_20_2/Fe^{2+} azaldıkça), TOK ve KOİ verimleri artmakta; H_20_2'deki artışın organik giderim etkinliği üzerine katkısı daha fazla olarak gerçekleşmektedir. Bunun yanı

sıra, H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça, her iki giriş parametresi için farklı mertebelerde, UF membran süzüntü akısının arttığı görülmektedir. Diğer giriş değişkenlerinin ortalama değerleri için verilen değişimlere göre, 3 numaralı UH050 membranları yaklaşık aynı seviyelerde olmak üzere en yüksek organik madde giderim verimine ve süzüntü akısı eldesine imkân sağlamaktadır.

3.2.1.4. İOP/Batık UF hibrit sistem performansının optimizasyonu

İOP/batık UF hibrit sistemde optimizasyon, iki farklı içerikte yürütülmüştür. Birinci adım opsiyonlu optimizasyon; hidrojen peroksit hariç diğer giriş değişkenleri deneysel belirlenmiş değer aralıklarında ve H_2O_2/TOK oranı, sürekli işletimde maliyet unsurunun asgariye indirilmesi hedefi gözetilerek, minimum seçilerek yerine getirilmiştir. İkinci adım opsiyonlu optimizasyonda ise, giriş değişkenlerinin tamamı deneysel belirlenmiş değer aralıklarında seçilerek elde edilen optimum çözümlerden en az kimyasal sarfiyatlı işletimlerin tercih edildiği çözümler belirlenmiştir. Her iki adım ile yapılan çözümlemeler sonucunda arzu edilebilirlik değerlerine bakıldığında, birinci adım arzu edilebilirlik değerleri 0,8'in altında olduğu için kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum proses işletme şartlarının belirlenmesinde, "giriş değişkenlerinin tamamı deneysel belirlenmiş değer aralıklarında seçilerek elde edilen optimum çözümlerden en az kimyasal sarfiyatlı işletimlerin tercih edildiği çözümler" ikinci adım opsiyonlu optimizasyon dikkate alınmıştır.

Prosesin etkinliğinde önemli sonuç parametreleri olan TOK, KOI ve J parametreleri için, elde edilen deneysel performanslar dikkate alınarak, sırasıyla %75, %85 ve 100 L/m^2.sa hedef değerlerine ulaşılmasının arzu edilmesi ile yazılım aracılığıyla ikinci adım opsiyonlu optimizasyondan iki farklı optimum işletme şartı (OD1 ve OD2) belirlenmiştir. Tespit edilen optimum şartlar için hibrit prosesin deneysel işletimleri yerine getirilerek, lineer olmayan ilişki denklemlerinin doğrulaması yapılmış ve deneysel tasarımın proses performansını tahmin etme yetkinliği ortaya çıkarılmıştır. Seçilen optimum işletme şartları için giriş değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri Tablo 3.10'da sunulmuştur.

Optimum şartlarda yürütülen deneysel çalışmalar hibrit proses çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu 0-50 mg/L oluncaya dek sürdürülmüştür. Optimum işletme

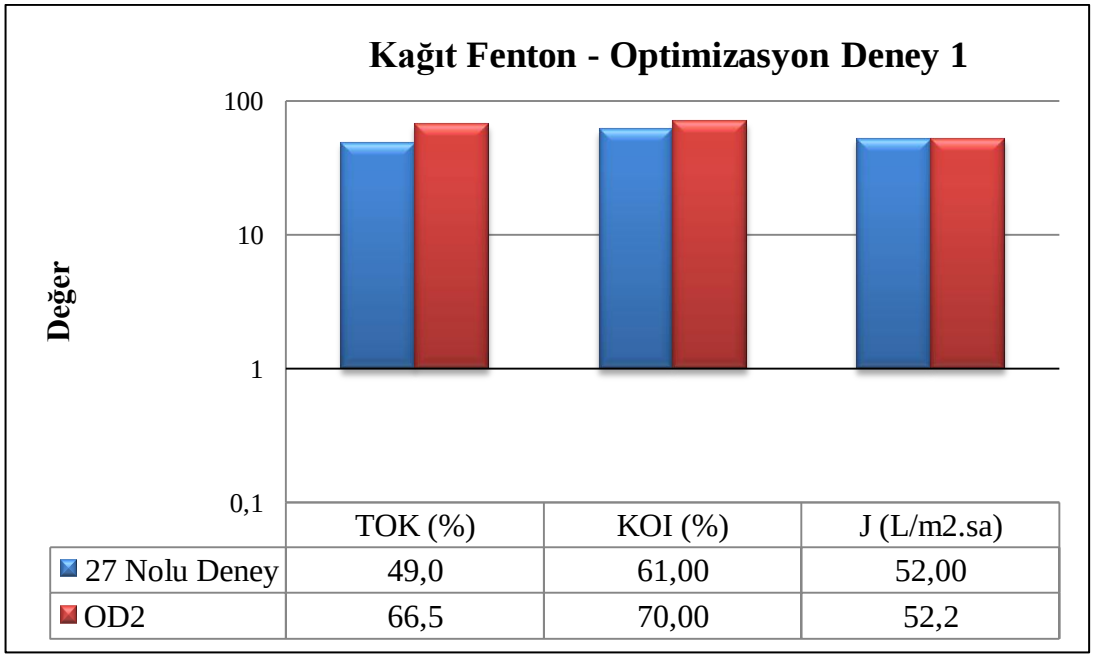
şartlarındaki deneysel performanslar, Şekil 3.11-3.12'de gösterilmiş; hibrit sistemde TOK ve KOI giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri, çıkış suyuyla kaybedilen H_20_2 miktarı ile birlikte, Şekil 3.13-3.14'te verilmiştir.

Optimizasyon deneyleri neticesinde, OD1 şartında, 3,88 başlangıç pH'ında ve minimum H_20_2 ve Fe^{2+} miktarlarında (atıksuyun 520 mg TOK/L değeri için 3120 mg H_20_2/L ve 281 mg Fe^{2+}/L ilavesi) 56 dakikalık işletimle, yaklaşık %64,03 TOK ve %74,9 KOİ giderim verimleri elde edilebildiği görülmüştür. OD1 için organik madde giderim verimleri açısından kabul edilebilir hata seviyelerinde model tahminleri gerçekleştirilmiştir. OD2 şartında ise, 3.57 başlangıç pH'ında atıksuyun 520 mg TOK/L değeri için 3120 mg H_20_2/L ve 262 mg Fe^{2+}/L ilaveleri ile 18 dakikalık işletimle, çok düşük düzeylerde %14,9 TOK, %19,1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. OD1 ve OD2 şartlarında, inorganik parametrelere ait model tahmin değerlerinin, deneysel ölçülmüş değerlere göre kısmen daha düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir, çalışmanın bu kısmında da hibrit sistemin inorganik madde gideriminde herhangi bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir.

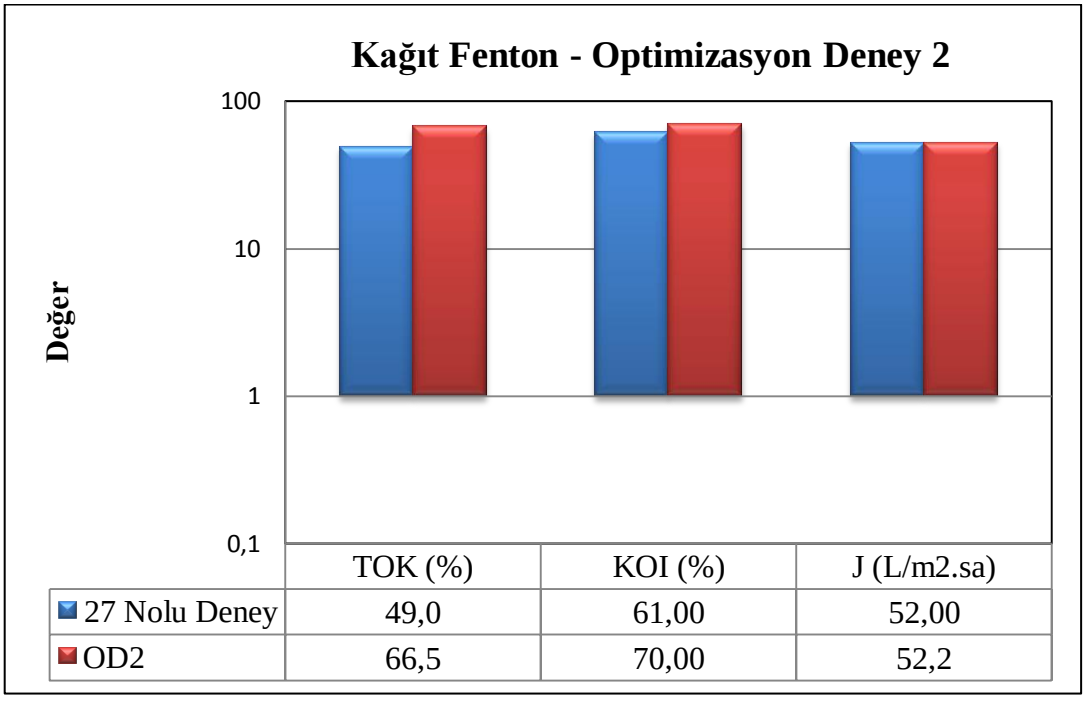
Tablo 3.10. İOP/batık UF hibrit sistemde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımı için belirlenmiş optimum proses işletme şartları

Giriş Değişkeni	Parametre	Açıklaması	Birim	Optimum işletme şartları			
				Kodlanmış değerler		Gerçek değerler	
				OD1	OD2	OD1	OD2
A	t	zaman	dak	3,75	1,23	56,0	18,0
B	T	sıcaklık	^{0}C	3,81	2,06	39,1	30,3
C	pH	pH	–	1,88	1,57	3,88	3,57
D	H_2O_2/TOK	H_2O_2/TOK oranı	g/g	1,00	1,00	6,0	6,0
E	H_2O_2/Fe^{2+}	H_2O_2/Fe^{2+} oranı	g/g	3,02	3,22	11,1	11,9
F	ν_H	İOP reaktörü havalandırma hızı	L/dk	2,56	1,76	2,56	1,76
G	$\nu_{SÇ}$	UF membranda su çekim hızı	rpm	1,01	1,21	55,0	58,0
H	M_T	Membran türü	–	3	2	UH050	UP020

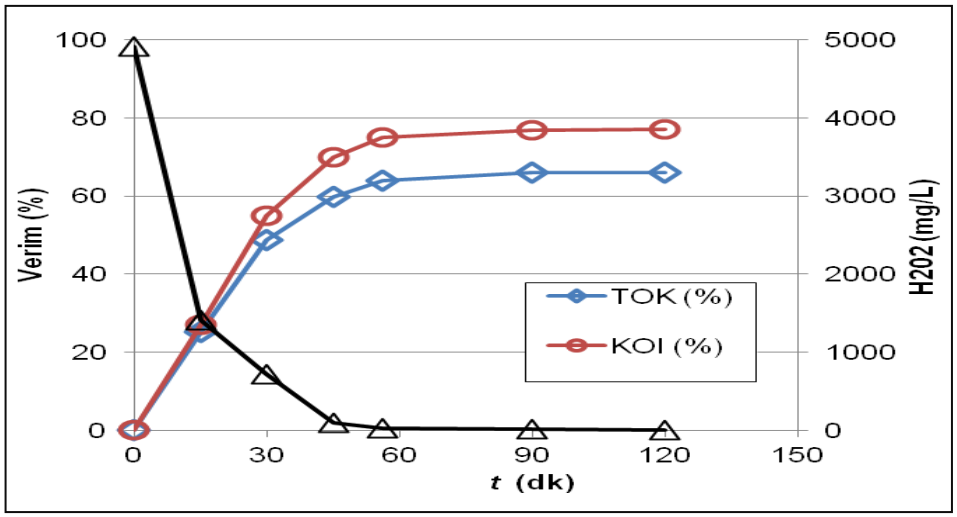
OD kısaltması "Optimizasyon Deneyi" terimini ifade etmekte olup, OD1 ve OD2 için optimum şartların arzu edilebilirlikleri (desirabilities) sırasıyla 0,999 ve 1'dir.



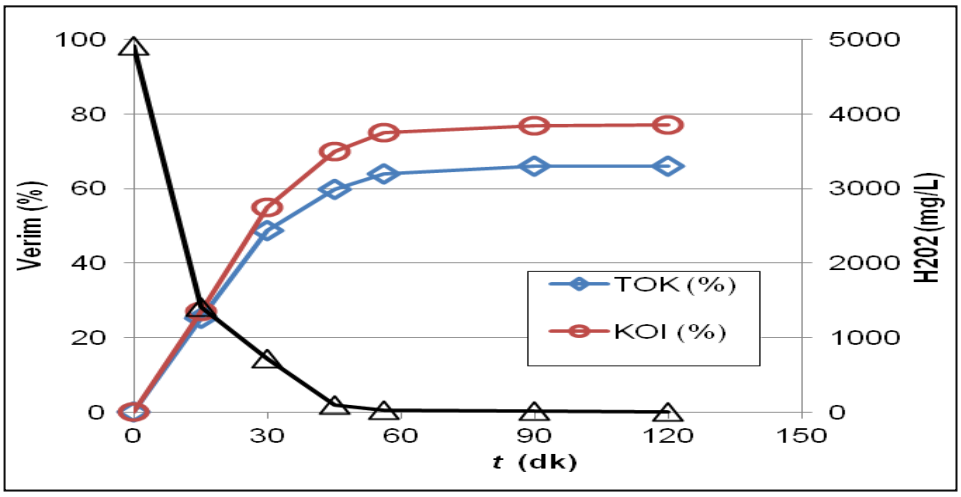
Şekil 3.8. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için model ve deneysel performans sonuçları



Şekil 3.9. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için model ve deneysel performans sonuçları



Şekil 3.10. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu

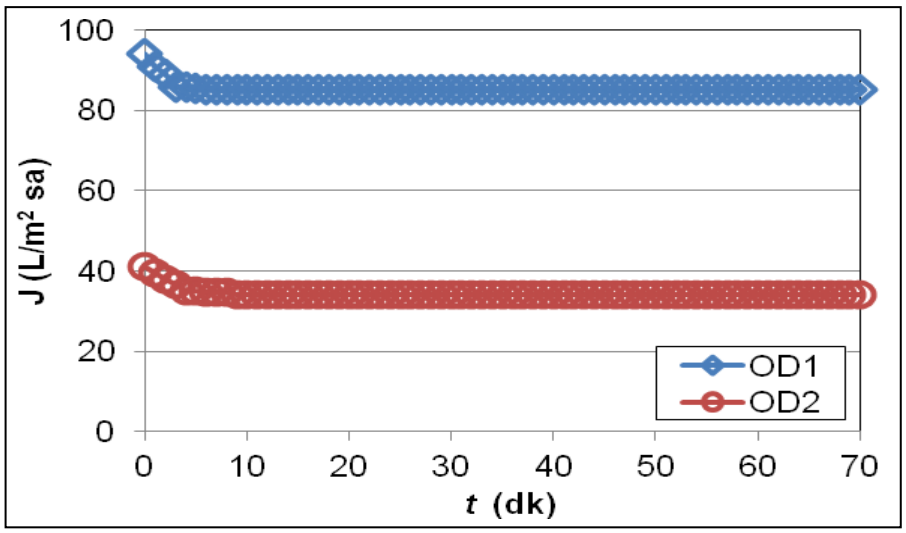


Şekil 3.11. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu

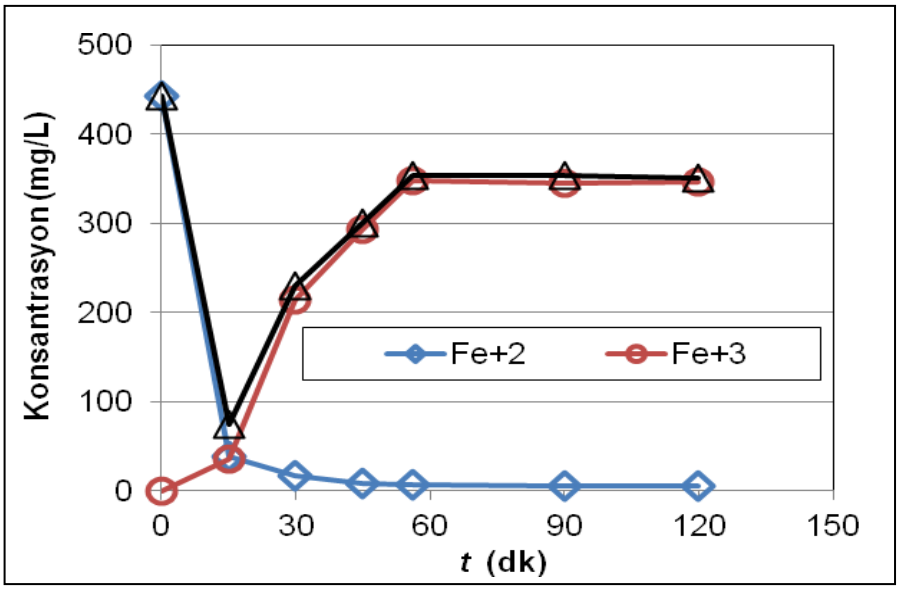
Yapılan deneysel çalışma sonucunda, her ne kadar 56 dk'dan 120 dk'ya kadar organik madde gideriminde çok az da olsa bir artış gözlenmişse de; bir yandan tüketime bağlı reaktör içerisindeki H_20_2 miktarının zamanla sıfır noktasına doğru azaldığı, bu sebeple de reaktör içerisinde azalan H_20_2 miktarına bağlı olarak Fenton etkinliğinde düşme meydana geldiği görülmüştür. Membrandan H_20_2 kaçışının önlenerek, bir yandan reaktör içerisindeki Fenton etkinliğinin sürdürülmesi, diğer

yandan kimyasal sarfiyatının azaltılması sayesinde hibrit prosesin sahada ekonomik olarak işletiminin gerçekleştirilebileceği değerlendirilmektedir.

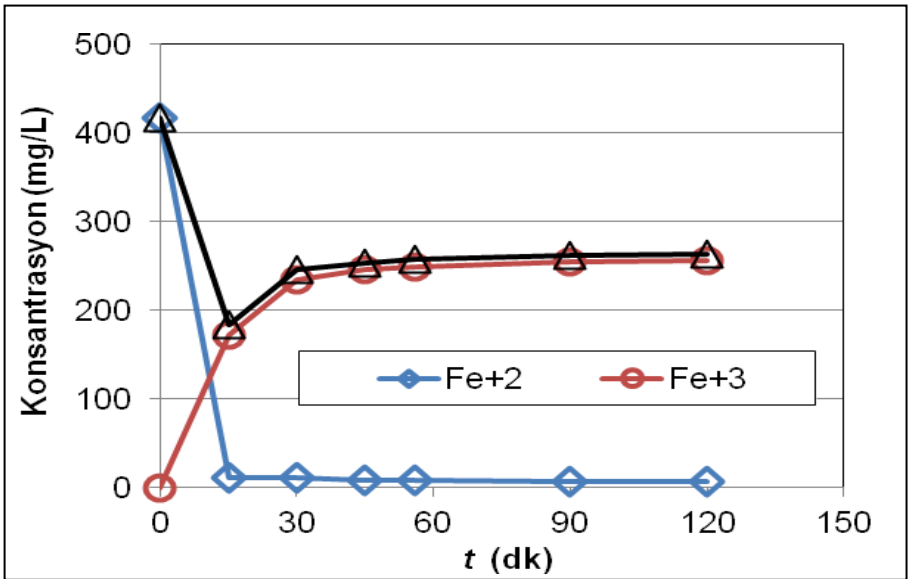
Hibrit sistemde batık UF proses süzüntü akısının zamana karşı değişimleri Şekil 3.12'te, çıkış suyunda ölçülen demir iyonları konsantrasyonlarının zamanla değişimleri ise, OD1 ve OD2 için sırasıyla Şekil 3.13 ve 3.14'de sunulmuştur. Önerilen sistemin ekonomik işletimi amacıyla H_20_2 ve Fe^{2+} miktarlarının minimizasyonu kadar önemli bir diğer husus, yüksek su akısıyla batık UF membranın işletilebilirliğidir. Süzüntü akısı bir membran proses için, proses yatırım maliyetini belirleyici en temel unsurdur. Bu bağlamda, OD1 ve OD2 şartlarında elde edilen çıkış suyu akılarının (sırasıyla 85,19 L/m^2.sa ve 34,18 L/m^2.sa) batık biyolojik arıtma sistemlerindekilere nazaran (Örneğin; Membran biyolojik reaktörde (MBR) genellikle su akısı 4-12 L/m^2.sa aralığındadır.) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da hibrit sistemin endüstriyel atıksulara sahada başarıyla uygulanabilirliği bakımından ayrı bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, OD2 şartlarında, 18 dakika sonunda kağıt endüstrisi atıksularının Fenton prosesi ile arıtımının organik madde giderimi başta olmak üzere (%14,9 TOK ve %19,1 KOİ) bütün proses parametreleri açısından etkin olarak işletilemediği sonucu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.12. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında her iki optimum işletme deneyi için zamana karşı değişen UF süzüntü akısı



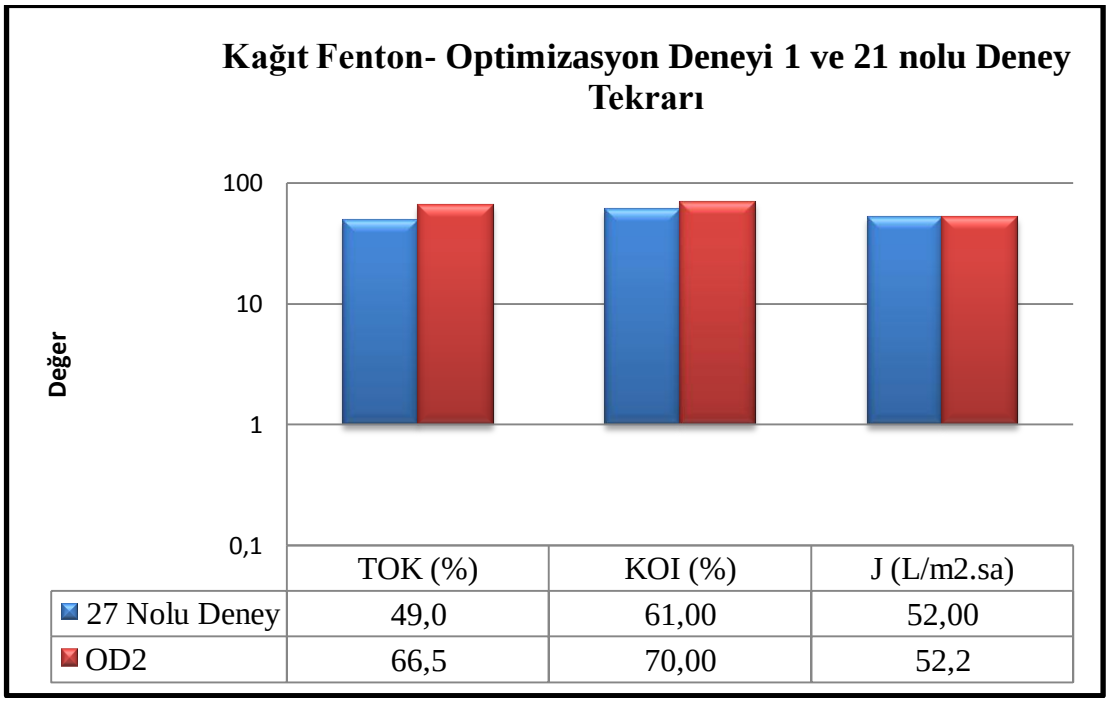
Şekil 3.13. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları



Şekil 3.14. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen demir konsantrasyonları

Diğer yandan Şekil 3.13 ve 3.14'de görüldüğü gibi, hibrit sistem çıkış sularındaki demir konsantrasyonlarında, toplam demirin esasen Fe(+3)'ten kaynaklandığı, OD1 ile elde edilen çıkış suyu değerlerinin OD2 şartlarında elde edilene kıyasla biraz daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. OD1 deneylerinde karşılaşılan bu durumun başlıca sebebi, başlangıçta İOP reaktöre ilave edilen demir miktarının OD1

deneylerinde daha yüksek olmasıdır. Bu noktada, optimizasyon adımında, doğrulama deneylerinde kullanılan atıksuyun ortalama kalitesindeki değişimlere dayalı muhtemel performans etkilerini görmek amacıyla organik madde giderimi ve çıkış suyu akısı dikkate alındığında, en iyi performansın görüldüğü 21 no'lu Taguchi deneyi, OD1 optimum deneyi ile karşılaştırılmıştır. 21 nolu deney aynı atıksu şartında tekrar edilmiş ve hibrit sistemde aynı atıksuyla işletilen OD1 ve 21 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



	TOK (%)	KOI (%)	J (L/m2.sa)
27 Nolu Deney	49,0	61,00	52,00
OD2	66,5	70,00	52,2

Şekil 3.15. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD1 ve 21 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları

Başlangıçta yapılan Taguchi deneysel tasarımında yer alan 21 nolu deney tekrar edildiğinde, başlangıç deney sonuçlarına göre özellikle organik madde gideriminde %20-30 oranındaki azalış ile birlikte bir miktar çıkış suyu akısındaki değişimin, deneylerde kullanılan atıksuyun değişen kalite içeriğine bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

Yukarıda verilen performans değerlendirmeleri ve model uyumluluk etkinlikleri, çıkış suyunda demir konsantrasyonlarının sonraki adımlarda uygulanacak NF proseslerine gelecek inorganik yükün azaltılması amacıyla minimize edilmesi hususu dikkate alındığında; kağıt endüstrisi atıksuyunun İOP/batık UF hibrit reaktörde Fenton prosesiyle arıtımı için optimum işletme şartının, çıkış suyu akısı bir miktar düşük olmasına rağmen, organik madde giderimi esas alındığında, OD1 dahilindeki hibrit sistem işletim şartları olduğu kanaatine varılmıştır.

