T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV/KLOR İLERİ OKSİDASYON PROSESİ İLE ANTEP FISTIĞI İŞLEME TESİS ATIKSULARININ ARITIMI

Mehmet TÜRKYILMAZ

YÜKSEK LİSANS

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Ağustos-2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

UV/KLOR İLERİ OKSİDASYON PROSESİ İLE ANTEP FISTIĞI İŞLEME TESİS ATIKSULARININ ARITIMI

Mehmet TÜRKYILMAZ
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Faik SEVMLİ

2016, 79 Sayfa

Jüri
Prof.Dr.Mehmet Faik SEVİMLİ
Yrd.Doç.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Yrd.Doç.Dr. Selim DOĞAN

Bu çalışmada yüksek kirletici özelliğe sahip antepfıstığı işleme tesis atıksularının fenton prosesi ile ön arıtımı yapıldıktan sonra UV/Klor ileri oksidasyon prosesi (İOP) ile arıtımı incelenmiş, deneysel çalışmalara ait sonuçlar verilmiştir. Fenton prosesinde pH:3, 4000 mg/l $FeSO_4$ dozu ve 1.6 mg/L H_2O_2 dozu optimum işletme şartları olarak belirlenmiş ve % 58 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), %53.9 toplam fenol(TP) ve %34.3 toplam organik karbon (TOK) giderim verimi elde edilmiştir. Ön arıtımdan sonra uygulanan UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresi (30-180 dk), klor dozu (2000-8000 mg/l) ve pH (2-9) kontrol parametreleri olarak çalışılarak optimum işletme şartları bulunmuş olup KOİ, TP ve TOK parametreleri giderim verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum şartlarda UV/Klor İOP ile KOİ, TP ve TOK parametreleri için toplam giderim verimleri sırasıyla % 97.7, %99.9 ve %98.7 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde antepfıstığı işleme tesis atıksularının ön arıtım işleminden sonra UV/Klor İOP ile arıtımının yapılabileceği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Fenton prosesi, Fıstık atıksuyu, ileri oksidasyon prosesi, UV-Klor

ABSTRACT

MS THESIS

TREATMENT OF PISTACHIO PROCESSING PLANT WASTEWATER BY UV/CHLORİNE ADVANCED OXİDATİON PROCESS

Mehmet TÜRKYILMAZ

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLİED SCİENCE
DEPARTMENT OF ENVİRONMENTAL ENGİNEERİNG

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Faik SEVMLİ

2016, 79 Pages

Jury
Prof.Dr.Mehmet Faik SEVİMLİ
Yrd.Doç.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Yrd.Doç.Dr. Selim DOĞAN

In this study, after treating the pistachio processing plant wastewaters having high pollutant property by Fenton process, treating by UV/Chlorine which is advanced oxidation process (AOP) treatment were examined and the results of experimental studies are given. In Fenton process, pH:3, 4000 mg/l $FeSO_4$ dose and the dose of 1.6 mg/L H_2O_2 were found for the optimum operating conditions values and removal rate for COD, TP and TOC were determined as the 58%, 53.9% and 34.3%, respectively. After pretreatment, UV/Chlorine applied in these control parameters; reaction time (30-180 minutes), chlorine dose (2000-8000 mg/l), pH (2-9) and optimum operational conditions were found. Also COD, TP and TOC removal rates were investigated. COD, TP and TOC removal efficiencies were found as 97.7 %, 99.86% and 98.7% for the optimum conditions respectively. According to the results obtained, pistachio processing plant wastewaters can be treated by the UV/Chlorine after the pretreatment process.

Keywords: Advanced oxidation process, fenton process, pistachio wastewater, UV-Chlorine

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi, yönetilmesinde önemli katkılarını ve tecrübelerini benden esirgemeyen bilgi ve hoşgörüsüyle sürekli yanımda olan, her türlü destek ve yapıcı eleştirilerini gördüğüm tez danışman hocam Prof. Dr. M. Faik SEVİMLİ'ye saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında her türlü desteği vere ve yardımcı olan sayın Doç.Dr. Esra YEL ve Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm hayattım boyunca destek ve sevgilerini benden esirgemeyen, benim bu günlere gelmemi sağlayan sevgili aileme ve eşime teşekkür ediyorum.

Mehmet TÜRKYILMAZ
Araştırma Görevlisi
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

Simgeler ix
Kısaltmalar x

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Antepfıstığı Tanımı ve Önemi 3
2.2. Çeşitleri 4
2.3. Genel İstekleri 7
2.4. Hasat İşlemleri 8
2.4.1. Hasat Zamanı 8
2.4.2. Hasadın Yapılışı 9
2.5. İşleme Tekniği 12
2.5.1. Kavlatma 12
2.5.2. Kurutma 15
2.5.3. Çıtlatma 15
2.5.4. Kavurma 16
2.5.5. İç Antepfıstığı Yapımı 16
2.5.6. Depolama 17
2.6. Türkiye'de Antepfıstığı Üretimi 19
2.7. Dünya'da Antepfıstığı Üretimi 21
2.8. Antepfıstığı İşleme Tesislerinde Atıksu Oluşumu ve Kirlilik Özellikleri 22
2.9. Antepfıstığı İşleme Tesis Atıksularının Deşarj Limitleri 25
2.10. Antepfıstığı İşleme Tesislerin Atıksuyu ile İlgili Literatür Özeti 26
2.11. İleri Oksidasyon Prosesi 27
2.11.1. H_2O_2 / UV 29
2.11.2. UV/Ozon 31
2.11.3. Fenton ve Foto – Fenton 33
2.11.4. Heterojen Fotokataliz 37
2.11.5. Islak Hava Oksidasyonu ve Süperkritik Su Oksidasyonu 41
2.11.6. Elektro Kimyasal Oksidasyon 41
2.11.7. Ultrasound 42

2.11.8. İleri oksidasyon prosesinin verimini etkileyen su kalitesi parametreleri 43
2.11.9. İleri Oksidasyon Prosesinin Kimyası 44
2.11.10. UV/Serbest Klor İleri Oksidasyon Prosesi 45
2.11.11. UV/Serbest Klor Sisteminde Kirleticilerin Bozunmasında Reaktif Türlerin Rolü 46

3. MATERYAL VE METOT 48

3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksu ve Özellikleri 48
3.2. Analizler ve Kullanılan Yöntemler 48
3.3. Antepfıstığı Atıksuyunun Arıtım Çalışmaları 49
3.4. Antepfıstığı Atıksuyunun Kimyasal Ön Arıtım Çalışmaları 49
3.4.1. Polialüminyum klorür (PAC) koagülantı 50
3.4.2. Alüm koagülantı 50
3.4.3. Demirsülfat koagülantı ($FeSO_4$) 50
3.4.4. Fenton ($FeSO_4$ /H_2O_2) İleri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtım 51
3.5. Antepfıstığı Atıksuyunun UV/Klor İOP ile Arıtım Çalışmaları 51

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 53

4.1. Antepfıstığı Atıksuyunun Kimyasal Ön Arıtım Çalışmaları 53
4.1.1. Polialüminyum klorür (PAC) koagülantı 53
4.1.2. Alüm koagülantı 53
4.1.3. Demirsülfat koagülantı ($FeSO_4$) 54
4.1.4. Fenton ($FeSO_4$ /H_2O_2) İleri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtım 55
4.2. Antepfıstığı Atıksuyunun UV/Klor İOP ile Arıtım Çalışmaları 57
4.2.1. Optimum pH'nın Bulunması 57
4.2.2. Optimum Klor Dozunun Bulunması 63
4.2.3. Optimum Reaksiyon Süresinin Bulunması 69
4.3. Tartışma 76

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 78

KAYNAKLAR 80

ÖZGEÇMİŞ 87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: amper	(-)
$Al_2(SO_4)_3$ $18HO_2$	:Alüminyum Sülfat	(g)
$Al_{13}(OH)_{20}(SO_4)_2.Cl_{15}$	: Polialüminyum Klorür	(g)
Cl_2•	: klor radikali	(-)
ClO_2	: klordioksit	(g)
CO_2	: karbondioksit	(-)
cm	: santimetre	(cm)
cm^2	: santimetrekare	(-)
da	: dekar	(da)
dk	: dakika	(dk)
E^0	: indirgeme potansiyeli	(-)
eV	: elektronvolt	(-)
Fe^{+2}	: Demir +2 Değerlikli	(g)
Fe^{+3}	: Demir +3 Değerlikli	(g)
$FeSO_4$	: Demir Sülfat	(g)
$FeCI_3$ $.6H_2O$	: Demir (3) Klorür	(g)
g	: Gram	(g)
ha	: hektar	(ha)
H_2SO_4	: Sülfürik Asit	(g)
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit	(g)
HOCl	: hipoklorözasit	(ml)
I	:Kirlilik Katsayıları	(-)
kHz	: kilohertz	(-)
Kg	: Kilogram	(-)
K_2Cr_2	: Potasyum Dikromat	(g)
K	: Potasyum	(g)
L	: Litre	(L)
m	: metre	(m)
m^2	: metrekare	(-)
m^3	: metreküp	(-)
mA	: miliamper	(mA)
mg	: Miligram	(mg)
ml	: mililitre	(ml)
nm	: nanometre	(-)
NaOH	: Sodyum Hidroksit	(g)
OCl^-	: hipoklorit iyonu	(-)
OH^-	: Hidroksil	(-)
OH•	: Hidroksil Radikali	(-)
pH	: Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	(-)
ppb	: konsantrasyon birimi	(ppb)
rpm	: karıştırma hızı	(rpm)
V	: volt	(-)
λ	: ışık dalga boyu	(-)
µs	: mikrosiemens	(-)

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde	(mg/L)
Alüm	: alüminyumhidroksit	(g)
A	: Alıcı	(-)
AWWARF	: Amerika su araştırma kurumu	(-)
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı	(mg/L)
calgon	: karbon oksidasyon teknolojisi	(-)
dk	: Dakika	(-)
D	: verici	(-)
DOM	: doğal organik madde	(-)
E	: elektron	(-)
FAOSTAT	: Birleşmiş Milletler Gıda Tarım Örgütü	(-)
GASKİ	: Gaziantep Su ve Kanalizasyon İşleri Genel Müdürlüğü	(-)
H	: delik	(-)
hv	: ultraviyole ışık	(-)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/l)
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi	(-)
NTU	:Nefelometrik Bulanıklık Birimi	(-)
PAC	: polialüminyumklorür	(mg)
PE	: Polielektrolit	(mg/L)
TKM	: Toplam Katı Madde	(g)
TOK	: Toplam Organik Karbon	(mg/L)
TF	: Toplam Fenol	(mg/L)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu	(-)
SKKY	: su kirliliği kontrolü yönetmeliği	(-)
SCWO	: süper kritik su oksidasyonu	(-)
WAO	: ıslak hava oksidasyonu	(-)

1. GİRİŞ

Antepfıstığı ülkemizde geniş bir coğrafyada yetiştirilen önemli ihraç ürünlerinden biridir. Bileşiminde ortalama % 5.6 su, % 19.6 protein, % 53.2 yağ, % 19 karbonhidrat ve % 2.6 kül bulunan antepfıstığı lezzetli ve besin değeri oldukça zengin bir meyvedir. (Ferguson ve ark 1998). Ülkemizdeki iklim koşulları, arazi ve toprak yapısı antepfıstığının ekonomik olarak yetiştirilmesine uygundur (Kuru ve ark 1990).

İran, Türkiye, Amerika, Suriye, Yunanistan ve İtalya dünyada en fazla antepfıstığı üreten ülkeler arasında yer almaktadır. İran dünya fıstık üretiminin % 50'den fazlasını karşılamakta olup, bunu Amerika ve Türkiye izlemektedir. Son yıllarda Türkiye'de fıstık işleme sanayisi oldukça hızlı bir ilerleme göstermiştir (Ak 2013). Türkiye dünya fıstık üretiminde Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu'nun 2011 verilerine göre % 12'lik payla üçüncü sırada yer almaktadır. Türkiye'de 2012 yılı itibarı ile 120 000 ton fıstık üretimi gerçekleştirilmiştir (Anonymous 2012).

Antepfıstığı meyvesinde bulunan kırmızı kabuğun suyla veya buharla ıslatılıp sert kabuktan ayrılma işlemine kavlatma adı verilir. Islatma esnasında fıstık bir süre bekletilerek kırmızı kabuğun yumuşaması (ıslatma süresi 3-5 saat kadar sürer) sağlandıktan sonra taş değirmenlerde (yatay ve dikey iki değirmen taşı) veya merdaneler yardımıyla ezilmektedir. Ezilen kabuklar sürtünme yoluyla sıyrılır ve titreşimli elekler kullanarak kabuktan ayrılır ve fıstık su ile yıkanarak temizlenir. Kavlatma esnasında nem oranı % 25-30' lara kadar ulaşır (Tekin ve ark 2001).

Fıstığın üretilmesi ve işlenmesi sırasında her ton işlenen fıstık başına 2- 6 m^3 atıksu ortaya çıkmaktadır. Fıstık işleme sonucu oluşan atıksu, yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) ve toplam fenol (TF) çevresel sorunlar oluşturabilecek organik yapıda bileşikleri içerir. Bu atıksular doğrudan kanalizasyon sistemine verildiğinde yüksek KOİ, TOK ve TF içeriği sebebiyle kentsel atıksu arıtma tesisine ağır yük bindirmekte ve arıtma tesisinin verimini düşürerek deşarj standartlarının sağlanmasını engellemektedir.

Fıstık işlendiğinde oluşan yüksek organik içerikli yüklü miktarda atıksuyun arıtımı (yüksek KOİ, TOK, fenol) atıksu kalitesiyle ilgili daha sıkı yasal düzenlemelerden dolayı giderek daha önemli hale gelmiştir. Çevreyi korumaya yönelik olarak bu tip atıksuların uygun arıtımı atıkların çevreye etkilerini azaltmak için gereklidir.

Literatürde fıstık işleme tesis atıksuyu ile yapılan çalışmalar oldukça az olup elde edilen giderim verimleri düşük olduğundan yalnızca ön arıtım değerlendirilmesinde

bulunulmuştur. Dolayısıyla biyolojik bozunmaya dirençli organik madde içeren atıksuların arıtımında tatmin edici giderim verimlerinin elde edildiği ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) fıstık işleme tesis atıksuyuna uygulanmasının uygun olabileceği düşünülmüştür. Ancak klasik İOP'lerinin yüksek kurulum ve işletme maliyetleri uygulanmalarını pek mümkün kılmamaktadır. Klasik İOP'lerine nazaran enerji tüketimi, kimyasal maliyeti ve birçok yönden daha avantajlı olduğu düşünülen UV/aktif klor ileri oksidasyon prosesinin bu tür ağır kirletici yükü içeren atıksulara uygulanabilirliğinin araştırılması önemli olacaktır. Uygulanacak sistemin başarısı ile benzer atıksuların üretildiği ekmeklik maya, tekstil, kanatlı hayvan mezbaha, restoran ve zeytin kara suyu gibi atıksuların arıtımına da katkıda bulunabilecek veriler elde edilebilecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Antepfıstığı Tanımı ve Önemi

Antepfıstığı (Pistacia vera), sakız ağacıgillerden, kabuklu bir meyvedir. Antepfıstığı yağlı, ince kabukludur ve ağaçta yetişir. Fıstık ağacına uzun ömrü boyunca bakım ve budama işlemleri yapılması ile görkemli bir ağaç durumuna gelir. Aslında dışa açılarak gelişen dalları, yeşil renkli yaprakları ile güzel bir görünüm arz eder. Pastacılıkta, tatlıcılıkta, dondurmacılıkta, eczacılıkta, park ve bahçelerde süs ağacı olarak çeşitli sektörlerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Pembe renkli, salkımlar şeklinde meyvelere sahip fıstık ağacının verimi diğer benzer ürünlere göre fazla değildir ancak çok lezzetli ve besin değeri oldukça yüksektir (şekil 2.1). Ağaç, budama ve bakım durumuna göre 6 ila 9 m boyuna ulaşabilir. Fıstık ağacının ürün yaşı 7, ömrü 50 yıldır. Soğuk isteği orta, aşıya uyumu iyidir. Biçimlendirme ve kapta yetiştirmeye uygun değildir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Antepfıstığının dünya üzerinde iki gen merkezi bulunmaktadır;

- Yakın Doğu Gen Merkezi: Anadolu, Kafkasya, İran ve Türkmenistan
- Orta Asya Gen Merkezi: Hindistan'ın kuzeyi, Afganistan, Tacikistan, Pakistan

Yakın Doğu gen merkezinde yer alan ülkemizde antepfıstığı yetiştiriciliği 56 il ile geniş bir coğrafyaya yayılmıştır. Buna karşın üretimimizin %94'ünü Güneydoğu Anadolu Bölgesi oluşturmaktadır. Bu bölgemiz antepfıstığının gen merkezi ve ilk kez kültüre alınan yer olması ile birlikte, sahip olduğu kendine özgü ekolojik özellikleriyle bu meyve türünün başarılı bir şekilde yetişmesine ve yayılmasına öncülük etmiştir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.1. Antep fıstığı ağacının genel görünüşü

Antepfıstığı kayalık, taşlık, meyilli, besin elementlerince fakir topraklarda da ekonomik anlamda yetişip başka şekilde değerlendirilemeyen arazileri tarımsal kullanıma açtığından oldukça kanaatkâr bir bitkidir. Bunun yanında lezzetli, besleyici ve besin değeri oldukça yüksektir. Ülkemize döviz, çiftçi ekonomisine de katkı sağlamaktadır. Böylesi bir değerimizin geliştirilmesi, yetiştiriciliğinin iyileştirilmesi, verim ve kalitenin artırılması gerekmektedir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

2.2. Çeşitleri

Ülkemiz, Pistaci cinsine giren türlerin gen merkezidir. Bu nedenle antepfıstığı ülkemizde büyük bir çeşitlilik göstermektedir (şekil 2.2). Standart verim elde etmek farklı tip ve çeşitlerle yetiştiricilik yapıldığından oldukça zor olmaktadır. Türkiye'de en yaygın olarak yetiştirilen antepfıstığı çeşidi 'uzun'dur. Bunu Siirt, Kırmızı, Halebi ve Ohadi çeşitleri takip etmektedir. Uzun çeşidi yeşil içli ve lezzetli olmasına karşılık, meyve kalitesi ve verim yönüyle Siirt çeşidi ile rekabet edememektedir ((Tekin ve ark 2001, Gözel 2009).

Antepfıstığı çeşitleri;

Tekin: En kaliteli fıstık çeşidimiz olan Siirt'ten daha kaliteli bir çeşittir. Yaz mevsimi uzun ve sıcak olan Gaziantep benzeri bölgelerde yetiştirilebilir. Seleksiyonla elde edilen Tekin çeşidi, meyve kalite değerleri olarak ifade edilen çıtlama oranı, randıman, meyve iriliği, açık kabuk rengi ve verimlilik yönünden diğer standart çeşitlerden üstün özellikler gösterir. İran ve ABD gibi ülkelerin çeşitleri ile yarışabilecek özelliklere sahip olan Tekin çeşidinin periyodisite (bir yıl ürün verip diğer yıl vermeme) gösterme eğiliminin daha düşük oluşu, bu çeşidin önemini daha da artırmaktadır (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

Barak Yıldızı: Koyu yeşil içlidir ve ülkemizde en erken olgunlaşan, Gaziantep'te Ağustos ayının 1 veya 2'nci haftasında, çeşittir. Standart çeşitlerimizden 20-30 gün erken olgunlaşmasıyla ön plana çıkan Barak Yıldızı yaz mevsimi kısa süren yayla kesimlerinde de yetiştirilebilir. Diğer standart çeşitlerden daha düşük toplam sıcaklık isteğinin olması nedeniyle yeni geliştirilen Barak Yıldızı çeşidinin bazı geçit bölgelerinde yetiştirilebileceği düşünülmektedir. Geçit bölgelerde antepfıstığı yetiştiriciliğinin yapılabilmesi, üretim alanlarının artırılması ve ekonomiye katkı sağlaması bakımından bu çeşit ön plana çıkmaktadır. Aynı zamanda erkenciliği nedeniyle taze antepfıstığı tüketimine de önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Aktuğ 2012).

Kırmızı: Meyve kalitesi uzun çeşidine yakın erken olgunlaşan (Eylül başı) bir çeşidimizdir. Uzun çeşidi kadar yaygın değildir. Gaziantep'ten biraz daha kısa yaz mevsimi olan yerlerde rahatlıkla yetiştirilebilir. Kırmızı çeşidinin ağaç gelişimi zayıf, sürgün sıklığı kuvvetli, sürgün uzunluğu zayıf ve yarı dik dış görünüşe sahiptir. Çiçeklenme zamanı orta geç mevsimdedir. Salkım yapı bakımından sık, meyveler küçük ve uzun şekillidir. Meyvelerin salkımdan kopma direnci çok zayıf, meyvenin enine kesiti ovaldir. Çıtlama oranı düşük ve çıtlama aralığı dardır. 100 meyve ağırlığı kuru kırmızı kabuklu olarak 119 g, kavlak olarak 105 g ve iç olarak 47 g'dır (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

Halebi: Orta mevsimde olgunlaşan (Eylül ortası) meyve kalitesi "uzun" ve " kırmızı" çeşidinden üstün olan ancak verimi, bu iki çeşitten daha düşük bir çeşidimizdir. Gaziantep ve çevresinde Halebi çeşidi yaygın olarak yetiştirilmektedir. Ağaç gelişimi orta düzeyde ve tacı diktir. Orta verimli bir çeşit olup periyodisiteye eğilimi fazladır. Standart çeşitlerimiz arasında Halebi soğuklama gereksinimini düşük olması ve en erken olgunlaşan çeşit olması nedeniyle; özellikle soğuklama süresi kısa olan bölgelere önerilmektedir. Bu çeşide özgün olarak sutur (meyvenin sırtı) çizgisinin sırt tarafında, çiçek burnunda, kırmızı kabukla sert kabuk arasında arpa boyunda ancak biraz daha ince kemik kabuktan daha sert yapıda iki adet beyaz renkli tırnak mevcuttur. Meyvesi baklava ve pasta sanayiinde kullanılabildiği gibi taze ve çerezlik olarak da değerlendirilmektedir (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

Uzun: Meyve kalitesi orta olan ve orta mevsimde olgunlaşan (Eylül ortası) bir çeşidimizdir. Halebi ve kırmızı çeşitlerinden daha yüksek verimi vardır. Ancak periyodisiteye eğilimlidir. Ayrıca, diğer bazı çeşitlere nazaran sıcaklara ve soğuğa da duyarlıdır. Uzun, iki ucu sivri, iki kenarı da keskin meyve şekline sahiptir. Yüzü yer yer damarlı, ince ve beyaz sert kabukludur. Çoğunlukla meyvenin ucu kendiliğinden çatlar. İç, güzel kokulu, lezzetli, üzeri mor kırmızı renkte ince bir zarla örtülü, içi fıstık yeşili rengindedir. Kurak koşullarda aşılamadan 10-11 yıl kadar sonra meyveye yattığı bildirilmektedir (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

Ohadi: Meyve kalitesi Siirt çeşidinden biraz daha iyi olmakla birlikte, verimi düşük ve ağaç gelişimi zayıftır. Meyveleri büyük ebatları nedeniyle daha çok kuruyemiş olarak tüketilmekte olup, Siirt çeşidi gibi geç (ekim başı) olgunlaşır (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

Siirt: Siirt ve Şanlıurfa'da yetiştirilen Siirt fıstığı, iri taneleri ve yüksek çıtlak oranı nedeniyle önemli bir popülariteye sahiptir. Sulu ve kuru koşullarda "uzun"

çeşidinden %30 daha verimlidir. Aynı zamanda Siirt ve Ohadi çeşitleri "uzun", "kırmızı" ve "Halebi" çeşitlerinden 3 yıl önce mahsule yatmaktadır. Bu çeşidin ağaç olarak gelişimi kuvvetli, sürgün sıklığı ve sürgün uzunluğu orta olup yarı dik dış görünüşe sahiptir. Yapraklar iri, oval şekilli olup yaprak rengi açık yeşil, yaprak sapı uzundur. Çiçeklenme zamanı orta mevsimdedir. Çeşidin salkım yapısı seyrek, meyveler iri ve oval şekillidir. Meyvelerin salkımdan kopma direnci orta, meyvenin enine kesiti üçgen olup meyvenin dış kabuk rengi pembemsi krem, sert kabuk rengi ise kemik rengidir. Üst tarafının şekli oval olan meyvenin çıtlama oranı yüksek, çıtlama aralığı geniştir. Çıtlamış meyvede sert kabuğun ayrılma direnci kuvvetli, kopma yeri düzdür. Dış kabuğun sert kabuktan ayrılma direnci zayıftır. Meyve olgunlaşma zamanı bakımından orta geç olup meyvenin taban çukurluğu ortadadır. Periyodisiteye eğilimi az olan bu çeşidin verimi yüksektir. Siirt çeşidinde kurak koşullarda aşılamadan 7 yıl sonra, sulanan koşullarda ise 2-3 yıl sonra meyveye yatma olmaktadır (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).



Şekil 2.2. Ülkemizde yetiştirilen antepfıstığı çeşitleri

Siirt çeşidi iyi bakım şartlarında bir yıl tam, bir yıl yarım olmak üzere hemen her yıl ürün vermekte olup sulu koşullarda dönümden 262 kg kuru meyve alınabilmektedir. Siirt çeşidi özellikle taze olarak kavlatıldığı (dış kırımızı kabuğu soyulduğu) zaman meyve görünüşü daha çekici olmakta, çıtlama aralığı artmakta, dolayısıyla iç ve dış pazarlarda iyi fiyatla satılmaktadır (Ak ve Açar 1997, Aktuğ ve ark 2007).

İyi bir antepfıstığı çeşidinin iç ve dış pazar isteklerine uygun, işlemeye elverişli, yüksek verimli ve kaliteli olması gerekir.

2.3. Genel İstekleri

Yazları uzun, sıcak ve kurak, kışları nispeten soğuk olan bölgelerde antepfıstığı ekonomik olarak yetişebilmektedir. Toprak isteği bakımından çok fazla toleransa sahip olmasına karşın, kullanılan anacın türüne göre farklı istekler gerektirir. Antepfıstığı yetiştiriciliğinde fıstık bahçesi; bölgenin sıcaklık, toprak ve yağış durumu iyi bir şekilde incelendikten sonra tesis edilmelidir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

- **İklim İsteği**

Sıcaklık: Sıcaklık antepfıstığının yetişme alanlarını belirleyen önemli faktörlerden birisidir. Meyvenin gelişmesi ve olgunlaşması için yaz aylarında oldukça fazla ve uzun süre yüksek sıcaklığa, kış aylarında ise gereksinimi belli bir süre düşük sıcaklıktır. Fakat kış soğuklarının -15°C'nin altına düşme ihtimalinin olduğu alanlarda meyve gözlerinde zararlanma olabilir. Antepfıstıkları ülkemizde Mart sonu-Nisan ayı başlarında uyanmakta, genellikle Nisan ayının ilk yarısında çiçeklenmektedir. Çiçeklenme dönemindeki düşük sıcaklıklar çiçeklere ve genç yapraklara büyük zarar verebilmektedir. Özellikle soğuk hava akımının olduğu yerlerde yeni bahçe kurulmamasına dikkat edilmelidir. Çiçeklenme periyodunda uzun süre devam eden serin ve yağışlı hava, erkek ağaçların çiçek tozlarının yayılmasını olumsuz etkilemektedir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Nem: Havadaki nem; çiçeklenme periyodunda uzun süre devam eden serin ve yağışlı hava erkek ağaçların çiçek tozlarının yayılmasını olumsuz etkilemektedir. Toprak nemi; karakter olarak kurak şartlarda yetişebilen bir ürün olan antepfıstığın kökleri toprakta, anacın türüne ve çeşidine bağlı olarak genellikle 5-6 m derinliğe kadar inebildiğinden iyi bir verim elde etmek için toprak neminin olması gereklidir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Toprak İsteği: Kuvvetli kök yapısı nedeniyle antepfıstığı mevcut birçok bitkinin yetişemeyeceği sahalarda yaşayabilmekte ve hatta ürün de verebilmektedir. Antepfıstığının bu özelliği bazı yanlış düşüncelere yol açmakta olup halk arasında "Antepfıstığı, mutlaka kötü karakterli topraklara dikilir." gibi yanlış bir anlayış oluşmuştur. Halbuki antepfıstığı da bütün meyve türlerinde olduğu gibi nispeten derin, süzek, tınlı ve kısmen kireçli toprakları sevmektedir. Toprak şartlarının istenilen nitelikte olması ve bakım işlerinin iyi yapılması dikilen fidanın çabuk gelişmesini, erken

meyveye yatmasını, bol ve düzenli ürün verebilmesini sağlanabilir. Antepfıstığının iyi gelişim gösterebilmesi için arazinin derin, kumlu-tınlı bünyede ve kısmen kireç ihtiva etmesi tavsiye edilmektedir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

2.4. Hasat İşlemleri

2.4.1. Hasat Zamanı

Antepfıstığında hasat, meyvelerin hasat olgunluğuna eriştikleri zaman yapılmalıdır. Hasat döneminde saydam olan meyve dış kabuğu matlığa dönüşmekte, yumuşayan kırmızı kabuğun sert kabuktan ayrılması kolaylaşmakta ve kemik kabuk çıtlamaktadır. Meyvenin kuru iç ağırlığı ile yağ miktarı fizyolojik olgunluktaki meyvelerde en yüksek düzeye ulaşmaktadır. Bu fizyolojik olgunluk döneminde hasat bir hafta içerisinde tamamlanmalıdır. Eğer hasat bu kritik dönem dışında yapılırsa, meyvede gelişmemiş iç, bozuk renk ve çekici olmayan bir görünüm meydana gelmektedir. Bu husus nedeniyle kaliteli ürün elde etmek için fizyolojik olgunluk döneminin tespiti oldukça önem kazanmaktadır. Bu olgunluk dönemi Güneydoğuda genellikle ağustos ayı sonları ile eylül ayı başlarında; daha sıcak yörelerde (Fırat vadisi vb.) olgunlaşma ağustos ayı ortalarında; yüksek rakımlı bölgelerde (Suvarlı vb.) ise eylül ayı ortalarında tamamlanmalıdır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.3. Hasat olumuna gelmemiş yeşil Antep fıstığı salkımları

Meyve içleri hasadın erken yapılması durumunda yeşil renkli olup ürün iç ve dış pazarlarda yüksek değer bulmaktadır(şekil 2.3). Ancak meyve kurutulduğunda içler büzüşmekte, şekil ve görünüş bozuklukları oluşmakta, ayrıca iç meyve verimi azalmaktadır. Hasadın geç yapılması durumunda ise kırmızı kabuk büzüşüp kurumakta,

bunun yanında meyvenin iç renginde açılmalar, kalitesinde bozulmaların yanı sıra hayvan ve haşere zararları da artmaktadır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.4. Hasat olumuna gelmiş Antep fıstığı salkımları

Antepfıstığı meyveleri bileşik salkımlar halinde bulunmaktadır (şekil 2.4). Meyvede olgunlaşma önce antepfıstığı salkımlarının uç kısmında bulunan meyvelerde başladığından salkımda bulunan meyveler aynı zamanda olgunlaşmaz. Hasat zamanından önce olgunlaşan meyveler genellikle ağaç altına dökülür ve ağaç altında gölgede kuruyan bu meyveler daha gösterişli ve lezzetli hale geldiğinden bunlar ayrıca toplanır ve hiçbir işlem yapılmadan çerezlik olarak satılır. Bununla birlikte ağaç altı meyve dökümleri hasat döneminin saptanmasına yardımcı olur. Hasada ağaçlardaki meyvelerinin %1-3'ü yere döküldüğünde başlanabilir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

2.4.2. Hasadın Yapılışı

Antepfıstığında hasat cumba olarak ifade edilen fıstık salkımlarının elle koparılması şeklinde gerçekleştirilir. Hasatta dikkat edilmesi gereken husus cumbaların salkım eğiminin ters yönünde ve salkım sapının dalla birleştiği yerden koparılmasıdır. Meyveleri tek tek seçerek salkımı daldan koparmadan hasat yapmak doğru bir yöntem değildir. Eğer bu şekilde hasat yapılırsa ağaç üzerinde kalan salkım sapları ve boş zararlılar için uygun bir barınak oluşturacağından mutlak suretle koparılmalıdır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Sopalarla dallara vurmak veya ağaç dallarını sallamak suretiyle hasat yapmak doğru olmayıp bu şekilde hasat yapılması durumunda ağaç dalları zedelenip kırılabilmektedir. Sonuçta gelecek yılın mahsul gözleri zarar görebilmektedir. Olgunluğa ulaşmış meyveye "ben dane" denilmektedir. Ben daneler salkımlardan kolaylıkla ayrılır ve dökülmeyenler ise elle seçilip ayıklanır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Salkımlarla birlikte diğer artıklar bahçede gelişigüzel bırakılmayıp bir yerde toplanarak imha edilmelidir. Toplanan meyveler, sandık ve çuval içerisinde sergi yerine taşınır. Meyvelerin kızışmalarına sebep olmasından ötürü taşıma ve depolamada plastik çuvallar tercih edilmemelidir. Yaş meyvelerin uzun süreli çuvallarda bekletilmesi kısa sürede küflenmelerine neden olacaktır. Kabuk renginin daha beyaz ve çıtlama aralığının daha geniş olması için meyveler yaşken kırmızı kabuğundan ayrılıp kavlak olarak kurutulmakta, böylece kalite artmaktadır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Antepfıstığı hasadı ülkemizde genellikle elle toplama şeklinde yapılmakta olup hasat döneminin başlamasından önce ağaç altları temizlenip, toprak bastırılarak yere düşen meyvelerin zarar görmeleri önlenmiş olur. Hasat zamanında öncelikle yere düşen meyveler toplanır. Sonrasında ağaç altlarına şallar serilerek üç ayak merdivenler yardımı ile antepfıstığı hasadı yapılır (şekil 2.5). Sergi yeri hasadı yapılan meyvelerin ayıklandığı ve kurutulduğu yerlere denilmektedir. Sergi yeri işleri ise ağaçtan koparılan meyvelerin depolama için ambara girinceye kadarki süreçte yapılan; taneleme, ayıklama ve kurutmadan aşamalarından oluşmaktadır. Genellikle sergi yerleri antepfıstığı bahçelerinin içerisinde olup çoğunlukla sıkıştırılmış toprak sergi yerlerinin kullanımı tercih edilmektedir. Ancak beton sergi yerleri sergi işlemlerinin daha sağlıklı olması açısından tercih edilmelidir ve ayrıca bol güneş alacak şekilde hafif meyilli olmalıdır. İkinci bir ayıklama sandıklar ve çuvallar içerisinde sergi yerlerine getirilen meyvelerde yapılır. Burada fıstıklar; ben, boz ve boş (fiş) olmak üzere üç kısma ayrılır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Antepfıstığının içi tam dolu, çıtlama oranı yüksek ve albenisi fazla olanı Ben, açık yeşil renkli ve meyve içi genellikle az gelişmiş olanı Boz olarak adlandırılır. Meyve içinin yeşil olması aranılan bir özelliktir. Bu nedenle iç meyve işleyen işletmeler tarafından boz antepfıstığı satışı yapılmaktadır. Boş meyvelerin dolu danelerden ayrılmaları gerekir. En ideal ayırma şekli mekanik olarak ayırmaktır, ancak ülkemizde boş dolu ayrımı maalesef elle veya suyla yapılmaktadır. Bu yöntemde suya atılan

meyvelerin boş olanları hafif oldukları için su yüzeyinde, dolu olanlar da dip kısımlarda toplanır. Bu işlem süratle yapılarak meyvenin su ile temasının mümkün olduğu kadar kısa sürede olması sağlanmalıdır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Meyveler sergi yerlerinde serilerek kurutulur (şekil 2.6). Ürün kalitesine doğrudan etkisi olduğundan kurutma işlemi oldukça önemlidir. Serim kalınlığı kurumanın daha sağlıklı olmasını sağladığı ve kuruma süresinde etkili olduğundan fıstıkların serim kalınlığı 3-5 cm'yi geçmemelidir. Küflenme ve bozulmaların önüne geçmek için fıstıklar kısa aralıklarla karıştırılmalıdır. Özellikle toprak sergi mahsullerinde görülen Escheria colli basili meyve kabuğunda oluşan çıtlaklara kolaylıkla yerleşmekte olup antepfıstığına en zararlı hastalıklardan biridir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.5. Antep fıstığında hasat

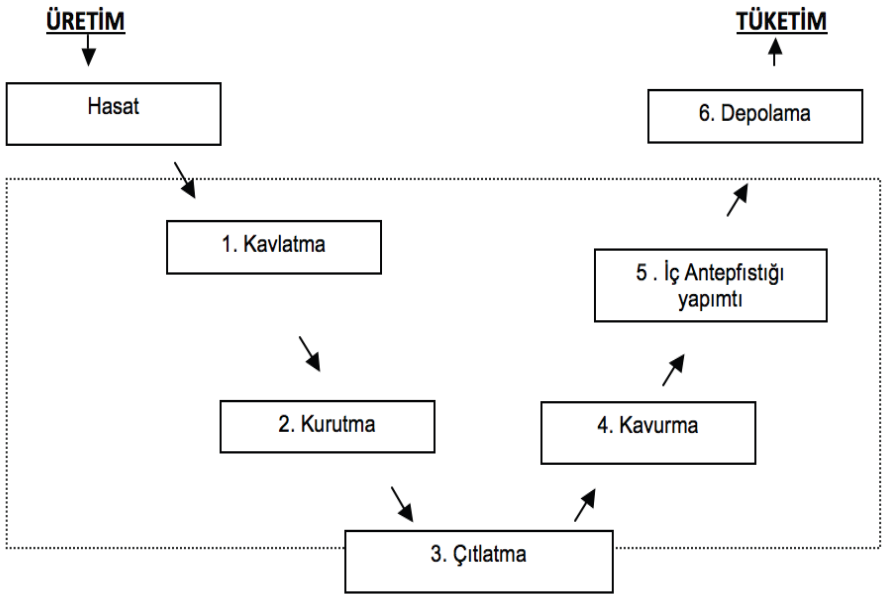
Taze fıstık meyveleri kurutulduklarında genellikle % 45-50 oranında su kaybına uğramaktadır. Kırmızı kabuklu antepfıstığı kurutulduktan sonra en fazla % 6-7 oranında nem içermektedir. Meyveler; kurutulma, eleme ve boylama işlemi yapıldıktan sonra 50-70 kg'lık jüt (lifli bitki dokuması) çuvallara doldurularak muhafaza edilmelidir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.6. Antep fıstığının sergi yerinde kurutulması

2.5. İşleme Tekniği

Hasat yapıldıktan sonra antepfıstığını tüketime sunmak için birbirini takip eden 6 ayrı aşamadan bulunmaktadır. Bu aşamalarda yapılan işlemler aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (şekil 2.7) (Bilim 2013).



Şekil 2.7. Antepfıstığının işlenme kademeleri

2.5.1. Kavlatma

Antepfıstığının işleme aşamalarından en önemlisi kavlatma; antepfıstığında kırmızı kabuğun sert kabuktan ayrılarak çıkarılması işlemine denir. Bu işlem

işletmelerde geleneksel olarak devliplerde veya mikser adı verilen kavlatma makinelerinde yapılmaktadır (şekil 2.8). Genellikle ülkemizde kavlatma aşaması kurutma ve depolamadan sonra işleme ve pazarlamadan önce yapılır. ABD ve İran'da ise fıstık hasat edildikten hemen sonra yaş iken taze kavlatma şeklinde yapılır. Ülkemizde ise bazı küçük üretici işletmelerde taze kavlatma yapılmaktadır (Tekin ve ark 2001, Bilim ve ark 2009, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.8. Kavlatma makinesi

Kavlatılmış antepfıstıklarında kurutma ve depolama aşamalarında daha fazla özen göstermek gerekmektedir. Bu yöntemle fıstık, su ile yalnızca yıkama işlemi esnasında çok kısa bir süre temas etmektedir. Su, fıstık içerisine nüfus etmediğinden bütün antepfıstığı işletmelerinin devlip yönteminden vazgeçip bu sisteme dönmesi ürün kalitesi açısından oldukça fazla fayda sağlayacaktır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009, Bilim 2013).



Şekil 2.9. Kavlatılmamış kırmızı kabuklu antepfıstığı

Kuru kırmızı kabuklu antepfistığının işlenmesi beş aşamadan meydana gelmektedir (şekil 2.9):

- Kırmızı fıstık kabuğunun su veya buharla yumuşatılması.
- Yumuşayan fıstık kabuğunun devliplerde veya fiberglas merdanelerde ezilmesi.
- Ezilen fıstık kabuklarının eleklerde ayrılması.
- Fıstıkların yıkanarak temizlenmesi.
- Fıstıkların sıcak hava ile kurutulması

Kuru kırmızı fıstık kabuğun su veya buhar vasıtasıyla yumuşayıp gevşemesi sağlanır. Islatma işleminde temiz, içilecek nitelikte su kullanılmalıdır ve bu işlem mümkün olduğunca kısa sürede yapılmalıdır. Uzun süre antepfistığının suda bekletilmesi özellikle aflatoksin oluşumu yönünden oldukça yüksek risk taşır. Isıtma süresi 3-5 saat arasında olup genellikle ısıtma havuzları betondan yapılmaktadır. Havuzlar işleme kolaylığının sağlanması bakımından fazla derin yapılmamalıdır. Yüksekliği 1-1,5 m, kapasiteleri 2-5 ton arasında değişen havuzlar mevcuttur. Buharlı ıslatma su ile ıslatmaya göre daha kısa süreli olduğundan su fıstığın içine geçemediğinden sadece dış kırmızı kabuğu ıslatmaktadır. Bu yöntemle elde edilen ürünün kalitesi yüksek olmaktadır. Islanan antepfıstıkları, dış kabuklarından ayrılması için devliplere verilir (Tekin ve ark 2001, Bilim ve ark 2009, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.10. Kavlatılmış Antep fıstığı

Devlip; değirmen taşı olarak bilinen yatay ve dikey iki siyah taştan oluşan ve bir eksen etrafında dönen sistemdir. 250 kg kadar antepfıstığı devliplere tek seferde konulabilmektedir. Islatılarak gevşetilen kırmızı kabuk, biri sabit diğeri haraketli iki taş arasında sürtünme yoluyla sıyrılarak sert kabuktan ayrılır. Fıstıklar titreşimli eleklerden geçirilerek kırmızı kabuktan ayrılarak temiz su ile yıkanır ve sıcak hava ile kurutulur. Bir iki saat içerisinde sıcak hava ile % 6-7 oransal neme kadar kurutma yapılabilmektedir. Bu orandan yüksek nem içeriğinde meyveler hızla küflenmekte ve bozulmalar olmaktadır. Şekil 2.10'da kavlatılmış antepfıtığı verilmiştir (Tekin ve ark 2001, Bilim ve ark 2009, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

2.5.2. Kurutma

Bölgede antepfıstığının sergi yerlerinde geleneksel olarak güneş altında ve işleme tesislerinde kurutma makinalarıyla olmak üzere iki şekilde kurutulması gerçekleştirilmektedir. Bölgede mevcut antepfıstığı işletmelerinin önemli bir kısmı maliyetinin düşük olması nedeniyle antepfıstığını geleneksel yöntemle kurutmaktadırlar. Geleneksel olarak güneşte kurutma işleminde fıstıklar hasat işleminden hemen sonra toprak veya beton zeminler üzerine serilmekte olup antepfıstığı meyvelerinin güneş altında kurutulması 3-4 gün sürmektedir. Diğer yönteme nazaran kurutma süresi uzamaktadır (Bilim 2013).

Kavlatılmış ürünler ülkemizdeki işletmelerde kurutucular vasıtasıyla kurutulmakta, ancak kurutma makinesi birçok işletmede mevcut bulunmamaktadır. Kavlatma işleminden sonra ürüne, makine ve su kaynaklı mikrobiyal bulaşmalar artabilmekte, kurutmanın hızlı yapılmadığı durumlarda mikrobiyal aktivite hızlanmasına bağlı olarak aflatoksin oluşumu meydana gelebilmektedir. Kurutma sıcaklığının 35-37 °C' yi geçmemesi gerektiğinden kurutuculardа kurutma işlemi esnasında sıcaklık kontrolünün sağlanması gereklidir. Ülkemizde kurutma işlemi ürün nemi % 6 -7 olana kadar yapılmaktadır (Baş 1990).

2.5.3. Çıtlatma

Antepfıstığı meyvesinin olgunlaşma esnasında meyvelerinin sert kemik kabuklarının, kendiliğinden veyahut mekanik olarak meyve boyunca açılmasına çıtlama denir. Çıtlaklık, meyvenin çeşidine göre farklılık göstermektedir. Ancak normal kültürel önlemlerin alındığı fıstık bahçelerinden elde edilen meyvelerin genellikle %50-70'i çıtlak olmaktadır. Çıtlama işlemi özel antepfıstığı pensleri ve çekiçler kullanılarak genel olarak çocuklara ve kadınlara yaptırılmaktadır. Günde bir işçi 15-20 kg antepfıstığı

çıtlatma işlemi yapabilmektedir. Gaziantep ilinde imal edilen çıtlatma makinelerinin kapasiteleri saatte 25-50 kg'dır. İri ve boylaması yapılmış ve iri antepfıstıklarının çıtlama verimleri çok daha yüksektir (Bilim 2013).

2.5.4. Kavurma

En yaygın tüketimi kavrulmuş tuzlu antepfıstığı şeklinde olan antepfıstığı kavlak-çıtlak antepfıstıklarının belirli sıcaklık derecelerinde belirli tuz oranlarında belirli süre karıştırılarak kavrulmasıyla elde edilir.

Kavrulmadan önce antepfıstıkları ön ıslatma işlemine tabi tutulmaktadırlar. Süresi belli olmayan ön ıslatma işleminin ne kadar süreceğine tecrübe ile karar verilmekte olup işletmeler kendi yöntemlerine göre ıslatma işleminin süresini ayarlamaktadırlar. Islanan antepfıstıklarına ilave edilen tuz miktarları da işletmelerdeki uygulamalara göre değişiklik göstermektedir. Bazı işletmeler de antepfıstığı miktarının 1/4'ü veya 1/5'i kadar tuzu kavurma kazanlarına koymakta ve tuz azaldıkça ilaveler yapılmakta olduğundan genellikle bu şekilde üretilen fıstıklar tuzlu olmaktadır (Tekin ve ark 2001, Bilim ve ark 2009, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Kavrulmuş antepfıstıkları %25 olarak hazırlanmış tuz çözeltilerinde 5-10 dakika bekletilmekte ve fıstıkların tuz oranının %1 civarında olması sağlanmaktadır. İç piyasaya sunulmak üzere hazırlanan antepfıstıklarının tuz oranları dış satım için hazırlanan antepfıstıklarının tuz oranlarından yüksek tutulmaktadır (Yaman 2000).