3.2.2. Foto-Fenton deneyleri

İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında, değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tabloları ve deneysel performans sonuçları, İO ve batık UF prosesleri için sırasıyla Tablo 3.11 ve 3.12'de verilmiştir. Batık UF prosese ait sonuçlar, tüm sistemin performansı bakımından İOP/batık UF hibrit sistemde arıtılmış çıkış suyunun kalitesini vermektedir. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri, Tablo 3.13'te gösterilmiştir

3.2.2.1. İleri oksidasyon prosesinin (İOP) deneysel performansı

Proses performansı analizlerinde giriş değişkenlerinin sonuç parametreleri üzerine etkileri ilk olarak lineer model bazında ANOVA yöntemi ile belirlendiğinden; hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Fenton prosesiyle arıtımında, İOP reaktörün TOK, KOİ ve pH performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.14'de verilmiş; hem I. derece lineer hem de II. derece lineer olmayan model bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo 3.15'de sunulmuştur.

Tablo 3.14 için F istatistik ve P olasılık değerleri model ve değişkenlerin önem seviyesini belirtmekte; P>F değeri için 0,05'ten küçük olan model ve terimlerinin

sonuç değişkeni üzerine etkileri "Önemli", 0,1'den büyük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri ise "Önemsiz" olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 3.14'de I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, İOP reaktörde TOK, KOİ ve pH etkinliklerinin lineer model ilişkilerine göre önemli olduğu görülmektedir. Proseste TOK giderim verimi için H_20_2 konsantrasyonu, zaman ve sıcaklığın, KOİ için ise H_20_2 konsantrasyonu, zaman ve kısmen pH'nın etkisinin olduğu; buna karşın İOP reaktördeki pH değişimleri için H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının önemli performans etkilerinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 3.15'ye bakıldığında ise, II. derece lineer olmayan modellerin, I. derece lineer modellere kıyasla çok daha iyi bir ilişki düzeyinde düşük standard sapma (S) ve yüksek korelasyon (r^2) değerleri verdiği görülmektedir. Bunun nedeni de, iç etkileşimli model terimlerinin, modelin kurgusuna ve modele dayalı performans tahminlerine olan katkılarının önemli olmasıdır.

İOP proseste, farklı ışık kaynağı türleri (UVC-254 ve UVA-365) için H_20_2/TOK ve H_20_2/Fe^{2+} giriş parametreleri ile TOK-KOİ giderim verimleri, Şekil 3.16'de, H_20_2/TOK ve ışık şiddeti giriş parametrelerine göre proses performans parametrelerinin aynı sırasındaki değişimler Şekil 3.17'de gösterilmiştir.

Tablo 3.11. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İO prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^8$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçları

Deney No	Giriş Parametreleri								Sonuç Parametreleri	
									İO Prosesi	
	A t	B T	C pH	D H_2O_2/T0K	E H_2O_2/Fe^{2+}	F ν_H	J $I_Ş$	K I_T	Y4 TOK	Y5 KOI
1	45	25	4	22	15	1	4	UVC-254	399	1270
2	45	30	3	30	11	2	3	UVC-254	234	428
3	30	40	3	22	7	1	3	UVA-365	190	368
4	15	30	4	14	7	2	2	UVC-254	269	633
5	15	30	5	14	11	1	4	UVA-365	300	645
6	15	35	5	22	11	3	3	UVC-254	262	430
7	45	40	4	14	15	3	3	UVA-365	217	1420
8	15	25	3	6	3	1	1	UVC-254	328	986
9	60	30	6	22	3	3	4	UVA-365	184	415
10	45	30	6	30	7	1	1	UVA-365	180	318
11	30	40	6	22	11	2	1	UVC-254	256	815
12	45	40	5	14	3	4	1	UVC-254	313	627
13	15	25	6	6	15	2	3	UVA-365	339	711
14	30	35	5	30	15	1	2	UVC-254	218	414
15	15	35	4	22	7	4	1	UVA-365	204	344
16	60	35	6	14	3	1	3	UVC-254	175	343
17	60	25	4	30	11	3	1	UVC-254	196	484
18	15	40	6	30	15	4	4	UVC-254	360	1028
19	60	30	3	22	15	4	2	UVC-254	250	508
20	60	35	3	14	15	2	1	UVA-365	197	423
21	60	40	5	6	7	2	4	UVC-254	173	290
22	15	40	3	30	3	3	2	UVA-365	183	397
23	45	35	3	6	11	4	4	UVA-365	178	412
24	60	25	5	30	7	4	3	UVA-365	188	450
25	30	30	4	6	3	4	3	UVC-254	287	635
26	45	35	6	6	7	3	2	UVC-254	362	1456
27	30	25	6	14	11	4	2	UVA-365	280	642
28	30	30	5	6	15	3	1	UVA-365	348	754
29	30	25	3	14	7	3	4	UVC-254	273	614
30	30	35	4	30	3	2	4	UVA-365	310	582
31	45	25	5	22	3	2	2	UVA-365	252	571
32	60	40	4	6	11	1	2	UVA-365	228	497

Tablo 3.12. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UF prosesi için değişkenlerin deneysel değerlerini içeren Taguchi deneysel tasarım tablosu (L32 $2^1 \times 4^{10}$) ve her bir sonuç parametresi için deneysel sonuçlar

Deney No	Giriş Parametreleri										Sonuç Parametreleri .UF Prosesi		
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	Y4	Y5	Y9
	t	T	pH	H_2O_2/T0K	H_2O_2/Fe^{2+}	v_H	$v_{SÇ}$	M_T	$I_Ş$	I_T	TOK	KOI	J
1	45	25	4	22	15	1	70	UH050	4	UVC-254	346	1035	6.09
2	45	30	3	30	11	2	55	UV150	3	UVC-254	195	311	15.23
3	30	40	3	22	7	1	100	UP020	3	UVA-365	161	215	24.41
4	15	30	4	14	7	2	70	UP020	2	UVC-254	231	484	45.80
5	15	30	5	14	11	1	100	UP005	4	UVA-365	274	530	23.54
6	15	35	5	22	11	3	85	UH050	3	UVC-254	176	238	33.17
7	45	40	4	14	15	3	55	UP005	3	UVA-365	176	418	34.13
8	15	25	3	6	3	1	55	UP005	1	UVC-254	287	845	30.37
9	60	30	6	22	3	3	55	UP020	4	UVA-365	146	259	12.23
10	45	30	6	30	7	1	85	UH050	1	UVA-365	141	212	25.12
11	30	40	6	22	11	2	70	UP005	1	UVC-254	204	572	51.88
12	45	40	5	14	3	4	85	UP020	1	UVC-254	261	587	16.42
13	15	25	6	6	15	2	85	UP020	3	UVA-365	300	532	80.71
14	30	35	5	30	15	1	55	UP020	2	UVC-254	185	285	25.25
15	15	35	4	22	7	4	55	UV150	1	UVA-365	172	226	35.02
16	60	35	6	14	3	1	70	UV150	3	UVC-254	153	270	61.50
17	60	25	4	30	11	3	100	UP020	1	UVC-254	171	387	18.51
18	15	40	6	30	15	4	100	UV150	4	UVC-254	307	554	72.92
19	60	30	3	22	15	4	85	UP005	2	UVC-254	220	356	38.07
20	60	35	3	14	15	2	100	UH050	1	UVA-365	155	285	51.39
21	60	40	5	6	7	2	55	UH050	4	UVC-254	160	233	116.73
22	15	40	3	30	3	3	70	UH050	2	UVA-365	175	340	18.01
23	45	35	3	6	11	4	70	UP020	4	UVA-365	163	355	80.70
24	60	25	5	30	7	4	70	UP005	3	UVA-365	166	334	8.80
25	30	30	4	6	3	4	100	UH050	3	UVC-254	241	423	20.24
26	45	35	6	6	7	3	100	UP005	2	UVC-254	306	960	6.09
27	30	25	6	14	11	4	55	UH050	2	UVA-365	240	509	118.84
28	30	30	5	6	15	3	70	UV150	1	UVA-365	286	562	53.59
29	30	25	3	14	7	3	85	UV150	4	UVC-254	231	473	43.82
30	30	35	4	30	3	2	85	UP005	4	UVA-365	303	560	16.75
31	45	25	5	22	3	2	100	UV150	2	UVA-365	202	368	22.88
32	60	40	4	6	11	1	85	UV150	2	UVA-365	187	343	55.29

UF prosese ait tüm sonuçlar, tüm sistemin performansı bakımından İOP/UF hibrit prosesinde arıtılmış çıkış suyunun kalitesini ifade eder.

Tablo 3.13. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK ve KOİ giderim verimleri (%)

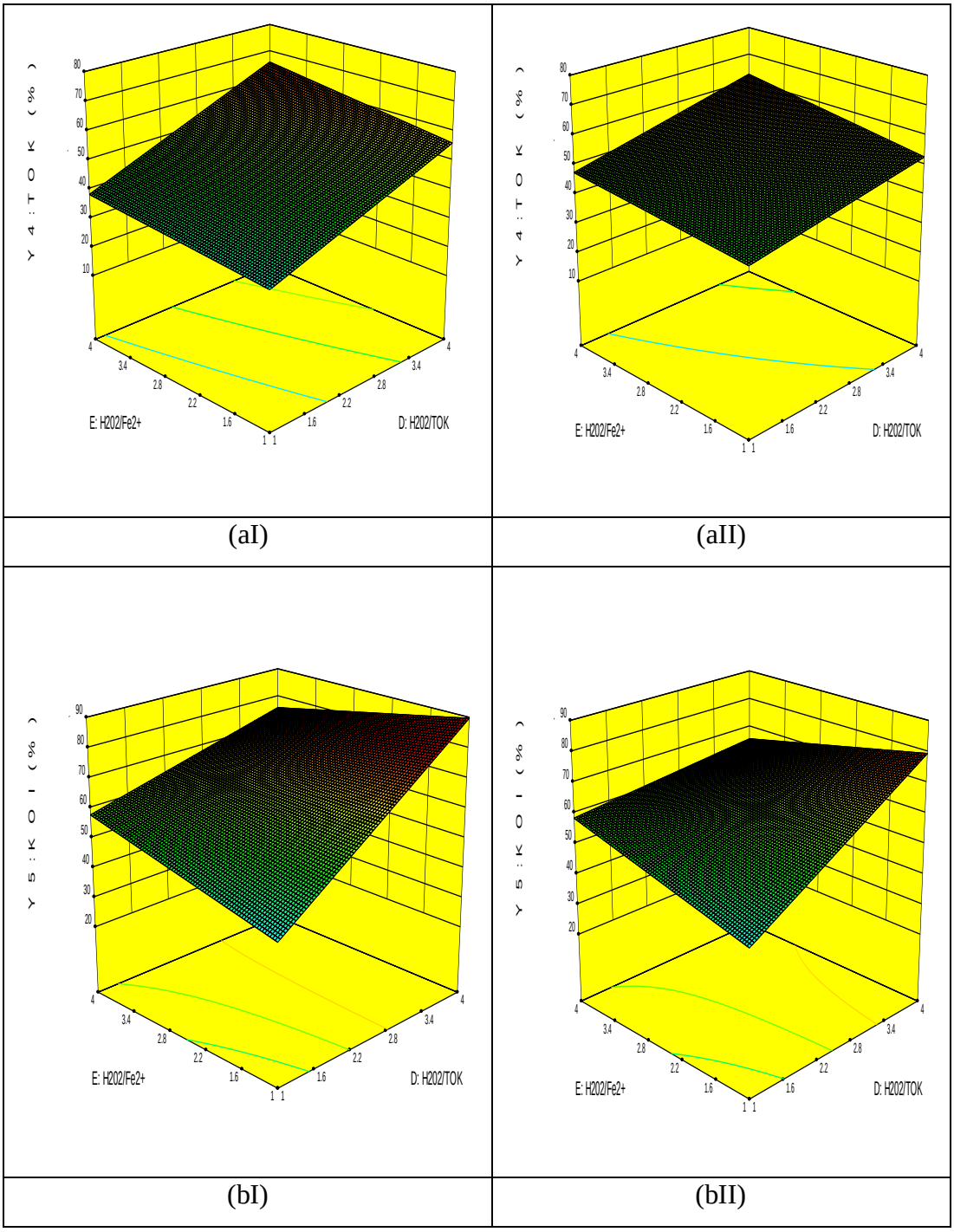
Deney No	İO Prosesi		UF Prosesi		İOP/UF Sistemi	
	TOK [a]	KOİ [a]	TOK	KOİ	TOK	KOİ
1	30,6	32,2	13,4	18,5	39,9	44,8
2	59,3	79,5	16,4	27,3	65,9	85,1
3	56,9	73,4	15,3	41,6	63,4	84,5
4	39,0	62,8	14,3	23,5	47,7	71,5
5	37,4	54,5	8,9	17,8	42,9	62,6
6	51,7	71,2	32,9	44,7	67,6	84,1
7	53,2	70,4	18,9	28,7	62,1	79,0
8	42,8	52,9	12,5	14,3	50,0	59,6
9	63,6	72,0	20,5	37,6	71,1	82,5
10	64,4	78,5	21,7	33,3	72,1	85,2
11	42,4	60,4	20,5	29,9	54,2	72,2
12	42,4	58,0	16,6	6,4	51,9	60,7
13	33,0	52,0	11,4	25,2	40,7	64,1
14	59,9	72,3	15,1	31,2	66,0	80,9
15	55,9	75,8	15,9	34,3	62,9	84,1
16	65,4	76,9	12,6	21,4	69,8	81,8
17	55,6	71,5	12,8	20,0	61,2	77,2
18	43,2	44,1	14,6	46,1	51,5	69,9
19	56,4	75,7	11,9	29,9	61,6	83,0
20	55,2	69,5	21,5	32,6	64,8	79,4
21	68,2	80,6	7,5	19,7	70,6	84,4
22	58,4	71,4	4,4	14,4	60,2	75,5
23	59,6	70,3	8,3	13,8	62,9	74,4
24	60,9	68,2	11,5	25,8	65,4	76,4
25	47,9	62,6	16,0	33,4	56,3	75,1
26	18,7	29,3	15,4	34,1	31,2	53,4
27	44,6	56,7	14,4	20,7	52,6	65,7
28	36,0	49,7	17,7	25,5	47,3	62,5
29	52,4	70,7	15,4	23,0	59,7	77,4
30	46,1	68,9	2,2	3,8	47,3	70,1
31	47,4	59,7	19,8	35,5	57,8	74,0
32	50,9	65,0	17,9	31,0	59,7	75,8

Tablo 3.14. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörün performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları

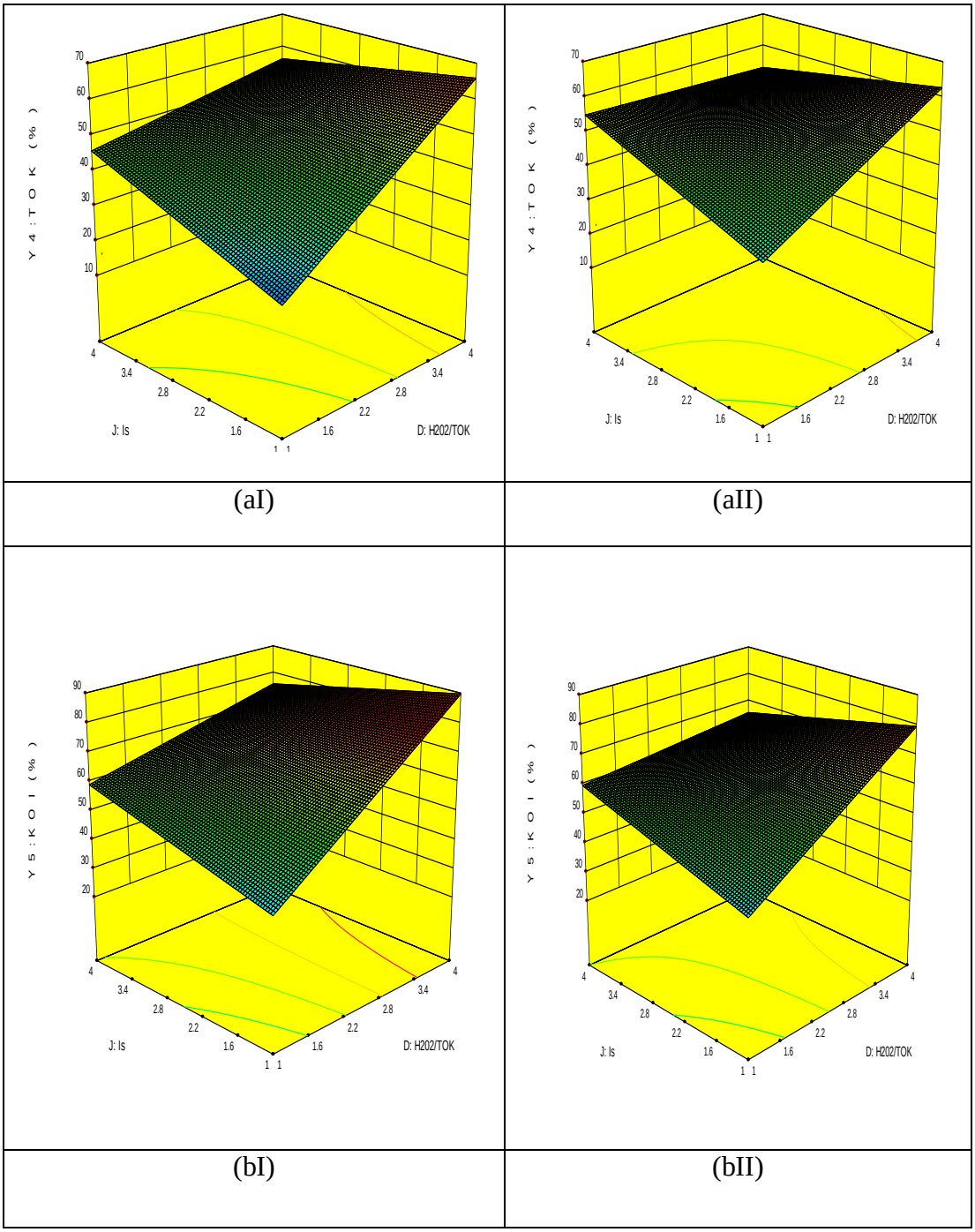
Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	1797,09	8	224,64	2,33	0,0540
	A-t	696,60	1	696,60	7,22	0,0132
	B-T	147,01	1	147,01	1,52	0,2295
	C-pH	184,79	1	184,79	1,92	0,1797
	D-H_20_2/TOK	515,85	1	515,85	5,35	0,0301
	E-H_20_2/Fe^{2+}	148,90	1	148,90	1,54	0,2267
	F-ν_H	0,28	1	0,28	0,0029	0,9575
	J-$I_Ş$	32,41	1	32,41	0,34	0,5678
	K-I_T	71,25	1	71,25	0,74	0,3990
	Artan değer	2219,25	23	96,49		
	Toplam	4016,35	31			
KOİ (%)	Model	1830,25	8	228,78	1,64	0,1690
	A-t	382,23	1	382,23	2,73	0,1118
	B-T	196,03	1	196,03	1,40	0,2485
	C-pH	474,38	1	474,38	3,39	0,0784
	D-H_20_2/TOK	479,21	1	479,21	3,43	0,0770
	E-H_20_2/Fe^{2+}	201,83	1	201,83	1,44	0,2418
	F-ν_H	0,64	1	0,64	0,0046	0,9467
	J-$I_Ş$	0,37	1	0,37	0,0027	0,9594
	K-I_T	95,57	1	95,57	0,68	0,4169
	Artan değer	3215,96	23	139,82		
	Toplam	5046,20	31			
pH (–)	Model	5,67	8	0,71	4,17	0,0034
	A-t	0,30	1	0,30	1,74	0,2001
	B-T	0,15	1	0,15	0,89	0,3553
	C-pH	1,29	1	1,29	7,56	0,0114
	D-H_20_2/TOK	2,86	1	2,86	16,83	0,0004
	E-H_20_2/Fe^{2+}	1,00	1	1,00	5,89	0,0235
	F-ν_H	0,050	1	0,050	0,29	0,5939
	J-$I_Ş$	0,012	1	0,012	0,068	0,7966
	K-I_T	0,0078	1	0,0078	0,046	0,8322
	Artan değer	3,91	23	0,17		
	Toplam	9,58	31			

Tablo 3.15. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktörü için proses performans parametrelerine ait model denklemleri

Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	49,98 +6.26. A +2,88. B -3,22. C +5,39. D -2,89. E +0,13. F +1,35. J +1,49. K (S = 9,82 ve r^2 = 0,4474)	49,98 +4,64. A +7,96. B -12,21. C +9,63. D +3,91. E +2,22. F +2,68. J +1,47. K +7,52. AB +16,36. AC +8,46. AD +0,76. AE -8,18. AF -2,02. AJ +1,78. AK +0,39. BC +4,68. BD -2,55. BE -5,91. BF +3,85. BJ -10,44. BK +4,44. CD -2,41. CE -3,12. CF +3,58. CJ +2,73. CK +1,04. DE +0,79. DF -7,43. DJ -3,09. DK (S = 8,42 ve r^2 = 0,9823)
KOİ (%)	64,27 +4,64. A +3,32. B -5,17. C +5,19. D -3,37. E -0,19. F -0,14. J +1,73. K (S = 11,82 ve r^2 = 0,3627)	64,27 -2,86. A +10,79. B -13,38. C +13,55. D +0,50. E +3,43. F +1,05. J -2,36. K +14,27. AB +10,70. AC +11,52. AD -1,28. AE -7,50. AF -1,53. AJ -0,18. AK +0,61. BC +1,39. BD +0,94. BE -10,02. BF +3,65. BJ -8,06. BK +4,14. CD -6,90. CE -3,54. CF +5,26. CJ +3,19. CK -7,30. DE -1,14. DF -7,90. DJ -2,68. DK (S = 7,60 ve r^2 = 0,9885)
pH (%)	2,92 -0,13. A -0,092. B +0,27. C -0,40. D +0,24. E -0,053. F +0,025. J +0,016. K (S = 0,41 ve r^2 = 0,4850)	2,92 +0,084. A -0,29. B +0,046. C -0,53. D +0,28. E -0,14. F -0,28. J +1,10. K -0,25. AB -0,63. AC -0,52. AD -0,87. AE +0,35. AF +0,15. AJ +1,02. AK +1,44. BC +0,26. BD -0,99. BE +0,096. BF +0,48. BJ +0,31. BK -1,60. CD +0,22. CE -0,32. CF -0,16. CJ +0,031. CK +0,97. DE +0,093. DF -0,42. DJ +0,47. DK (S = 0,013 ve r^2 = 1,0000)



Şekil 3.16. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarına göre TOK (a) ve KOI (b) giderim verimi (%) grafikleri (Her bir grafikte, eksenlerde verilen H_20_2/TOK ve H_20_2/Fe^{2+} ile değişimi gösterilen parametre hariç kalan proses parametrelerinin tamamı için ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.17. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında İOP reaktör için TOK başına değişen H202 ve ışık şiddetine (IŞ) göre TOK (a) ve KOI (b) giderim verimi (%) grafikleri (Her bir grafikte, eksenlerde verilen H202/TOK ve IŞ ile değişimi gösterilen parametre hariç kalan proses parametrelerinin tamamı için ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)

İleri oksidasyon prosesinde, reaktöre ilave edilen H_20_2 ve Fe^{2+} miktarı arttıkça (H_20_2/Fe^{2+} giriş parametresi miktarı azaldıkça), UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynağı.

hibrit reaktörde organik madde giderimine bakıldığında, TOK giderim etkinliği artan H_20_2 ve Fe^{2+} miktarı ile kısmen artmakta; KOİ giderim etkinliği ise konsantrasyon artışı ile ciddi artışlar göstermektedir. Giderim etkinliği açısından UVA-365 ışık kaynağında organik madde giderimi daha düşük seviyelerdedir. Buna ilaveten, Fe^{2+} konsantrasyonundaki artışa nazaran, artan H_20_2 konsantrasyonuyla TOK ve KOİ giderim etkinliğinin daha fazla arttığı görülmektedir.

İOP'ta organik madde giderimi, her iki ışık kaynağı türü için de esasen reaktöre ilave edilen H_20_2 konsantrasyonuna bağlı olarak ciddi artışlar göstermekte, KOİ giderimindeki artışlar H_20_2 miktarına bağlı olarak daha fazla gerçekleşmektedir. Ayrıca artan H_20_2 konsantrasyonlarında ışık şiddetinin etkisiyle KOİ gideriminin daha belirgin olduğu görülmektedir.