Kavurma aşamasında işlemin sıcaklığının ve süresinin tayini genellikle tecrübeye dayalı olmaktadır. Bu da genellikle;

1. Antepfıstıkları 7-8 dakika 110 °C'de,
2. 4-5 dakika 150-160 °C'de kavurma şeklinde yapılmaktadır.

İfade edilen şekilde kavrulan antepfıstıkları serilerek soğumaya bırakılmakta, kavrulmuş fıstıklar, 60 kg'lık bez veya 100 kg'lık jüt çuvallar içine yerleştirilen plastik torbalar içine doldurularak piyasaya sürülmektedir.

Gaziantep'te tuzlu antepfıstığı üretimi yapan işletmelerde, her birinin kapasitesi 200 kg olan genellikle 25 adet kavurma kazanı bulunmaktadır (Bilim 2013).

2.5.5. İç Antepfıstığı Yapımı

Ben düşmüş antepfıstıklarına nazaran daha ucuz olan boz antepfıstığı iç antepfıstığı yapımında tercih edilmektedir. Boz antepfıstıkları içi yeşildir ve "yeşil içli olma" özelliği iç antepfıstığı tüketiminde önem arz etmektedir. Öncelikle kuru kırmızı ve sert kabuğundan ayrılan iç antepfıstığı meyvelerinden bozuk, ezik ve fıstık zararlılarınca tahribata uğratılmış olanlar seçilerek ayrılır. Ayıklanmış iç antepfıstığı

meyvelerinin dış kabuk zarları soyularak yeşil görünüm kazanmaları sağlanır (şekil 2.11)(Bilim 2013).



Şekil 2.11. İç Antepfıstık

Zarı soyulmuş meyveler de dış etkenlerden etkilenme daha kolay olduğundan muhafazaları ve korunmaları için daha fazla özen göstermek gerekmektedir. İç meyve zarının antepfıstığı meyvesinden kolaylıkla soyulması için kırmızı dış kabuğun soyulması aşamasında yapıldığı gibi, iç meyvenin tohum zarının ıslatılması gerekmektedir (Bilim 2013).

Tohum ıslatılması 5-6 dakika 110-120 derecedeki buharda bekletmekle sağlanır. Islatmayla yumuşatılan fıstık içleri, geniş yüzeyli özel yapım eleklere serilmek suretiyle kurutulur. Havalandırılan ve soğutulan meyvelerin zarları lastik merdaneler arasından geçirilerek gevşek bir hale getirilerek soyulması sağlanır. Meyvelerden soyulan zarların ayrılması titreşimli eleklerle yapılır. Zardan ayrılan meyveler üst üste konmuş eleklere serilip sıcak hava verilerek kurutulur. Bu işlemler sırasında bozuk, ezik ve sarı içli olanlar tekrar gözden geçirilerek ayrılır. Seçilmiş ve kurutulmuş meyve içleri genellikle her biri 12,5 kg meyve alabilecek ebatlarda olan kese kağıtlarına doldurulur ve iki tanesi bir kutuya konularak piyasaya sürülür (Bilim 2013).

2.5.6. Depolama

Depolamadaki amaç; renk bozukluğu, küflenme, acılaşma, lezzet, tat ve aroma kaybının önlenmesidir. Depo sıcaklığının ve nem düzeyinin, deponun her tarafında eşit olması gerektiğinden depo havasının hareket halinde olması sağlanmalıdır. İstifler arasında 10-20 cm, çuvallarla duvar ve tavan arasında 30-35 cm boşluk bırakılarak uygun bir hava hareketi sağlanabilir (Baş 1990, Karaca 1995).

Çuvallar ambar tavanı ile doğrudan temas halinde olmamalı ve depo tabanı, tahta ızgaralar ile kaplanmalıdır. Depo şartlarındaki nem oranın % 50-60 civarında olması meyvenin nem içeriğinin sürekli düşük kalmasını sağlamada önemlidir. Meyveler kuru kırmızı kabuklu şeklinde muhafaza edildiklerinde kalite kaybı çok daha az olmaktadır. Belirtilen depolama şartlarına uyulmadığı takdirde meyvelerde bozulmalar hızlanmaktadır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Sergi yerlerinde kuru kırmızı kabuklu antepfıstıklarının kurutulup işlenmesinden sonra pazarlama sürecine kadar ambarlarda muhafaza edilir. Depo sıcaklığını 0 ile 10º C arasında tutarak meyve kalitesinde herhangi bir bozulma meydana gelmeden antepfıstığının bir yıldan daha uzun bir süre saklanabilmesi sağlanabilir (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).

Depo olarak kullanılacak yere ait özellikler şunlar olmalıdır:

- Serin ve kuru olmalıdır.
- Doğrudan güneş ışığına maruz kalmamalı, nem oluşturmamalıdır.
- Su basmalarına karşı depo tabanı yerden yüksek olmalıdır.
- Tavan ve çatılar sızdırmaz olmalı, deponun yalıtımı yapılarak sıcaklık değişimleri engellenmelidir.
- Lavaboların bulunduğu ve kanalizasyon borularının geçtiği alanlar depo olarak kullanılmamalıdır.
- Sıcaklık 5-10 ºC arasında olmalı, depo bağıl nemi % 70'in altında kalması sağlanmalıdır.
- Deponun giriş, çıkış için kullanılan kısımları zararlı girişini ve bulaşmaları önleyecek şekilde dizayn edilmelidir.
- Depolara böcek ve fare girişi engellenmeli, depolamadan önce çeşitli zararlılara karşı ilaçlama yapılarak depolar temizlenmelidir
- Depo tabanına ızgara döşenmeli, ızgaralar üzerine 8-9 çuvaldan fazla istif yapılmamalı, çuvallar depo çeperinden en az 10 cm uzakta tutulmalı ve istifler arasında boşluk bırakılarak depolama yapılmalıdır (şekil 2.12).
- Fazla sayıda çuvalı yığın halinde üst üste istifleyerek depolama yapılmamalıdır.
- Yığın halinde depolama fıstıklar için havasız bir ortam oluşturacağından küf oluşumuna sebebiyet vermektedir, ayrıca yüksek basınç sebebiyle hücre zarlarının zarar görmesi fıstığın tadını bozmaktadır (Tekin ve ark 2001, Gözel 2009, Şaşmaz 2009).



Şekil 2.12. Antepfıstığının depolanması

2.6. Türkiye'de Antepfıstığı Üretimi

Antepfıstığı dünya genelinde yılda yaklaşık 943.000 ton üretilmektedir. İran, ABD ve Türkiye antepfıstığı üretimi konusunda önde gelen ülkelerdendir. 2011 yılı FAO verilerine göre dünya antepfıstığı üretiminin %50' si İran' da gerçekleşmiştir. Dünya antepfıstığı üretiminde %12 pay ile Türkiye İran ve ABD' den sonra fıstık üretiminde üçüncü sırada yer almaktadır (Çizelge 2.1) (Taylan 2013).

Çizelge 2.1. Dünya antepfıstığı üretimi (FAO; 2011)

ÜLKELER	Alan (ha)	Üretim (ton)	% Payı
İran	257 925	472 097	50
ABD	61 917	201 395	21
Türkiye	233 837	112 000	12
Çin	25 000	74 000	7.8
Suriye	42 718	55 610	5.9
Tunus	37 185	2 100	0.2

2002 yılından itibaren Türkiye'de antepfıstığı üretimi üzerine önemli gelişmeler olmuştur. Antepfıstığı üretim alanları incelendiğinde 2002 yılında 2.190.000 dekar alanda üretim gerçekleşirken 2012 yılı sonu itibariyle bu değer 2.835.520 dekara yükselmiştir. 2002 yılında meyve veren ağaç sayısı 26.200.000 iken 2012 yılında 37.150.000'e yükselmiş ve mevcut durumda meyve vermeyen yaştaki ağaçlarla birlikte Türkiye' deki toplam antepfıstığı ağaç sayısı 50.000.000'a ulaşmıştır. Bununla birlikte antepfıstığı üretim miktarlarında önemli bir artış gerçekleşmiştir. 2002 yılında toplam fıstık üretimi 35.000 ton iken 2012 yılında bu değer 150.000 tona çıkmıştır (Çizelge 2.2). İfade edilen veriler ışığında üretim alanında artışlar %30, üretim miktarında %329 olarak gerçekleşmiş olup ağaç başına verimde ortalama 1,3 kg'den 4 kg'ye kadar artış olarak özetlenebilir (TÜİK 2014, Taylan 2013).

Çizelge 2.2. Türkiye'de antepfıstığı üretim verileri (TÜİK 2014)

YILLAR	Üretim Alanı (da)	Ağaç Sayısı (adet)		Üretim (Ton)
		Meyve Veren	Meyve Vermeyen	
2002	2 190 000	26 200 000	15 800 000	35 000
2005	2 410 000	28 000 000	18 491 000	60 000
2009	2 144 897	30 143 000	11 461 000	81 795
2010	2 212 229	29 617 000	10 562 000	128 000
2011	2 338 360	30 868 000	10 419 000	112 000
2012	2 835 520	37 150 000	12 428 000	150 000

Ülkemizde ortalama fıstık üretim verimi dekar başına 64 - 96 kg'dır. Gaziantep, Şanlıurfa, Siirt ve Adıyaman illerinde toplam fıstık üretimin % 88'i yapılmaktadır (Çizelge2.3). Ülkemizde kişi başına antepfıstığı tüketimi 1.36 kg olup üretimimiz tüketimimizi karşılamaktadır. Bu ürünümüzün ülkemize yeterlilik oranı %102'dir. 2005-2012 yılları arasındaki dönemde oluşturulan fıstık bahçelerindeki meyve vermeyen ağaçların da ekonomik verime geçmeleri neticesinde 2016 yılındaki üretim 2005 yılındakine göre %233 artışla yaklaşık 200 bin ton olacağı öngörülmektedir (Taylan 2013).

Çiftçi kayıt sistemine kayıtlı antepfıstığı üreticilerinin yaklaşık %65 olduğu tahmin edilmektedir. Toplam antepfıstığı üretici sayısının 75.000 civarında olduğu tahmin edilmekte olup, 2012 yılı sonu itibarı ile bunlardan 49.050 adet çiftçinin çiftçi

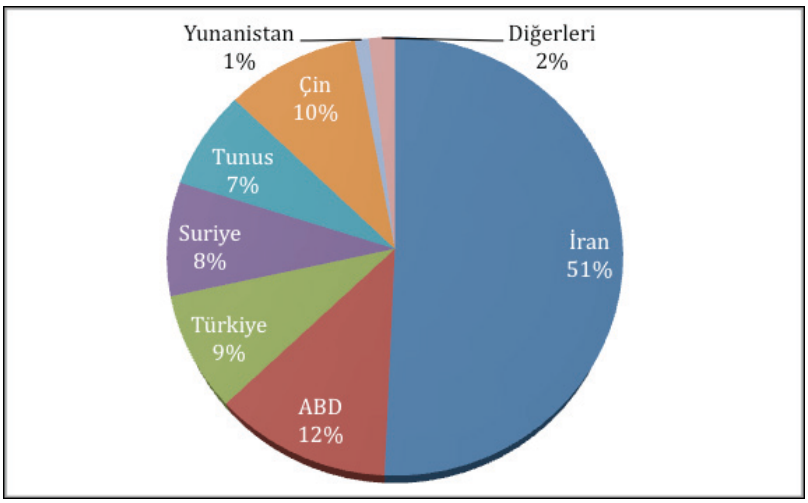
kayıt sistemine kayıtlı olduğu görülmüştür. TÜİK verilerine göre ülkemizde 283.551 hektarlık alanda antepfıstığı üretimi yapılmaktadır. Bu alanın çiftçi kayıt sistemine kayıtlı kısmı 183.100 hektarıdır (Çizelge 2.3) (TÜİK 2014, Taylan 2013).

Çizelge 2.3. İl bazında antepfıstığı alan ve üretim değerleri (Gıda Tarım ve Hayvancılık (Bakanlığı 2014, TÜİK 2014)

İL ADI	2012 Yılı		Payı (%)	İlk 4 İl'in Payı (%)	2013 yılı
	Alan(da)	Üretim (ton)			Üretim
Gaziantep	1 301 072	56 233	38.0	88	10 000
Şanlıurfa	875 527	49 236	33.0		30 410
Siirt	234 386	17 478	12.0		9 485
Adıyaman	244 909	7 135	5.0		7 396
K.Maraş	68 249	4 914	3.3	8	3 422
Kilis	33 054	1 786	1.2		964
Manisa	8 763	1 674	1.1		694
Batman	23 857	675	0.5		415
Mardin	9 997	1 576	1.1		506
İzmir	6 160	1 173	1.0		456
TOPLAM	2 835 520	150 000			63 748

2.7. Dünya'da Antepfıstığı Üretimi

Dünyada antepfıstığı üretimi 18 ülkede yapılmakta olup İran, ABD, Türkiye, Suriye, Çin ve Tunus'ta üretim yapılan alanın %98'i bulunmaktadır (Şekil 2.13). İran dünyada antepfıstığı üretim alanlarının %51'ine sahipken, bunu %12 ile ABD ve %9 ile Türkiye takip etmektedir (Tiryaki 2013).

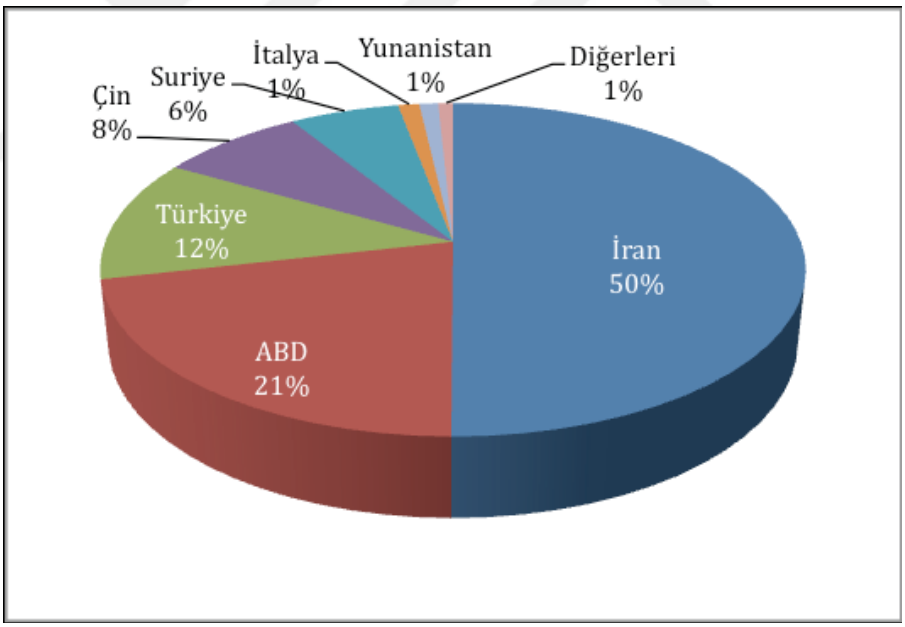


Şekil 2.13. Dünyada Antepfıstığı üretim alanlarının ülkelere dağılımı

Antepfıstığı üretimi Türkiye'de çok eski yıllara dayanmakla birlikte, Türkiye antepfıstığı üretiminde İran ve ABD'den sonra üçüncü sırada yer almaktadır (Şekil 2.14) (Tiryaki 2013).

Türkiye'nin dünya antepfıstığı üretiminde üçüncü sırada olmasının sebebi yalnızca üretim alanının İran ve ABD'den az olmasından ileri gelmemektedir. İran ve ABD' de antepfıstığı verimi Türkiye'dekinden daha yüksektir. İran ve ABD' de fıstık üretimi ovalarda sulu koşullarda geniş arazilerde, birim alana sık ağaç dikimi ile yapmakta ve daha yüksek verim alınmaktadır. Türkiye'de ise antepfıstığı bahçeleri büyük bir bölümünde sulamanın yapılmadığı kıraç, taşlık ve meyilli arazilerden oluşmaktadır.

Antepfıstığının toprak verimliliği daha düşük, kıraç ve meyilli arazilerde bulunması, diğer tarım ürünlerine uygun olmadığı için atıl kalacak ve ekonomik önemli katma değer koymayacak bu arazilerin değerlendirilmesini sağlamakta, ayrıca bu arazilerde erozyonu da önlemektedir (Tiryaki 2013).



Şekil 2.14. Dünya antepfıstığı üretiminin ülkelere dağılımı

2.8. Antepfıstığı İşleme Tesislerinde Atıksu Oluşumu ve Kirlilik Özellikleri

Antepfıstığı işleme tesislerinin sahip olduğu üniteler değişmekle birlikte fıstık, depolama, ıslatma, kavlatma, yıkama - kabuk ayırma, boş - dolu ayırma, kurutma, çıtlatma ve kavurma işlemlerinden geçmektedir. Bunlardan ıslatma, kavlatma, yıkama - kabuk ayırma, boş - dolu ayırma, kavurma ünitelerinde, tesiste temizlik, yıkama ve

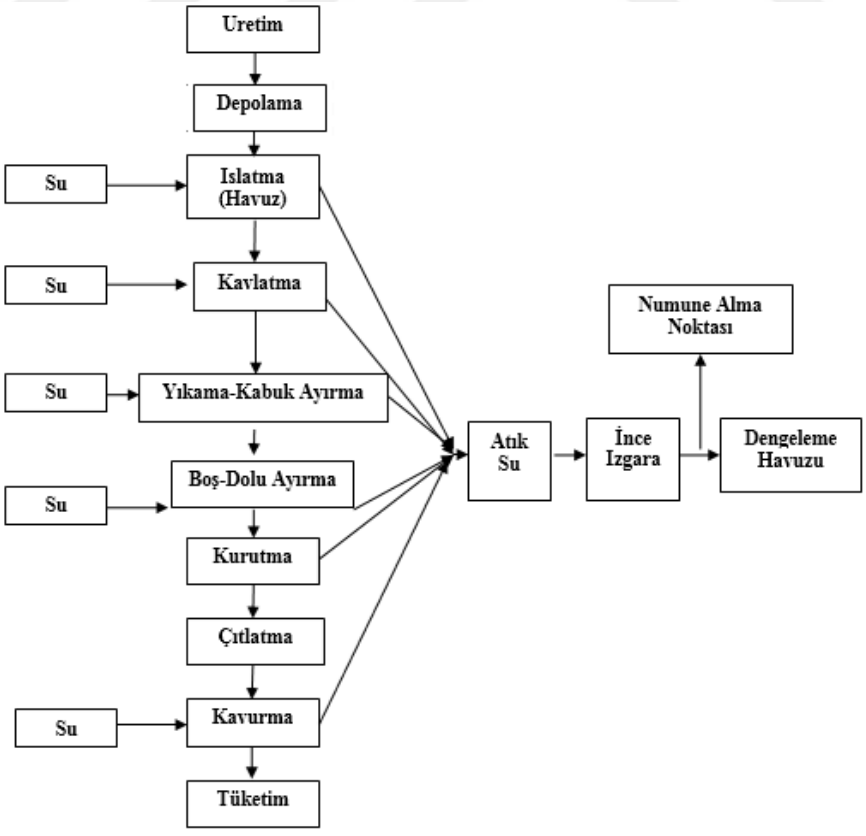
personel için işletmede kullanılan sular atıksu olarak ortaya çıkmaktadır (şekil 2.15). Atıksu bileşimi ve miktarı; işlenen fıstık miktarına, üretilen ürün miktarına, uygulanan işletme prosesine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Islatma aşamasında antepfıstığının kırmızı kabuğunun kemik kabuktan ayrılması için havuzlarda belli bir süre suda bekletilerek kırmızı kabuğun şişmesi ve kolaylıkla ayrılması sağlanmaktadır.

Kavlatma aşamasında kuru kırmızı antepfıstığı su veya buhar ile yumuşatıldıktan sonra devliplerde veya fiberglaslarda ezildikten sonra kabuklar eleklerde ayrılmakta ve meyvelerin temizlenmesi için su kullanılmaktadır.

Yıkama - kabuk ayırma aşamasında ise kavlatma ünitesinde devliplerden alınan ürün tamamen temizlenmediğinden kırmızı kabukları ayırmak üzere eleklerde basınçlı su ile yıkayarak temizlemek gerekir.

Boş - dolu fıstıkların ayırma işlemi ülkemizde su ile yapılmakta olduğundan elekten çıkan yıkanmış kavlak fıstıklardan boş fıstıkların ayrılması için, içi su dolu tekneye alınmakta, dolu fıstıklar suyun altına inmekte, içi tam dolu olmayan ve/veya içi boş olan fıstıklar su üstüne çıkarak birbirinden ayrılmaktadır.



Şekil 2.15 İş akım şeması ve su kullanılan kademeler

Kavurma aşamasından önce çıtlatılmış antepfistıkları tuz ve su katılıp salamura yapılarak dinlendirilir. Daha sonra kavurma fırınlarına verilen fıstık, yaklaşık 190 derece sıcaklıkta 25 dakika kavrulur, soğutulur. Kavrulma aşamasında tuz ve su karıştırılarak kullanılmaktadır (Anonim 2012).

Antepfistığını işleme aşamalarından sonra yüksek miktarda kötü koku potansiyeline sahip 3.5 - 4 L/kg olacak şekilde atıksu ve çok miktarda katı atık oluşur. Atıksu oluşumu ve kirlilik yükü fıstık işleme prosesine ve işleme ünitesine bağlıdır. Örneğin fıstık kabukların soyulması ve öğütülmesi sırasında oluşan atıksuyun AKM ve KOİ yükü oldukça fazladır. Bunun dışında işleme tesislerinden kaynaklanan atıksular genel olarak öğütülmüş kabuklar, yaprak parçaları, boş fıstıklar, ağaç parçaları ve sert fıstık kabukları içermekte olup, özellikle toksik ve fenol içeriği yüksek olan bir özelliğe sahiptir. Salamura gibi prosesler de klorür seviyesinin belirlenen sınır değerlerin üzerine çıkmasına neden olur. Fıstık işleme endüstri atıksuları kötü kokulu, koyu sarı renkli, çamurumsu, köpüklenme ve çürüme özelliğine sahiptir (şekil 2.16).



Şekil 2.16. Antepfistığı işleme tesisi atık suyu

İşleme tesislerinde oluşan yüksek organik madde içeriğine sahip olan atıksu, yüksek oranda KOİ, TOK ve fenol yapılı organik bileşikleri içerir (Boncukoğlu ve ark 2012). Fıstık kabukları, yapraklar, olgunlaşmamış fıstıklar ve yıkama sonucu ortaya çıkan katı maddeler bu atıksularda askıda katı madde oluştururlar. Askıda katı madde kaynaklarının doğası gereği organik madde içerilikleri fazla ve organik madde oranı % 65 - 75 civarındadır (Doula 2011).

Antepfıstığı işleme tesislerine ait atıksuyun temel kirletici parametreleri KOİ, TOK, TF, iletkenlik, pH, klorür, AKM, toplam fosfor, toplam azot, bulanıklık, yağ-gres, NO_3, NO_2, toplam fosfat ve sülfattır. Atıksu kirlilik karakteristiğine ait literatür özeti Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4.Antepfıstığı işleme tesislerin atıksularının kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür özeti

Sıra No	Parametre	Birimi	Boncukoğlu ve ark. (2012)	Bayar ve ark. (2014)	Güçlü (2014)	Bayar ve ark. (2014)
1	pH	-	5.2 - 5.4	5.5	5.4	5.5
2	KOİ	mg/L	18000 -20000	22000	23250	22000
3	BOİ5	mg/L	-	-	-	-
4	AKM	mg/L	-	-	-	-
5	Toplam Fosfor	mg/L	-	4000	-	-
6	PO4-P	mg/L	-	-	-	0
7	NO2	mg/L	-	-	-	0
8	NO3	mg/L	-	-	-	34
9	Yağ- Gres	mg/L	-	55	-	55
10	Bulanıklık	NTU	-	176.6	2064	176.6
11	Sülfat	mg/L	20 – 30	-	52	26
12	Klorür	mg/L	600 – 650	602	250	602
13	İletkenlik	µs/cm	6000-7000	5500	4000	5500
14	Toplam Fenol (TF)	mg/L	3200-4000	-	2100	4000
15	TOK	mg/L	4000-5000	5300	-	5300

2.9. Antepfıstığı İşleme Tesis Atıksularının Deşarj Limitleri

Bulundukları il sınırları içerisinde faaliyet gösteren işleme tesisleri, faaliyetlerinden kaynaklanan atık suları, arıtarak deşarj etmek ve/veya yetkililerin belirledikleri parametrelere getirip, atıksu arıtma tesisi ana kolektörüne deşarj etmek zorunda olup, işletmeler atıksuyu deşarj ederken de, SKKY Gıda Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları ya da yetkililerin kendi yönetmeliklerinde belirledikleri standart değerleri sağlamakla yükümlüdür (Anonim 2004). Çizelge 2.5' de antep fıstığı işleme tesislerin atıksuların deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 2.5.Antepfıstığı işleme tesislerin atıksularının deşarj standartları

Sıra No	Parametre	Birimi	SKKY, Tablo 5.9 Sınır Değerleri	GASKİ Deşarj Limitleri	GASKİ (2009)
1	pH	-	6 - 9	6.5-10	5
2	KOİ	mg/L	150	1000	30336
3	BOİ5	mg/L		-	5031
4	AKM	mg/L	200	400	6390
5	Toplam Fosfor	mg/L		20	10.2
6	PO4-P	mg/L	-	20	-
7	NO2	mg/L	-	-	-
8	NO3	mg/L	-	-	-
9	Yağ- Gres	mg/L	-	200	-
10	Bulanıklık	NTU	-	-	-
11	Sülfat	mg/L	-	1000	-
12	Klorür	mg/L	-	1000	-
13	İletkenlik	µs/cm	-	-	-
14	Toplam Fenol(TF)	mg/L	-	10	-
15	TOK	mg/L	-	-	-

2.10. Antepfıstığı İşleme Tesislerin Atıksuyu ile İlgili Literatür Özeti

Bayar ve ark (2014) tarafından yürütülen çalışmada, antepfıstığı işleme tesislerinde oluşan atıksuların elektro - koagülasyon yöntemiyle bir alüminyum plaka elektrot kullanarak KOİ, TOK ve TF giderme verimliliği araştırmıştır. Akım yoğunluğunun (1-6 mA/cm), pH (2-8) ve pH (3-7), karıştırma hızı (100 - 500 rpm) ve elektrolit konsantrasyonu arıtma verimliliği (10 - 50 mg/L NaCl) optimum değerleri belirlemek için araştırılmıştır. En iyi verim 180 dakika elektroliz süresi, optimum pH=6 değerleri altında elde edildiği, enerji tüketimi 39.6 kW-h/ m^3 iken belirlenen şartlar da, KOİ, TOK ve TF giderim verimi sırasıyla % 60.1, % 50.2 ve % 77.3 olarak tespit edilmiştir.

Boncukoğlu ve ark (2012) tarafından yürütülen bir çalışmada, antepfıstığı işleme tesislerinde oluşan atıksuların yüksek organik madde ve toksik fenol içerdiği tespit edilmiştir. Grafit anot kullanarak elektrooksidasyon yönteminin antepfıstığı atıksularında uygulandığı çalışmada pH= 3 - 9 aralığında, 180 dakikaya kadar elektroliz süresinde, toplam KOİ, TF ve TOK için arıtma performansını ortaya koymuştur. Optimum pH olarak 3 önerilmiş ve pH arttıkça 9' da en az seviyesine inmiştir. pH= 3

için toplam KOİ, TF ve TOK için sırasıyla % 37.8, % 30.1 ve % 76.0 verim elde edilmiştir.

Fıl ve ark (2014) tarafından yürütülen başka bir çalışmada, antepfistığı işleme tesislerinde oluşan atıksuların elektro - oksidasyonu yöntemiyle KOİ, TOK ve TF giderme verimliliği araştırmıştır. KOİ, TOK ve TF giderme verimleri, elektrolit olarak paslanmaz çelik katot ve anot grafit kullanılarak elektrolit konsantrasyonları, atık su başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu, hızlı karıştırma dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. İşlem süresi, karıştırma hızı, atık su, pH, akım yoğunluğu ve destek elektrolitin (NaCI) optimum değerleri sırasıyla, 5 saat, 400 rpm, 3.30 mA /cm^2, 1.25 M olduğunu tespit edilmiştir. KOİ, TOK ve TF giderim verimi sırasıyla % 99.8, % 76.6 ve % 100 olarak elde edilmiştir.

Güçlü (2014) tarafından yürütülen bir çalışmada, antepfistığı atıksularının ön arıtılabilirliği yüzey yanıt metodolojisi ile alüminyum elektot kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi optimize edilmiştir. Sonuç olarak 317 A/m^2 akım yoğunluğu, pH=6 ve 29 dakika akım uygulama süresinde % 57.4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Arıtım maliyeti 2.9 €/m^3 olarak tespit edilmiştir.

2.11. İleri Oksidasyon Prosesi

Atıksu arıtma tesislerinde kullanılan mevcut üçüncül arıtma sistemleri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmos, aktif karbon adsorpsiyonu ve kum filtrelerini içerir (Moreno Escobar ve ark 2005). Bununla birlikte, bu arıtım metotlarından hiçbiri dirençli kirleticilerin (fenoller, pestisitler, solventler, temizlik kimyasalları, ilaçlar vb.) kabul edilebilir seviyelerde su üretimi için yeterli etkinlikte değildir. Bu amaca ulaşmak için genellikle bir ileri arıtım basamağına gereksinim duyulur. Bu aşamada yüksek kimyasal kararlılığa ve/veya düşük biyolojik bozunmaya sahip atıksu bileşenleri için tavsiye edilen ileri oksidasyon prosesinin (İOP) uygulanmasını beraberinde getirebilir (Mantzavinos ve Psillakis 2004, Walid ve Al-Qodah 2006).

İleri oksidasyon atıksu veya içme suyu içerisindeki biyolojik olarak zor parçalanabilen organikleri okside etmek için kullanılır. İleri oksidasyon sırasında çoğu zaman CO_2' e kadar oksidasyon gözlenmez. Fakat oksidasyondan sonra atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği artar. İleri oksidasyon prosesleri, organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH•) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. İleri oksidasyon

sırasında oldukça yüksek oksidasyon özelliklerine sahip hidroksil radikaller (OH•) oluşur. Oluşan hidroksil radikalin standart oksidasyon potansiyeli 2.8 V olup, basit organikler hariç (asetik asit, oksalik asit, aseton gibi) bütün organikleri oksitleme potansiyeline sahiptir. Hidroksil radikaller eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktiftirler ve seçici değildirler. Bu yüzden hedef kirleticiler dışında su ortamında bulunan diğer bileşikler ile de reaksiyona girer ve oluşan bu radikallerin tüketici maddeler tarafından kullanılması oksidasyon verimini düşürür (Andreozzi ve ark 1999, Bolton ve Linden 2003, Chan ve ark 2012).

Çoğu organik madde için ozon gibi diğer oksidanlara göre oldukça yüksek kinetik hız sabitlerine sahiptir. Hedef kirletici için kullanılacak İOP'nin verimi, prosesin OH• üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon teknolojilerinin bozunma hızları İOP ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Andreozzi ve ark 1999, Bolton ve ark 2001, Pera-Titus ve ark 2004).

Çizelge 2.6. Bazı oksidantlara ait standart indirgeme potansiyeli (Legrini ve ark 1993)

Oksidant	**Standart İndirgeme Potansiyeli / V**
Flor (F_2)	3.03
Hidroksil Radikal (·OH)	2.80
Ozon (O_3)	2.07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1.77
Potasyum Permanganat ($KMnO_4$)	1.67
Klordioksit (ClO_2)	1.50
Klordioksit (Cl_2)	1.36
Bromür (Br_2)	1.09

Hidroksil radikalleri her bir spesifik arıtım şartı için iyi bir proses uygulaması sağlayan ileri oksidasyon proseslerinin pek çoğunda üretilebilir. Huang ve ark (1993) göre İOP' i homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Domenech ve ark (2001) proseste ışığın kullanılıp kullanılmadığı bakımından sınıflandırma sunmuşlardır (çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. İleri oksidasyon proseslerinin çeşitleri ve sınıflandırılması

Non-fotokimyasal	Fotokimyasal
Homojen Prosesler	
•Alkali ortamda Ozonlama(O_3/HO^-)	
•Ozon ile Hidrojenperoksit(O_3/H_2O_2)	• UV/H_2O_2
•Fenton	• UV/O_3
•Elektro-oksidasyon	• $UV/O_3/H_2O_2$
•Islak hava oksidasyonu (WAO)	• Foto-Fenton
•Süper kritik su oksidasyonu (SCWO)	
Heterojen Prosesler	
• Katalitik ıslak hava oksidasyonu	• Heterojen fotokataliz; ZnO/UV, SnO_2, TiO_2/UV, TiO_2/H_2O_2/UV

İOP genellikle biyolojik arıtımla birlikte kullanılır. Eğer atıksu aşırı derecede toksik ve arıtımı yapılamıyorsa İOP uygulanır ve biyolojik arıtılabilirlik arttırılıp biyolojik arıtım ikinci basamakta uygulanır. Biyolojik arıtım sonrasında uygulama ise biyolojik arıtımdan kaçmış veya daha fazla arıtılamayan organiklerin oksidasyonu için kullanılır (Lucas ve ark 2007, Martin ve ark 2008).

Su ve atıksu arıtımında bir çok farklı organik maddeler hidroksil radikaller sayesinde giderilebilir ya da parçalanabilir. İOP'ler kentsel veya endüstriyel atıksu arıtımında: organik (KOİ) içeriğin azaltımı, spesifik mikrokirletici giderimi, çamur arıtımı, kararlı organiklerin biyolojik parçalanabilirliğinin artırılması, renk ve koku giderimi için kullanılabilir. İOP' ler içme suyu arıtımında ise: doğal organik maddelerin (DOM) oksidasyonu ve dolayısıyla dezenfeksiyon yan ürünlerinin azaltımı ve kontrolü, tat, renk, koku giderimi, spesifik mikrokirletici giderimi, ileri derecede dezenfeksiyon, indirgenmiş maddelerin oksidasyonu amaçları için kullanılabilir (Rosenfeldt ve ark 2005).

2.11.1. H_2O_2 / UV

Hidrojen peroksitin atıksularda mevcut kirleticilerin düşük seviyelere azaltılması için uygulanan güçlü bir oksidant olduğu Neyens ve Baeyens (2003) tarafından bildirilmiştir. Bununla birlikte, H_2O_2 bireysel kullanımı daha kompleks ve dirençli materyallerle düşük reaksiyon hızı ile oksidasyonda etkili değildir. H_2O_2'in kullanımı oksitleyici maddeler olarak hareket eden hidroksil radikallerinin üretimi için ayrışma özelliği olan enerji kaynakları veya diğer reaktifler ile birlikte hareket ettiğinde çok

daha etkili hale gelir. 300 nm'den daha kısa dalga boylarında UV ışınlaması ile H_2O_2 eşitlik 1'de gösterildiği gibi ayrışabilir ve OH• radikalleri üretebilir.

$$H_2O_2\ (hv) \rightarrow 2\ HO\bullet \qquad (1)$$

H_2O_2 fotolizi genellikle düşük veya orta basınçlı civa buhar lambalarıyla gerçekleştirilir. Enerji tüketiminin yaklaşık % 50'si ısı formunda veya 185 nm altındaki ışınları absorplayan kuartz ceket tarafından kaybolur. Genellikle ucuz antiseptik lambalar kullanılır, ancak H_2O_2 absorpsiyonu maksimum 220 nm'de olduğu için 210 – 240 nm'de ışık yayan daha pahalı Xe/Hg lambalarını kullanmak daha uygundur (Litter ve Quici 2010).

H_2O_2'e ek olarak diğer türler bu kısa dalga boylarında fotonları absorplayabilir, ve bunlar ışık filtresi olarak hareket edebilir. Ancak, eğer kirleticiler doğrudan fotoliz olabiliyorsa bu oksidatif bozunma prosesinin verimini artırabilir. UV ışınlamanın yoğunluğu çözeltinin hacmi yönünde katlanarak bozunduğundan ışık kaynağı etrafındaki çözeltiyi sürekli yenilemek için türbülanslı akış şartlarının oluşturulması gerekmektedir. UV akış hızı lambanın uzaklığı ile değişir ve UV ışınlarının geçtiği ortamın absorplama karakteristiğinin bir fonksiyonudur (Braslavsky 2007). Organik kirletici ve H_2O_2' in her ikisi UV ışığı absorplayabilmeli ve fotoreaktör boyunca HO• radikal üretim etkinliğini değiştirebilmelidir. Yansıma, kırılma, gölgeleme ve lamba özellikleri bir UV reaktördeki ışık güç dağılımını da etkiler (Alpert ve ark 2010).

Oksijen ve organik maddelerin varlığında UV/H_2O_2 sisteminde hidroksil radikali, organik ve organik peroksil radikallerinin üretimini içeren birçok yol vardır (Legrini ve ark 1993).

Hidrojen peroksitin bağlı anyonlarının konsantrasyonu pH ile arttığından fotokimyasal proses alkali ortamda çok daha etkilidir (eşitlik 2) ve bu türler H_2O_2' den daha yüksek absorpsiyon katsayısına (254 nm'de 240 $m^{-1}.cm^{-1}$) sahiptir, ışığı daha iyi absorplar ve HO• radikal üretimini artırır (Legrini ve ark 1993).

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \qquad (2)$$

Bunula birlikte, yüksek pH'dan kaçınılmalıdır, çünkü karbonat ve bikarbonat iyonları (mineralizasyondan gelen veya suda var olan) HO• radikali yakalayan türlerle rekabet eder (Litter ve Quici 2010).

UV/H_2O_2 tarafından gerçekleştirilen çoğu bozunmada H_2O_2 için optimum değerler bulunmuştur ve bu değerlerin üzerinde inhibisyon etkisi meydana gelir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında aşağıdaki reaksiyonlarla uyumlu şekilde rekabetçi reaksiyonlar oluşur (Cisneros ve ark 2002, Litter 2005).

$HO\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$ (3)

$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + H_2O + O_2$ (4)

$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (5)

$HO_2\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O + O_2$ (6)

Hidroperoksil radikalleri ($HO_2\bullet$) reaksiyon 4 yoluyla üretilir, ancak bu radikaller HO• radikalinden daha az reaktiftirler ($E^0_{HO2\bullet} = 1.7$ V, $E^0_{HO\bullet} = 2.8$ V).

Her durumda atıksu içinde kirleticilerin kimyasal doğaları ve konsantrasyonlarına bağlı olarak optimum H_2O_2 konsantrasyonunu belirlemek gereklidir. Dolayısıyla, arıtılabilirlik testlerine teknolojiyi doğrulamak ve H_2O_2 miktarını saptamak için ihtiyaç vardır (Litter 2005).

UV/H_2O_2 kullanımı bazı avantajlar sunar; ticari olarak oksidanta ulaşılabilir, termal yönden stabildir ve gerekli önlemler ile kullanım yerinde saklanabilir. H_2O_2 suda sınırsız çözünürlüğe sahip olduğu için HO• radikalinin etkili bir kaynağıdır. Ozonda olduğu gibi gazlar ile birleştiğinde herhangi bir kütle transfer problemi yoktur. Reaktifin gerekli miktarı nispeten düşük olduğundan proses oldukça ekonomiktir. Metot $\lambda < 300$ nm' de yüksek absorbansda arıtılmış veya HO• üretimi ile rekabet eden organik maddeler içeren sular için düşük bir verime sahiptir. Bu gibi durumlarda oldukça yüksek H_2O_2 miktarı gereklidir (Litter 2005).

UV/H_2O_2 eski ileri oksidasyon proseslerinden biridir ve organoklorlu alifatikleri, aromatikleri, fenolleri ve pestisitleri içeren endüstriyel atıklardaki kirleticilerin gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal detoksifikasyonun eşzamanlı arıtımı için UV-C dezenfeksiyon teknolojisini de devam ettirmeye olanak sağlar (Legrini ve ark 1993).

Günümüzde UV/H_2O_2 teknolojisi tamamı ile ticarileştirilmiştir. Metod ultrases kombinasyonu veya ozonla önarıtım vasıtasıyla makul bir şekilde geliştirilebilir (Litter 2005).

2.11.2. UV/Ozon

Klorla dezenfeksiyon prosesinde oluşabilen klorlu bileşikleri üretmeyen etkin mekanizması ile verilen, son yıllarda önemli ölçüde artan ozonlama kullanım alanlarından biri içme sularının arıtımıdır. Buna ek olarak ozonun kendisinin çoğu organizma için zararlı olmama avantajına sahiptir. Ancak, ozon üretimi için enerji ihtiyacının çok olması nedeniyle atıksu arıtımında kullanımı sınırlıdır (Pera-Titus ve ark 2004, Augugliaro ve ark 2006). Ayrıca ozonun etkinliği Gogate ve Pandit (2004)

tarafından belirtildiği gibi sulu çözeltilerde ozonun düşük çözünürlüğü ile engellediği sıvı-gaz kütle transferine son derece bağlıdır.

Ozon oldukça yüksek indirgeme potansiyeline (2.07 V) sahiptir, ve organik madde ile yavaşça ve doğrudan reaksiyon verebilir. Bununla birlikte, ozonun kullanımı geçiş metal katyonları tarafından veya alkali ortamda hidroksil iyonlarınca katalize edilebilir ve hidroksil radikallerini oluşturmak için ayrışan bir ileri oksidasyon prosesi olarak karakterize edilir (Pera-Titus ve ark 2004, Augugliaro ve ark 2006).

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2\ HO\bullet + O_2 + 2\ HO_2\bullet \quad (7)$$

Organik bileşiklerin bozunmasında ozonun etkinliği H_2O_2, UV ışınlama ya da ultrases ile birleştirilerek geliştirilebilir.

Sulu çözelti içinde ozon ayrışımı, özellikle OH^- tarafından başlatıldığında, HO• oluşturulduğu gözlemlenmiştir (Litter 2005).

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + HO_2^- \quad (8)$$

$$HO_2 + O_3 \rightarrow O_3^-\bullet + HO_2\bullet \quad (9)$$

$$HO_2\bullet \leftrightarrow O_2^-\bullet + H^+ \quad (10)$$

$$O_2^-\bullet + O_3 \rightarrow O_3^-\bullet + O_2 \quad (11)$$

$$O_3^-\bullet + H^+ \leftrightarrow HO_3\bullet \quad (12)$$

$$HO_3\bullet \rightarrow HO\bullet + O_2 \quad (13)$$

$$O_3 + HO\bullet \leftrightarrow O_2 + HO_2\bullet \quad (14)$$

Bu yol HO_2^-, $HCOO^-$, Fe^{+2}, humik maddeler veya özellikle HO^- tarafından farklı yollarla başlatılabilir. Bu nedenle, ilke olarak, ozonlama alkali ortamda çok daha verimlidir, ve pH 9 civarı optimum olarak sunulur (Litter 2005).

Ozon son ürünleri (O_2 ve H_2O) Cl_2 veya kromatik asitin kullanıldığı diğer geleneksel arıtım metodlarından daha az toksik yaptığının vurgulanması gerekir. Ozonlama biyolojik arıtımdan önce iyi bir ön arıtımdır, çünkü kompleks bileşikler aldehitlere, ketonlara ya da karbosilik asitlere, hepsi kolayca biyolojik olarak bozunabilir bileşiklere dönüştürülür. Ozonlama diğer geleneksel ya da ileri oksidasyon prosesleri ile kombine edildiğinden çok yönlüdür (Litter ve Quici 2010).

Bununla birlikte, işletme şartları bakımından, gaz-sıvı ozon kütle transferi ile ilgili kısıtlamalar vardır. Dolayısıyla, proses ozon kütle transfer katsayısını maksimize etmek için etkili bir reaktör tasarımına ihtiyaç vardır; temas ara yüzeyini artırmak (seramik membranlar, küçük boyutlu difüzörler vb. kullanarak baloncuk boyutunu artırma), iyi karıştırma, temas kuleleri vb. destekleyici prosesler olabilir. Buna ek olarak reaktördeki bekletme süresini artırmak için büyük baloncuk sütunları ya da basıncı

birkaç atmosfer artırarak ozonun çözünürlüğünü artırmak etkili olabilir (Gogate ve Pandit 2004, Litter 2005).

Ozonlama sistemine H_2O_2 ilavesi ikincil reaksiyonlar yoluyla prosesin oksidasyon kapasitesini artırır. Hidrojen peroksit elektron transfer yoluyla O_3 bozunumunu başlatır. (8) – (14) reaksiyonlar takımı HO• üretim reaksiyonunu başlatır (Litter 2005).

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + O_2 + HO_2\bullet \quad (15)$$

Proses pahalı fakat hızlıdır ve çok düşük konsantrasyonlardaki (ppb) organik kirleticileri arıtabilir, optimum pH 7-8 arası, optimum O_3/H_2O_2 molar oranı 2:1 olarak belirlenmiştir.

Bu arıtımın uygulandığı temel alanlardan biri pestisitlerin bozunmasıdır. Ayrıca klorla ön arıtım yapılmış suyun arıtımı için etkilidir, çünkü trihalometanları ya da ilgili bileşikleri parçalayabilir (Litter ve Quici 2010).

Ozon UV ışınlama ile kombine edildiğinde bazı prosesler gerçekleşir. Su içinde ozonun aydınlatılması H_2O_2'in nicel olarak oluşumuna yol açar (Bolton ve ark 2001).

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (16)$$

Daha önce bahsedildiği gibi UV-C ışınlama ile H_2O_2'in fotolizinden (eşitlik 1) hidrojen peroksitin her bir molekülü başına iki tane hidroksil radikali elde edilir; ayrıca reaktif ozon ile reaksiyona girmektedir.

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + HO\bullet + O_2 \quad (17)$$

Aynı zamanda H_2O_2 gibi (eşitlik 3) ozon, süperoksit radikalleri oluşturmak için hidroksil radikalleriyle reaksiyona girer.

$$O_3 + HO\bullet \rightarrow O_2 + HO_2\bullet \quad (18)$$

Ozon hidrojen peroksitten daha yüksek absorpsiyon katsayısına (ε_{254}= 3300 m^{-1}. cm^{-1}) sahip olduğundan bu kombine ileri oksidasyon prosesi yüksek UV absorpsiyon arka planı ile su arıtımında kullanılabilir. Verim ozonunkinden ya da direkt UV fotolizinkinden yüksektir, çünkü UV-B ışığı (280-315 nm) kullanılarak kuartz reaktör kullanımından kaçınılır (Litter 2005).