3.2.2.2. Batık UF prosesin deneysel performansı

İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında, batık UF prosesin TOK, KOİ ve süzüntü akısı (J) performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.16'da; hem I. derece lineer hem de II. derece lineer olmayan model bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo 3.17'de gösterilmiştir. Tablo 3.16 için F istatistik ve P olasılık değerleri model ve değişkenlerin önem seviyesini belirtmekte; P>F değeri için 0,05'ten küçük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri "Önemli", 0,1'den büyük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri ise "Önemsiz" olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 3.17'de I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, foto-Fenton batık UF proseste, Fenton UF prosesinden farklı olarak, TOK, KOİ ve J performans parametrelerinin lineer modele göre önemli düzeyde bir ilişkisinin mevcut olmadığı görülmektedir. Tablo 3.17'e göre, II. derece modellerin, birebir ilişki ile sıfır standard sapma (S=0) ve tam korelasyon (r^2=1,0) veriyor olmasından hareketle; batık UF proses için tüm ana performans parametrelerinin, esasen iç etkileşimli model terimlerine dayalı olarak tahmin edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

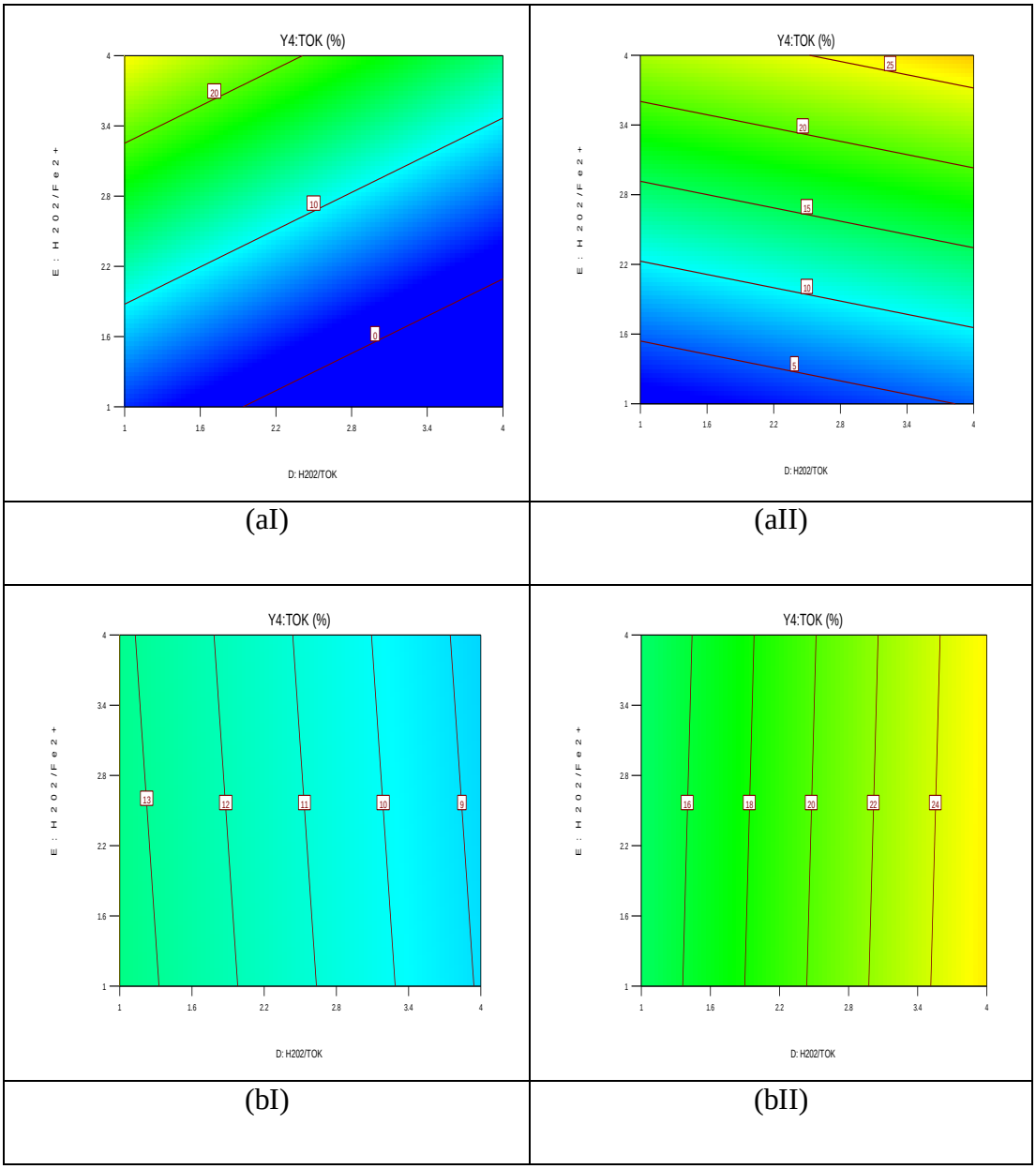
Tablo 3.16. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları

Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	284,23	12	23,69	0,63	0,7916
	A-t	1,98	1	1,98	0,053	0,8207
	B-T	0,60	1	0,60	0,016	0,9006
	C-pH	56,80	1	56,80	1,51	0,2338
	D-H_20_2/TOK	0,077	1	0,077	0,00205	0,9644
	E-H_20_2/Fe^{2+}	35,30	1	35,30	0,94	0,3445
	F-ν_H	0,0248	1	0,2481	0,0066	0,9936
	G-$\nu_{SÇ}$	8,34	1	8,34	0,22	0,6428
	H-M_T	76,63	3	25,54	0,68	0,5750
	J-$I_Ş$	94,69	1	94,69	2,52	0,1288
	K-I_T	9,80	1	9,80	0,26	0,6153
	Artan değer	713,63	19	37,56		
	Toplam	997,86	31			
KOİ (%)	Model	949,42	12	79,12	0,68	0,7493
	A-t	2,12	1	2,12	0,018	0,8940
	B-T	52,90	1	52,90	0,46	0,5079
	C-pH	175,56	1	175,56	1,51	0,2339
	D-H_20_2/TOK	79,24	1	79,24	0,68	0,4190
	E-H_20_2/Fe^{2+}	208,39	1	208,39	1,79	0,1962
	F-ν_H	7,40	1	7,40	0,064	0,8035
	G-$\nu_{SÇ}$	173,06	1	173,06	1,49	0,2371
	H-M_T	248,10	3	82,70	0,71	0,5568
	J-$I_Ş$	2,55	1	2,55	0,022	0,8838
	K-I_T	0,10	1	0,10	0,00871	0,9768
	Artan değer	2206,62	19	116,14		
	Toplam	3156,04	31			
J ($L/m^2.sa$)	Model	13350,38	12	1112,53	1,64	0,1618
	A-t	39,18	1	39,18	0,058	0,8126
	B-T	407,60	1	407,60	0,60	0,4476
	C-pH	1267,98	1	1267,98	1,87	0,1874
	D-H_20_2/TOK	5074,62	1	5074,62	7,49	0,0131
	E-H_20_2/Fe^{2+}	2121,43	1	2121,43	3,13	0,0929
	F-ν_H	349,58	1	349,58	0,52	0,4814
	G-$\nu_{SÇ}$	1325,24	1	1325,24	1,95	0,1782
	H-M_T	2353,94	3	784,65	1,16	0,3518
	J-$I_Ş$	300,84	1	300,84	0,44	0,5133
	K-I_T	109,96	1	109,96	0,16	0,6916
	Artan değer	12880,22	19	677,91		
	Toplam	26230,60	31			

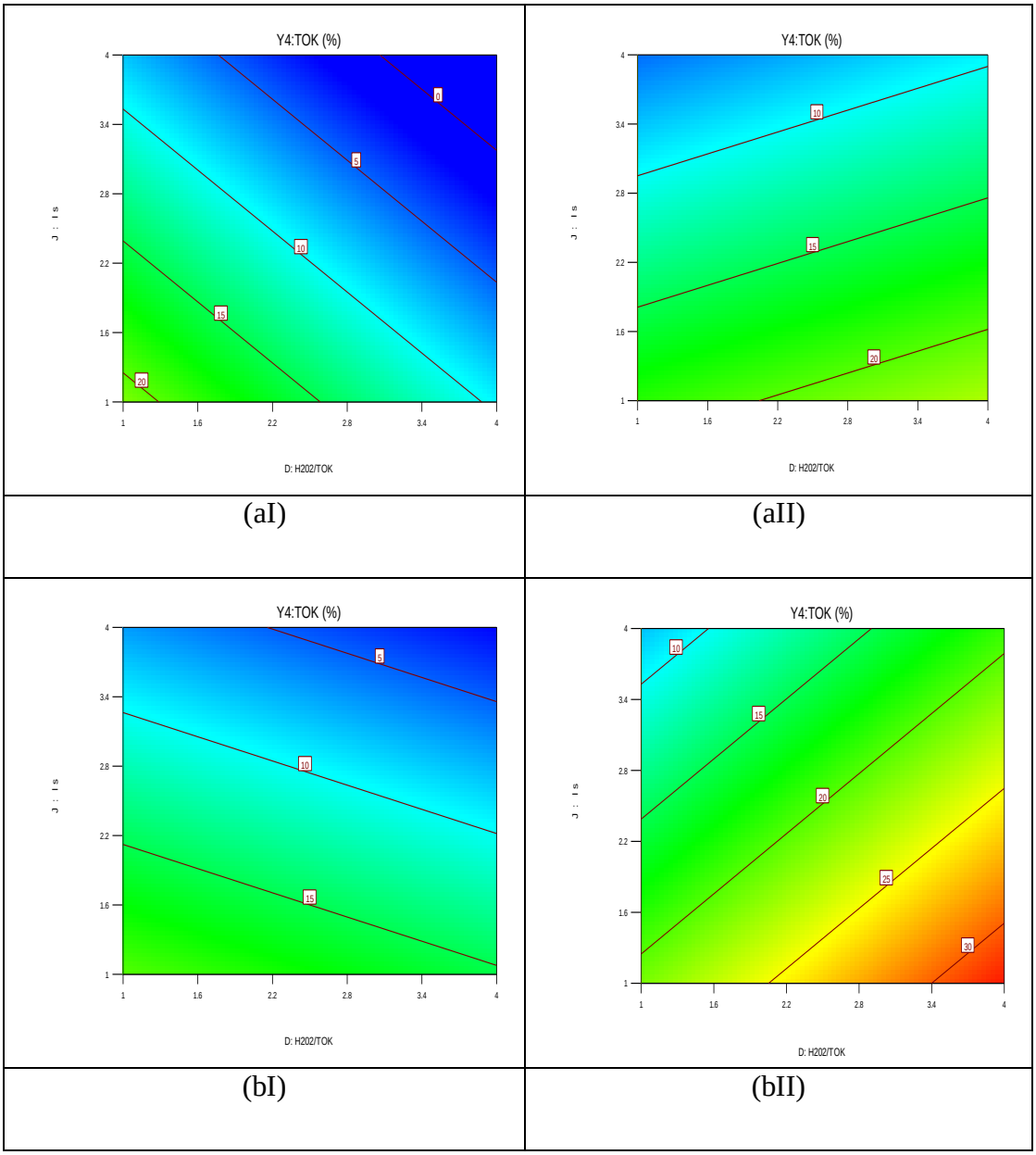
Batık UF proseste, değişen UF membran (UP005, UP020, UH050 ve UV150) ve ışık kaynağı (UVC-254 ve UVA-365) türleri için H_20_2/TOK – H_20_2/Fe^{2+} ve H_20_2/TOK – ışık şiddeti giriş parametreleri ile TOK değişimleri Şekil 3.18-3.21'de, KOİ değişimleri Şekil 3.22-3.25'de ve süzüntü akısı değişimleri de Şekil 3.26-3.29'da sunulmuştur.H_20_2/TOK ve ışık şiddeti giriş parametrelerine göre proses performans parametrelerinin aynı sırasındaki değişimler Şekil 3.31-3.42'de gösterilmiştir.

Tablo 3.17. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi performans parametrelerine ait model denklemleri

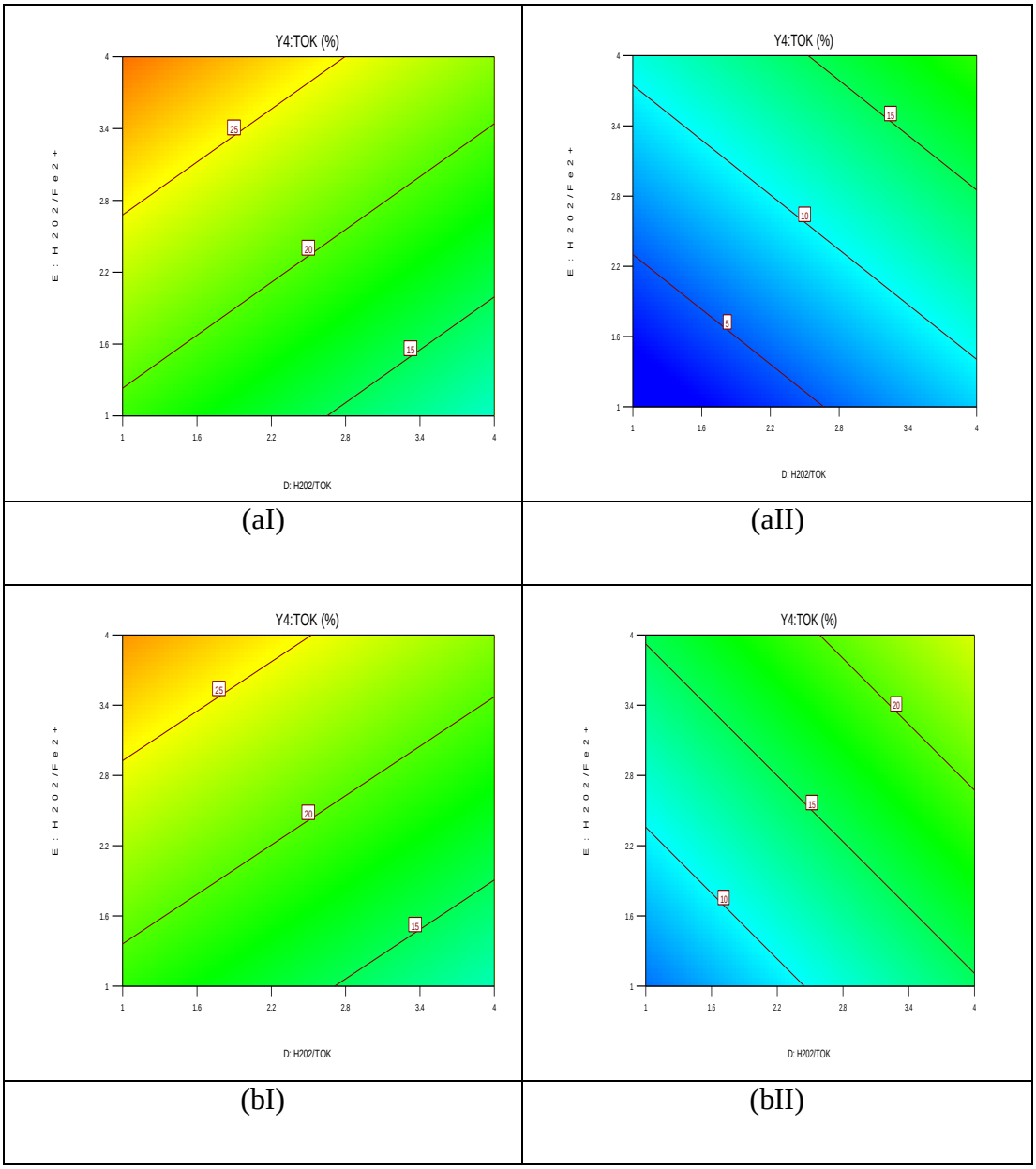
Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	14,93 +0,33. A +0,18. B +1,79. C +0,066. D +1,41. E -0,012. F +0,68. G -2,22. [1] -0,67. H[2] +1,53. H[3] -2,31. J -0,55. K (S = 6,13 ve r^2 = 0,2848)	14,93 -3,11. A -19,40. B -89,18. C -0,91. D -17,44. E -10,21. F +2,61. G +102,92. H[1] -134,55. H[2] -56,67. H[3] -46,87. J -149,56. K +7,30. AB +3,58. AC -60,43. AD -136,88. AE +62,55. AF -47,23. AH[1] +74,01. AH[2] +66,31. AH[3] +43,03. AK -335,30. BC -2,87. BD -96,88. BE +0,11. BF +2,20. BG +85,20. BH[1] -85,89. BH[2] -6,55. BJ + 122,13. CD -3,41. CE (S = 0 ve r^2 = 1)
KOİ (%)	26,41 -0,34. A +1,72. B +3,14. C +2,11. D +3,42. E +0,64. F +3,12. G -3,37. H[1] -1,49. H[2] +0,76. H[3] -0,38. J -0,056. K (S = 10,78 ve r^2 = 0,3028)	26,41 -5,07. A +10,59. B +18,39. C -11,65. D -9,09. E -22,65. F -3,73. G -38,71. H[1] +33,07. H[2] +27,72. H[3] +8,23. J +38,93. K -8,80. AB -21,28. AC +18,50. AD +23,03. AE -8,38. AF +48,11. AH[1] -5,69. AH[2] -36,65. AH[3] -18,71. AK +88,27. BC -2,85. BD +50,16. BE -2,22. BF +9,23. BG -16,93. BH[1] +12,74. BH[2] -3,67. BJ -35,46. CD -6,10. CE (S = 0 ve r^2 = 1)
J ($L/m^2 \cdot sa$)	39,48 -1,48. A +4,79. B +8,45. C -16,90. D +10,92. E +4,43. F -8,63. G -13,28. [1] -1,48. H[2] +9,21. H[3] +4,11. J +1,85. K (S = 26,04 ve r^2 = 0,5090)	39,48 +9,41. A -216,91. B -829,23. C +10,96. D -134,10. E +5,85. F +23,06. G +945,97. H[1] -1226,86. H[2] -529,42. H[3] -417,40. J -1357,95. K +52,98. AB +92,35. AC -646,15. AD -1257,62. AE +622,47. AF -538,94. AH[1] +558,59. AH[2] +710,61. AH[3] +336,61. AK -3057,51. BC -11,81. BD -911,52. BE -8,22. BF +39,80. BG +803,50. BH[1] -830,51. BH[2] -41,50. BJ +1168,49. CD +24,77. CE (S = 0 ve r^2 = 1)



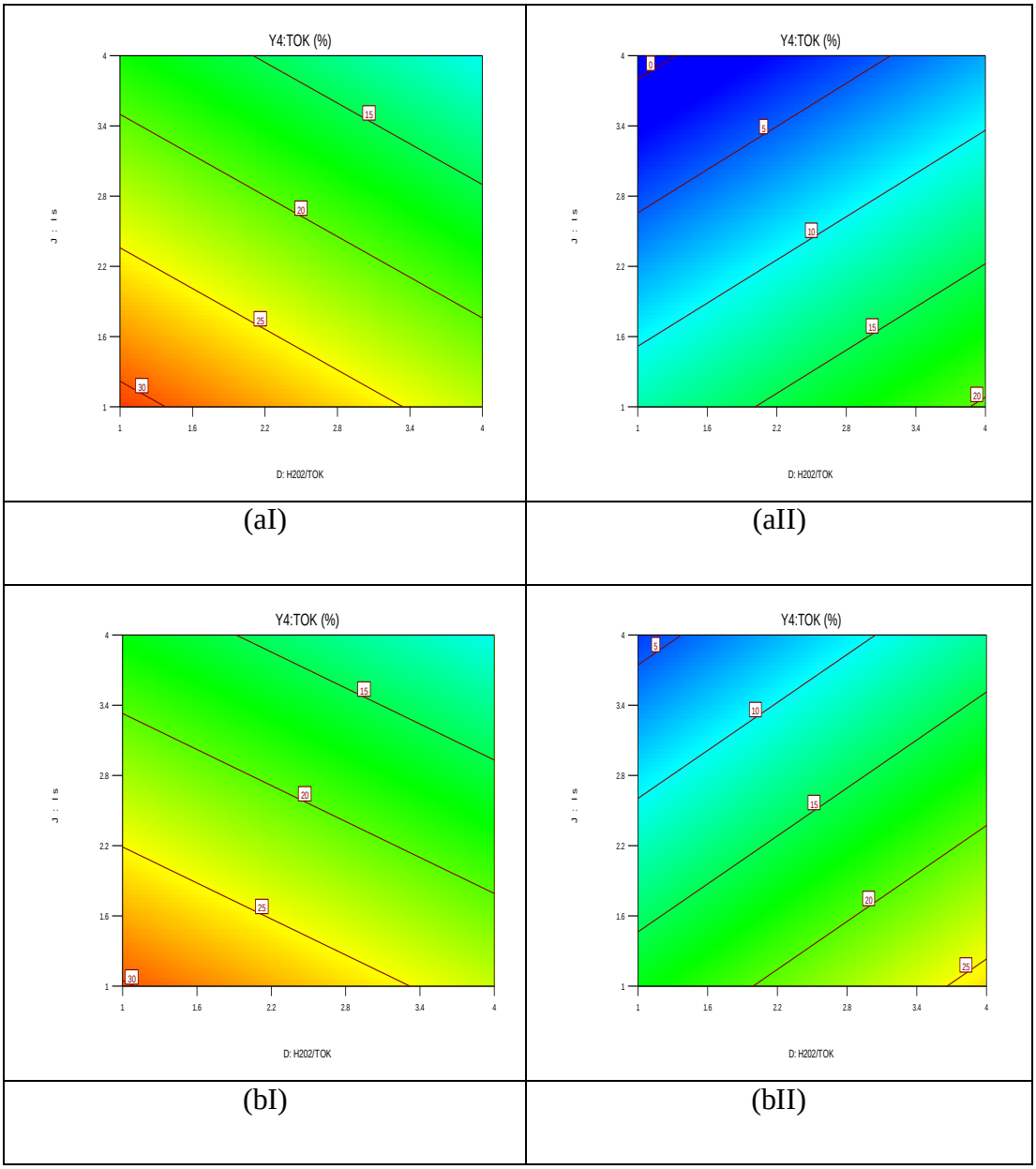
Şekil 3.18. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, νH, νSÇ ve IŞ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



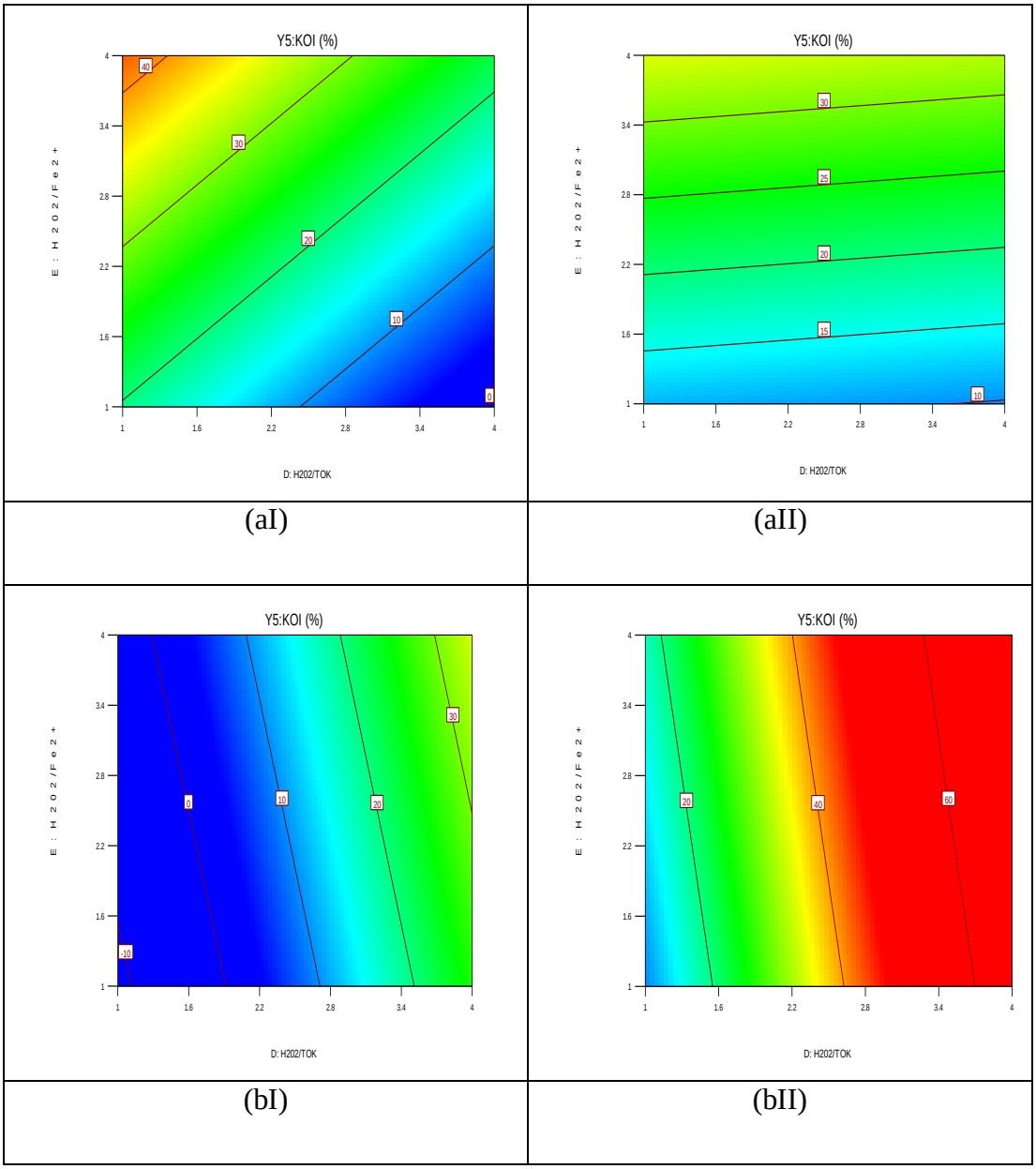
Şekil 3.19. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.20. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, ν_H, $\nu_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



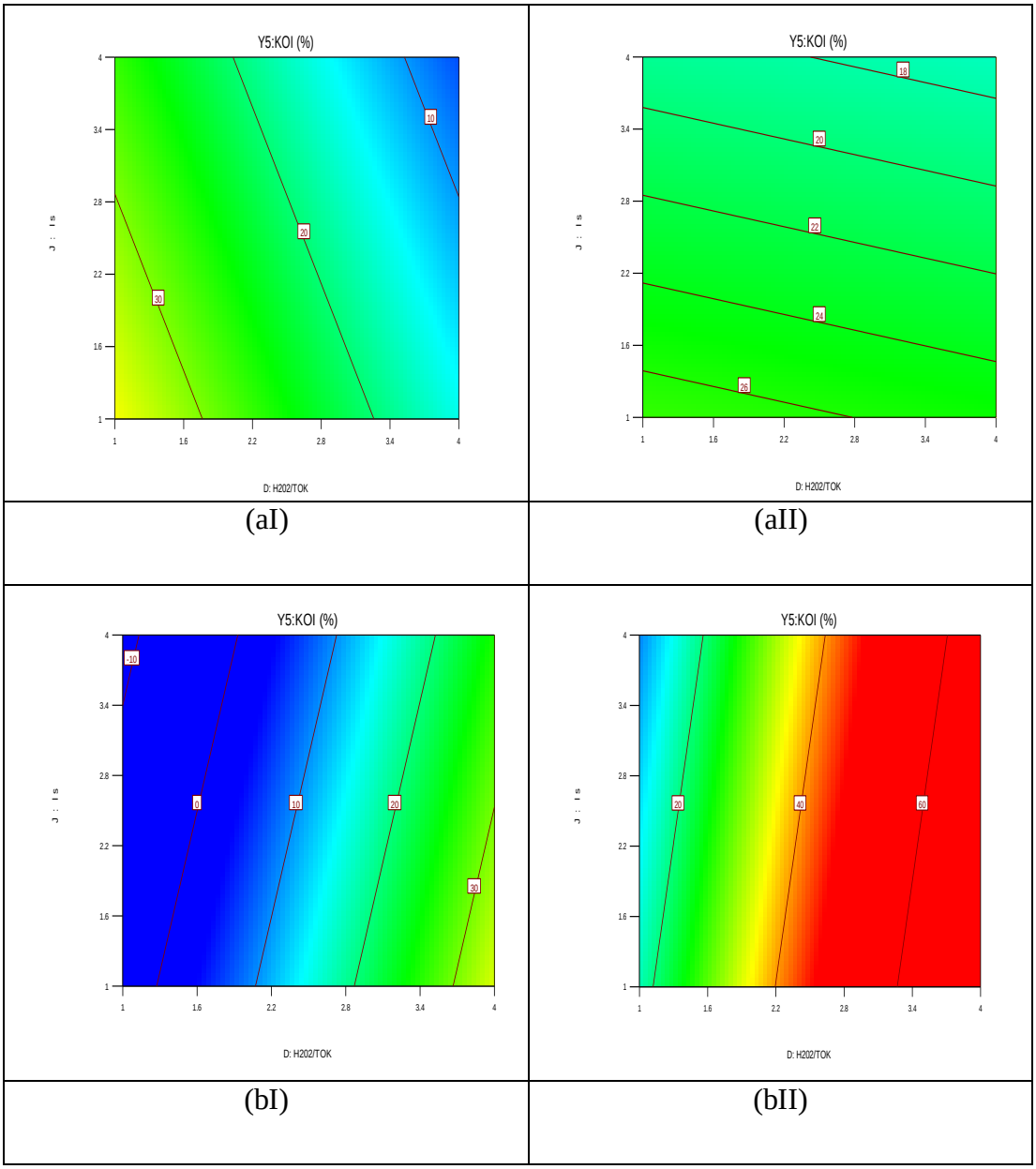
Şekil 3.21. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