2.11.3. Fenton ve Foto – Fenton

Fenton reaktifi demir iyonları ve hidrojen peroksitin bir çözeltisidir ve kimya mühendisi Henry John Horstman Fenton (1854 – 1929) tarafından tespit edilmiş, 1894'de bu solüsyonun asit ortamda yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu bildirilmiştir (Fenton 1894, Machulek 2007). Ancak, Haber ve Weiss (1934), Neyens ve Baeyens (2003) tarafından belirtilen, toksik organik bileşikleri yok etmek için

oksidasyon proseslerinde fenton reaktifinin uygulanmasında bahsedildiği gibi 1960'larda sadece denenmiştir. Fenton reaksiyonlarını içeren reaksiyon mekanizmaları hakkında önemli tartışmalar vardır. Haber ve Weiss (1934)'ce yorumlanan, Bossmann ve ark (1998) tarafından belirtilen şekilde klasik fenton reaksiyonu eşitlik 19'da gösterildiği gibi asit ortamda H_2O_2'in hidroksil iyon ve hidroksil radikaline ayrışması ve Fe^{+2}'nin Fe^{+3}'e oksitlenmesine yol açan, demir iyonları (Fe^{+2}) ve H_2O_2'in bir sulu kombinasyonundan oluşur.

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + HO\bullet + HO^- \quad (19)$$

Bossmann ve ark (1998) bildirildiği gibi; basitleştirilmiş formda gösterilen Fe^{+2} ve Fe^{+3} türleri H_2O_2 ile sırasıyla $[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+$ ve $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+2}$ komplekslerini oluşturan $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ sulu kompleksine karşılık gelir.

Walling ve Weil (1974) tarafından gösterildiği gibi eşitlik 19'daki Fe^{+3} formu ortamda mevcut H_2O_2 ile reaksiyon verebilir ve eşitlik 20'ye göre tekrar Fe^{+2}'ye indirgenip hidroksil radikali oluşturabilir. Fenton benzeri olarak Neyens ve Baeyens (2003) tarafından belirtilen bu reaksiyon eşitlik 19'dan oldukça yavaş meydana gelir. Fe^{+3} iyonları eşitlik 21'de gösterildiği gibi $HO_2\bullet$ radikalleri ile de reaksiyon verir ve Fe^{+2}' ye indirgenir.

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \leftrightarrow [Fe\cdots\cdots OOH]^{+2} + H^+ \rightarrow Fe^{+2} + HO_2\bullet \quad (20)$$

$$Fe^{+3} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^+ \quad (21)$$

Safarzadeh-Amiri ve ark (1997) işaret ettiği ve Wang (2008) tarafından gösterildiği gibi Fe^{+3}' ün kullanıldığı ilk bozunma hızı kullanılan Fe^{+2}'den çok daha düşüktür.

Bazı çalışmalarda fenton prosesinin ideal pH' sı 3 olarak bulunmuş, bu nedenle de işletme pH'sı olarak kabul edilmiştir. Çok düşük pH'larda (< 2.5) $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ gibi kompleks oluşumları meydana gelir. Bu reaksiyon H_2O_2 ile $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ ile olandan daha yavaştır, daha düşük miktarda hidroksil radikalleri oluşturur ve bu nedenle sistemin verimliliği düşer. Bazik pH'da demir, hidroksit iyonlarıyla reaksiyon verir, sonuç olarak fenton reaksiyonunu H_2O_2 ile reaksiyon vermeyen $Fe(OH)_2$ veya $Fe(OH)_3$ demir hidroksit çökeleğini oluşturur. Bu nedenle atıksuların arıtımında fenton reaktifi ilavesinden önce bir pH ayarlaması gereklidir (Pignatello 1992, de Laat ve Legube 1998, Benitez ve ark 2001).

Önceden demir ve hidrojen peroksit iyonları arasında en uygun ilişkiyi kurmak oldukça önemlidir. Demir iyonları H_2O_2 iyonlarından daha yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında eşitlik 19'daki gibi üretilen hidroksil radikalleri fazla demir iyonları ile

reaksiyon verebilir, eşitlik 22'ye göre organik maddeler üzerine hidroksil radikallerinin atağı azalabilir (Neyens ve Baeyens 2003).

$$Fe^{+2} + HO\bullet \rightarrow Fe^{+3} + HO^{-} \quad (22)$$

Guedes ve ark (2003) gözlemlerine göre, her ne kadar $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ oranı 1:2 olduğunda yüksek bozunma hızı elde edilsede, benzer sonuçlar elde edilmesi ve daha az reaktife gereksinim duyulmasından dolayı 1:5 oranı genellikle tavsiye edilir.

Pek çok durumda, tek başına fenton reaksiyonları organik bileşikleri ayrıştırma ve verimli bir şekilde mineralize etme yeteneğine sahip değildir. Fenton reaksiyonu ortamda mevcut Fe^{+2} iyonlarının tamamı Fe^{+3}'e oksitlendiği ana kadar etkilidir, böylece hidroksil radikallerinin üretimi ve bunun sonucunda organik maddelerin ayrışması durur. Balanosky ve ark (2000), Maciel ve ark (2004) tarafından belirtilenlere göre fenton reaksiyonlarının durmasına katkıda bulunan faktörlerden biri Fe^{+3}'nın ortamda mevcut ayrışma ürünleriyle (çoğunlukla organik asitler) stabil organik bileşik formları oluşturabilir, eşitlik 23'de gösterildiği gibi Fe^{+2} iyonlarının rejenerasyonunu bozabilir.

$$Fe^{+3} + (RCO_2)^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + (RCO_2)^{+2} \quad (23)$$

Yaygın olarak çalışılan ve iyi atıksu arıtma sonuçlarını sağlamış olmasına rağmen, fenton reaksiyonu sisteme ultraviyole ışın ilave edildiği zaman organik bileşikleri ayrıştırmak için güçlü bir araç olabileceği kabul edildi. Bu 1990'ların başlarında toksik organik kirleticileri içeren atıksuların arıtımında Pignatello (1992) tarafından uygulandığında başarıldı. Bu uygulama foto-fenton prosesinin uygulaması ile ilgili bir dizi çalışma için başlangıç noktası olarak hizmet etmektedir (Bolton ve ark 2001, Celin ve ark 2003, Derbalah ve ark 2004, Durán ve ark 2008).

Pignatello (1992)'ya göre, UV ışınlama, 300 nm üzerindeki dalga boyları için görünür UV ışınlamaya duyarlı olması avantajına sahip olduğundan, organik kirleticilerin bozunma hızını fenton reaktifinden çok daha güçlü hızlandırır. Bu koşullar altında Fe^{+3} komplekslerinin fotolizi Fe^{+2} iyonunun rejenerasyonunu sağlar ve eğer H_2O_2 mevcut ise fenton reaksiyonu oluşur. Faust ve Hoigné (1990) göre, foto-fenton prosesinde baskın tür (pH 2.5 – 5.0 arasında) $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+2}$ sulu kompleksin basit formu şeklinde sunulan $Fe(OH)^{+2}$ demir kompleksidir, ve bu kompleksin fotolizi (< 410 nm) hidroksil radikallerinin en büyük kaynağıdır (eşitlik 24). $(Fe_2(OH)_2)^{+4}$ ve $Fe(OH)^{+}$ gibi diğer fotoreaktif türler reaksiyon ortamında mevcuttur, hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açması muhtemeldir (Faust ve Hoigné 1990).

$$Fe(OH)^{+2} + hv \rightarrow Fe^{+2} + HO\bullet \quad (24)$$

Safarzadeh-Amiri ve ark (1997), Fe^{+2}'nin rejenerasyonu Fe^{+3}'den oluşan kompleksin fotolizi ile (eşitlik 23)'de oluşabileceğini ve eşitlik 25'te gösterildiği üzere organik bileşiklerin bozunma prosesinde üretildiğini bildirmiştir.

$$Fe^{+3}(RCO_2)^{+2} + hv \rightarrow Fe^{+2} + CO_2 + R\bullet \quad (25)$$

Bu nedenle eşitlik 24 ve 25 ile yeniden üretilen demir iyonları çözeltideki H_2O_2 ile Fe^{+2}/ Fe^{+3} sisteminde oluşturulan bir fotokatalitik döngüsüyle daha fazla hidroksil radikali üretmek için tekrardan reaksiyona girebilir. UV ışımanın kullanılması karanlık fenton prosesi (ışık yokluğunda) ile karşılaştırıldığında gerekli demir iyonlarının konsantrasyonu önemli ölçüde azalır. Fenton reaksiyonlarında iyi bir verim elde etmek için demir iyonlarının konsantrasyonu çok yüksek olmamalıdır, çünkü demir iyonlarının ilavesi çözeltinin bulanıklığını artırır, ışımanın nüfus etmesini engeller ve Fe^{+3} oksitlendiğinde Fe^{+2} rejenerasyonundan taviz verilir. Sonuç olarak, Bhatkhande ve ark (2004) belirttiğine göre bozunma hızı azalır.

Malato ve ark (2002) foto-fenton prosesi homojen bir proses olduğu için ışık geçirgenliğinin oldukça derin, kirletici ve oksidant dozu arasında yoğun temas olduğunu, bununda prosesin avantajı olduğunu bildirmiştir.

Foto-fenton prosesinin dezavantajları düşük pH değerleri gerekmesi (normalde pH<4) ve reaksiyondan sonra demirin giderilmesi ihtiyacı ile ilgilidir. Mota ve ark (2009) tarafından rapor edildiği gibi, eğer kullanılan konsantrasyon yasalarla belirlenen deşarj limitlerinin altındaysa demir giderme gerekli olmayabilir. De Laat ve Legube (1998), Nadtochenko ve Kiwi (1998) tarafından bildirildiği gibi, bu prosesle arıtılacak atıksuyun fiziksel-kimyasal karakteristiğine ait ön bilgiye sahip olmak çok önemlidir, çünkü Cl^-, SO_4^{-2}, $H_2PO_4^-$/ $H_2PO_4^{-2}$ atıksuda var olan veya reaktif olarak ($FeSO_4$, $FeCl_3$, HCl, H_2SO_4) gibi bazı maddeler veya inorganik iyonlar fenton ve foto-fenton sisteminin reaksiyon mekanizmasına müdahale ederek bozunma prosesini inhibe edebilir. de Laat ve Legube (1998) bu etkilerin olası nedenlerini Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının inorganik iyonlarla kompleks reaksiyonlar oluşturması ve daha az reaktif inorganik radikallerin ($Cl\bullet^-$, $Cl_2^-\bullet$ ve $SO_4^-\bullet$) oluşumuna yol açacak hidroksil radikalleriyle reaksiyonları olduğu düşünmektedirler.

Machulek (2007) reaksiyon ortamında klorür iyonlarının varlığı nedeniyle $Cl_2^-\bullet$ radikal anyonlarının oluşumu foto-fenton prosesiyle organik maddelerin bozunma sürecinde asit oluşumuna yol açacağı ve dolayısıyla pH'nın azalacağı göz önüne alındığında reaksiyon periyodu süresince pH'yı 3'te kontrol etmekten kaçınılabilir. Klor iyonlarının varlığında pH' nın 2.5'in altına düşmesi demir klorür komplekslerinin

($FeCl^{+2}$ ve $FeCl_2^{+}$) daha yoğun oluşmasına neden olur. Bu kompleksler aynı zamanda fotolize maruz kalırlar, böylece foto-fenton prosesinde hidroksil radikallerinin ana kaynağı olan $Fe(OH)^{+2}$'nin miktarı azalır, buna ek olarak Fe^{+2} ve organik maddeyle reaksiyon verebilen Cl_2^{-}• radikal anyonu oluşur.

Diğer oksidasyon prosesleriyle kıyaslandığında foto-fenton prosesinin kullanılmasının temel avantajlarından biri sistemin reaksiyon prosesinin güneş ışığının kullanımından oluşmasıdır. Bu durumda Machulek (2007)'e göre, oksalat iyonları ($C_2O_4^{-2}$) varlığında sulu ortamda var olan Fe^{+3} 570 nm (görünür UV güneş spektrumunun büyük parçası) altındaki dalga boylarında ışığı absorplayarak $Fe(C_2O_4)^{+}$ kompleksini oluşturabilir (eşitlik 26).

$$2[Fe(C_2O_4)]^{+} + hv \rightarrow 2Fe^{+2} + (C_2O_4)^{-2} + 2CO_2 \quad (26)$$

Güneş ışığını kullanma olasılığı lambaların kullanımına ihtiyaç olmayacağını düşünürsek enerji bakımından muazzam bir tasarruf sağlamayı sunar. Solar reaktörlerin uygulandığı ileri oksidasyon proseslerinin kullanıldığı pilot atıksu arıtma tesislerinin gelişimi bu alandaki ana odaklardan biri olmuştur (Blanco ve ark 1999, Malato ve ark 2002, Malato ve ark 2003, Kositzi ve ark 2004, Gernjak ve ark 2006, Al Momani ve ark 2007).

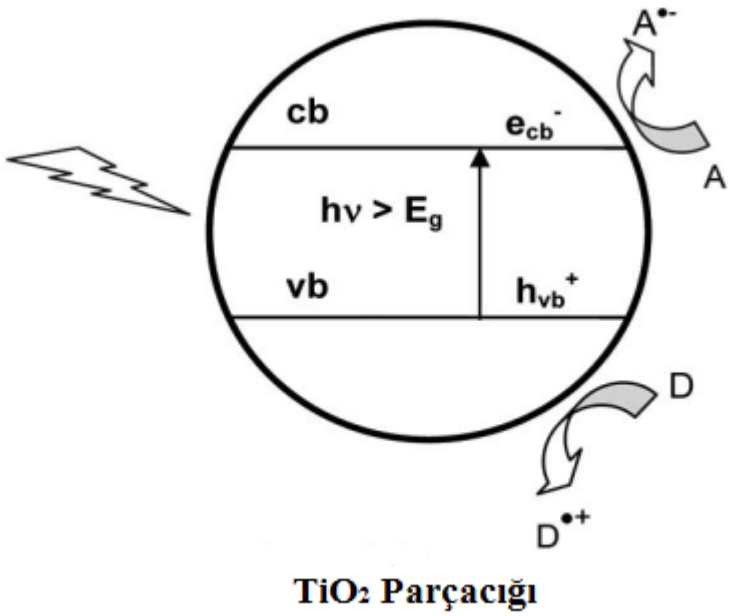
2.11.4. Heterojen Fotokataliz

Bir organik kirleticinin bozunması için bir yarı iletken varlığında fotokatalizin kullanımıyla geliştirilmiş ilk çalışmalar 1980'lerin başlarında Pruden ve Ollis (1983), Alfano ve ark (2000) tarafından yapılmıştır. O zamandan beri bu proses ileri oksidasyon prosesleri arasında temel çalışma odaklarından biri olmuştur (Alfano ve ark 1997, Malato ve ark 2002, Fujishima ve ark 2007, Sichel ve ark 2007).

Heterojen fotokatalizin prensibi uygun bir dalga boyuna sahip ışımanın etkisiyle yarı iletken partikül maddenin (CdS, TiO_2, Zn, WO_3 vb.) aktivasyonuna dayanır. Bu aktivasyon değerlik bandından iletim bandına elektronun iletimini sağlamak için yeterli enerjiye sahip yarı iletken partikül vasıtasıyla fotonların absorpsiyonu ile değerlik bandında oluşturulan, oksidasyon olayının gerçekleşeceği delik ile sağlanır. Alfano ve ark (1997) göre, titanyumdioksit (TiO_2) olağan üstü optik ve elektronik özellikleri, toksik olmayışı, fotokorozyona dayanımı, kullanılabilirliği, katalitik etkinliği ve maliyeti göz önüne alındığında fotokatalitik su arıtım proseslerinde kullanım için en kullanışlı yarı iletken malzemedir (Goslich ve ark 1997). TiO_2'in fotokatalitik formlarının, anataz ve rutil, enerji boşlukları 3.23 eV (384 nm'ye karşılık gelen) ve 3.02 eV (411 nm'ye karşılık gelen)'dur. TiO_2'in en çok kullanılan fotoaktif ticari formu P-25

ismi altında Alman firması Degussa (şu an Evonik) tarafından üretilmiştir. Degussa P-25 için pH = 0'da değerlik ve iletim bantlarının eşit (uç) değerleri sırasıyla -0.3 ve +2.9 V olarak hesaplanmıştır. Işıkla üretilmiş delikler ve elektronlar kolayca yeniden birleşebilirler (uygulamalar için prosesin en önemli sakıncalarından biri) ya da verici (D) veya alıcı (A) türlerle reaksiyona girebildikleri yüzeye göç edebilirler (şekil 2.18) (Martin ve ark 1994).

İletim bandının altındaki enerji seviyesi aslında fotoelektronların indirgeme potansiyeli ve fotodeliklerin oksitleme kabiliyetini belirleyen değerlik bandının enerji seviyesidir, bu değerlerin her biri oksidasyonları ve indirgemeleri geliştirmede sistemin kabiliyetini yansıtır. İletim band elektronları zayıf indirgeme alıcılarıyken değerlik band delikleri direkt okside olabilen türlere atak yapabilen ya da sudan veya yüzeydeki hidroksit iyonlarından HO• radikali oluşturabilen güçlü oksidantlardır. Termodinamik bakış açısından sistemde var olan çiftler iletim band elektronlarınca fotokimyasal olarak indirgenebilirler, eğer bunlar iletim bandının düz banddan (flat band (Vfb); yük fazlalığının olmadığı, elektrik alanın olmadığı ve boş yük bölgesinin olmadığı yarı iletken potansiyeli olarak tanımlanır) daha pozitif redoks potansiyellerine sahiplerse ve eğer değerlik bandı Vfb'den daha negatif redoks potansiyelleri varsa iletken band deliklerince oksitlenebilirler (şekil 2.17) (Litter 2009).



Şekil 2.17. Aydınlatılmış TiO2 partikülünde meydana gelen heterojen fotokataliz prosesinin basit diyagramı

Yukarıda açıklanan şemada e_{cb}^-, h_{vb}^+ ve HO• içeren aşağıdaki temel eşitlikler tarafından tamamlanmıştır:

$$TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+ \quad (27)$$

$$e_{cb}^- + A_{surf} \rightarrow A^{\bullet -} \quad (28)$$

$$h_{vb}^+ + HO^-_{surf}\,(H_2O)_{surf} \rightarrow HO\bullet\,(+ H^+) \quad (29)$$

$$h_{vb}^+ + D_{surf} \rightarrow D^{+}\bullet \quad (30)$$

burada surf TiO_2 yüzeyine yakın ya da absorplanmış türleri ifade eder.

Titanyumdioksit çevresel uygulamalar için kullanışlı mükemmel bir fotokatalitik malzemedir. Doğru koşullara bağlı olarak delikler HO• ve O_2• radikalleri, H_2O_2 ve O_2 fotokatalitik mekanizmalarda çok önemli bir rol oynayabilir (Fujishima ve ark 2000).

Bölüm 2.11.1'de önerildiği gibi organik bileşiklerin oksidasyonuna ek olarak heterojen fotokataliz toksik metal iyonlarını da dönüştürebilir ve hatta mikrobiyolojik kirlenmeyi yok edebileceğini belirtmek önemlidir (Litter 1999, Domenech ve ark 2001, Litter 2009)

Bazı durumlarda TiO_2 yüzeyine bir soy metalin ilavesi fotokatalitik aktiviteyi artırır, ancak dönüştürülmüş fotokatalizin aktivitesi büyük ölçüde hedef kirleticiye bağlıdır (Linsebigler ve ark 1995, Emilio ve ark 2004).

Çözelti pH'sı heterojen fotokatalizi etkiler, çünkü pH yarı iletken üzerindeki yüzeysel elektrik yükü, çözeltideki bileşiklerin çeşitlenmesi ve bunların redoks potansiyellerinin değerlerini etkiler. Aşağıdaki eşitliğe göre, pH düz bandın pozisyonunu her pH birimi ile 59 mV halinde azaltır (Fujishima ve ark 2008).

$$E_{fb}\,(pH) = E_{fb}\,(pH_0) - 0.059\ pH \quad (31)$$

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}), örneğin katalizör yüzeysel yükünün sıfır olduğu pH, TiO_2 olması halinde 6.5 civarındadır. Aşağıdaki prolitik eşitliğe göre, pH_{pzc}'nin altında ve üstünde katalizör yüzeyi negatif ya da pozitifdir.

$$TiOH_2^+ \leftrightarrow TiOH + H^+ \quad (32)$$

$$TiOH \leftrightarrow TiO^- + H^+ \quad (33)$$

Hidroksil anyonları ışıkla üretilmiş deliklerin alıcıları olarak işlev görür ve yarı iletken fotokatalitik aktivite için oldukça önemlidir, çünkü onlar HO• üretir (eşitlik 29). Buna ek olarak, bazı durumlarda yüksek asidite ile yüzeysel alanlar adsorpsiyonu kolaylaştırır ve daha iyi h_{vb}^+ tuzaklar.

Sisteme bir oksidant eklenmesi elektronların ve deliklerin tekrardan birleşmesini engeller ve fotokatalitik sistem daha verimli hale gelebilir. Örneğin, gaz süspansiyonlarında O_2, TiO_2 yüzeyine adsorplanır, bir elektron alıcısı olarak hareket

eder ve termodinamik olarak mümkün ancak oldukça yavaş elektron transfer reaksiyonunda süperoksit anyonlarının oluşumuna (eşitlik 34) yol açar. $E^0(O_2/O_2\bullet^-)$ = - 0.3 V ve $E^0(O_2/HO_2\bullet)$ = - 0.05 V değerleri homojen çözeltiler için bildirilmiştir, TiO_2 yüzeyindeki indirgenme potansiyeli muhtemelen daha negatiftir. Aşağıdaki eşitlik dizisinin gösterdiği gibi, bu katodik yol hidroksil radikallerinin bir ek kaynağıdır ve hidrojen peroksit üretilir (Litter 1999).

$$O_{2ads} + e_{cb}^- (+ H^+) \rightarrow O_2\bullet^- (HO_2\bullet) \quad (34)$$

$$O_2\bullet^- + H_2O \rightarrow HO_2\bullet + OH^- \quad (35)$$

$HO_2\bullet/O_2\bullet^-$ radikalleri organik bileşiklere saldırmada fazla reaktif değildirler ancak bunların elektron transfer reaksiyonları oldukça hızlı olabilir. Diğer önemli oksidant H_2O_2'dir. Eşitlik 5'te oluşturulan miktarın yanı sıra heterojen fotokataliz sisteme hidrojen peroksitin harici dozajı, özellikle yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında, ilave hidroksil radikallerinin oluşumuna, aynı zamanda iletim bandı elektronlarının yakalanması (eşitlik 36) veya süperoksit radikalleri ile reaksiyonuna (eşitlik 37) katkıda bulunur (Litter 1999).

$$H_2O_2 + e_{cb}^- \rightarrow HO^- + HO\bullet \quad (36)$$

$$H_2O_2 + O_2\bullet^- \rightarrow HO^- + HO\bullet + O_2 \quad (37)$$

Bununla birlikte, belirtildiği gibi, H_2O_2 bir HO• tuzaklayıcısıdır (eşitlik 3-4'te görüldüğü gibi).

Fe^{+3} gibi, M^{n+} çözünmüş geçiş metalleri zararlı elektron delik tekrar birleşimini inhibe eden iletim band elektronlarınca metalik iyonun indirgenmesi (eşitlik38) nedeniyle organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyon hızını artırır (Litter 1999).

$$M^{n+} + e_{cb}^- \rightarrow M^{(n-1)+} \quad (38)$$

Bu durumda, H_2O_2 (eşitlik 5) üretimi nedeniyle foto-fenton reaksiyonları meydana gelir, HO• üretimi geliştirilir ve prosesin oksitleme gücü artar.

TiO_2 teknolojik uygulamaları için ilave önemli bir kısıtlama geniş yarı iletken band boşluğu nedeniyle kimyasal prosesi desteklemek için UV ışığın gerekliliğidir.

Çeşitli yollarla TiO_2'in faaliyet aralığını genişletmek için girişimler yapılmıştır;

- İyon aşılama,
- TiO_2 – CdS veya ZnO – CdS fotokatalizörleri gibi yarı iletken çiftlerin kullanımı,
- TiO_2 kafesinde oksijen siteleri için N, C, S, P veya B gibi metal olmayanların ikame edilmesi,
- Uygun boyaların tutunması.

Ancak bütün bu teknikler çeşitli sakıncalar sergiler ve bu modifiye yarı iletkenlerin fotoaktivitesi gerçek uygulamalar için hala oldukça düşüktür (Meichtry ve ark 2009).

2.11.5. Islak Hava Oksidasyonu ve Süperkritik Su Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu organik kirletici içeren atıksuların arıtımı için ekolojik olarak güvenli bir teknolojidir (Zerva ve ark 2003). Bu teknik, suda çözünmüş oksijen, hidroksil radikalleri oluşumuna yol açan, yüksek basınç (10-220 bar) ve sıcaklıklarda (150-370 ^{o}C) altında kirleticilerin oksidasyonunu sağlar (Rivas ve ark 1998, Domenech ve ark 2001).

Süperkritik su oksidasyonu, suyun kritik sıcaklık (> 374 ^{o}C) ve basınç (> 221 bar) değerlerinden daha yüksek koşullara gönderilmesiyle oluşur. Bu teknikle hızlı sonuçlar elde edilir, ancak yüksek enerji ihtiyacı vardır ve dolayısıyla yüksek işletme maliyeti vardır.

Islak hava oksidasyonunun verimliliği Domenech ve ark (2001) tarafından belirtilen şekilde ve katalitik ıslak hava oksidasyonu olarak bilinen, reaksiyonda homojen katalizörlerin (Cu^{+2} tuzları gibi) ve heterojen katalizörler (MnO_2, CuO, Fe_2O_3 vb.) gibi maddelerin varlığında geliştirilebilir.

2.11.6. Elektro Kimyasal Oksidasyon

Brillas ve ark (1998) göre, elektrokimyasal prosesler iki yolla hidroksil radikalleri üretebilir: anodik oksidasyon (doğrudan oluşum) ve elektrooksidasyon aracılığıyla (dolaylı oluşum). Anodik oksidasyonda, hidroksil radikal suyun oksidasyonundan elde edilen bir elektrokimyasal hücrenin anodunda (Pt, PbO_2 vb.) üretilir (eşitlik 39). Dolaylı elektrooksidasyonda, H_2O_2 gibi kimyasal türler eşitlik 40'ta gösterildiği gibi çözünmüş oksijenden iki elektronun indirgenmesi yoluyla katotda oluşturulur (Brillas ve Casado 2002).

$$H_2O \rightarrow HO\bullet + H^+ + e^- \quad (39)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (40)$$

Oluşturulan H_2O_2 demir ilavesinin yapıldığı fenton sistemi için hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açan bir reaktif olarak hareket edebilir (eşitlik 19). Bu proses fenton reaksiyonlarından elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 vasıtasıyla, elektrofenton prosesi olarak adlandırılır (Brillas ve Casado 2002). Oturan ve Brillas (2007) eşitlik 41'de gösterildiği gibi, fenton reaksiyonlarıyla elde edilen Fe^{+3} ya da Fe^{+2}'ye indirgeyecek sürekli bir çözelti ilavesi yapılarak bir elektrokimyasal kataliz prosesi oluşturulacağını bildirmişlerdir.

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2} \quad (41)$$

Sistemin oksidasyon gücü fotoelektron fenton prosesi olarak bilinen tekniklerin bir kombinasyonundan oluşan, Wang (2008)' in gösterdiği gibi, Fe^{+3}'ü Fe^{+2}'ye indirgemeye yardım etmek için ultraviyole radyasyonun girişiyle artırılabilir.

Saltmiras ve Lemley (2002)' e göre, elektrokimyasal fenton arıtımı demir elektrotları ile anod çözeltiye demir aktarma işlevine ve katot fonksiyonları suyun indirgenmesi için bir inert elektrot, eşitlik 42 ve 43'de gösterildiği gibi bir elektro kimyasal hücre vasıtasıyla kullanılabilir.

Katot racılığıyla transfer edilen Fe^{+2} sisteme ilave edilen H_2O_2 ile fenton reaksiyonlarına etki eder.

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \quad (42)$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-} \quad (43)$$

Bu prosesin dezavantajlarından biri katotta hidroksil iyonlarının oluşumuna bağlı olarak prosesin uygulandığı ortam nötr pH'ya yakındır, bu da fenton reaksiyonları için uygun değildir. Buna ek olarak, demirhidroksit çökelmesi nedeniyle çözeltide katılar oluşur (Saltmiras ve Lemley 2002).

2.11.7. Ultrasound

Ultrases ışınlama veya sonoliz su arıtımında oldukça yeni bir prosestir, bu nedenle diğer İOP' lerinden daha az ilgi görmesi şaşırtıcı değildir. Sonokimyasal reaksiyonlar kavitasyon üreten frekanslarda (20-1000 kHz) sıvıların yüksek yoğunluklu akustik ışımayla uyarılması ile gerçekleşir. Böylece kavitasyon etkin nokta olarak görev yapan her bir reaktörde reaktif radikallerin eşzamanlı salınmasıyla mikro reaktörlerde ultra sesin yayılan enerjisinin konsantrasyonu yoluyla görev yapar (Emery ve ark 2005). Sonokimyasal reaksiyonlar için üç potansiyel yer vardır; kavitasyon kabarcığının kendisi, kabarcık ve onu çevreleyen sıvı arasındaki ara yüzey ve çözeltide. Kabarcığın yakınında ya da içindeki pirolititk reaksiyonların yanı sıra çözeltideki radikal kimya sonokimyasal bozunmanın iki ana yoludur. Düşük çözünürlüklü ve/veya yüksek uçucu organikler gaz-sıvı ara yüzünün etrafında veya içinde birikme eğiliminde olduklarından sonokimyasal bozunmanın hızlı gerçekleşmesi muhtemeldir (Sanchez-Prado ve ark 2008).

Çeşitli faktörler karmaşık bir şekilde proses verimini etkileyebilir. En önemlileri ultrasesin yoğunluğu ve frekansı, reaktör geometrisi, kirleticinin yapısı ve tipi, çözelti sıcaklığı ve su matrisidir (Emery ve ark 2005, Hartmann ve ark 2008).

2.11.8. İleri oksidasyon prosesinin verimini etkileyen su kalitesi parametreleri

Alkalinite: Hidroksil radikalleri seçici olmadıklarından hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikleri de okside ederler. Karbonat ve bikarbonat oluşan hidroksil radikallerini tüketir ve sonuçta karbonat radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girebilir. Ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür. Bikarbonat ve OH• arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir (Morel ve Hering 1993).

$$OH\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3\bullet + H_2O \quad (44)$$

Burada dikkate alınması gereken husus; özellikle yüksek alkalinite değerine sahip sularda karbonat ve bikarbonat iyonlarının konsantrasyonu hedef kirletici konsantrasyonundan yüksek olması durumunda bu iyonlar OH^- ile hedef kirleticiden daha hızlı reaksiyona girerler. Bu yüzden İOP verimini arttırmak için yüksek alkaliniteye sahip sularda, alkalinite değerinin düşürülmesi, reaksiyon süresinin veya oksidan dozunun arttırılması gerekir (Morel ve Hering 1993).

Doğal organik madde (DOM): DOM, makromoleküler, hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, OH• radikali tüketerek İOP vermini düşürür. DOM ile OH• radikalleri arasındaki reaksiyon hız sabitleri 1,9 x 10^4 ile 1,3 x 10^5 $(mg/L)^{-1}$ s^{-1} aralığında değişmektedir (AWWARF 1998). Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan OH• miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır. Sularda yüksek konsantrasyonlarda DOM bulunması halinde etkin bir İOP uygulanabilmesi için daha yüksek oksidan dozu ve uzun temas süresi gereklidir (Stumm ve Morgan 1996, Hoigné 1998).

Nitrat ve nitrit: Hidrojen peroksit ve UV fotooksidasyonu sonucu OH• oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az OH• oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorblar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/L) halinde, UV tabanlı İOP'lerin verimi önemli ölçüde azalmaktadır (Calgon 1996, Cater 1999).

Fosfat ve sülfat: Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunur, ancak OH• tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. OH• ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/H_2O_2/UV sistemleri için bu

iyonların etkisi ihmal edilebilir ancak TiO_2 katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmıştır (Crittenden ve ark 1996).

Bulanıklık: UV radyasyonu kullanılan İOP için suyun bulanıklığının artması oksidasyon verimini düşürür. Bulanıklık sudaki ışık geçirimliliğini azalttığı için UV ışığının absorblanması azalacak ve UV tabanlı İOP'lerde daha az OH• üretilmesine sebep olacaktır (Çalışır 2010).

2.11.9. İleri Oksidasyon Prosesinin Kimyası

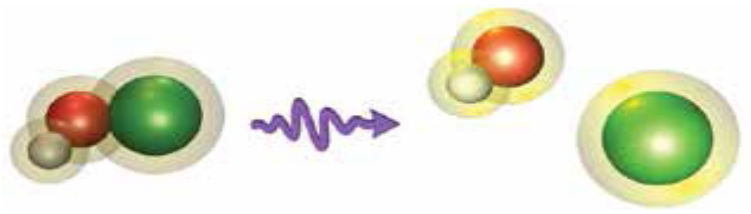
UV tabanlı İOP sırasında bir kimyasal oksidant ilave edilir ve sonra 500 ile 4000 mj/cm^2 arasında UV akımı uygulanır. UV'ye maruz kaldığında oksidant UV ışığı absorblar ve hidroksil veya diğer radikalleri üretir, ki bu radikaller sonra sudaki organik kirleticilerle seçici olmadan reaksiyona girer. Hidrojenperoksit geniş UV dalga boyu aralığında istikrarlı bir performans sergilediği için tipik oksidant olarak kullanılır. Gerçek uygulamada, UV/ H_2O_2 İOP' nin bir takım mahsurları vardır.

İlk olarak, H_2O_2 220 nm' nin üzerinde nispeten düşük bir UV absorbansı vardır, yani etkili bir ileri oksidasyon için önemli miktarda UV enerji ihtiyacına gereksinim duyar (Rosenfeldt ve ark 2013).

İkinci olarak, H_2O_2 ve •HO arasında reaksiyon hızı oldukça yüksektir, bu da H_2O_2'nin kendisinin ilgili kirleticiden daha fazla •HO tüketmesiyle sonuçlanır.

Son olarak, çoğu İOP arıtım senaryolarında arıtım boyunca H_2O_2' nin sadece % 5-10'u tüketilmektedir. Kalıntı H_2O_2'in giderilmesi mecburiyeti işletme maliyetlerini önemli ölçüde artırır.

Bazı araştırmacılar UV/H_2O_2 arıtımında kimyasalların verimsiz kullanımını giderecek bir yol olarak UV tabanlı İOP'ler için oksidant olarak sıvı (sulu) klorun kullanımını keşfettiler. UV/H_2O_2 gibi UV tabanlı klor İOP'leri de suya hipokloröz asit (HOCl) veya hipoklorit iyonu (OCl-) formunda sıvı (sulu) klor dozlaması ve yüksek akışlı UV ışığa maruz bırakıldığında hidroksil ve diğer radikalleri üretir (şekil 2.18) (Rosenfeldt ve ark 2013).



Şekil 2.18. UV fotoliz sırasında hipokloröz asitten (solda) klor radikali (sağda) ve hidroksil radikalinin (ortada) üretimi

HOCl'in UV absorbansı H_2O_2'den daha yüksektir ve radikalleri tutma hızı peroksitinkinden daha düşüktür. Bu iki faktör UV tabanlı İOP' inde HOCl'i H_2O_2'den daha iyi oksidant yapar. Bunun aksine, OCl^-'nu HOCl veya H_2O_2 den dört kat daha hızlı •HO tutar, bu da UV/Cl_2 İOP'nin genellikle düşük pH'lı sularda daha etkili olduğuna işaret etmektedir. UV/Cl_2 ve UV/ H_2O_2 İOP'lerinin etkinliğini etkileyen diğer tutucular (tuzaklayıcılar) arta kalan organik karbon ve alkalilik miktarıdır (Rosenfeldt ve ark 2013).

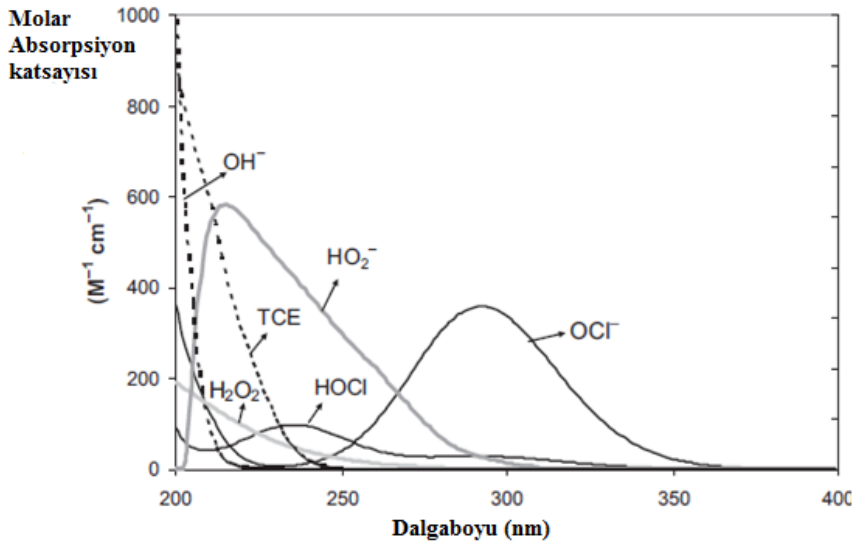
2.11.10. UV/Serbest Klor İleri Oksidasyon Prosesi

Serbest klorun fotolizi açık yüzme havuzlarında ve rezervuarlarda güneş ışığı altında gözlenmiştir. Bu arada, serbest klorun fotoliz hızı ve güneş ışığı fotolizi sırasında hidroksil radikallerinin oluşumunun önemi Nowell ve Hoigné (1992) tarafından doğrulanmıştır. UV/Klor İOP'nin potansiyeli çeşitli sulu serbest klor fotoliz çalışmalarınca incelenmiştir. Feng ve ark (2007), Watts ve Linden (2007) fotoliz proseslerinde ışıl bozunum ürünlerini ve kuantum verimini etkileyen faktörleri de içeren serbest klorun ışıl bozunum kuantum verimini araştırmışlardır (şekil 2.19). Son zamanlarda UV/klor İOP'nin arıtma verimliliği açısından UV/H_2O_2 İOP ile değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Su ve atıksu arıtımında yeni ortaya çıkan kirleticilerin giderimi için UV/klor İOP'nin uygulanabilirliği Sichel ve ark (2011) tarafından teknik ölçekte enerji tüketim ve maliyet azaltımını dikkate alarak incelemiştir. Güneş ışığı altında serbest klorun fotolizinin kanıtı ve UV/klor İOP'nin geliştirilmesi su ve atıksu arıtım uygulamaları için güneş enerjisi ile çalışan UV/klor İOP'nin potansiyelini işaret etmektedir.

Serbest klor terimi dezenfeksiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılır ve genellikle patojenleri inaktive eden ve onların üreme faaliyetlerini sonlandırmak için kullanılabilir mevcut kloru ifade eder. Hipokloröz asit (HOCl) zayıf bir asit olduğu için HOCl' nin hipoklorit iyonuna (OCl^-) oranı pH'ya önemli ölçüde bağlıdır. pH<5 için baskın türler HOCl, pH >10 için ise OCl^- > 0.99 fraksiyon ile baskındır (şekil 2.19) (Sichel ve ark 2011).

H_2O_2 fotoliz mekanizması iyi anlaşılmış ve köklü bir yöntemdir, ancak sıvı HOCl/ OCl^- fotoliz mekanizması tam olarak keşfedilmiş, araştırılmış değildir. Kanıtlar aktif klorun ışıl bozunumunun birçok ara madde ve ürünlerin oluştuğu zincir reaksiyonlar serisi içerdiğini göstermiştir. HO• ve klor radikalinin (•Cl) her ikisinin de

400 nm'den daha düşük dalga boylarında fotolizle üretimi eşitlik 1-3 ile verilmiştir (Oliver ve Carey 1977).



Şekil 2.19. Klor, peroksit ve hidroksil türlerinin molar absorpsiyon katsayıları

$$HOCl + hv\ (UV\ fotonları) \rightarrow HO\bullet + \bullet Cl \quad (45)$$

$$OCl^- + hv \rightarrow \bullet O^- + \bullet Cl \quad (46)$$

$$\bullet O^- + H_2O \rightarrow \bullet HO + OH^- \quad (47)$$

Nowell ve Hoigné (1992), Watts ve Linden (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya dayanılarak •HO ve •Cl radikallerinin organik probların oksidasyonunda önemsiz (ihmal edilebilir) rol oynadığı gözlemlenmiştir.

HOCl ve OCl^-'nin fotolizi •HO radikali üretebilirken eşitlik 4 ve 5'te gösterildiği gibi bunlar ayrıca •HO radikal yakalayıcısıdır.

$$\bullet HO + HOCl \rightarrow H_2O + \bullet ClO \quad (48)$$

$$\bullet HO + OCl^- \rightarrow \bullet ClO + OH^- \quad (49)$$

HOCl ve OCl^-' nin fotoliziyle her ikisi de •HO üretmelerine rağmen HOCl ve OCl^-'nin eşit molar konsantrasyonlarının fotoliziyle üretilen •HO radikal konsantrasyonları, HOCl ve OCl^-' nin molar absorpsiyon katsayıları, •HO oluşum kuantum verimleri ve •HO yakalama verimi farklıdır. Bu nedenle İOP' nde kullanılan HOCl ve OCl^- ' nin fotoliz verimleri aynı olmayabilir (Feng ve ark 2007).

2.11.11. UV/Serbest Klor Sisteminde Kirleticilerin Bozunmasında Reaktif Türlerin Rolü

UV/serbest klor prosesinde hidroksil radikali (•HO), klor atom radikalleri (•Cl), klorür iyon radikali($\bullet Cl_2^-$) ve oksijen iyon radikali ($\bullet O^-$) gibi reaktif türler oluşur.

UV/klor prosesinde, özellikle serbest klorun UV fotolizi, yeni ortaya çıkan (desitilatrezine, sülfamethoksazol, karbamazepin, diklofenac, benzotriazol, iopamidole ve17 ethinilestradiol) kirleticilerin yıkımı için UV/H_2O_2 ileri oksidasyon prosesine alternatif düşünülmektedir, ve nitrobenzen, p-klorobenzoik asit, sikloheksanoik asit ve trikloretilen gibi diğer mikro kirleticiler için klorun UV absorbansı ve kuantum verimi H_2O_2' in ki ile kıyaslanabilir ve var olan arıtma tesisinin içine klor dozlaması sonrası kompakt UV sistemi ekleyerek prosesin donanımı iyileştirilebilir (Nowell ve Hoigné 1992, Sichel ve ark 2011).

UV/klor prosesinin hafif asidik şartlar altında bazı ilaçlar ve bazı mikrokirleticilere karşı UV/H_2O_2 prosesinden daha etkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, UV/H_2O_2 prosesindeki gibi kalıntı oksidant madde giderimine ihtiyaç yoktur, su dağıtım sistemlerinde kalıntı koruma ve içme suyu arıtma tesislerinde çoklu dezenfeksiyon bariyerleri sağlanabilir (Beitz ve ark 1998, Feng ve ark 2007).

UV/Klor prosesinde, •HO ve •Cl gibi reaktif türleri HOCl ve OCl^-'nun UV fotolizi vasıtasıyla oluşur. •Cl radikali HOCl/OCl^- çözeltileri için daima bulunabilen klorür iyonlarıyla reaksiyona girerek klorür radikalini ($•Cl_2^-$) oluşturur. Bu nedenle, $•Cl_2^-$ UV/Klor sisteminde ayrıca vardır ve •Cl ile dengededir. $•Cl_2^-$ ve •Cl radikallerinin ikisi sırasıyla 2.4 ve 2.0 V'luk standart indirgeme potansiyeliyle •HO radikaliyle kıyaslandığında güçlü oksidantlardır. •HO, $•Cl_2^-$ ve •Cl organik maddelerle tek elektron oksidasyonu, H ayırma ve C-C bağları ilavesiyle reaksiyona girer. •Cl radikali seçici oksidandır, ve bazı durumlarda •HO radikalinden daha hızlı reaksiyon verir. Örneğin; •Cl asetikasit, benzoikasit ve fenolle •HO radikalinden daha hızlı reaksiyon verir. Ancak, $•Cl_2^-$ genellikle •HO ve •Cl radikallerinden daha az reaktiftir (Feng ve ark 2007, Watts ve Linden 2007, Grebel ve ark 2010).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Antepfıstığı işleme tesisleri atık sularının UV/Klor İleri Oksidasyon Prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada atıksu, Gaziantep ilinde bulunan antepfıstığı fabrikasında atıksu dengeleme havuzuna verilmeden, sadece proses atıksuyunun geldiği ince ızgara çıkışından alınmıştır (şekil 2.16). Ham atıksu numunesinin karakteristik özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ham atıksu numunesinin karakteristiği (Eylül 2015)

Sıra No	Parametre	Birim	Ölçüm Değeri Ortalaması
1	pH	-	5.6
2	KOİ	mg/L	28160
3	TOK	mg/L	3715
4	TP	mg/L	2300
5	Bulanıklık	NTU	2280
6	UV_{254}	cm^{-1}	34.95
7	İletkenlik	µs/cm	4950
8	Klorür	mg/L	520
9	Sülfat	mg /L	38

3.2. Analizler ve Kullanılan Yöntemler

Antepfıstığı atıksuyunun karakterizasyonu ve arıtımda ulaşılan verimleri takip etmek amacıyla KOİ, TOK, toplam fenol, UV_{254}, pH, iletkenlik, bulanıklık, sülfat, klorür tayinleri yapılmış olup kullanılan yöntem ve açıklaması çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Yapılan analizlerde kullanılan yöntemler

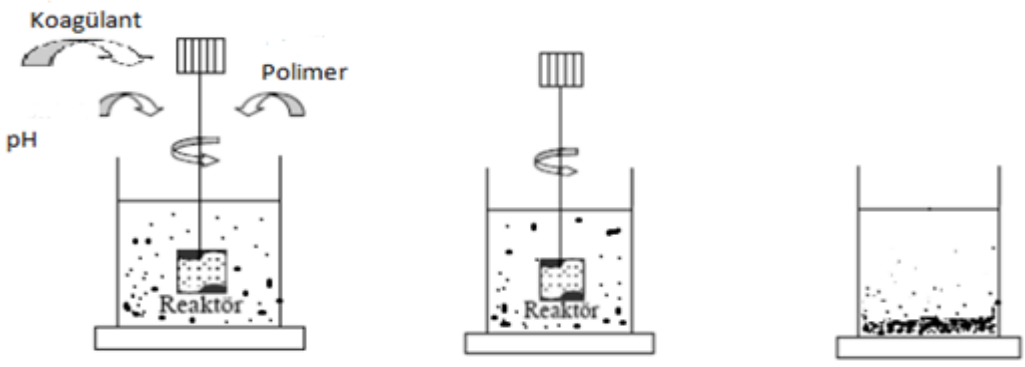
Analiz	Yöntem	Yöntem Açıklaması
KOİ	SM 5220 C	Kapalı Reflux Titrimetrik Metot
TOK	SM 5310 B	Yüksek Sıcaklıkta Yakma Metodu
Toplam Fenol	SM 5330 D	Direkt Fotometrik Metot
pH	SM 4500-H^+ B	Elektrometrik Metot
İletkenlik	SM 2510 B	Laboratuvar Metodu
Bulanıklık	SM 2130 B	Nefelometrik Metot
Sülfat	SM 4500-SO_4^{-2} E	Turbidimetrik Metot
Klorür	SM 4500- Cl^- B	Argentometrik Metot

3.3. Antepfıstığı Atıksuyunun Arıtım Çalışmaları

UV/Klor İOP ile arıtım çalışmaları fabrika ince ızgara çıkışında proses atıksuyundan alınan numuneler ile yapılmıştır. Öncelikle atıksuyun karakterizasyonu yapılmış, elde edilen sonuçlar neticesinde bulanıklık değerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum ultraviyole ışık kullanımına uygun olmadığından atıksuyun ön arıtımdan geçirilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır. Ön arıtım çalışmaları için kimyasal çöktürme ve fenton ileri oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Yapılan literatür taramaları sonucunda fıstık atıksuyu özelliğindeki numuneler için sık kullanılan koagülantlar polialüminyumklorür ($Al_{13}(OH)_{20}(SO_4)_2.Cl_{15}$, PAC) ve alüminyumsülfattır ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, alüm). Bu koagülant maddelerinin literatür çalışmaları dikkate alınarak çalışmada kullanılan koagülantların ve yardımcı koagülantların optimum doz ve pH değerleri belirlenmiştir.