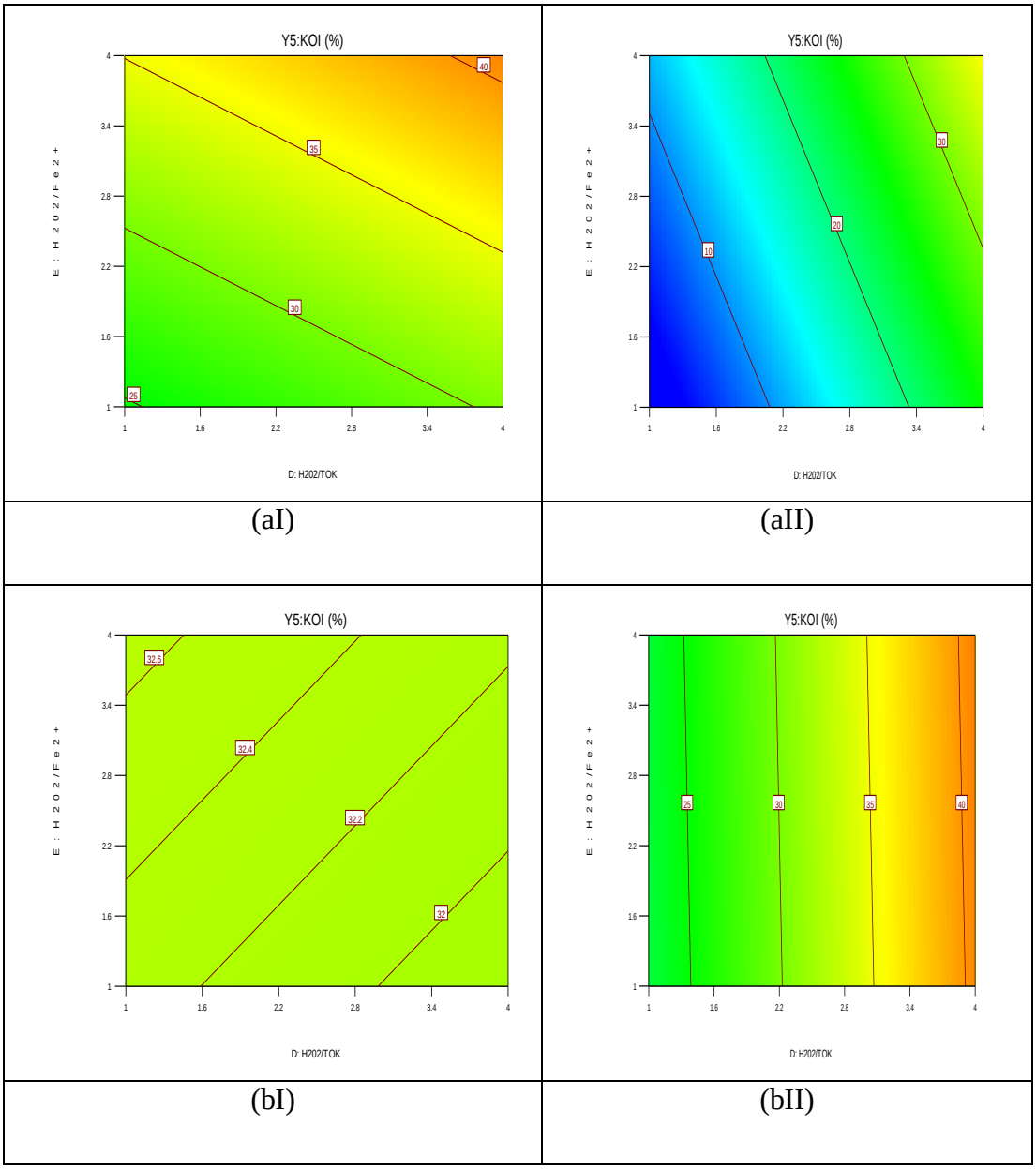
(aI) (aII)

(bI) (bII)

Şekil 3.22. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, ν_H, $\nu_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



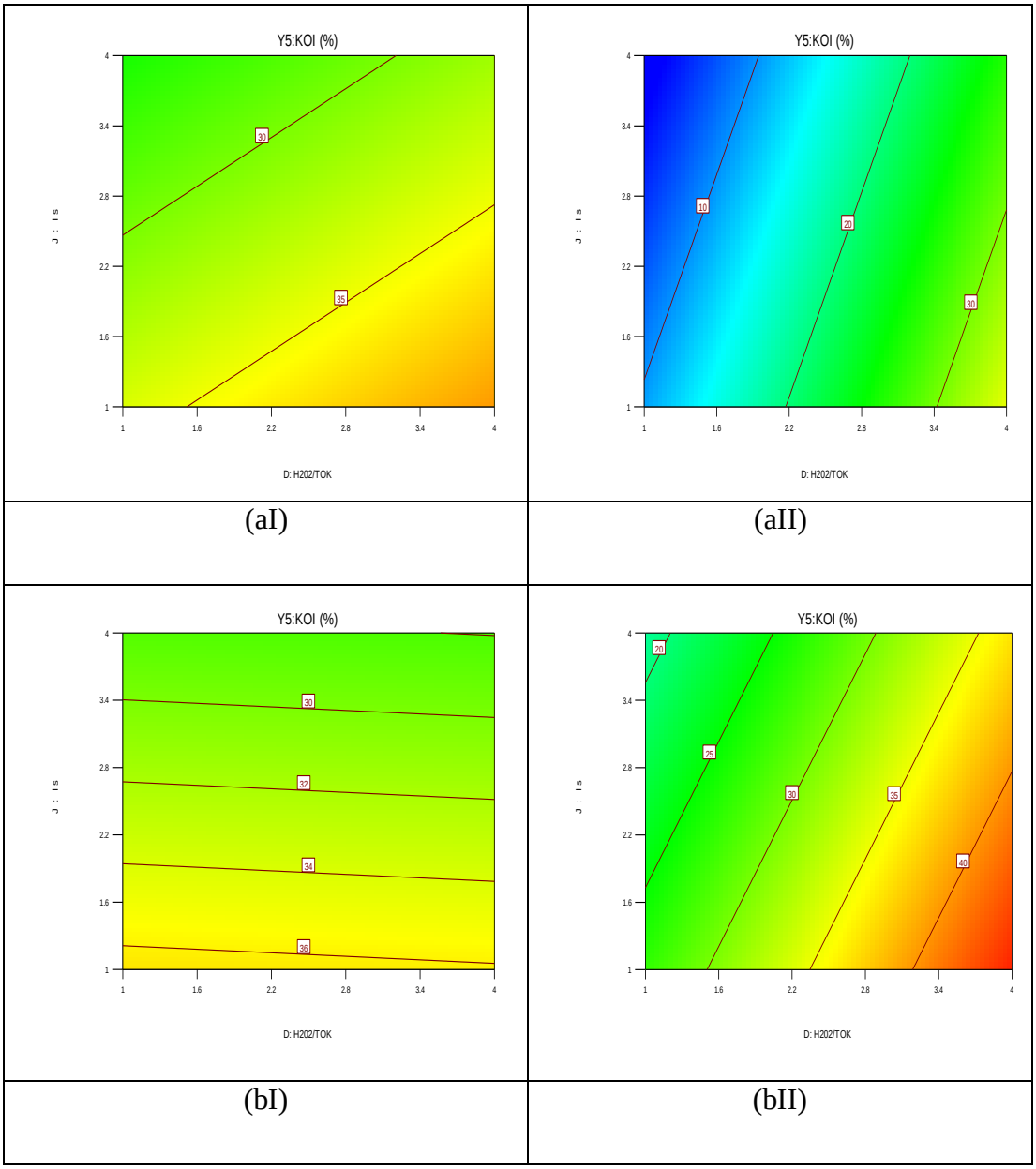
Şekil 3.23. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



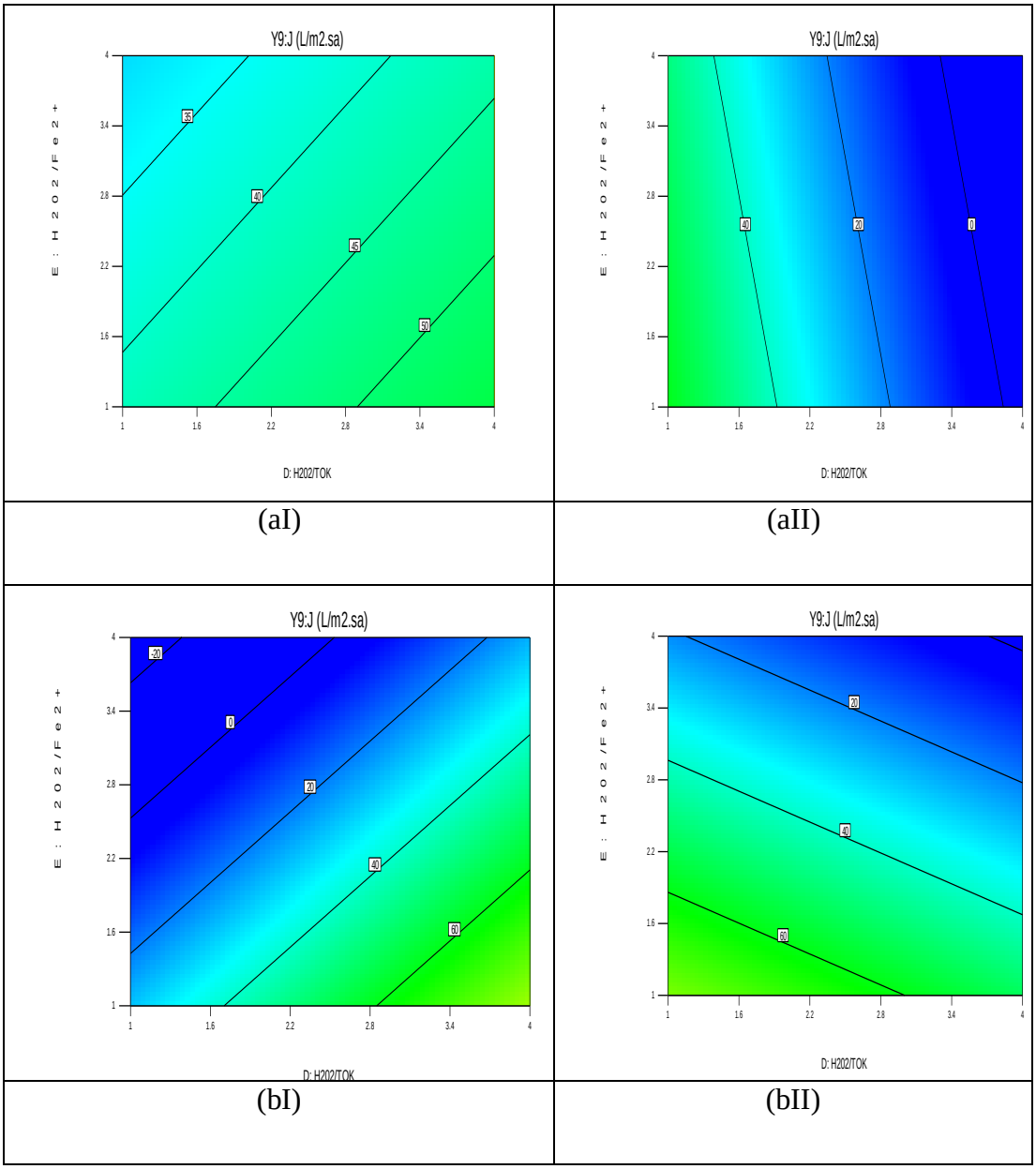
(aI) (aII)

(bI) (bII)

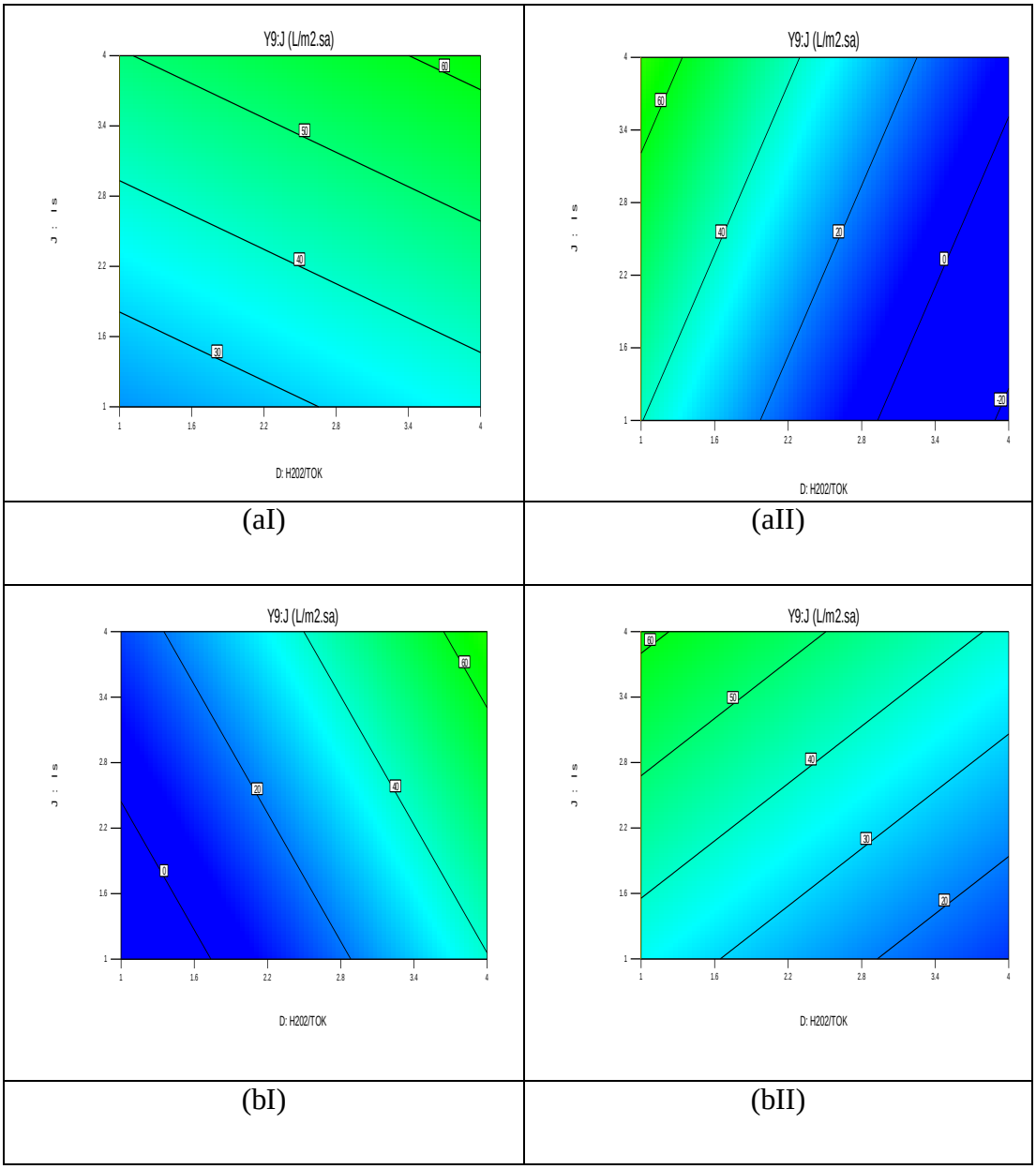
Şekil 3.24. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H202 ve Fe2+ konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, νH, νSÇ ve IŞ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



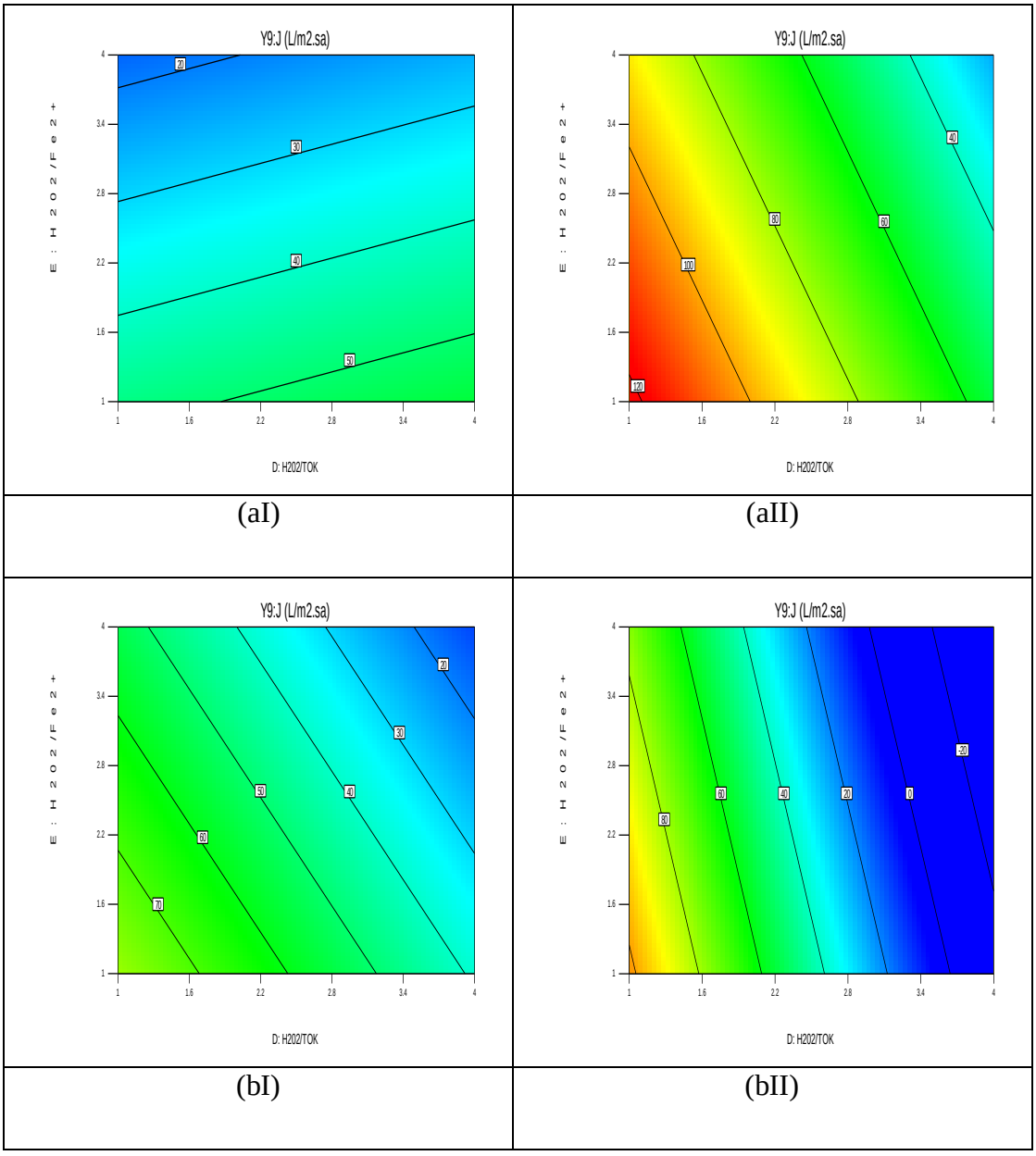
Şekil 3.25. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.26. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, ν_H, $\nu_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



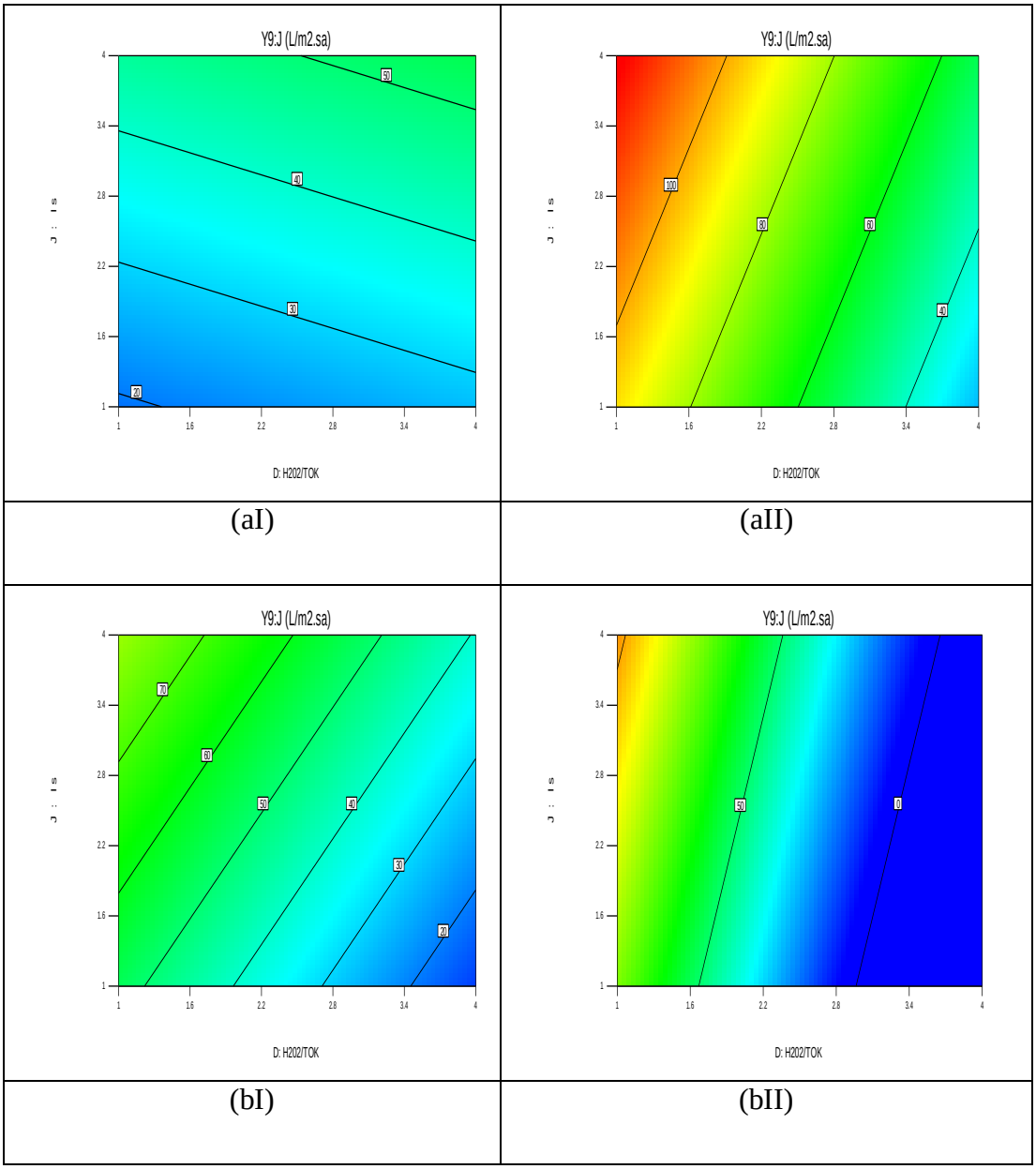
Şekil 3.27. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



(aI) (aII)

(bI) (bII)

Şekil 3.28. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, ν_H, $\nu_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.29. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında batık UF prosesi için TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, v_H ve $v_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)

Batık UF proseste organik madde giderim verimleri, UF prosesi çıkış suyu kalitesi değerlerinin reaktör içerisindeki deney sonu ölçülen değerlere göre ölçülendirilmesi üzerinden belirlenmiştir. Batık membran proseste, UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynaklarında H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça organik madde giderim verimini veren TOK ve KOİ parametreleri benzer değişiklikler göstermekle birlikte, bu parametrelerin farklı eğilim ve seviyelerde olduğu görülmüştür.

Membran süzüntü akısı bakımından ise, batık UF prosesin, hibrit reaktöre uygulanan arıtma kimyasalları miktarlarına ve uygulanan ışık enerjisinin tür ve şiddetine bağlı olarak birebir genelleştirilemeyen performanslar sergilediği ya da çok dinamik akı performans değişimleriyle arıtılmış su eldesine imkan olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşın, UH050 ve UP020 membranlarının sırasıyla UVC-254 ve UVA-365 destekli hibrit reaktör uygulamasında en yüksek süzüntü akısını sağladıkları görülmüştür. UH050/UVC-254 ve UP020/UVA-365 membran/ışık kaynağı türleriyle UF prosesinin İOP hibrit reaktörde batık olarak uygulanmasının süzüntü akısını, artan H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları ile arttığı, artan ışık şiddetiyle de azaldığı belirlenmiştir.

Işık şiddeti parametresinin, UF çıkış suyunda inorganik parametrelerin performans değişimleri üzerine herhangi bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

3.2.2.3. İOP/Batık UF Hibrit Sistemin Deneysel Performansı

İOP/batık UF hibrit reaktör sisteminde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında, TOK, KOİ ve süzüntü akısı (J) performans parametreleri için lineer model (Model I) ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.18'de; I. derece lineer ve II. derece lineer olmayan modeller bazında proses performans parametrelerine ait model denklemleri Tablo 3.19'da sunulmuştur.