3.4. Antepfıstığı Atıksuyunun Kimyasal Ön Arıtım Çalışmaları

Kimyasal arıtılabilirlik, jar test deneyleri uygulanarak araştırılmıştır. Bu deneyler kapsamında $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, $Al_{13}(OH)_{20}(SO_4)_2.Cl_{15}$, $FeSO_4$ (demir sülfat) koagülantları ve fenton ileri oksidasyon prosesi kullanılmış, optimum şartlar deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Deney test düzeneğinde ham atıksu numunesi için 500 ml'lik cam beherlerde 250 ml numune hacminde çalışılmıştır. Numunelere 10 dk. 90 rpm'de hızlı karıştırma, 50 dk. 30 rpm yavaş karıştırma işlemi uygulanmış ve 120 dk. süreyle çökelmeye bırakılmıştır. pH'in değişmemesi için kontrollü olarak pH ölçümü yapılmış, pH'nın istenilen değerde tutulması 6 N NaOH ve 6 N H_2SO_4 ilavesi ile sağlanmıştır. Çökelme işlemi tamamlandıktan sonra her bir numunenin üst kısmında numune alınarak analizler yapılmıştır. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü jar test düzeneği çalışma mekanizması şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Hızlı Karıştırma Yavaş Karıştırma Çökeltme

Şekil 3.1. Jar test düzeneği çalışma mekanizması

3.4.1. Polialüminyum klorür (PAC) koagülantı

Polialüminyum klorür (PAC) ile gerçekleştirilen koagülasyon prosesi için optimum şartları belirlemek üzere pH ve PAC dozajı jartest düzeneğinde çalışılmıştır. Çalışma şartlarını belirlerken literatür taramalarından elde edilen optimum verilerden, pH = 6, 3.4 mg/L PAC miktarı ve 160 mg/L polielektrolit dozu, faydalanılmıştır.

Literatürden elde edilen optimum pH değeri orijinal atıksu pH'sına çok yakın olduğundan çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamıştır. Orijinal atıksu pH'sında (5.6) 160 mg/L polielektrolit miktarında ve farklı dozlarda (1.36 mg/L, 2.04 mg/L, 2.72 mg/L, 3.4 mg/L, 5.1 mg/L ve 6.8 mg/L) PAC kullanımının koagülasyona etkisi incelenmiştir. Bu numunelere ek olarak pH=3 ve pH=6'da 160 mg/L polielektrolit ve 2.04 mg/L PAC dozunda aynı karıştırma ve bekletme şartlarında numunelerle çalışılarak pH'nın koagülasyona etkisi incelenmiştir.

3.4.2. Alüm koagülantı

Alüm ile gerçekleştirilen koagülasyon prosesi için optimum şartları belirlemek üzere pH ve alüm dozajı jartest düzeneğinde çalışılmıştır. Çalışma şartlarını belirlerken literatür taramalarından elde edilen optimum verilerden, pH = 6, 20 g/L alüm miktarı ve 160 mg/L polielektrolit dozu, faydalanılmıştır.

Literatürden elde edilen optimum pH değeri orijinal atıksu pH'sına çok yakın olduğundan çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamıştır. Orijinal atıksu pH'sında (5.6), 160 mg/L polielektrolit miktarında ve farklı dozlarda (20 g/L, 25 g/L ve 30 g/L) alüm kullanımının koagülasyona etkisi incelenmiştir. Ayrıca yukarıda verilen pH ve alüm dozlarındaki numunelerle polielektrolit dozlaması olmadan da çalışılmıştır.

3.4.3. Demirsülfat koagülantı ($FeSO_4$)

$FeSO_4$ kullanımında kirlilik oluşturan maddelerle reaksiyonun gerçekleşmesi için ortamın ilk başta asidik olması, reaksiyon süresinin bitiminde kompleks bileşiklerin oluşumu ve çökelerek ortamdan uzaklaştırılması amacıyla $pH \geq 9.5$ şartının sağlanması gerekliliği literatürde benzer karakterde atıksularla yapılan çalışmalar incelendiğinde görülmüştür. Dolayısıyla numune pH'sı ilk olarak 3'e ayarlanmış ve reaksiyon bitiminde $pH \geq 9.5$ şartı sağlanarak numuneler çökelmeye bırakılmıştır.

Deneysel çalışmada $FeSO_4$ dozları 100, 500, 1000 ve 2000 mg/L olarak belirlenmiş, jartest düzeneğine yerleştirilen numunelere 90 rpm'de 5 dk hızlı, 30 rpm'de 30 dk yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra iki saat süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Çalışılan bu $FeSO_4$ konsantrasyonlarında reaksiyon oluşmayıp çökelme gerçekleşmediğinden numunelerin üst kısmında süpernatant oluşumu meydana

gelmemiştir. Bu netice sonrasında $FeSO_4$ miktarı artırılıp 3000, 4000, 6000 ve 8000 mg/L dozları denenerek jartest düzeneğindeki işlemler tekrar uygulanmıştır. Giderim verimlerini belirlemek üzere kimyasal oksijen ihtiyacı kontrol parametresi olarak seçilmiş ve oluşan süpernatantlardan numuneler alınarak her numune için üç set bağlanmış, elde edilen sonuçların ortalaması alınarak KOİ giderim verimleri belirlenmiştir.

3.4.4. Fenton ($FeSO_4$ /H_2O_2) İleri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtım

$FeSO_4$ deneysel çalışmalarından elde edilen optimum dozaj olan 4000 mg/L fenton prosesinde optimum pH'nın belirlenmesinde başlangıç dozajı olarak alınmıştır. Jartest düzeneğinde numuneler $FeSO_4$ ilavesi ile 90 rpm'de 5dk hızlı, H_2O_2 ilavesiyle 90 rpm'de 5 dk hızlı ve 30 rpm'de 30 dk yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra reaksiyon süresi sonunda son pH $\geq$ 9.5'e ayarlanarak numuneler çökelmeye bırakılmıştır. Deneysel çalışmada 4000 mg/L $FeSO_4$ ve 3.2 mg/L H_2O_2 dozunda sabit tutularak optimum işletme pH'sı belirlenmeye çalışılmış, sırasıyla 3, 3.5, 4, 4.5 ve orijinal atıksu pH'sında (5.6) deneyler yapılmıştır.

Optimum pH'nın belirlenmesinden sonra optimum oksidant dozunu belirlemek için 2000, 3000, 4000, 6000 ve 8000 mg/L $FeSO_4$ dozları çalışılmıştır. H_2O_2 dozu 3.2 mg/L'de sabit tutularak 120 dk reaksiyon süresinde jartest düzeneğindeki koşullar aynı şekilde uygulanmıştır.

H_2O_2 dozunun KOİ giderim verimine etkisi belirlemek üzere jartest düzeneğindeki koşullar aynı kalacak şekilde optimum pH (3) ve $FeSO_4$ (4000 mg/L) dozunda 0, 0.8, 1.6 ve 3.2 mg/L H_2O_2 dozlamaları yapılarak incelenmiştir.

3.5. Antepfıstığı Atıksuyunun UV/Klor İOP ile Arıtım Çalışmaları

Fenton prosesi ile ön arıtımı yapılan fıstık atıksuyunun UV/Klor İOP ile arıtımı için optimum şartların belirlenmesi amacıyla pH, klor dozu ve reaksiyon süresi deneyleri UV/Klor, sadece klor ve sadece UV olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür. Bu aşamalarda optimum şartların belirlenmesi amacıyla KOİ parametresi izlenmiş, en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği sistem şartları optimum olarak belirlenmiştir. En yüksek giderim verimine ait sistemde toplam fenol ve toplam organik karbon giderimine pH, oksidant dozu ve reaksiyon süresinin etkilerine bakılmıştır.

pH'nın giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek ve optimum pH'yı bulmak üzere 2, 3, 4, 9, orijinal atıksu pH'sında (5.6) ve 120 dk reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Klor dozunun giderim verimi üzerine etkisini belirlemek ve optimum klor dozajını bulmak üzere 3000, 4000, 5000, 6000 ve 8000 mg/L dozları deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Klor dozunun artırılmasının nedeni optimum pH'nın belirlenmesi aşamasında yapılan 2000 mg/L klor dozunun istenilen giderim verimini sağlamamasından kaynaklanmıştır. Deneyler belirtilen klor dozlarında optimum pH (3)'da ve 120 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Optimum pH ve oksidant dozunun belirlenmesinden sonra optimum reaksiyon süresini belirlemek üzere deneyler belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin giderim verimi üzerine etkisini belirlemek ve optimum süreyi bulmak amacıyla 30, 60, 90, 150 ve 180 dk reaksiyon sürelerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneyler şekil 3.2'de verilen 7 W sabit güçlü 6 adet UV lambadan, zamanlayıcı ve numunelerin homojenliğini sağlayan karıştırıcıdan meydana gelen UV düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. UV ışımanın uygulandığı düzenek

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Antepfıstığı Atıksuyunun Kimyasal Ön Arıtım Çalışmaları

4.1.1. Polialüminyum klorür (PAC) koagülantı

PAC ile yapılan koagülasyon çalışmasına ait deneyler çizelge 4.1'de gösterilmiş olup yapılan çalışmalarda bekletme süresi sonunda istenen çökelme işlemi gerçekleşmemiş, belirgin bir şekilde katı sıvı faz ayrımı meydana gelmemiştir. Numunelerin yüzeyinde katı madde birikimi olup köpük oluşumu ve numune renginin değişerek karardığı gözlemlenmiştir (şekil 4.1).

Çizelge 4.1. PAC ile yapılan koagülasyon çalışması

Numune No.	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
PAC (mg/L)	1,36	2,04	2,72	3,4	3,4	3,4
pH	5,6				6	3
Polieloktrolit(mg/L)	160					



Şekil 4.1 Jartest düzeneğinde PAC deneyleri

4.1.2. Alüm koagülantı

Polialüminyumklorür ile koagülasyon deneylerinde karşılaştığımız durum gibi alüm kullanımında da aynı işletme şartları sonunda istenilen seviyede çökelme verimi elde edilememiş, numunelerin yüzeyinde katı partikül birikimi oluşmuş olup numune renginde kararma meydana gelmiştir. Alüm ile yapılan koagülasyon deneylerine ait veriler çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Alüm ile yapılan koagülasyon çalışması

Numune No.	1	2	3	4	5
Alüm (mg/L)	2000	2500	3000	2000	3000
pH	5,6				
Polieloktrolit(mg/L)	0	0	0	40	40

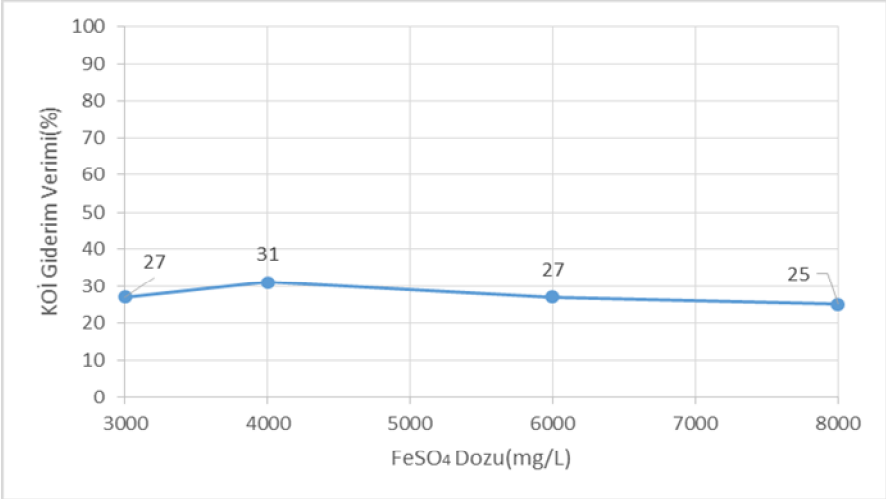
PAC ve alüm ile koagülasyon işlemlerinden tezde kullanacak olduğumuz UV/Klor ileri oksidasyon prosesinde uygulayabileceğimiz berraklıkta sıvı numune elde edemediğimizden tez kapsamında takip edilecek parametrelere ait analizler yapılamamış olup giderim verimleri hesaplanamamıştır.

4.1.3. Demirsülfat koagülantı ($FeSO_4$)

Yapılan analizler neticesinde 3000, 4000, 6000 ve 8000 mg/L $FeSO_4$ dozlarında koagülasyon gerçekleşerek süpernatant oluşumu gözlenmiştir. Yukarıda belirtilen dozlarda elde edilen numunelerin KOİ giderim verimleri sırasıyla %27, %31, %27 ve %25 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3 ve şekil 4.2'den görüleceği üzere en yüksek KOİ giderim verimi %31 ile 4000 mg/L $FeSO_4$ dozunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 $FeSO_4$ analiz sonuçları

numune	1	2	3	4	5	6	7	8
$FeSO_4$ dozu(mg/L)	100	500	1000	2000	3000	4000	6000	8000
Deneysel prosedür	5 dk 90 rpm hızlı, 30 dk 30 rpm yavaş karıştırma							
KOİ (mg/L)	süpernatant oluşumu yok				20556,8	19430,4	20556,8	21120
Verim (%)	-				27	31	27	25



Şekil 4.2. $FeSO_4$ 'ın KOİ giderim verimi

Ancak oluşan süpernatant miktarı ve elde edilen verim beklenenden az olduğu için ön arıtım olarak fenton prosesininde denenmesi uygun görülmüştür.

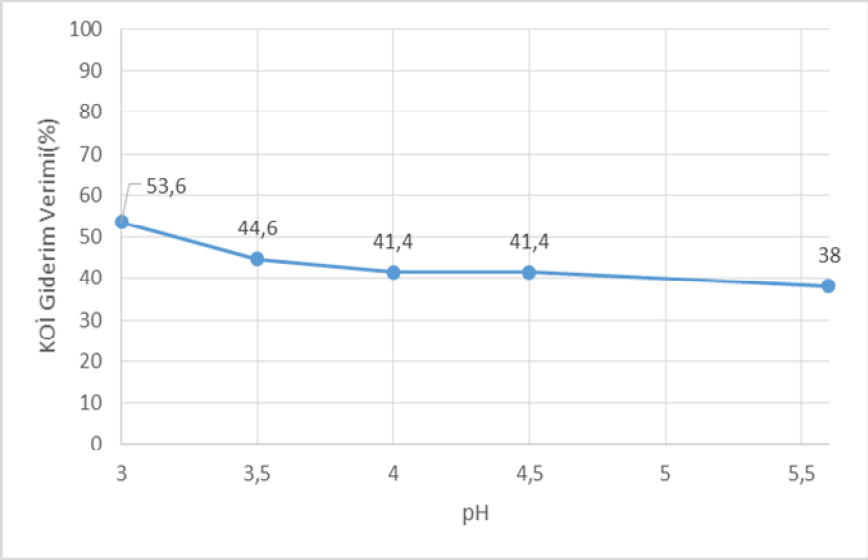
4.1.4. Fenton ($FeSO_4$ /H_2O_2) İleri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtım

4.1.4.1. Optimum pH'nın Belirlenmesi

Optimum pH'nın bulunmasında başlangıç pH değerinin artması KOİ giderim verimini negatif yönde etkileyerek azalmasına neden olmuştur. Çizelge 4.4 ve şekil 4.3'den de görüleceği üzere orjinal atıksu pH'sında %38 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ancak pH'nın 3'e getirilmesiyle verimde %15.6'lık bir artışla en yüksek KOİ giderim verimi olan %53.6'ya ulaşılmıştır.

Çizelge 4.4. Optimum pH analiz sonuçları

numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
pH	3	3,5	4	4,5	5,6
$FeSO_4$ (mg/L)	4000				
H_2O_2 (mg/L)	3.2				
KOİ (mg/L)	13066,2	15600,6	16501,8	16501,8	17459,2
verim (%)	53,6	44,6	41,4	41,4	38



Şekil 4.3. pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi

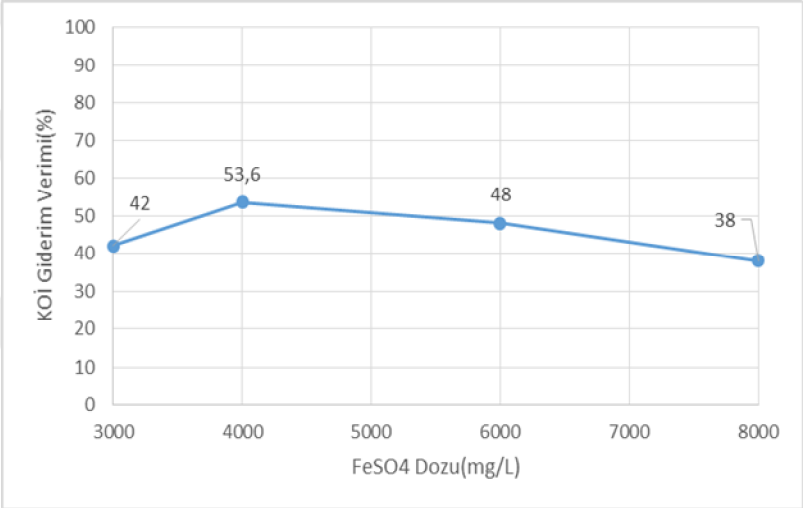
4.1.4.2. Optimum $FeSO_4$ Dozunun Belirlenmesi

Deneysel çalışmalar neticesinde oksidant dozunda meydana gelen artış verimi bir noktaya kadar artırmış, bu noktadan sonra yaşanan artış verimi olumsuz etkileyerek

düşmesine neden olmuştur. Çizelge 4.6 ve şekil 4.4'den görüleceği üzere optimum $FeSO_4$ dozu %53.6 ile en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği 4000 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Optimum $FeSO_4$ dozu analiz sonuçları

numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
$FeSO_4$ (mg/L)	2000	3000	4000	6000	8000
pH	3				
H_2O_2 (mg/L)	3.2				
KOİ (mg/L)	–	16345,6	13066,2	14643,2	17459,2
verim (%)	–	42	53,6	48	38



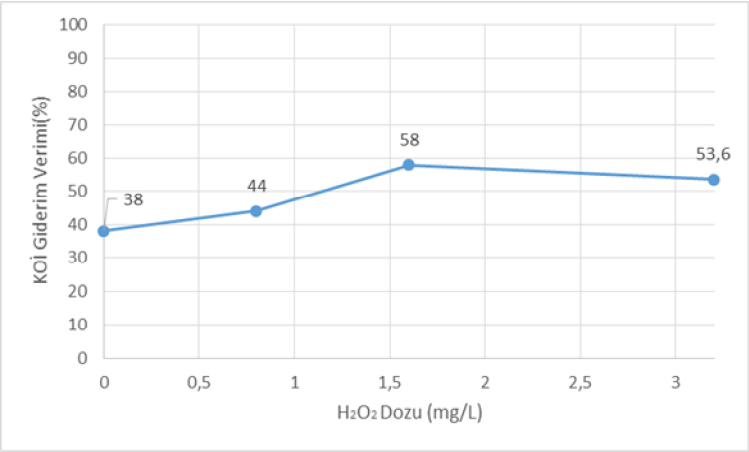
Şekil 4.4 $FeSO_4$ dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi

4.1.4.3. Optimum H_2O_2 Dozunun Belirlenmesi

Optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesinde kullanılan 0, 0.8, 1.6 ve 3.2 mg/L H_2O_2 dozları için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %38, %44, %58 ve %51 olarak bulunmuş olup sonuçlar çizelge 4.7 ve şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Optimum H_2O_2 dozu analiz sonuçları

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**
H_2O_2 (mg/L)	0	800	1600	3200
pH	3			
$FeSO_4$ (mg/L)	4000			
KOİ (mg/L)	17430,4	15769,6	11827,2	13798,4
Verim (%)	38	44	58	51



Şekil 4.5 H_2O_2 dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi

Ön arıtım çalışmalarında en iyi süpernantant oluşumu ve en yüksek KOİ giderim verimi fenton prosesinde elde edildiğinden antepfıstığı atıksularının fenton prosesi ile ön arıtım yapılarak UV/Klor İOP'nde kullanılmıştır. Fenton prosesi için optimum şartlar %58 KOİ giderim verimine ulaşılan pH:3, 4000 mg/L $FeSO_4$ ve 1.6 mg/L H_2O_2 dozu olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda TOK ve toplam fenol parametreleri için deneyler gerçekleştirilmiş olup elde edilen verimler sırasıyla %34.3 ve %53.9 olarak bulunmuştur.