Tablo 3.18 için F istatistik ve P olasılık değerleri model ve değişkenlerin önem seviyesini belirtmekte; P>F değeri için 0,05'ten küçük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri "Önemli", 0,1'den büyük olan model ve terimlerinin sonuç değişkeni üzerine etkileri ise "Önemsiz" olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 3.18. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için lineer modelin (Model I) ANOVA analiz sonuçları

Performans parametresi	Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P>F Değeri
TOK (%)	Model	1822,72	12	151,89	2,09	0,0731
	A-t	559,43	1	559,43	7,70	0,0121
	B-T	134,40	1	134,40	1,85	0,1898
	C-pH	67,52	1	67,52	0,93	0,3473
	D-H_20_2/TOK	360,78	1	360,78	4,96	0,0382
	E-H_20_2/Fe^{2+}	59,15	1	59,15	0,81	0,3783
	F-ν_H	1,40	1	1,40	0,019	0,8913
	G-$\nu_{SÇ}$	255,23	1	255,23	3,51	0,0764
	H-M_T	359,71	3	119,90	1,65	0,2115
	J-$I_Ş$	0,014	1	0,014	0,0002	0,9890
	K-I_T	25,10	1	25,10	0,35	0,5637
	Artan değer	1381,12	19	72,69		
	Toplam	3203,84	31			
KOİ (%)	Model	1214,15	12	101,18	0,99	0,4889
	A-t	192,44	1	192,44	1,89	0,1852
	B-T	223,56	1	223,56	2,20	0,1548
	C-pH	96,71	1	96,71	0,95	0,3420
	D-H_20_2/TOK	372,13	1	372,13	3,65	0,0711
	E-H_20_2/Fe^{2+}	27,95	1	27,95	0,27	0,6064
	F-ν_H	6,88	1	6,88	0,068	0,7976
	G-$\nu_{SÇ}$	55,61	1	55,61	0,55	0,4689
	H-M_T	201,08	3	67,03	0,66	0,5877
	J-$I_Ş$	0,22	1	0,22	0,0022	0,9631
	K-I_T	37,56	1	37,56	0,37	0,5508
	Artan değer	1934,54	19	101,82		
	Toplam	3148,69	31			
J ($L/m^2.sa$)	Model	13350,38	12	1112,53	1,64	0,1618
	A-t	39,18	1	39,18	0,058	0,8126
	B-T	407,60	1	407,60	0,60	0,4476
	C-pH	1267,98	1	1267,98	1,87	0,1874
	D-H_20_2/TOK	5074,62	1	5074,62	7,49	0,0131
	E-H_20_2/Fe^{2+}	2121,43	1	2121,43	3,13	0,0929
	F-ν_H	349,58	1	349,58	0,52	0,4814
	G-$\nu_{SÇ}$	1325,24	1	1325,24	1,95	0,1782
	H-M_T	2353,94	3	784,65	1,16	0,3518
	J-$I_Ş$	300,84	1	300,84	0,44	0,5133
	K-I_T	109,96	1	109,96	0,16	0,6916
	Artan değer	12880,22	19	677,91		
	Toplam	26230,60	31			

Tablo 3.19. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında proses performans parametreleri için model denklemleri

Proses Performans Parametresi	Model I (Lineer Model)	Model II (II. Derece Lineer Olmayan Model)
TOK (%)	57,44 +5,61. A +2,75. B -1,95. C +4,50. D -1,82. E +0,28. F -3,79. G -5,62. H[1] +0,67. H[2] +3,05. H[3] -0,028. J +0,89. K (S = 8,53 ve r^2 = 0,5689)	57,44 +1,21. A -2,84. B -43,59. C +6,97. D -8,27. E -3,22. F -2,27. G +15,69. H[1] -32,29. H[2] +5,32. H[3] -19,81. J -26,46. K +8,55. AB +1,42. AC -19,45. AD -64,46. AE +22,83. AF +0,26. AH[1] +13,04. AH[2] +6,19. AH[3] -2,06. AK -60,32. BC -1,06. BD -8,72. BE -4,83. BF +4,60. BG +23,82. BH[1] -30,03. BH[2] -2,59. BJ +33,88. CD -5,14. CE (S = 0 ve r^2 = 1)
KOİ (%)	73,65 +3,29. A +3,55. B -2,33. C +4,58. D -1,25. E +0,62. F -1,77. G -4,11. H[1] +0,82. H[2] +0,62. H[3] +0,11. J +1,08. K (S = 10,09 ve r^2 = 0,3856)	73,65 -5,46. A +25,75. B +62,50. C +5,09. D +5,26. E -3,21. F -5,41. G -116,77. H[1] +132,48. H[2] +81,88. H[3] +33,76. J +159,73. K +4,05. AB -15,67. AC +59,79. AD +96,29. AE -51,27. AF +79,14. AH[1] -69,56. AH[2] -89,24. AH[3] -55,21. AK +358,99. BC -1,89. BD +120,07. BE -8,11. BF +6,17. BG -74,29. BH[1] +69,47. BH[2] +4,36. BJ -121,53. CD -10,47. CE (S = 0 ve r^2 = 1)
J ($L/m^2 \cdot sa$)	39,48 -1,48. A +4,79. B +8,45. C -16,90. D +10,92. E +4.43. F -8,63. G -13,28. H[1] -1,48. H[2] +9,21. H[3] +4,11. J +1,85. K (S = 26,04 ve r^2 = 0,5090)	39,48 +9,41. A -216,91. B -829,23. C +10,96. D -134,10. E +5,85. F +23,06. G +945,97. H[1] -1226,86. H[2] -529,42. H[3] -417,40. J -1357,95. K +52,98. AB +92,35. AC -646,15. AD -1257,62. AE +622,47. AF -538,94. AH[1] +558,59. AH[2] +710,61. AH[3] +336,61. AK -3057,51. BC -11,81. BD -911,52. BE -8,22. BF +39,80. BG +803,50. BH[1] -830,51. BH[2] -41,50. BJ +1168,49. CD +24,77. CE (S = 0 ve r^2 = 1)

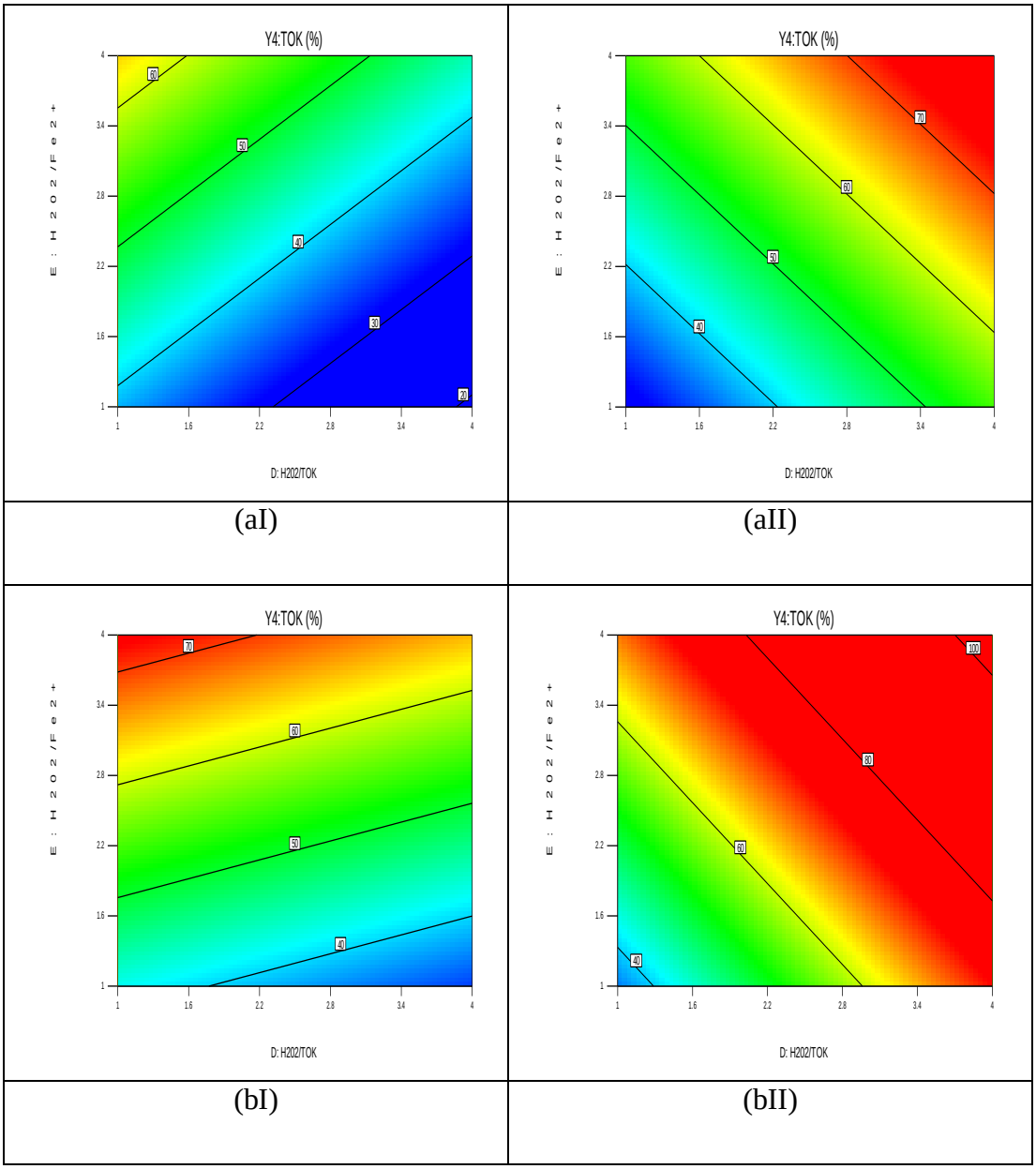
Tablo 3.18'te I. derece lineer model için verilen P>F değerlerine bakıldığında, batık UF proseste TOK, KOİ ve J performans parametrelerinin lineer modele göre önemli düzeyde bir ilişkiye sahip olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.19'ya göre, II. derece lineer olmayan modellerin, birebir ilişki düzeyinde sıfır standard sapma (S=0) ve tam korelasyon (r^2=1,0) değerleri veriyor olmasından hareketle; foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit sistem için tüm ana performans parametrelerinin, lineer ve iç etkileşimli model terimlerine dayalı olarak tahmin edilebilir olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

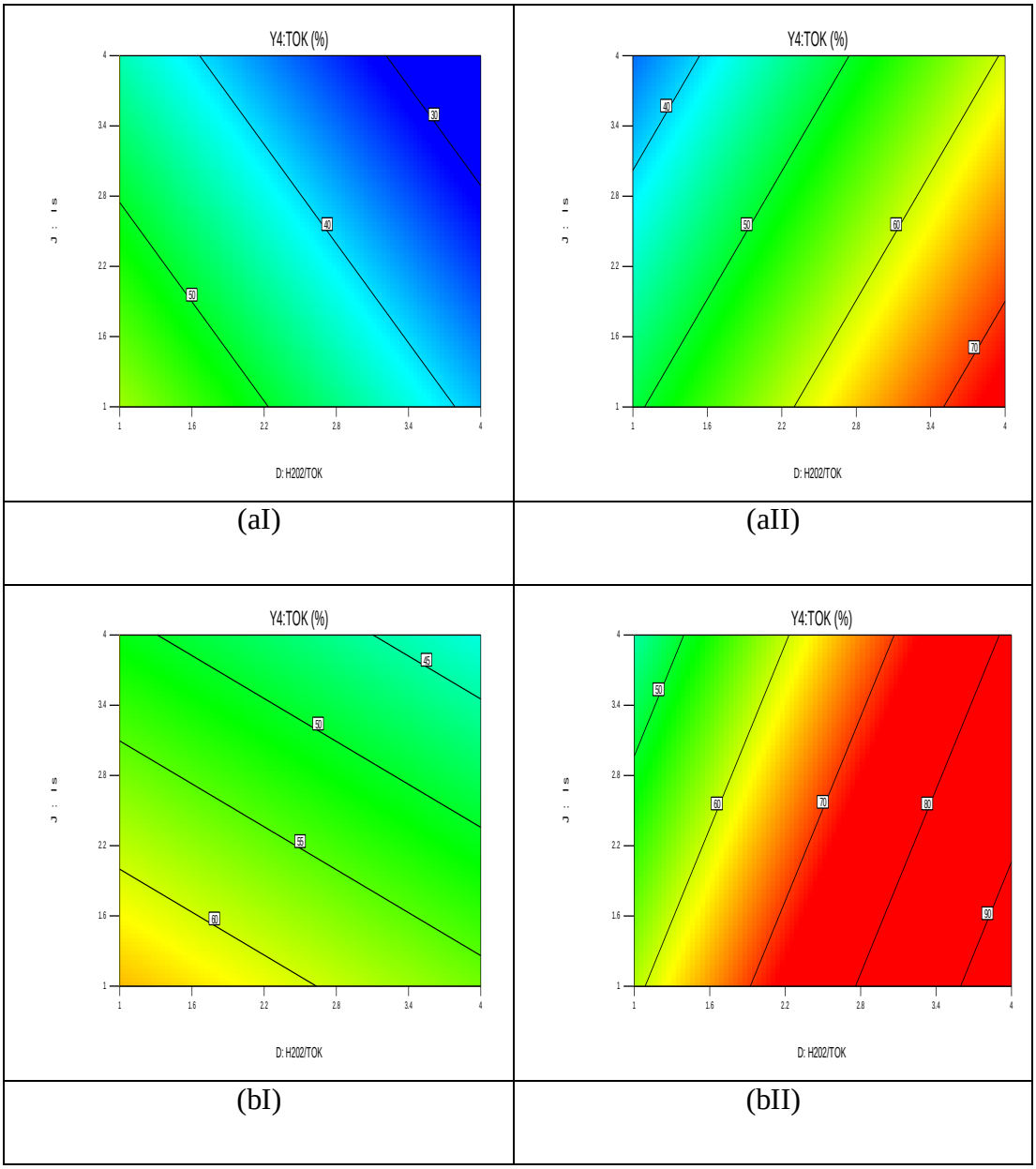
Foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit sistemde, organik madde giderim verimleri, arıtılmış çıkış suyu kalitesinin deney başlangıcında reaktör içerisindeki atıksuyun kalitesine göre ölçülendirilmesi üzerinden belirlenmiştir. Değişen UF membran

(UP005, UP020, UH050 ve UV150) ve ışık kaynağı (UVC-254 ve UVA-365) türleri için H_20_2/TOK – H_20_2/Fe^{2+} ve H_20_2/TOK – ışık şiddeti giriş parametreleri ikililerileyle TOK giderme verimi değişimleri Şekil 3.30-3.33'de, KOİ giderme verimi değişimleri Şekil 3.34-3.36'da ve süzüntü akısı değişimleri ise Şekil 3.37-3.41'de sunulmuştur.

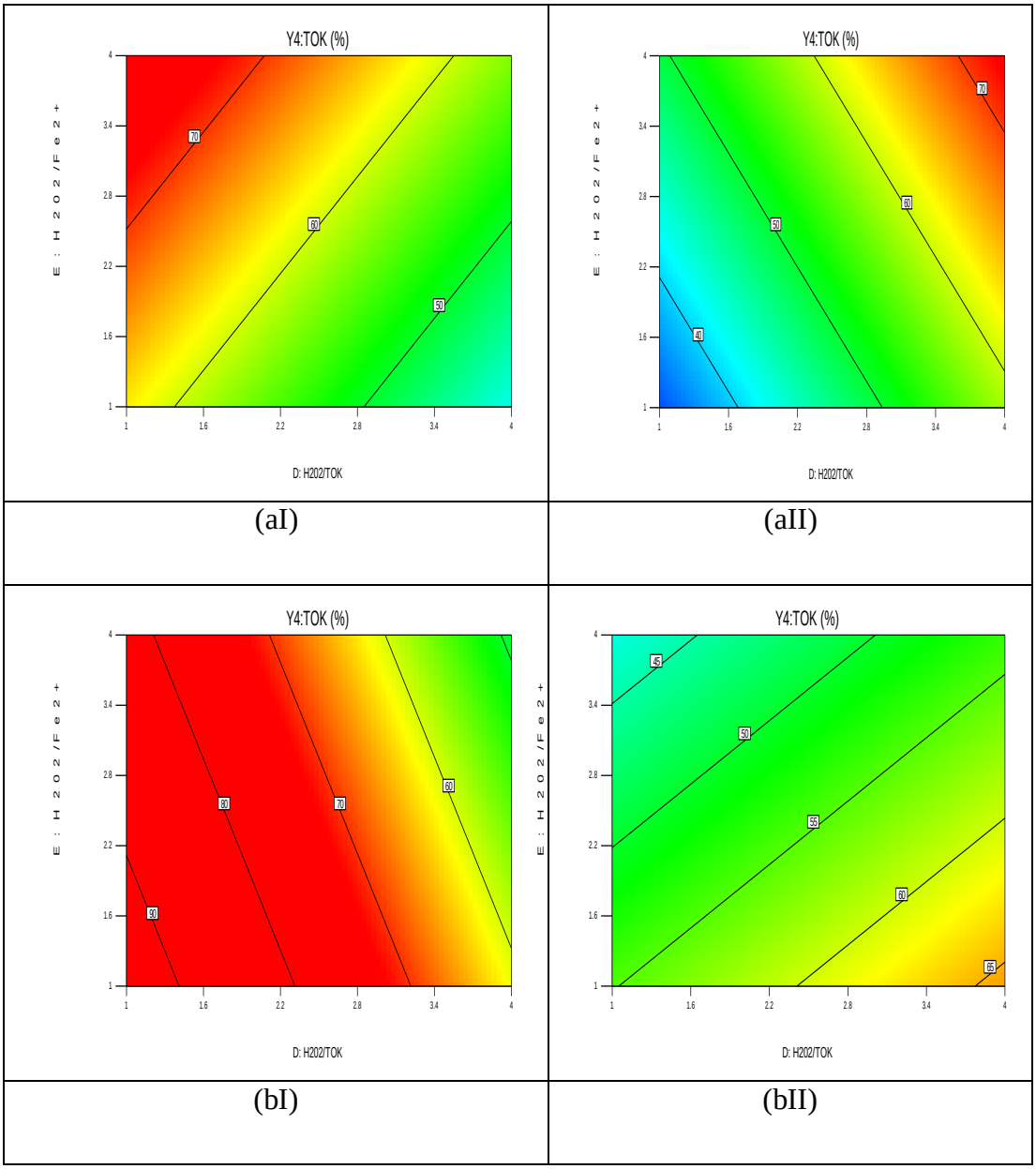
Foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit sistemde TOK giderim etkinliğinin, H_20_2 miktarı ve ışık şiddeti ile UVC-254/UH050 ikilisinde azaldığı, UVA-365/UP020 ikilisinde ise arttığı görülmüştür. Artan Fe^{2+} miktarıyla her iki şartta TOK giderim veriminin azaldığı belirlenmiştir. Foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit sistemde KOİ giderim etkinliğinin, H_20_2 miktarı ve ışık şiddeti ile her iki şartta aynı performans eğilimlerini gösterdiği ancak artan Fe^{2+} miktarıyla UVC-254/UH050 ikilisinde KOİ giderme veriminin arttığı, 365/UP020 ikilisinde ise azaldığı belirlenmiştir. Membran süzüntü akısı bakımından ise, hibrit reaktöre verilen Fenton kimyasalları miktarlarına ve uygulanan ışık enerjisinin tür ve şiddetine bağlı olarak birebir genelleştirilemeyen performanslar sergilendiği ya da çok dinamik akı performans değişimleriyle arıtılmış su eldesinin sağlanabildiği anlaşılmaktadır. Buna karşın, UH050 ve UP020 membranlarının sırasıyla UVC-254 ve UVA-365 destekli hibrit reaktör uygulamasında en yüksek süzüntü akısını sağladıkları görülmüştür. UH050/UVC-254 ve UV150/UVA-365 membran/ışık kaynağı türleriyle UF prosesinin İOP hibrit reaktörde batık olarak uygulanmasının süzüntü akısını, artan H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları ile artan ışık şiddetiyle arttırdığı belirlenmiştir.



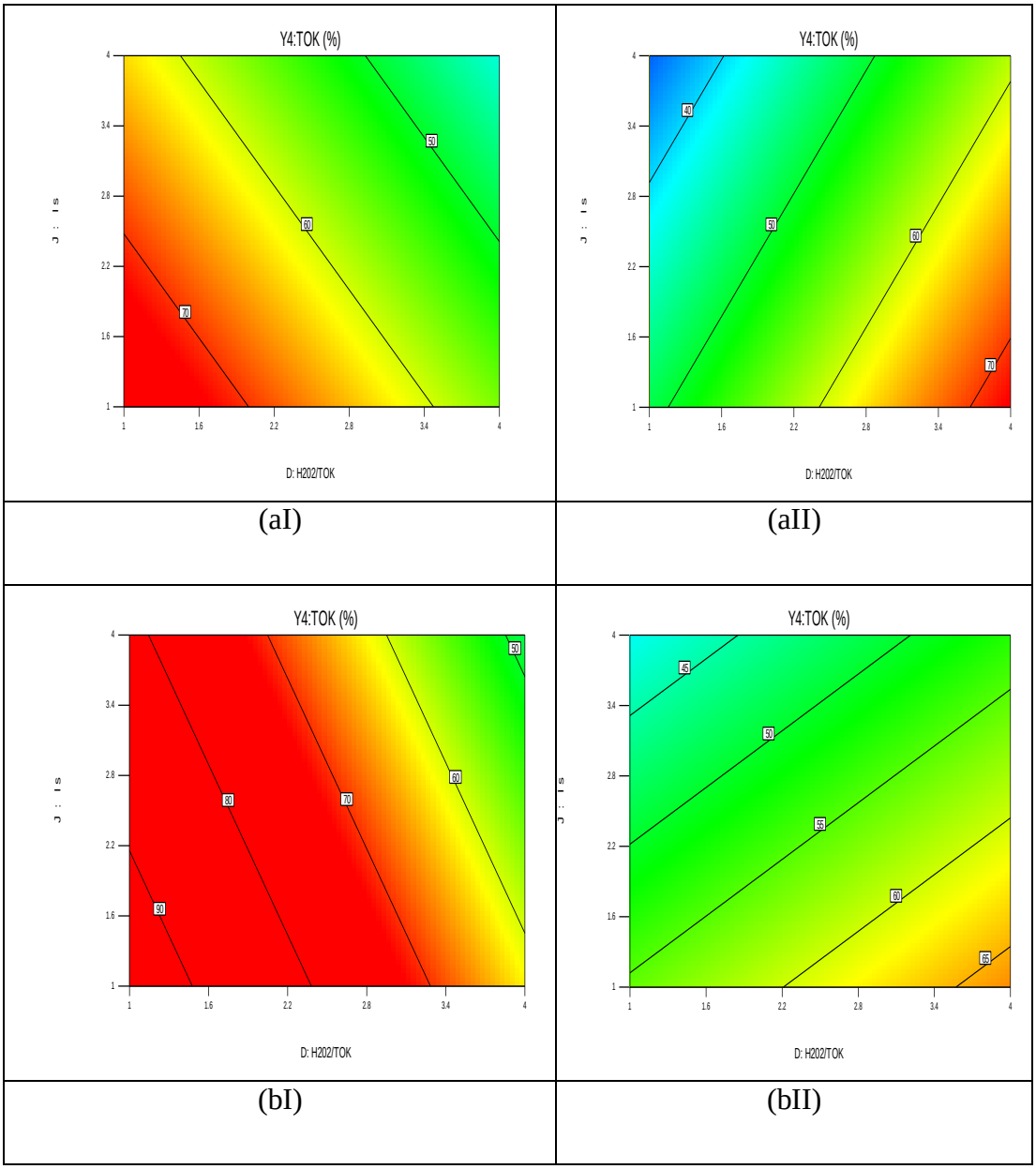
Şekil 3.30. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



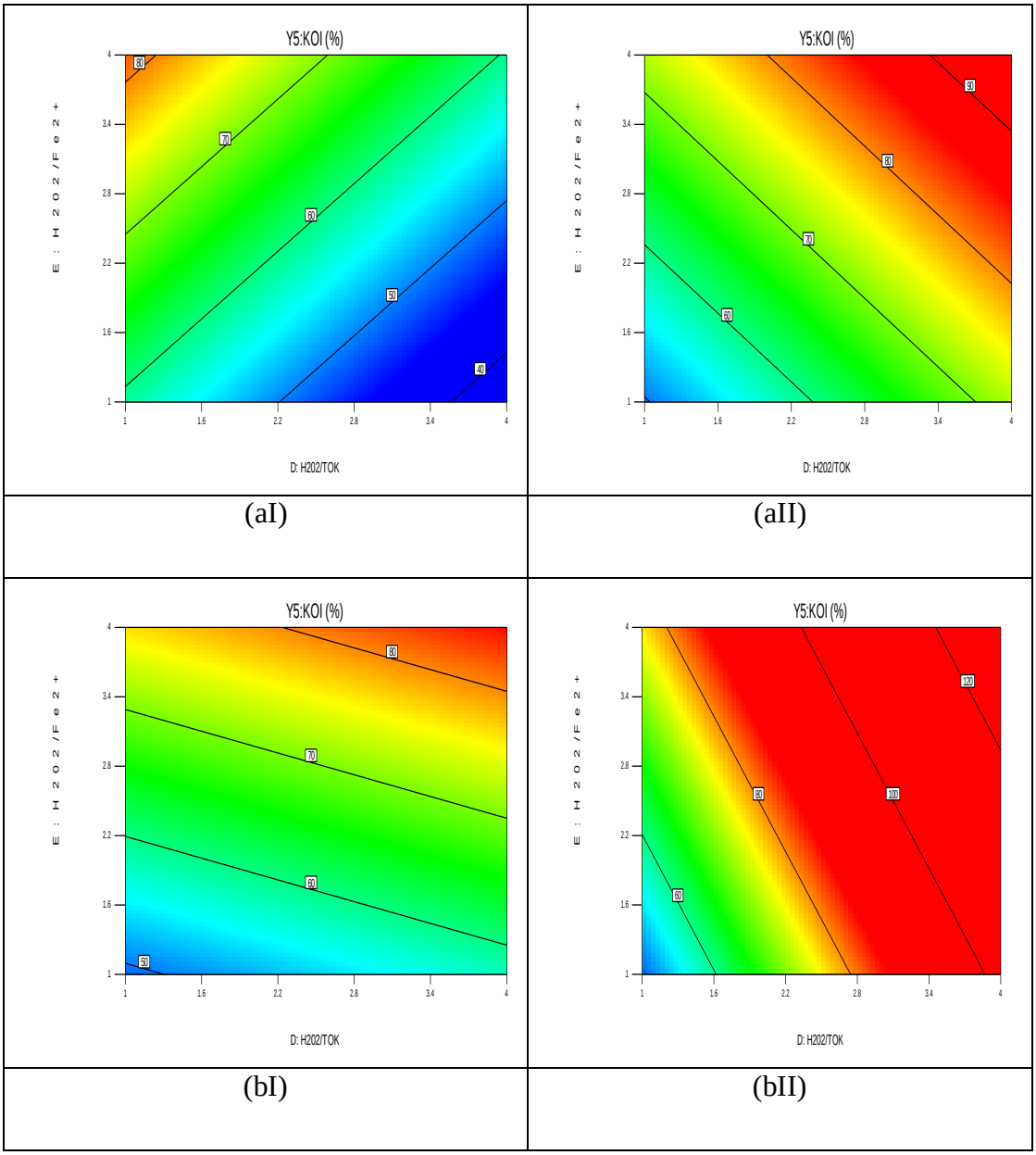
Şekil 3.31. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



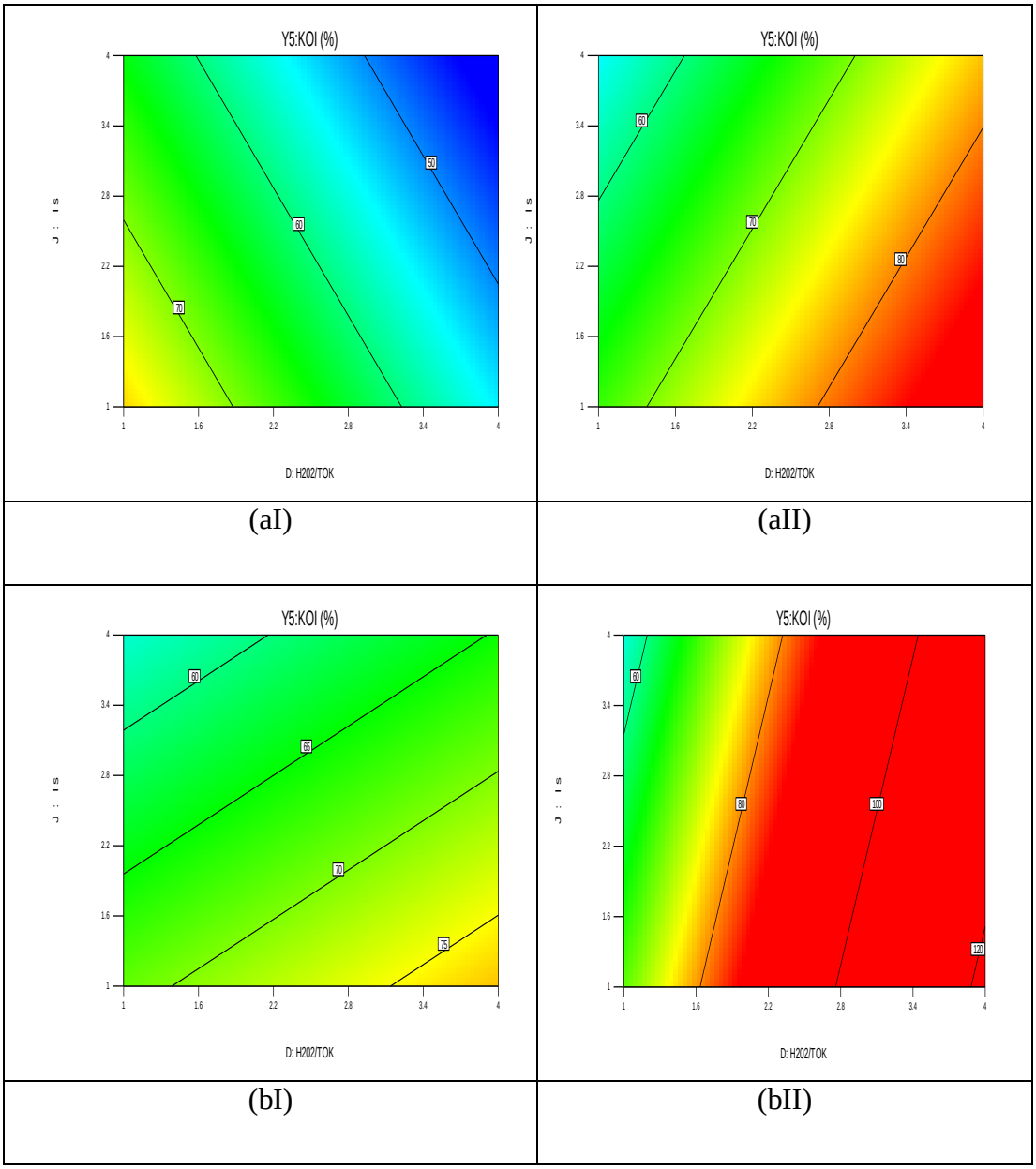
Şekil 3.32. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



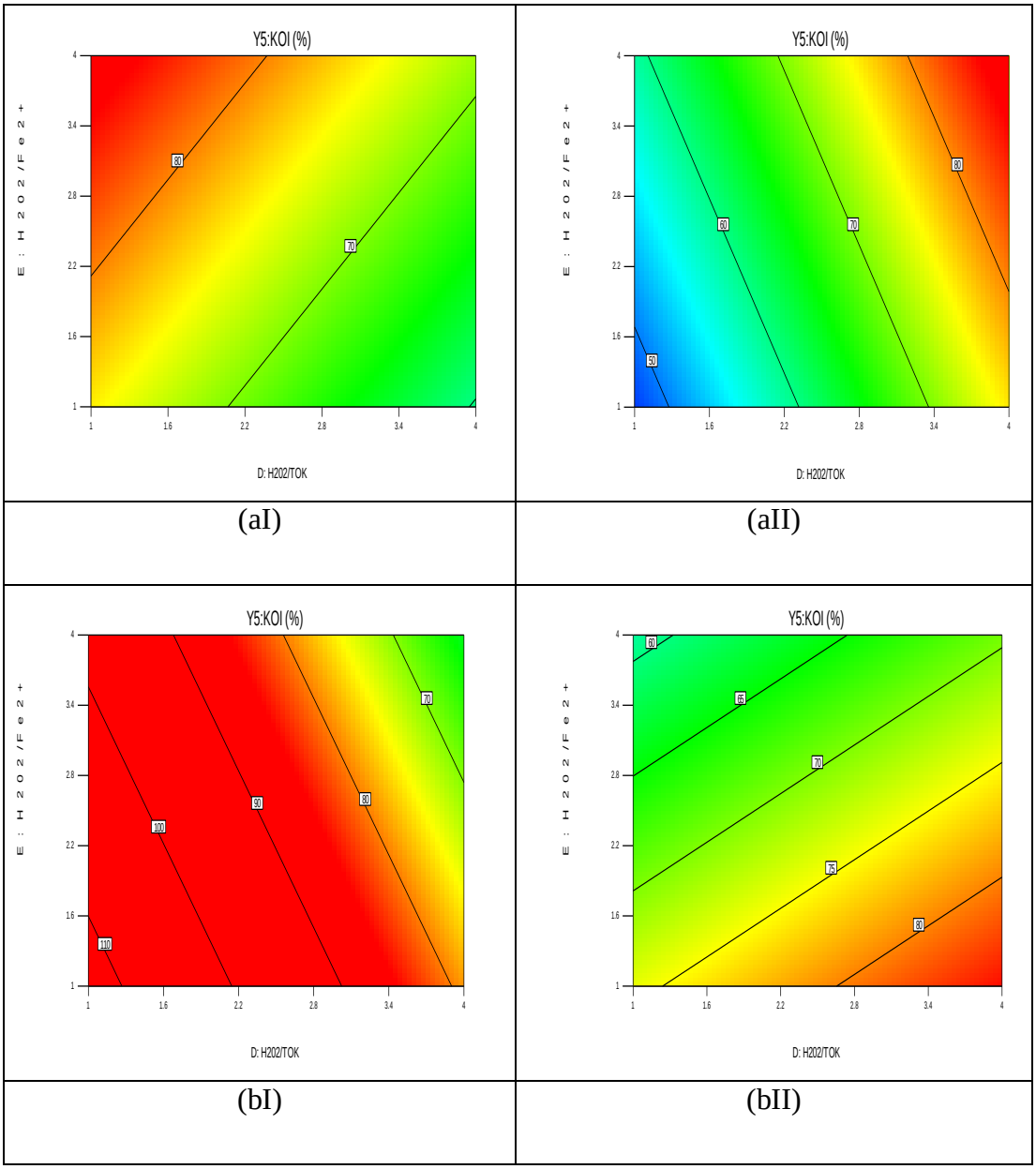
Şekil 3.33. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının TOK giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



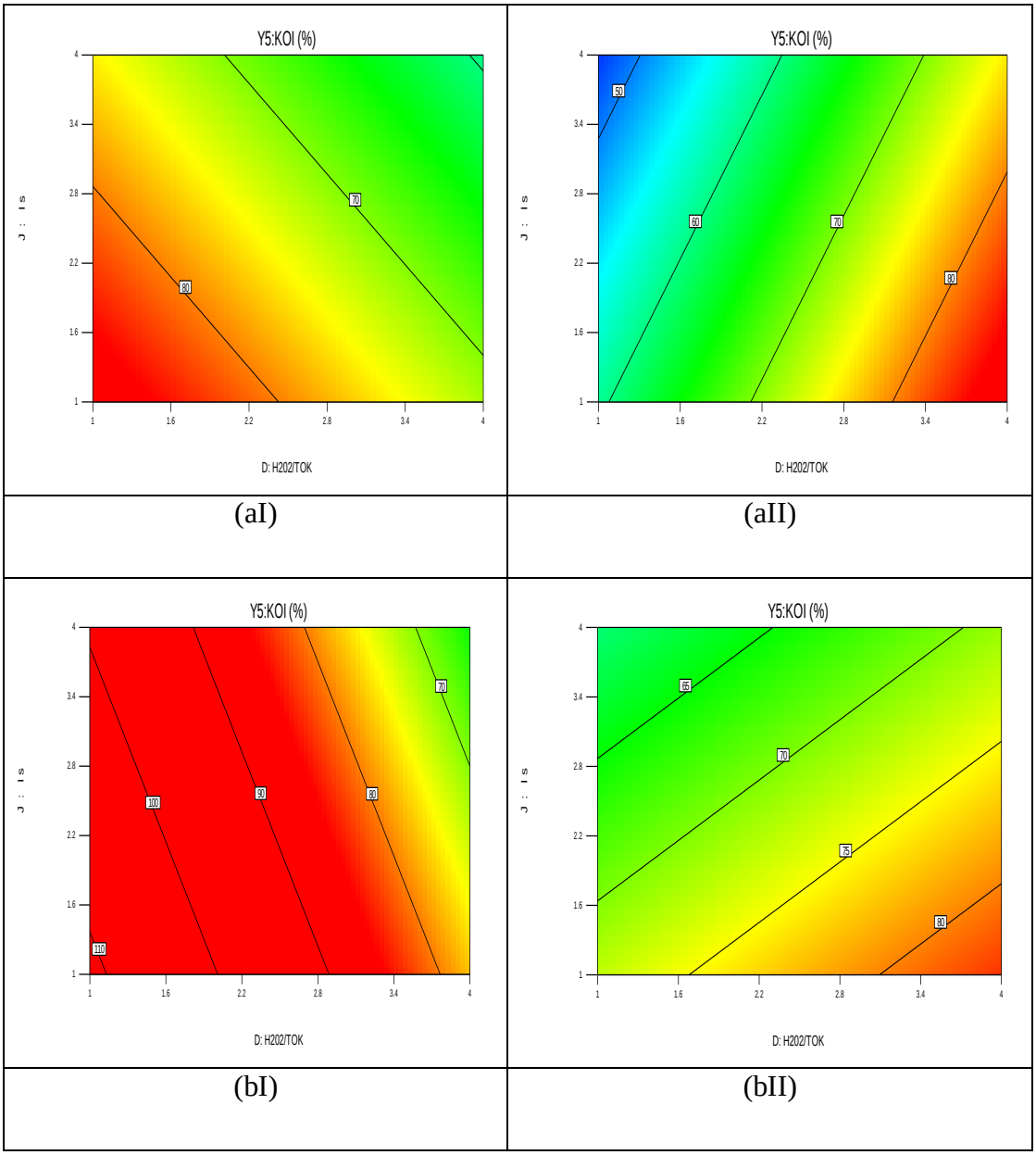
Şekil 3.34. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



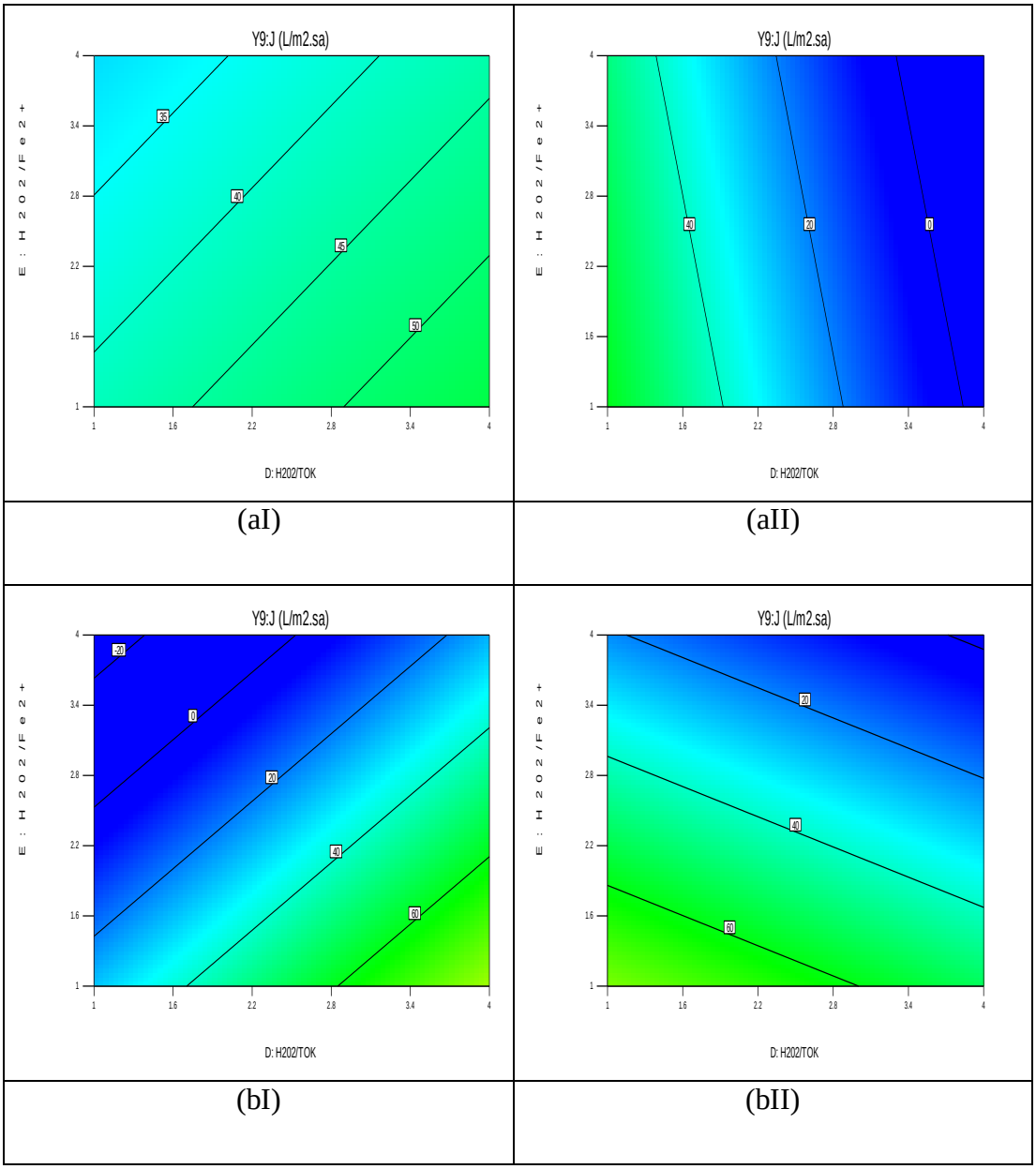
Şekil 3.35. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_2O_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_2O_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.36. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



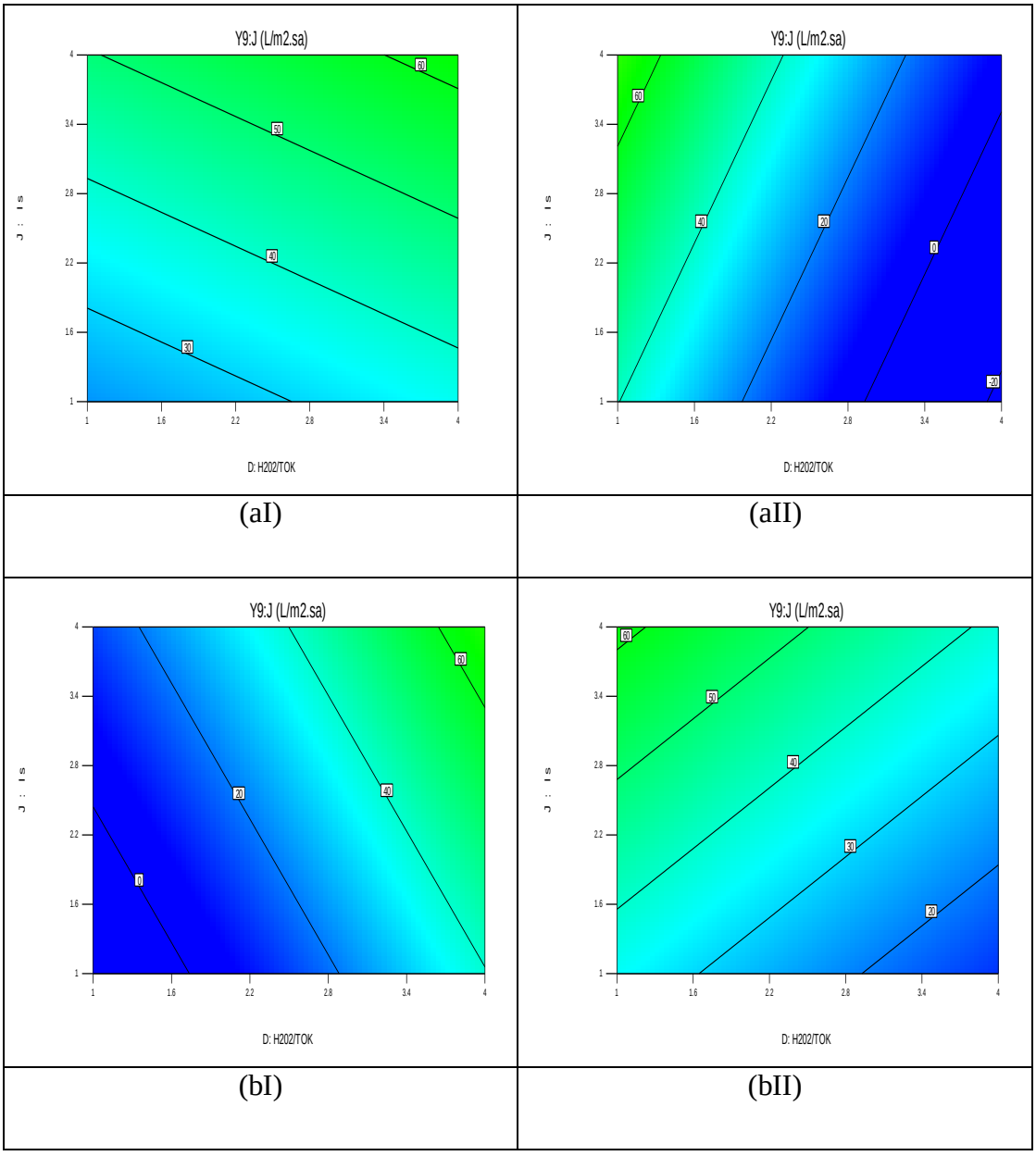
Şekil 3.37. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_2O_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının KOİ giderim verimi (%) grafikleri (t, T, pH, H_2O_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



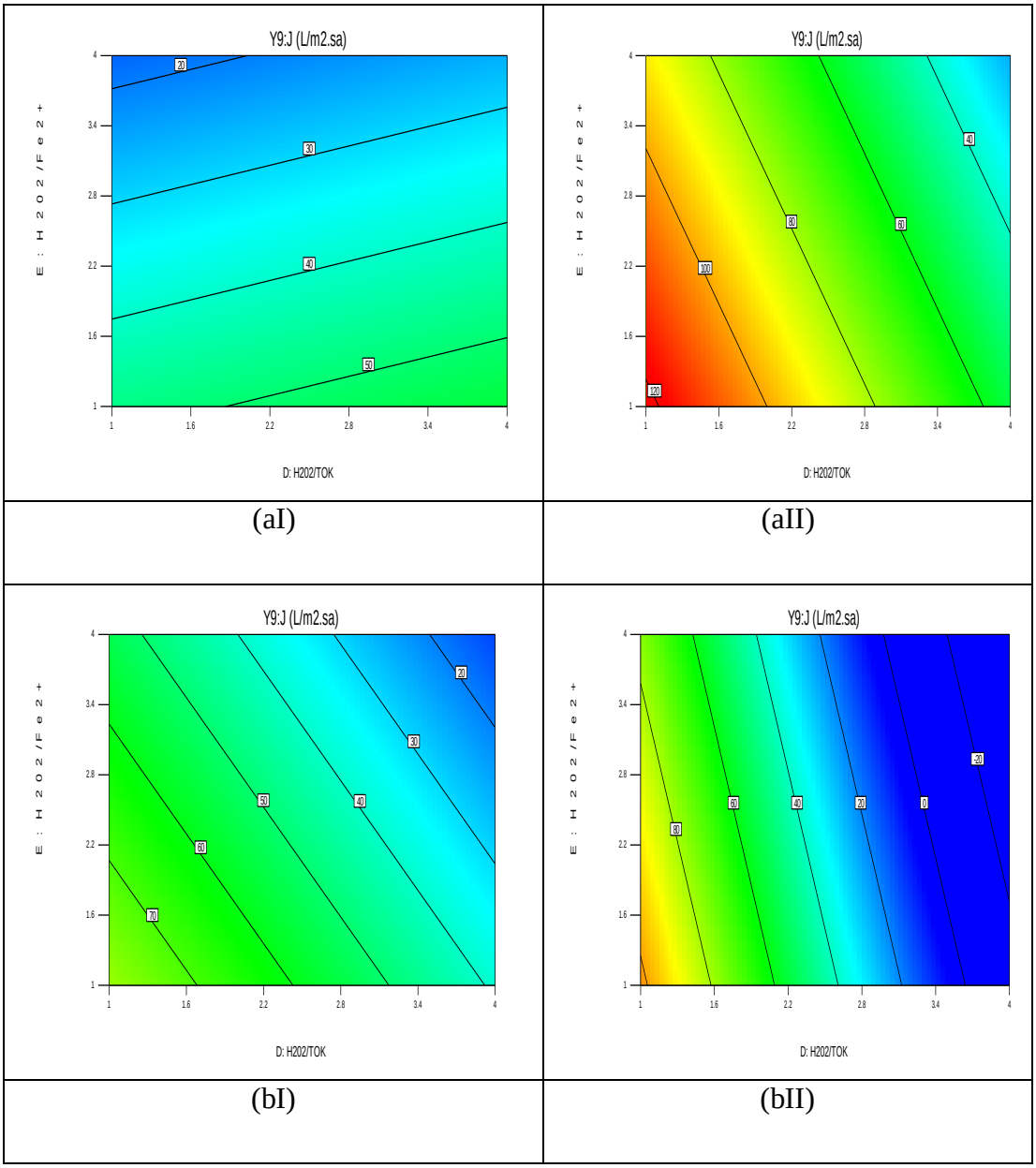
(aI) (aII)

(bI) (bII)

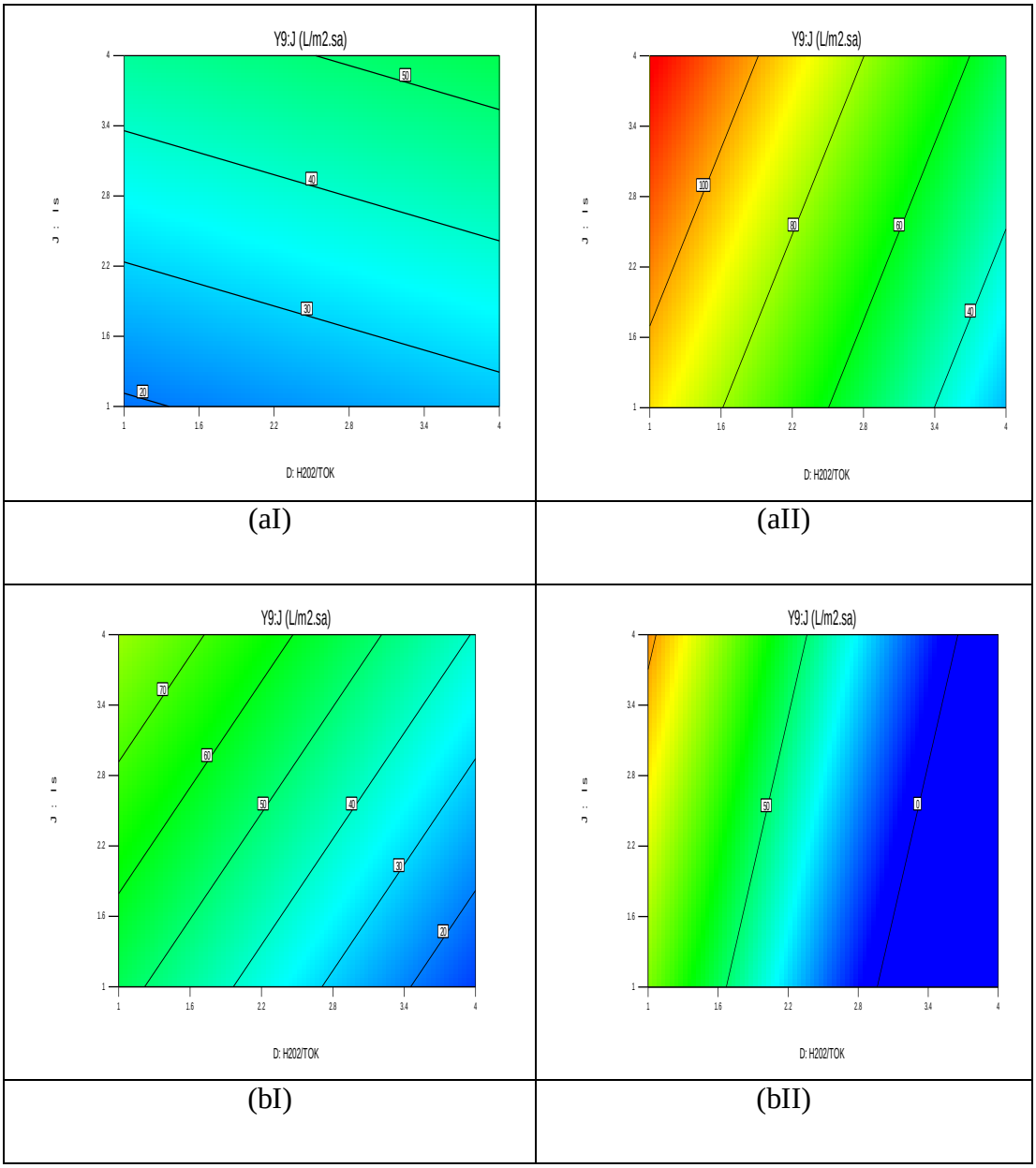
Şekil 3.38. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri, 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.39. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_2O_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UP005 (a) ve UP020 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, H_2O_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.40. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, v_H, $v_{SÇ}$ ve $I_Ş$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)



Şekil 3.41. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun UVC–254 (I) ve UVA–365 (II) ışık kaynağı türleri kullanılarak foto-Fenton prosesiyle arıtımında TOK başına değişen H_20_2 ve ışık şiddetine ($I_Ş$) göre UH050 (a) ve UV150 (b) membranlarının süzüntü akısı (J, L/m^2·sa) grafikleri (t, T, pH, H_20_2/Fe^{2+}, ν_H ve $\nu_{SÇ}$ giriş parametreleri ortalama kodlanmış tasarım değerleri olan 2,5 değerindedir.)

3.2.2.4. İOP/Batık UF hibrit sistem performansının optimizasyonu

İOP/batık UF hibrit proseste kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında optimum proses işletme şartlarının belirlenmesi, ışık kaynağı türüne bağlı elde edilmiş farklı işletme performansları sebebiyle her bir ışık kaynağı türü için ayrı deneylerle yerine getirilmiştir. Optimizasyon öncesi, her iki ışık kaynağı türü için

mevcut en iyi deneysel performanslar beraberce dikkate alınarak, proseslerin etkinliğinde önemli sonuç parametreleri olan TOK, KOI ve J parametreleri için sırasıyla %75, %85 ve 150 L/m^2.sa hedef değerlerine ulaşılmasının arzu edildiği amaç doğrultusunda yazılım aracılığıyla UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynakları için iki ayrı optimum işletme şartı seçilerek belirlenmiştir.

Hibrit sistemde ışık şiddeti parametresi ancak lamba sayısı ilavesi/çıkarımı ile kontrol edilebildiği için, tüm optimizasyon çözümlemeleri, 1, 2, 3 ve 4 lamba sayısı için ayrı ayrı yerine getirilerek en arzu edilebilir olan ışık şiddeti seviyesi (3 lamba) için optimum şartların tespiti gerçekleştirilmiştir.

İOP/batık UF hibrit sistemde optimizasyon, iki farklı içerikte gerçekleştirilmiştir. Birinci adım opsiyonlu optimizasyon; Fenton'daki optimizasyonda yapıldığı gibi, hidrojen peroksit hariç diğer giriş değişkenleri deneysel belirlenmiş değer aralıklarında ve H_2O_2/TOK oranı ise sürekli işletimde maliyet unsurunun asgariye indirilmesi hedefi gözetilerek minimum seçilerek yerine getirilmiştir. İkinci adım opsiyonlu optimizasyonda ise, giriş değişkenlerinin tamamı deneysel belirlenmiş değer aralıklarında seçilerek elde edilen optimum çözümlerden en az Fenton kimyasalları sarfiyatlı işletimlerin tercih edildiği, arzu edilebilirlik değerleri 0,8'in üzerinde olan optimum çözümler her iki ışık kaynağı için belirlenmiştir.

Optimum çözümlerin tercihinde, zaman parametresi, Fenton'da en iyi sonuç veren opsiyona yakın değerlerde (UVC-254 için 44 dk ve UVA-365 için 42 dk) seçilerek prosesin etkinliğinin arttırılmasına ağırlık verilmiştir. Ayrıca birim zamanda birim giderilen organik madde miktarı başına tüketilen hidrojen peroksit ve Fe^{2+} miktarlarının azaltılması da amaçlanmıştır. Hibrit prosesin deneysel işletimleri optimum şartlarda yerine getirilerek, lineer olmayan ilişki denklemlerinin doğrulaması yapılmış ve deneysel tasarımın proses performansını tahmin etmedeki yetkinliği ortaya çıkarılmıştır.

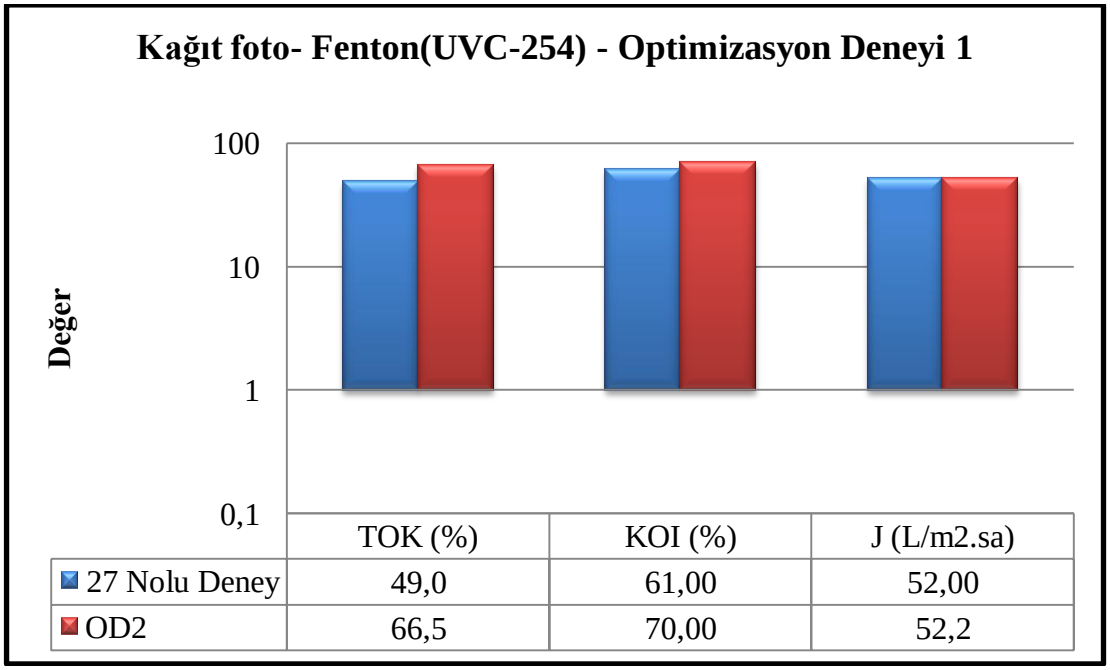
Işık kaynağı türüne bağlı, 2 farklı optimum işletme şartında giriş değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri Tablo 3.20'de sunulmuştur.

Optimum şartlarda yürütülen deneyler, hibrit proses çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu 0-50 mg/L oluncaya dek sürdürülmüştür. Optimum işletme şartlarındaki deneysel performanslar, OD1 ve OD2 için sırasıyla Şekil 3.42 ve 3.43'de gösterilmiştir.

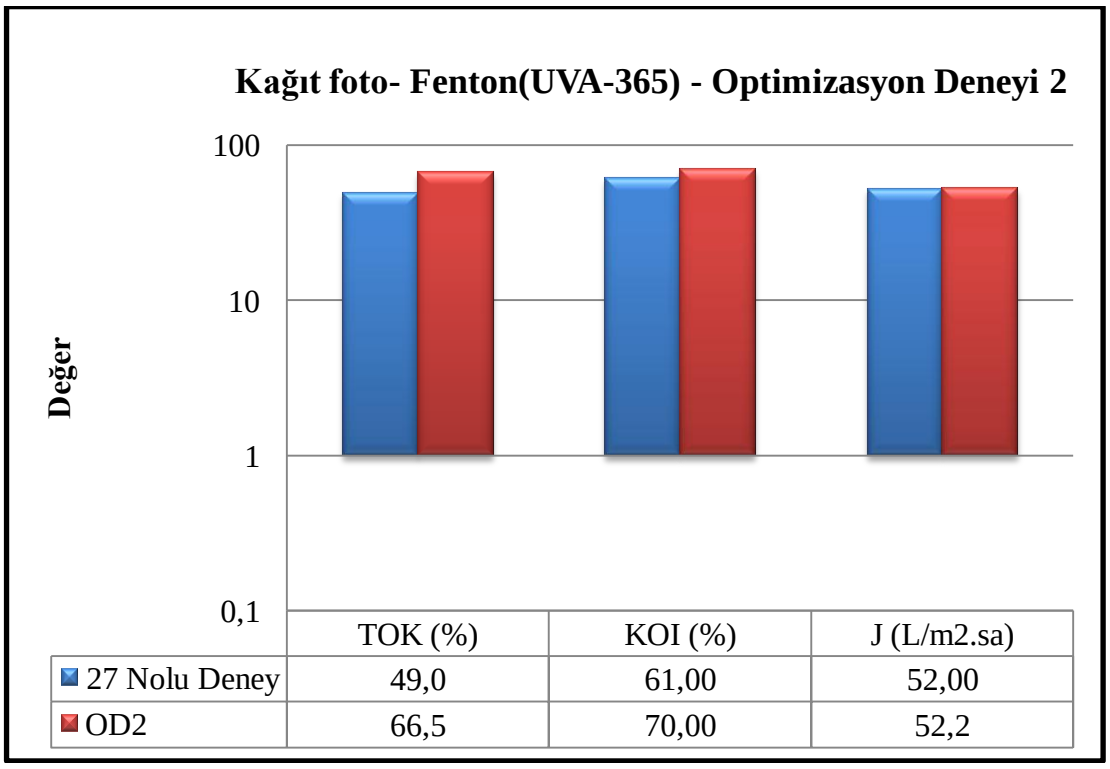
Hibrit sistemde TOK ve KOI giderim verimlerinin zamana karşı değişimleri, çıkış suyuyla kaybedilen H_20_2 miktarı ile birlikte, OD1–OD2 için Şekil 3.44–3.47'de sunulmuştur. Hibrit sistemde çıkış suyunda ölçülen demir iyonları konsantrasyonlarının zamanla değişimleri OD1–OD2 için sırasıyla Şekil 3.46-3.47'de, UF süzüntü akılarının zamana karşı değişimleri ise Şekil 3.48'de gösterilmiştir.

Tablo 3.20. İOP/batık UF hibrit proseste kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımı için belirlenmiş optimum proses işletme şartları

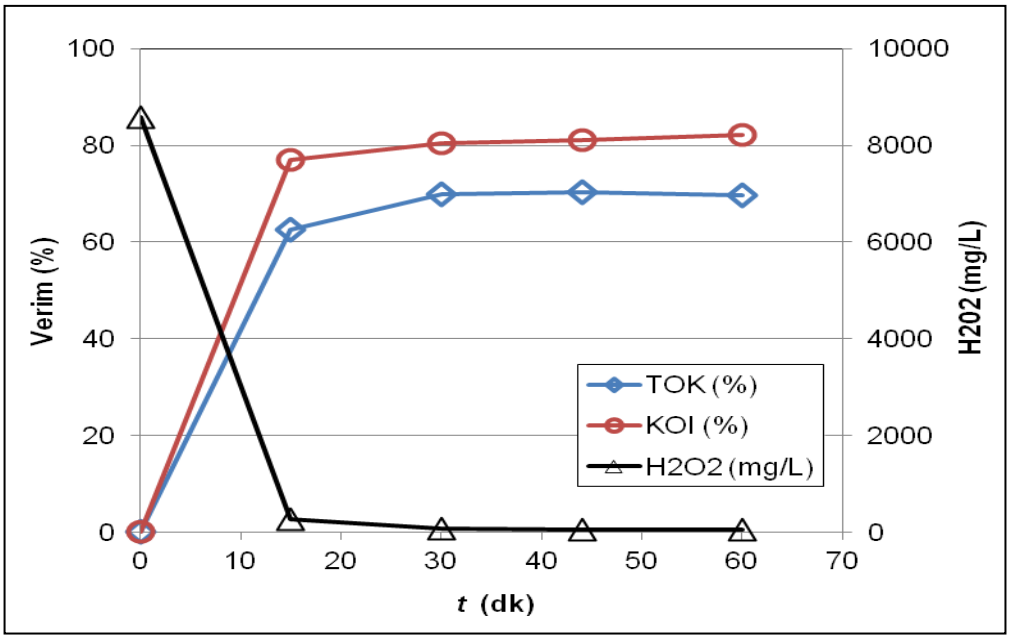
Giriş Değişkeni	Parametre	Açıklaması	Birim	Optimum işletme şartları			
				Kodlanmış değerler		Gerçek değerler	
				.OD1	.OD2	.OD1	.OD2
A	t	zaman	dak	2,95	2,83	44	42
B	T	sıcaklık	^{0}C	3,99	2,14	40,0	30,7
C	pH	pH	–	3,19	1,00	5,19	3,00
D	H_2O_2/TOK	H_2O_2/TOK oranı	g/g	1,56	1,42	10,5	9,4
E	H_2O_2/Fe^{2+}	H_2O_2/Fe^{2+} oranı	g/g	1,66	1,75	5,6	6,0
F	ν_H	İOP reaktörü havalandırma hızı	L/dk	2,30	3,04	2,3	3,0
G	$\nu_{SÇ}$	UF membranda su çekim hızı	rpm	1,00	1,01	55,0	55,1
H	M_T	Membran türü	–	3	2	UH050	UP020
J	$I_Ş$	Işık şiddeti	W/cm^2	3	3	3 lamba	3 lamba
K	I_T	Işık türü	–	1	3	UVC-254	UVA-365



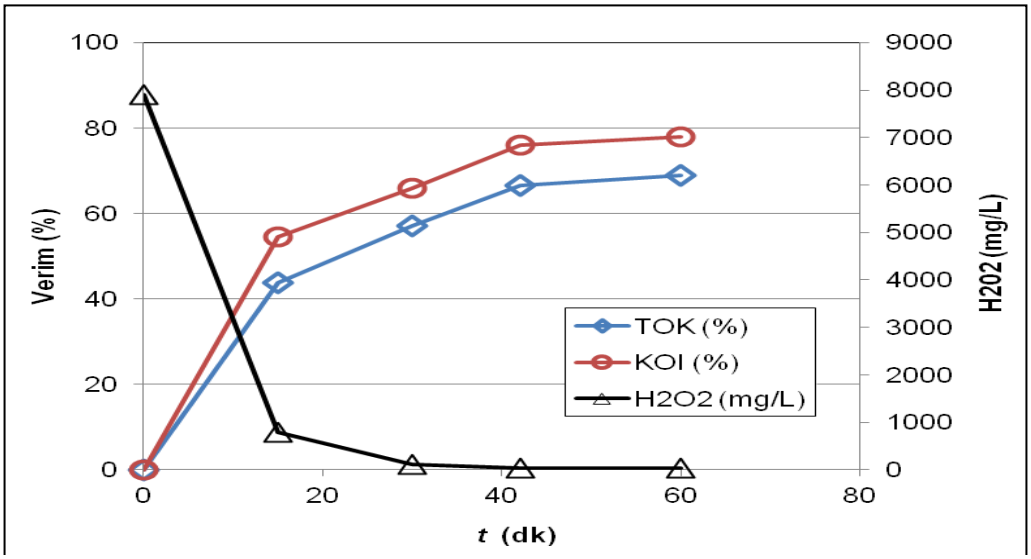
Şekil 3.42. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVC-254 kullanılan optimum işletme deneyi 1 için model ve deneysel performans sonuçları



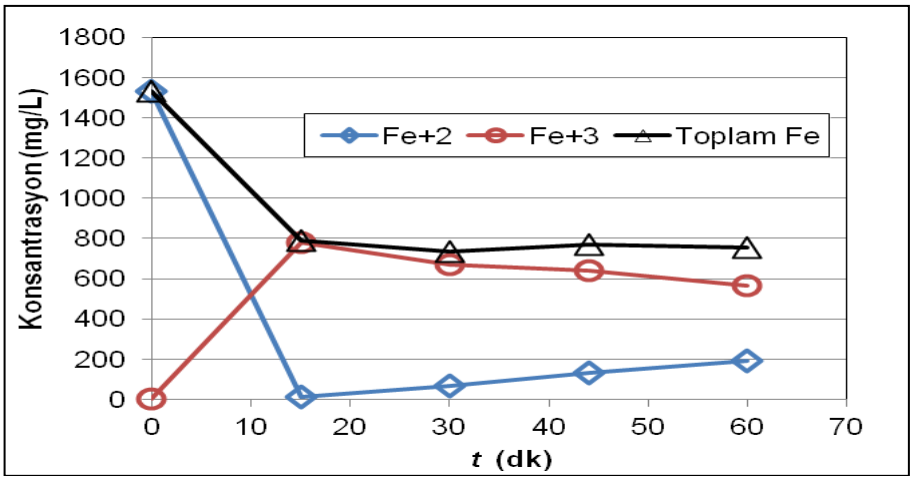
Şekil 3.43. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVA-365 kullanılan optimum işletme deneyi 2 için model ve deneysel performans sonuçları



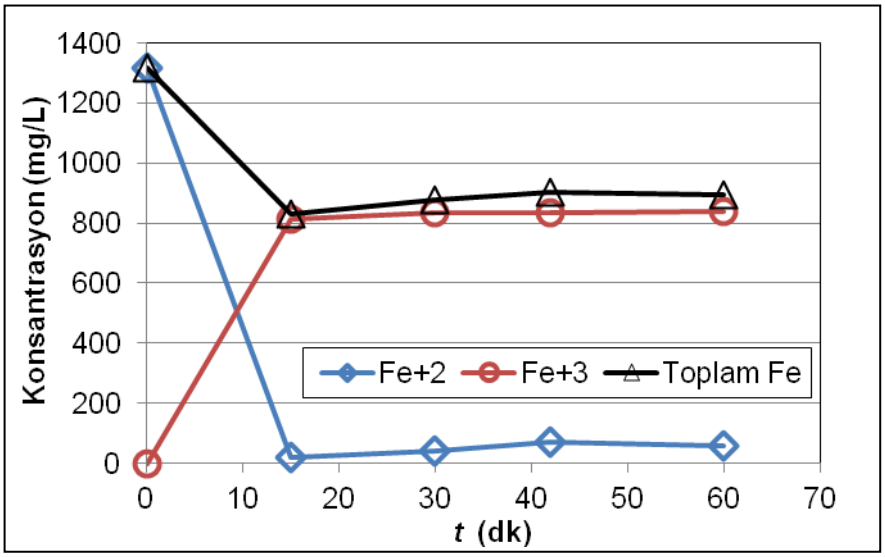
Şekil 3.44. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVC-254 kullanılan optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu



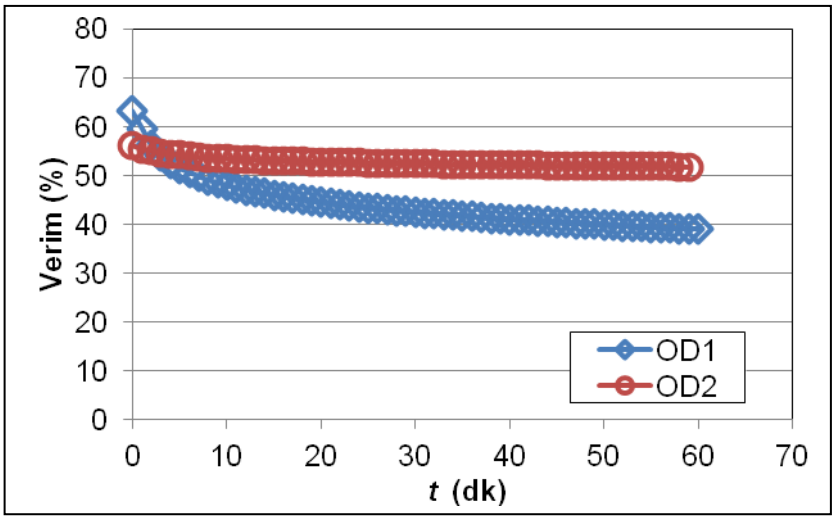
Şekil 3.45. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında UVA-365 kullanılan optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen TOK ve KOI giderim verimleri ve çıkış suyunda H_20_2 konsantrasyonu



Şekil 3.46. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 1 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları

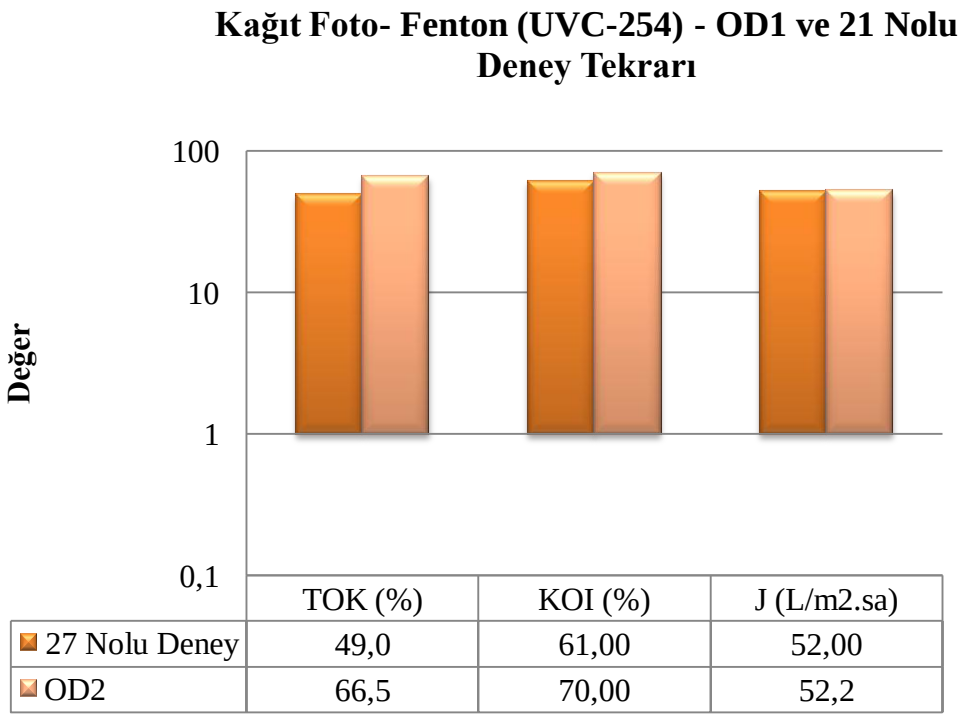


Şekil 3.47. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında optimum işletme deneyi 2 için zamana karşı değişen çıkış suyunda demir konsantrasyonları

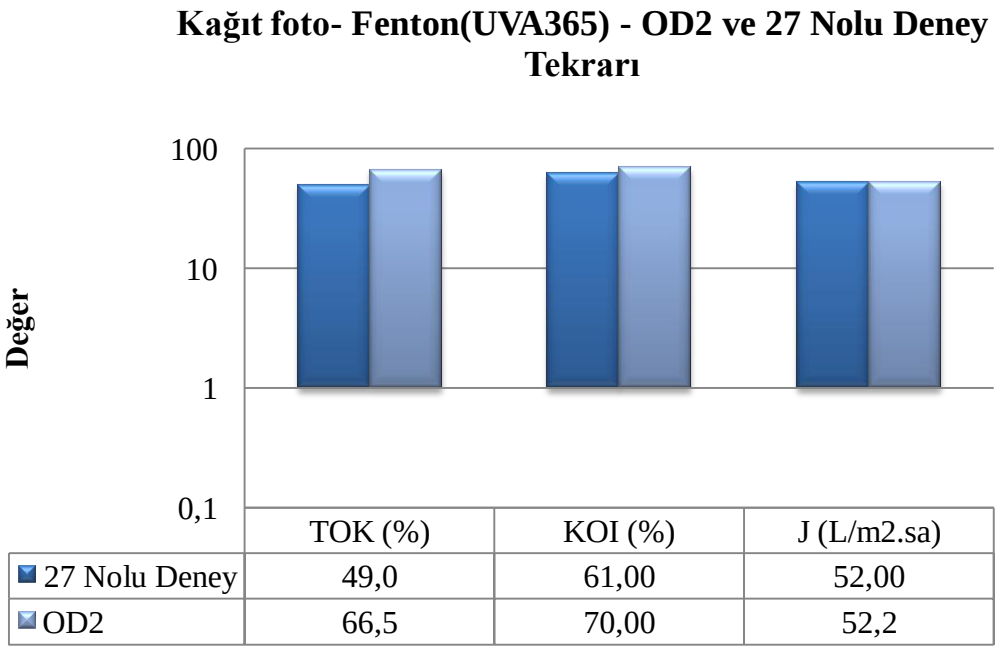


Şekil 3.48. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun foto-Fenton prosesiyle arıtımında her bir optimum işletme deneyi için zamana karşı değişen UF süzüntü akıları

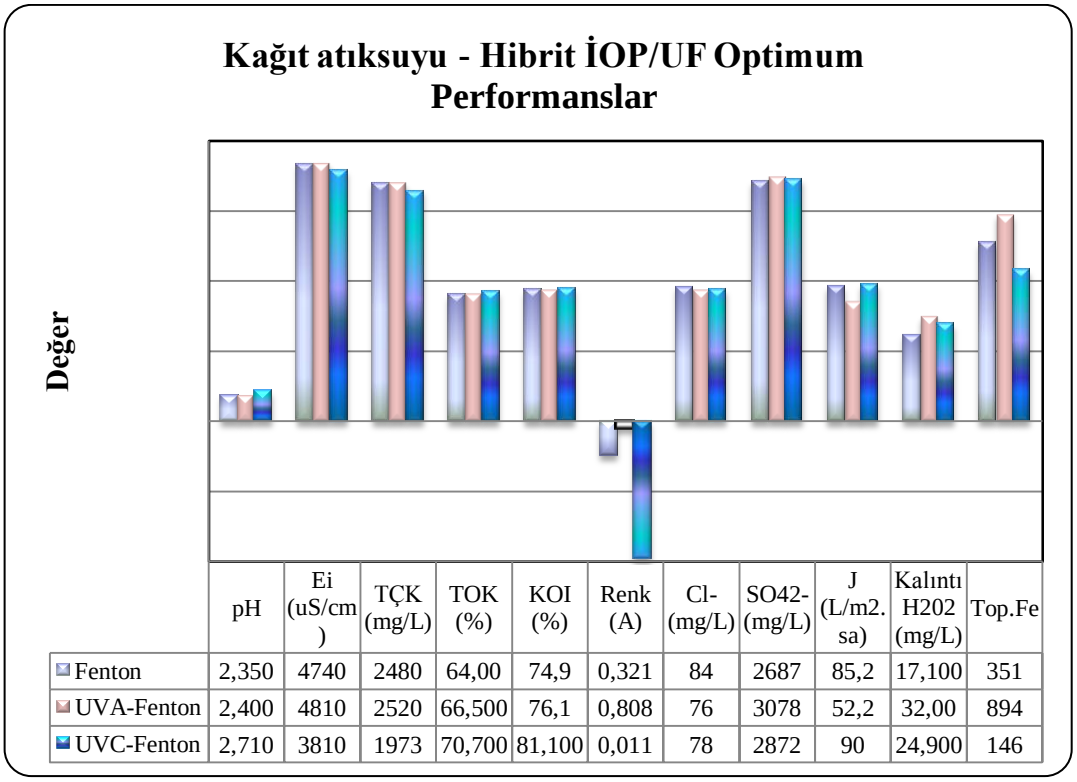
44 ve 42 dakikalık işletimlerle gerçekleştirilen OD1 ve OD2 optimizasyon deneyleri sonuçları göstermektedir ki, UVC-254/UH050 ve UVA-365/UP020 ışık kaynağı/membran türü ikilileri için model ve deney sonuçları arasındaki uyumluluk özellikle organik madde giderimi yönünden oldukça yüksektir. Model ve deney akıları arasında %100'den büyük fark oluşması, deneylerde elde edilen UF süzüntü akılarının sırasıyla 40,6 ve 52,2 L/m^2.sa'lere kadar düşmesi neticesinde; yüksek akı performansı sağlamaları nedeniyle, UVC-254 ışık türü için 21 no'lu, UVA-365 ışık türü için ise 27 no'lu Taguchi deneysel tasarım deneyleri tekrarlanarak, elde edilen sonuçlar Şekil 3.49-3.50'de verilmiştir.



Şekil 3.49. İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun Foto-Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD1 ve 21 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları



Şekil 3.50. İOP/batık UF hibrit reaktörde kâğıt atıksuyunun Foto-Fenton prosesiyle arıtımında aynı atıksuyla işletilen OD2 ve 27 no'lu tekrar deneyine ait performans sonuçları



	pH	Ei (uS/cm)	TÇK (mg/L)	TOK (%)	KOI (%)	Renk (A)	Cl- (mg/L)	SO42- (mg/L)	J (L/m2.sa)	Kalıntı H202 (mg/L)	Top.Fe
Fenton	2,350	4740	2480	64,00	74,9	0,321	84	2687	85,2	17,100	351
UVA-Fenton	2,400	4810	2520	66,500	76,1	0,808	76	3078	52,2	32,00	894
UVC-Fenton	2,710	3810	1973	70,700	81,100	0,011	78	2872	90	24,900	146

Şekil 3.51. Fenton ve foto-Fenton destekli İOP/batık UF hibrit reaktörde kağıt atıksuyunun optimum arıtım performansları

21 ve 27 nolu deney tekrarlarından, kullanılan atıksuyun değişen kalite içeriğinin deney sonuçlarına etkisinin olduğu açıkça görülmektedir. OD1 optimizasyon deneyleri ile 21 no'lu deney tekrarı arasında organik madde giderim performanslarına bakıldığında giderim verimleri açısından yakın sonuçlar elde edilmekte, UF süzüntü akı değeri ise 90 L/m^2.sa'lere kadar çıkarak model akı değerine yakın sonuç vermektedir. 27 no'lu deney tekrarında ise 30 dakika sonunda süzüntü akısının değişmediği fakat organik madde giderim performansında bir düşüş olduğu görülmektedir. Buradan, deneylerde kullanılan atıksuyun değişen kalite içeriğine bağlı olarak TOK, KOİ ve J etkinliklerinin atıksuyla değiştiği sonucu açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak, Hibrit İOP/UF sistemde sürekli işletimli UVC-254 destekli foto-Fenton oksidasyonda optimum işletme şartı 21 nolu Taguchi deneysel tasarımı iken, UVA-365 ışık kaynağında optimum işletme şartı OD2 dahilindeki şartlar olarak belirlenmiştir.

Deneysel tasarım çerçevesinde yürütülen hibrit İOP/batık UF deneyleri itibariyle, Fenton ve foto-Fenton destekli hibrit reaktör uygulamalarının, kağıt atıksuyunu optimum arıtma şartlarındaki deneysel performanslar Şekil 3.52'de topluca gösterilmiştir. Optimum sistem performanslarına göre, hibrit reaktörde organik madde gideriminin sırasıyla Fenton, UVA-Fenton ve UVC-Fenton destekli işletimle arttığı açıkça görülmektedir.

Çıkış suyunda önemli bir hidrojen peroksit kaybı olmaksızın, Fenton prosesi için 56 dakikada %64,0 TOK ve %74,9 KOİ giderimi elde edilirken, UVC-254 destekli foto-Fenton prosesinde 44 dakikada %70,7 TOK-%81,1 KOİ giderimi, UVA-365 için 42 dakikada %66,5 TOK ve %76,1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her üç proseste UF süzüntü akılarına bakıldığında, UVA-365/UP020 ışık kaynağı/membran türü ikilisinde süzüntü akısı çok düşük olmasına rağmen, organik madde giderim verimleri yüksek çıkmıştır.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kâğıt atıksularında etkin su ve atıksu yönetiminde tercih edilen teknolojilerin başında, membran prosesler (MP) ile birlikte ileri oksidasyon prosesleri (İOP) (özellikle Fenton ve foto-Fenton) gelmektedir. Bu iki prosesin bir arada kullanılarak farklı nitelikteki atıksularda yapılan az sayıda literatür çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmada membran prosesleri ile birlikte ileri oksidasyon prosesi hibrit olarak çalışılmıştır, UVA ve UVC lambaları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar, kâğıt atıksuyu ile yürütülmüştür ve içerisinde bulunan organik adde gdderimi hedeflenmiştir.

Çalışılan deneylerde, ilk olarak 3 farklı İOP'un (Fenton, foto-Fenton (UVC-254 ve UVA-365) kâğıt atıksularının arıtımındaki etkinlikleri araştırılmıştır. Önerilen yenilikçi sistem seçenekleri için Taguchi deneysel tasarım ile planlanarak gerçekleştirilmiş ve yenilikçi hibrit İOP/UF sistemindeki her bir proses işletimi için optimum işletme şartları tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada TOK ve KOİ gideriminde sıcaklık, pH ve Fe^{2+} konsantrasyonunun performansı üzerine olan etkisinin önemsiz denecek kadar az olduğu görülmüştür.

İOP/batık UF hibrit sistemde optimizasyon, iki farklı içerikte gerçekleştirilmiştir. Birinci adım opsiyonlu optimizasyon; hidrojen peroksit hariç diğer giriş değişkenleri deneysel belirlenmiş değer aralıklarında ve H_2O_2/TOK oranı ise sürekli işletimde maliyet unsurunun asgariye indirilmesi hedefi gözetilerek minimum seçilerek yerine getirilmiştir. İkinci adım opsiyonlu optimizasyonda ise, giriş değişkenlerinin tamamı deneysel belirlenmiş değer aralıklarında seçilerek elde edilen optimum çözümlerden en az Fenton kimyasalları sarfiyatlı işletimlerin tercih edildiği, arzu edilebilirlik değerleri 0,8'in üzerinde olan optimum çözümler her iki ışık kaynağı için belirlenmiştir.

Batık membran proseste H_20_2'nin azalması veya Fe^{2+} miktarının artmasıyla (H_20_2/Fe^{2+} azaldıkça), TOK ve KOİ değişimleri benzer biçimde arttığı, proseste organik giderim etkinliği, temel olarak H_20_2'nin etkisi altında gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça, yaklaşık aynı mertebelerde olmak

üzere, UF membran süzüntü akısının dört membran için de arttığı görülmektedir. Diğer giriş değişkenlerinin ortalama değerleri için verilen değişimlere göre, UH050 membranları daha yüksek seviyelerde en iyi organik madde giderim verimine ve süzüntü akısı eldesine imkân sağladığı görülmüştür.

Batık UF proseste organik madde giderim verimleri, UF prosesi çıkış suyu kalitesi değerlerinin reaktör içerisindeki deney sonu ölçülen değerlere göre ölçülendirilmesi üzerinden belirlenmiştir. Batık membran proseste, UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynaklarında H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça organik madde giderim verimini veren TOK ve KOİ parametreleri benzer değişiklikler göstermekle birlikte, bu parametrelerin farklı eğilim ve seviyelerde olduğu görülmüştür.

Organik madde giderimi, her iki ışık kaynağı türü için de esasen reaktöre ilave edilen H_20_2 konsantrasyonuna bağlı olarak ciddi artışlar göstermekte, KOİ giderimindeki artışlar H_20_2 miktarına bağlı olarak daha fazla gerçekleşmektedir. Ayrıca artan H_20_2 konsantrasyonlarında ışık şiddetinin etkisiyle KOİ gideriminin daha belirgin olduğu görülmektedir.

Batık UF proseste organik madde giderim verimleri, UF prosesi çıkış suyu kalitesi değerlerinin reaktör içerisindeki deney sonu ölçülen değerlere göre ölçülendirilmesi üzerinden belirlenmiştir. Batık membran proseste, UVC-254 ve UVA-365 ışık kaynaklarında H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları arttıkça organik madde giderim verimini veren TOK ve KOİ parametreleri benzer değişiklikler göstermekle birlikte, bu parametrelerin farklı eğilim ve seviyelerde olduğu görülmüştür.

Membran süzüntü akısı bakımından ise, batık UF prosesin, hibrit reaktöre uygulanan arıtma kimyasalları miktarlarına ve uygulanan ışık enerjisinin tür ve şiddetine bağlı olarak birebir genelleştirilemeyen performanslar sergilediği ya da çok dinamik akı performans değişimleriyle arıtılmış su eldesine imkan olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşın, UH050 ve UP020 membranlarının sırasıyla UVC-254 ve UVA-365 destekli hibrit reaktör uygulamasında en yüksek süzüntü akısını sağladıkları görülmüştür. UH050/UVC-254 ve UP020/UVA-365 membran/ışık kaynağı türleriyle UF prosesinin İOP hibrit reaktörde batık olarak uygulanmasının süzüntü akısını, artan H_20_2 ve Fe^{2+} miktarları ile arttığı, artan ışık şiddetiyle de azaldığı belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışma sonucunda, 120 dk'ya kadar organik madde gideriminde çok az bir artış gözlenmişse de; bir yandan tüketime bağlı reaktör içerisindeki H_20_2 miktarının zamanla sıfır noktasına doğru azaldığı, bu sebeple de reaktör içerisinde Fenton etkinliğinde düşme meydana geldiği görülmüştür. Membrandan H_20_2 kaçışının önlenmesi, bir yandan reaktör içerisindeki Fenton etkinliğinin sürdürülmesi, diğer yandan kimyasal sarfiyatının azaltılması sağlanarak hibrit prosesin sahada ekonomik olarak işletilebileceği ön görülmüştür.

Çıkış suyunda önemli bir hidrojen peroksit kaybı olmaksızın, Fenton prosesi için 56 dakikada %64,0 TOK ve %74,9 KOİ giderimi elde edilirken, UVC-254 destekli foto-Fenton prosesinde 44 dakikada %70,7 TOK-%81.1 KOİ giderimi, UVA-365 için 42 dakikada %66,5 TOK ve %76,1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her üç proseste UF süzüntü akılarına bakıldığında, UVA-365/UP020 ışık kaynağı/membran türü ikilisinde süzüntü akısı çok düşük olmasına rağmen, organik madde giderim verimleri yüksek çıkmıştır.

Bu çalışma daha önce eksikliği bulunan literatüre kaynak görevi görecektir. Aynı zamanda ilerdeki çalışmalarda da dikkat edilmesi gereken tüm parametreler konusunda yol gösterici olacaktır. Atıksuyun ileri teknolojilerle arıtımı ve yeniden kullanımı açısından hem membran proseslerinin hem de oksidasyon prosesinin kaynaştırılıp uygulamaya geçirilmesi için çalışmaların devam ettirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın devamında su geri kazanımı hedeflenerek membranlar başta olmak üzere çeşitli arıtımlar uygulanabilir. NF ve Ters osmos, membran distilasyonu gibi membran prosesleri kullanılarak suyun daha yüksek derecede saflaştırılması, proses suyu olarak geri kazanılması mümkün olabilir. Ancak konsantre yönetimi ile ilgili ekonomik yönetim ve teknolojik uygulamaların dikkate alınması önerilir. Membran konsantrelerininde, konsantre yönetimi noktasında değerlendirilmesi ayrı bir atık kaynağı oluşmayacak şekliyle yine ileri oksidasyon prosesleriyle beraber kullanılabilirliği önerilir.

KAYNAKLAR

Alaton A., Gürses F., Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliginin incelenmesi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 2004, **1**, 11-16.

Ali M., Sreekrishnan T. R, Aquatic Toxicity From Pulp And Paper Mill Effluents: A Review, *Advances in Environmental Research*, 2001, **5**, 175-196.

Amat A. M., Araques M. A., Miranda M. A., Lopez F., Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board and paper industry, *Chemosphere*, 2005, **60**, 1111-1117.

Aydın A. F. ve Sarıkaya H. Z., Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, *İTÜ Dergisi*, 2002, **1** (1).

Aydıner C., Bayramoğlu M., Keskiner B., İnce O., Nickel Removal from Waters Using a Surfactant-Enhanced Hybrid Powdered Activated Carbon/Microfiltration Process. II. The Influence of Process Variables, *Ind. Eng. Chem. Res*. 2009, **48**, 903–913.

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

Baker R. W., Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley& Sons, Ltd., England, 2004.

Beerlage M. A. M., Polyimide Ultrafiltration Membranes for Non-aqueous Systems, *Water Research*, 1994, **1**, 1-19.

Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Rubio F. J., Leal A. I., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 2001, **35**, 1338-1343.

Bes-Pia A., Iborra-Clar A., Garcia-Figueruelo C., Barredo-Damas S., Alcaina-Miranda M. I., Mendoza-Roca J. A., Iborra-Clar M. I., Comparison of three NF membranes for the reuse of secondary textile effluents, *Desalination*, 2009, **241** 1-7.

Borchardt J. K., Nanotechnology Providing New Composites, *Reinforced Plastics*, 2003, **47**(10), 36-39.

Bruggen B. V., Curcio E., Drioli E., Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology, J. Environ. Manage, 2004, **73**, 267-274.

Bruggen B. V., Lejon L., Vandecasteele C., Critical review: Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, Environmental Science & Technology, 2003, **37**(17) 3733-3738.

Cardew P. T., Le M. S., A Technology Guide, Editors: Cardew P. T., Le M. S., *Handbook of Membrane Processes*, 3nd ed., Athenacum Press, England, 1-50, 1998.

Cheremisinoff N. P., *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, 3rd ed., USA, 2002.

Ciputra S., Antony A., Philips R., Richardson D., Leslie G., Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent, *Chemosphere*, 2010, **81** 86-91.

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

Crittenden J. C., Liu J., Hand D. W., Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water, *Water Res*, 1997, **31**(3), 429-438.

Çapar G., Yılmaz L., Yetis, Ü., Reclamation of acid dye bath wastewater: Effect of pH on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science*, 2006, **281**, 560–569.

Çatalkaya Ç. E., Kargi F., Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, B**139** 244-253.

Demirci C., Pamuklu Tekstil Endsütrisi Atıksularındaki Rengin Foto-Fenton Prosesiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007, 200168.

Dowling A. P., Development of Nanotechnologies, *Nanotoday*, 2004, **31**, 30-35.

Draper W. M., Crosby D. G., Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide, J. *Agric. Food. Chem*, 1984, **32**(2), 231- 237

Durmaz F., Kara H., Cengeloglu Y., Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Anion Exchange Membranes, *Desalination*, 2005, **177**, 51-57.

El-Halwagi, M. M., Pollution Prevention through Process Integration-Systematic Design Tools, Academic Press, Elsevier, USA, 1997, **11**(1), 262-288.

Ellouze E., Tahri N., Ben Amar R., Enhancement of textile wastewater treatment process using nanofiltration, *Desalination*, 2012, **286**, 16-23.

Feng F., Xu Zhenliang, Li X., You W., Zhen Y., Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(11) 1657-1665

Fried J. R., Polymer Science and Technology, *AIChE,* 2003, **43**(1), 485-525.

Glaze W. H., Kenneke J. F., Ferry J. L., Cholorinated Byproducts from the TiO_2-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol*, 1993, **27**, 177-184.

Gönder Z. B., Arayici S., Barlas H., Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 2011, **76**, 292-302.

Greenlee L. F., Lawler D. F., Freeman B. D., Marrot B., Moulin P., Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 2009, **43**, 2317-2348.

Grzechulska-Damszel J., Tomaszewska M., Morawski A. W., Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes, *Desalination*, 2009, **241** 118-126.

Guimaraes J. R., Milena Guedes Maniero, Renata Nogueira de Araújo, A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 2012, **110**, 33-39.

Gupta Y., Hellgardt K., Wakeman R. J., Enhanced Permeability of Polyaniline Based Nano-membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, article in press, 2011.

Ha, H. Y., Anderson, M. A., Photocatalytic Degradation Of Formic Acid Via Metal-Supported Titania, *Environ. Eng.-ASCE*, 1996, **122** (3), 217-221.

Haag W., Yao C., Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Techno*, 1992, **26**(12), 1005-1013.

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

Hermosılla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A., Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill, *Waste Management*, 2012, **32**, 1236-1243.

Jamil T. S., Ghaly M. Y., El-Seesy I. E., Souyada E. R., Nasr R. A., A comparative study among differenet photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**, 353-358.

Kang Y. W., Hwang K., Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research*, 2000, **10**, 2786-2790.

Kim D. H., Anderson M. A., Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO_2 Thin-Film Electrode", Environ. Sci. Technol, 1994, **28**(3), 479-483.

Kitis M., Adams C. D., Daigger G. T., The Effects of Fenton's ReagentPretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants. *Wat.Res*., 1999, **33**(11), 2561-2568.

Kochany J., Bolton J. R., Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of $OH^{\bullet}$ Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H_2O_2", Environ. Sci. Technol, 1992, **26**(2), 262-265.

Krıtıkos D. E., Xekoukoulotakis P. N., Psillakis E., Mantzavinos D., Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water Research, 2007*, **41**, 2236-2246.

Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 2004, **9**, 2110-2118.

Le-Clech P., Jefferson B. and Judd S. J., Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *J. Membrane Sci.*, 2003a , **218**, 117-129.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment. Chem. Res, 1993, **93**, 671-698.

Lin S. H., Peng, C. F., Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. Journal of Environmental Science and Health A., 1995, **30**, 89-101.

Lin Y. S., Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective, *Separation and Purification Technology*, 2011, **25**, 1-3, 39-55.

Lucas M. S., Peres J. A., Amor C., Prieto-Rodriguez L., Maldonado M. I., Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **225**, 173-181.

Malati M. A., The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environ. Tech,* 2012, **15**, 1093-1099.

Manilal V. B., Haridas A., Alexander R., Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products, *Water Res*, 1992, **26**(8), 1035-1038.

Mehos M. S., Turchi C. S., Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater, Environmental Progress, 1993, **12**(3), 194-199.

Mickley M. C., Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulation, *Department of the Interior-Bureau of Reclamation*, 123, 132-160, 2006.

Moravia W. G., Amaral M .C .S., Lange L. C., Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system, Waste Management,2013, **33** 89-101.

Nam S., Renganathan V., Tratnyek P. G., Substituent Effects on Azo DyeOxidation by the FeIII-EDTA-H2O2 System. Chemosphere, 2011, **45**, 59-65

Negaresh E., Antony A., Bassandeh M., Richardson D.E., Leslie G., Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration, Chemical Engineering Research and Design, 2012, **90,** 576-583.

Neyens E., Baeyens J., A rewiev of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B98,** 33-50.

Pamela C. C., Daniel W. S., Gamal E. M. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2009, **36,** 1107-1119.

Parra S., Sarria V., Malata S., Peringer P., Pulgarin C., Photochemical Versus Coupled Photochemical-Biological Flow System fort he Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon. Applied Catalysis B: Env. 2000, **27**, 153-168.

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

Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 2002a, **36**, 2703-2710.

Perez M., Torrades F., Garcia-Hortal J. A., Domenech X., Peral J., Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **36**, 63-74.

Perez-Gonzales A., Urtiaga A. M., Ibanez R., Ortiz I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, *Water Research*, 2012, **46**, 267-283.

Pizzichini M., Russo C., Di Meo C., Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop, *Desalination*, 2005, **178**(27)**,** 351-359.

Pinto C. G., Laespada M .E. F., Pavon J. L. P., Cordero B. M., Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes, Laboratory Automation and Information Management, 1999, **34**(7), 115-130.

Pokhrel D., Viraraghavan T., Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review, *Science of The Total Environment*, 2004, **333**(22), 37-58.

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

Rajenshwar K., Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 1996, **7**(3), 454-458.

Remus R., Aguado-Monsonet M. A., Roudier S., San L. D., Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, *European Commission (EC)*, EUR 25521 EN, 130-142, 2011.

Rivas F. J., Beltran F. J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, **8**(2), 1873-1880.

Ryi S., Park J., Kim S., Cho S., Park J., Kim D., Development ofA New Porous Metal Support of Metallic Dense Membrane for Hydrogen Separation, *Journal of Membrane Science, in Press*, 2006, **10**(10), 310-323.

Santos Ramos D. L. W., Poznyak T., Chairez I., Cordova R. I., Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **61**(169), 428-434.

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

Sethi S., Walker S., Drewes J., Xu P., Existing & emerging concentrate minimization & disposal practices for membrane systems, Florida *Water Resources Journal*, 2006, **11**(3), 40-48.

Singh R., Industrial Membrane Separation Processes, *Chemtech*, 1998, **4**(2), 33-44.

Solozenko E. G., Sobolevo N. M., Goncharuk V. V. Decolorization of azodyne solutions by Fenton reagent, *Water Resource*, 1995, **29**(9), 2206- 2210.

Soyer N., Avrupa Birliği'ne Uyum Sürecinde Türkiye'de Kağıt Sektörü için Çevre Standartları ve Atık Kağıt Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004, 154512.

Stroeve P., Nanotechnology-based Filter Separates Protein or DNA Molecule Mixtures, An International Newsletter-Membrane Technology, *Elsevier Advanced Technology*, 2002, **106**(50), 39-44.

Suk D. E., Matsuura T., Membrane-Based Hybrid Processes: A Review, *Separation Science and Technology*, 2006, **41**(4), 595–626.

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

Şengül F., *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri* ve *Arıtılması*, 2rd ed., Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir, 1991.

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

Tseng J.M., Huang C. P., Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Wat. Sci. Tech*, 1991, **23**(11), 377-387.

Turchi C. S., Ollis D. F., Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, J. Catalysis, 1990.,**122**(1), 178-192.

US EPA, *Office Of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the pulp and paper industry*, 2rd ed., Environmental Protection Agency, Washington USA, 2002.

US EPA, *Office Of Compliance Sector Notebook Project: Profile Of Pulp And Paper Industry*, 1rd ed., Washington USA, 1995.

Vergili I., Kaya Y., Sen U., Gönder Z. B., Aydiner C., Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach, *Resources Conservation and Recycling*, 2012, **58**, 25-35.

Vilar V. J. P., Pinho L. X., Pintor A., Boaventura R. A. R., Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes, *Solar Energy*, 2011, **85**(9), 1927-1934.

Xu M., Wang Q., Hao Y., Removal of organic carbon from wastewater pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process, Journal *of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1), 103-109.

Xu T., "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perpective", *Journal of Membrane Science*, 2005, **263**, 1-29.

Xu X. R., Zhao Z. Y. and Li X. Y., Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2004, **55**(1), 73-79.

Zepp R., G Hoigne J., Bader H., Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol*., 1987, **21**(5), 443-450.

Zhang L., Chen X., Zeng C., Xu N., Preparation and Gas Separation of Nano-sized Nickel Particle-filled Carbon Membranes, *Journal of Membrane Science*, article in press, 2006, **281**(1), 281-290.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

Akbacak U., Aydıner C., Doğan Can E., Durna E., **Kılıçoğlu Ö**., Narcı A., Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması, *11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 15-17 Ekim 2015 (Kabul edildi).

Kılıçoğlu Ö, Atıksuların İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı (Fenton ve Foto Fenton Prosesleri), *Çevre Sorunları ve Kentleşme Çalıştayı*, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 6 Mayıs 2015.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlköğretim ve ortaöğretimini Ankara ve Diyarbakır'da, liseyi Ziya Gökalp Yabancı Ağırlıklı Süper Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı. 2013 yılında Erasmus Öğrenci Değişimi Hareketliliği ile İspanya Universitat Rovira i Virgilli'de lisans öğrenimini tamamladı ve aynı sene Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği ve Endüstri Mühendisliği yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir. Aynı zamanda TÜBİTAK kapsamı altında 1003 nolu bir projede proje asistanlığı yapmıştır.