4.2. Antepfıstığı Atıksuyunun UV/Klor İOP ile Arıtım Çalışmaları

4.2.1. Optimum pH'nın Bulunması

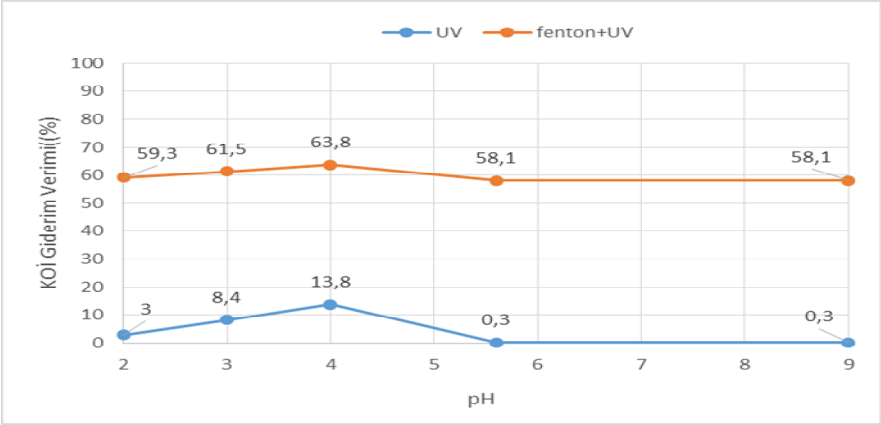
4.2.1.1. Sadece UV Deneyleri

Bu bölümde klor dozlaması yapılmadan belirtilen pH değerlerinde, 120 dakika reaksiyon süresinde UV ışınlamanın etkisi çalışılmıştır. Ham atıksu ve fenton ön arıtımından çıkmış numuneler sedece UV ışığa maruz bırakılmış, deneysel verilere ait sonuçlar çizelge 4.7'de verilerek grafiği şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekilden görüleceği üzere sadece UV ışınlama altında en yüksek KOİ giderim verimi ham atıksuda %13.8 ve fenton ön arıtımı sonrası uygulanan İOP'nde %63.8 ile ph:4 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.7 Sadece UV ışınlamada optimum pH'nın bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Klor Dozu(mg/L)	0				
süre(dk)	120				
pH	2	3	4	5,6	9
verim (%)	3	8,4	13,8	0,3	0,3
toplam verim(%)	59,3	61,5	63,8	58,1	58,1



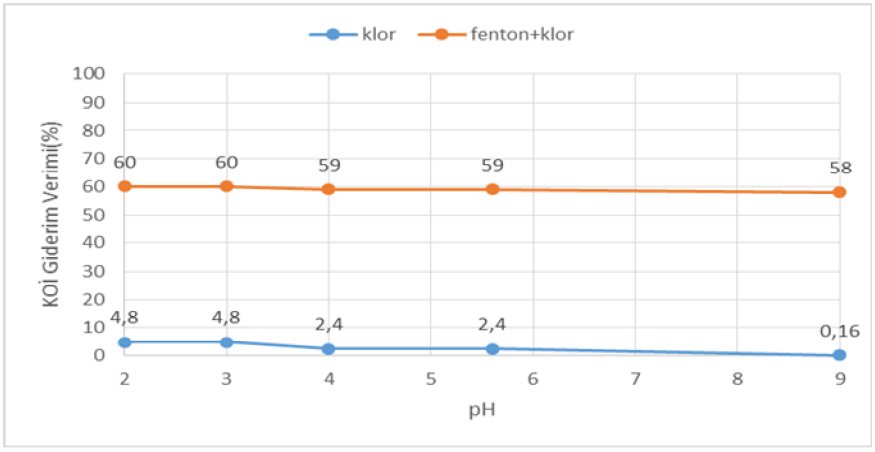
Şekil 4.6 Sadece UV ışınlamada pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi

4.2.1.2. Sadece Klor Deneyleri

Bu aşamada deneyler numunelerin UV ışıması olmadan belirtilen pH değerinde ve oksidant dozunda 120 dk reaksiyon süresinde ham atıksu ve fenton ön arıtımından çıkmış numunelere uygulanmıştır. Şekil 4.7'den görüleceği üzere UV ışınlamanın yapılmadığı, 2000 mg/L klor dozu ve 120 dk reaksiyon süresinde ham atıksuda %4.8, fenton ön arıtımı sonrası İOP'nde %60 KOİ giderim verimi pH 2 ve 3 değerlerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.8 Sadece klor dozlamasında optimum pH'nın bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Klor Dozu(mg/L)	2000				
süre(dk)	120				
pH	2	3	4	5,6	9
verim (%)	4,8	4,8	2,4	2,4	0,16
toplam verim(%)	60	60	59	59	58



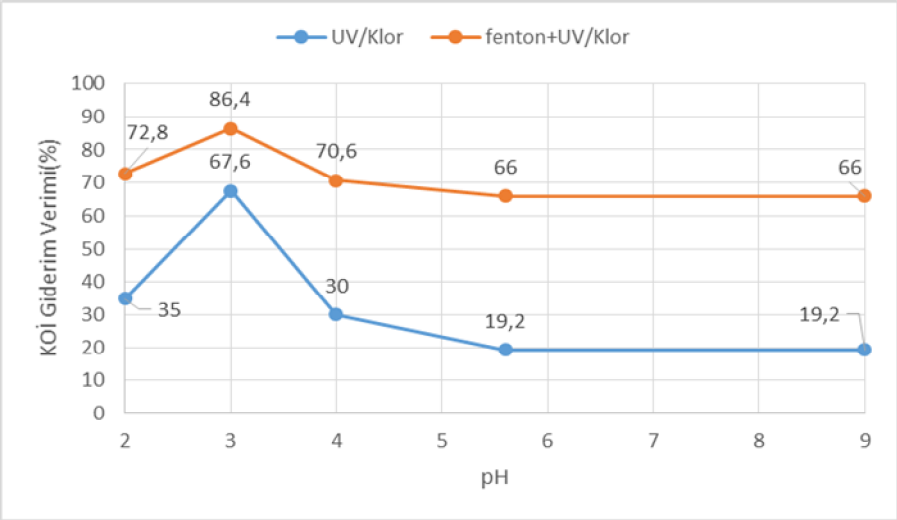
Şekil 4.7 Sadece Klor dozlamasında pH' nın KOİ giderim verimine etkisi

4.2.1.3. UV/Klor İOP Deneyleri

UV ışınlamanın ve oksidant dozlamasının birlikte yapıldığı, bu iki parametrenin etkilerinin belirlendiği aşamadır. Oksidant dozu, reaksiyon süresi ve UV yoğunluğu sabit tutularak belirtilen pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Literatür taramalarından elde edilen veriler ışığında klor dozajı 2000 mg/L, reaksiyon süresi 120 dk olarak seçilmiştir. Deneysel verilere ait sonuçlar çizelge 4.9'de verilerek grafiği şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 UV/Klor İOP'nde optimum pH'nın bulunması

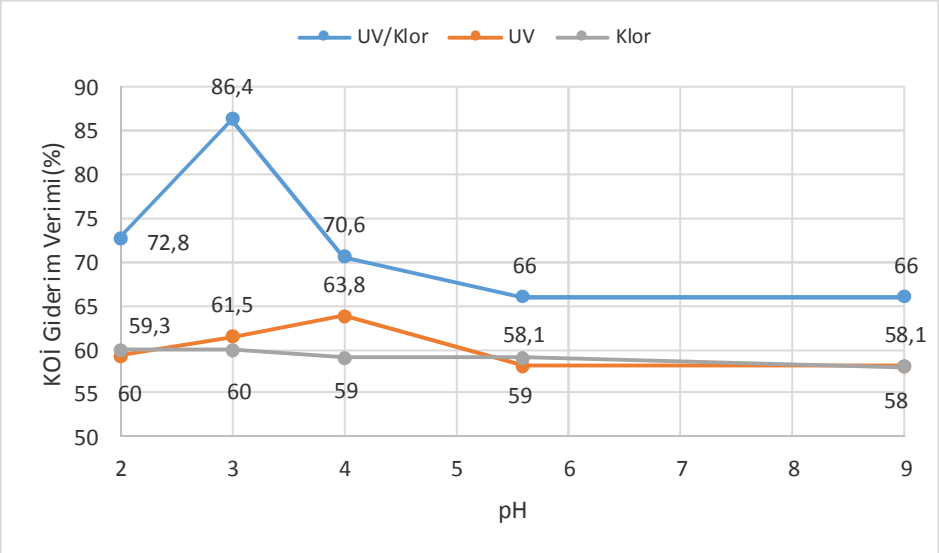
Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Klor dozu (mg/L)	2000				
süre(dk)	120				
pH	2	3	4	5,6	9
verim (%)	35	67,6	30	19,2	19,2
toplam verim(%)	72,8	86,4	70,6	66	66



Şekil 4.8 UV/Klor İOP'nde pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi

Yukarıda verilen şekil 4.8'den anlaşılacağı üzere UV ışıma altında sabit oksidant dozu ve reaksiyon süresinde farklı pH değerlerinde çalışılarak KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Başlangıç atıksu pH'sındaki artış pH:3'e kadar verimi artırmıştır, ancak bu noktadan sonra pH'daki artış verimi negatif etkileyerek düşmesine neden olmuştur. pH:3 değerinde ham atıksuda %67.6, fenton ön arıtımı sonrası İOP'nde ise %86.4 olmak üzere en yüksek KOİ giderim verimine ulaşıldığından optimum değer olarak belirlenmiştir (şekil 4.8).

Optimum pH'nın belirlenmesinde ham atıksu ve fenton ön arıtımı sonrası elde edilen numuneler için yürütülen deneylerde sadece klor dozlaması ve sadece UV ışınlamanın olduğu aşamalarda tablo ve grafiklerden görüleceği üzere etkili bir KOİ giderimi gerçekleşmemiştir. Bu da oksidanın ve UV ışımanın tek başlarına yeterince etkin arıtım yapamadığının göstergesidir. Bununla birlikte UV ışımanın ve oksidant dozlamasının birlikte yapıldığı İOP'nde etkin giderimler sağlanmıştır. Ancak ham atıksuya uygulanan İOP'ne nazaran fenton prosesi ile ön işlemden geçmiş atıksuya uygulanan İOP ile çok daha etkin bir arıtım gerçekleşmiş olup yukarıda ifade edildiği gibi en yüksek giderim verimine ulaşılmıştır (şekil 4.9).



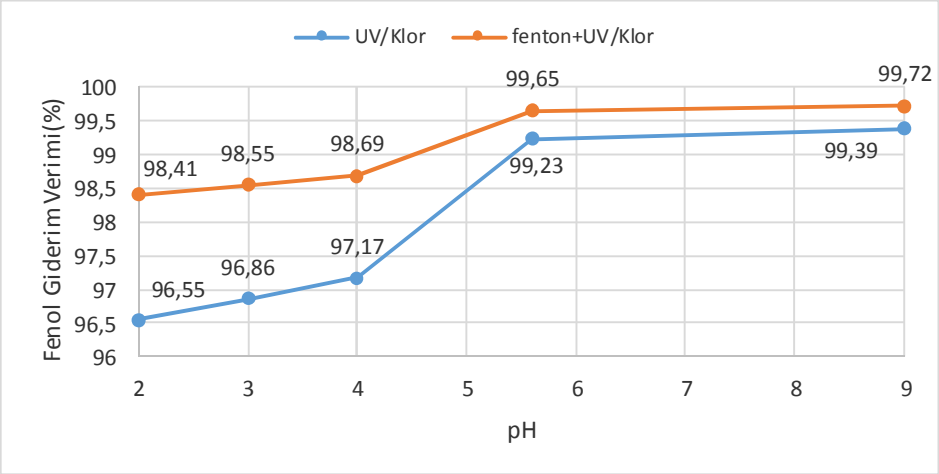
Şekil 4.9 UV/Klor, Sadece Klor ve UV sistemlerinde pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi

Optimum pH'nın bulunmasında en yüksek KOİ giderim verimi fenton ön arıtımı sonrası UV/Klor İOP'nde elde edildiğinden toplam fenol ve toplam organik karbon analizleri bu aşama için yapılmıştır.

Toplam fenol analizlerinden elde edilen değerler çizelge 4.10'da verilmiş, sonuçlar ise şekil 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge ve şekilden anlaşılacağı üzere KOİ parametresinin aksine pH'nın fenol giderimi üzerine etkisi artan pH değeri ile artış göstermiştir. En yüksek giderim verimine ham atıksuda %99.39, fenton ön arıtımı sonrası İOP'nde %99.72 ile pH:9 değerinde ulaşılmıştır.

Çizelge 4.10. UV/Klor İOP'nde fenol parametresi için optimum pH'nın bulunması

Numune	1	2	3	4	5
Klor Dozu (mg/L)	2000				
süre(dk)	120				
pH	2	3	4	5,6	9
verim (%)	96,55	96,86	97,17	99,23	99,39
toplam verim(%)	98,41	98,55	98,69	99,65	99,72



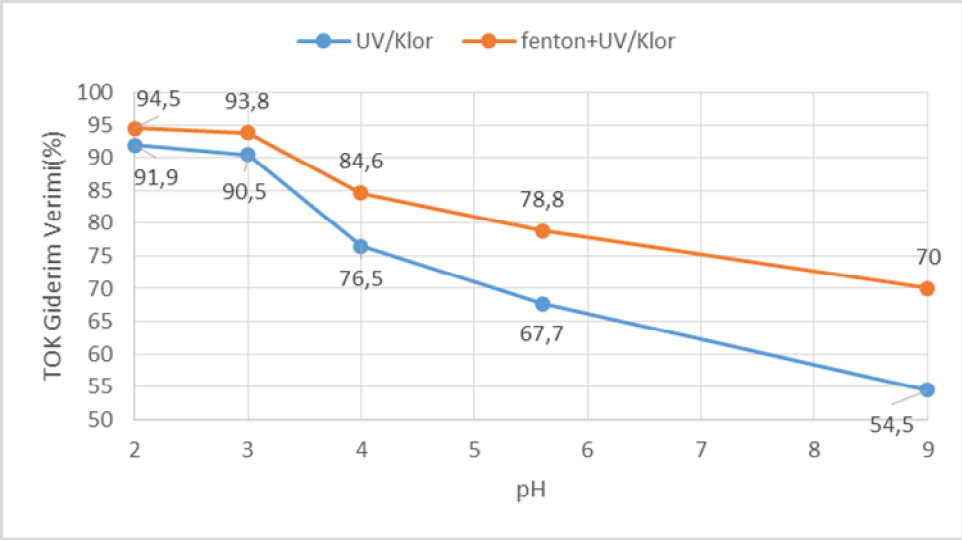
Şekil 4.10. UV/Klor İOP'nde pH'nın fenol giderim verimi üzerine etkisi

Ancak çalışılan pH değerlerinin hepsinde %98 üzerinde bir giderim verimi elde edilmiştir. Burada en yüksek KOİ giderim verimini elde edildiği pH değerindeki fenol giderimine bakıldığında fenton ön arıtımı sonrası İOP'nde %98.55'lik bir verim elde edildiği görülür. Elde edilen verim değerleri arasındaki fark çok fazla olmadığından fenol parametresi içinde optimum pH değerini 3 olarak alabiliriz.

Toplam organik karbon analizlerinden elde edilen sonuçlar çizelge 4.11'de verilmiş, sonuçlar ise şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. UV/Klor İOP'nde TOK parametresi için optimum pH'nın bulunması

Numune	1	2	3	4	5
Klor Dozu (mg/L)	2000				
süre(dk)	120				
pH	2	3	4	5,6	9
verim (%)	91,9	90,5	76,5	67,7	54,5
toplam verim(%)	94,5	93,8	84,6	78,8	70

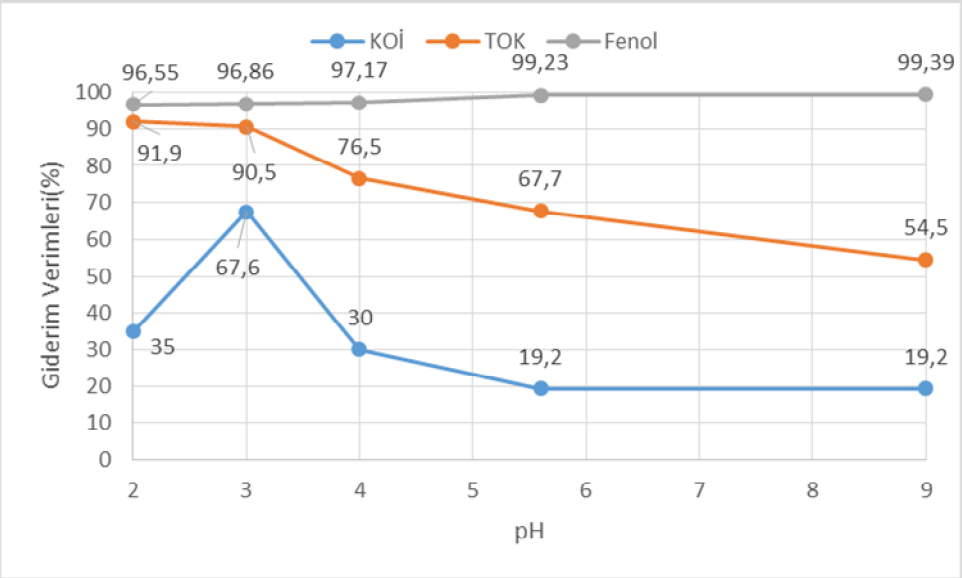


Şekil 4.11. UV/Klor İOP'nde pH'nın TOK giderim verimi üzerine etkisi

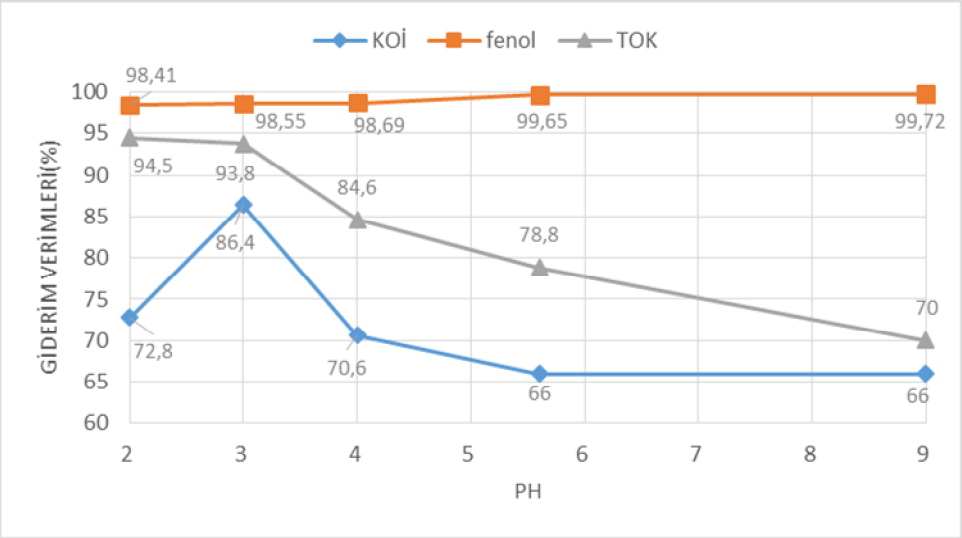
Çizelge ve şekilden görüleceği üzere numune pH'sının artması ile TOK giderim veriminde ters orantılı olacak şekilde sürekli bir azalma meydana gelmiştir. Dolayısı ile en yüksek verim en düşük pH değeri olan 2'de ham atıksuda %91.9, fenton ön arıtımı sonrasında %94,5 olarak elde edilmiştir.

KOİ ve toplam fenol parametrelerinde optimum pH değeri olarak belirlediğimiz pH:3 değerinde ise ham atıksuda %90.5, fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde %93.8 TOK giderimi sağlanmıştır. Bu iki pH değerinde elde edilen TOK giderim verimleri arasında fazla fark bulunmadığından ve diğer parametrelerde elde edilen en yüksek giderim verimlerine pH:3 değerinde ulaşıldığından optimum pH olarak belirlenmiştir. Yapılan analizler neticesinde optimum pH'da KOİ, TOK ve toplam fenol parametreleri için elde edilen toplam giderim verimleri sırasıyla %86.4, %98.55 ve %93.8 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.12 ve 4.13'den görüleceği üzere ham atıksuya uygulanan İOP'ne nazaran fenton ön arıtımı sonrası uygulanan İOP'si KOİ parametresi için etkin bir giderim sağlanmasına neden olmuştur. Ancak TOK ve fenol parametreleri için ham atıksuda ve fenton ön arıtımı sonrası uygulanan İOP'nde elde edilen verimler arasında fazla fark oluşmamıştır. Buda ham atıksuda TOK ve fenol parametreleri için ön arıtım olmadan UV/Klor İOP ile yeterli giderimin yapılabileceği ancak KOİ parametresi için bunun yeterli olamayacağı söylenebilir. Bununla birlikte KOİ değerinin TOK ve fenol değerlerinden oldukça yüksek olması ve antepfistığı atıksuyunun yüksek KOİ değeri ile karakterize edilmesi bu atıksuyun arıtımında ön arıtım yapılmasını gerekli kılmaktadır.



Şekil 4.12. Ham Atıksuya UV/Klor İOP'nde pH'nın KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi



Şekil 4.13. Fenton Sonrası UV/Klor İOP'nde pH'nın KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi

4.2.2. Optimum Klor Dozunun Bulunması

4.2.2.1. Sadece UV Deneyleri

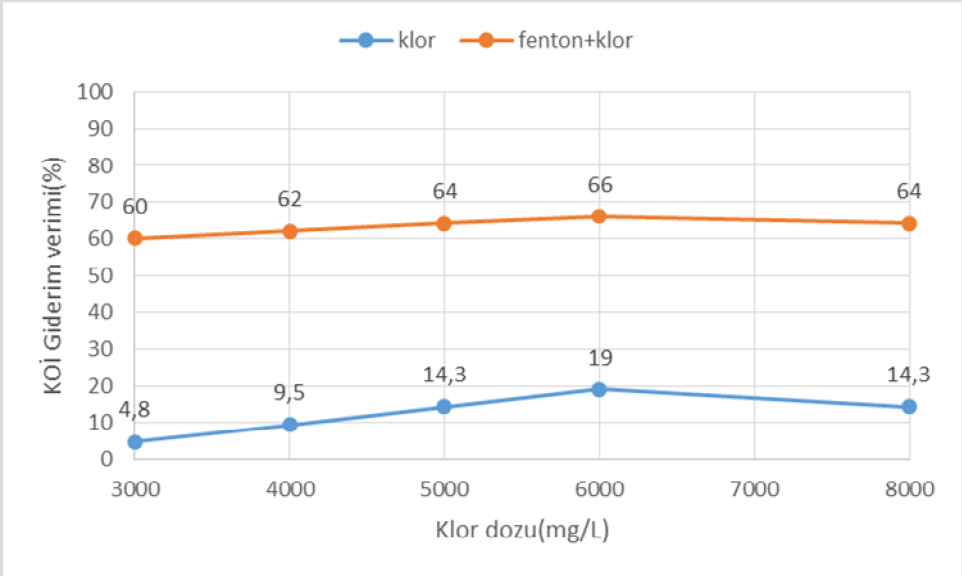
Bu aşamada klor dozlaması yapılmadığından pH:3'te ve 120 dk reaksiyon süresinde sadece UV deney verileri optimum pH'nın bulunması kısmında yapılmış olup elde edilen KOİ giderim verim sonuçları ham atıksuda %8,4, fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde %61,5 olarak bulunmuştur.

4.2.2.2. Sadece Klor Deneyleri

UV ışıması olmadan farklı miktarlarda klor dozlarının optimum pH ve 120 dk reaksiyon süresinde giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda çizelge 4.12'de verilmiş, şekil 4.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12 Sadece Klor dozlamasında optimum klor dozunun bulunması

Numune	1	2	3	4	5
pH	3				
süre(dk)	120				
Klor Dozu (mg/L)	3000	4000	5000	6000	8000
verim (%)	4,8	9,5	14,3	19	14,3
toplam verim(%)	60	62	64	66	64



Şekil 4.14 Sadece Klor dozlamasında klor dozunun KOİ giderim verimine etkisi

Optimum pH'da, 120 dk reaksiyon süresinde sadece klor dozunun giderim verimine etkisinin araştırıldığı UV ışımanın olmadığı deneylerde artan klor dozuyla giderim veriminin belli bir değere kadar arttığı, bu değerden sonra oksidant dozundaki artışın verimi olumsuz etkilediği ve verimi düşürdüğü gözlenmiştir. Klor dozu 3000 mg/L'den 6000 mg/L'ye yükseltildiğinde KOİ giderim veriminde ham atıksuda %14,2'lik, fenton ön arıtımı sonrasında uygulana İOP'nde ise %6'lık verim artışı olmuştur. Klor dozu 8000 mg/L'ye çıkarıldığında verimde ham atıksuda %4,7, fenton ön arıtımı sonrasında %2'lik bir düşüş gerçekleşmiştir. Deneyler sonucunda optimum

doz olarak pH:3'te, 120 dk reaksiyon süresinde %66 ile en yüksek giderim veriminin elde edildiği 6000 mg/L klor belirlenmiştir.

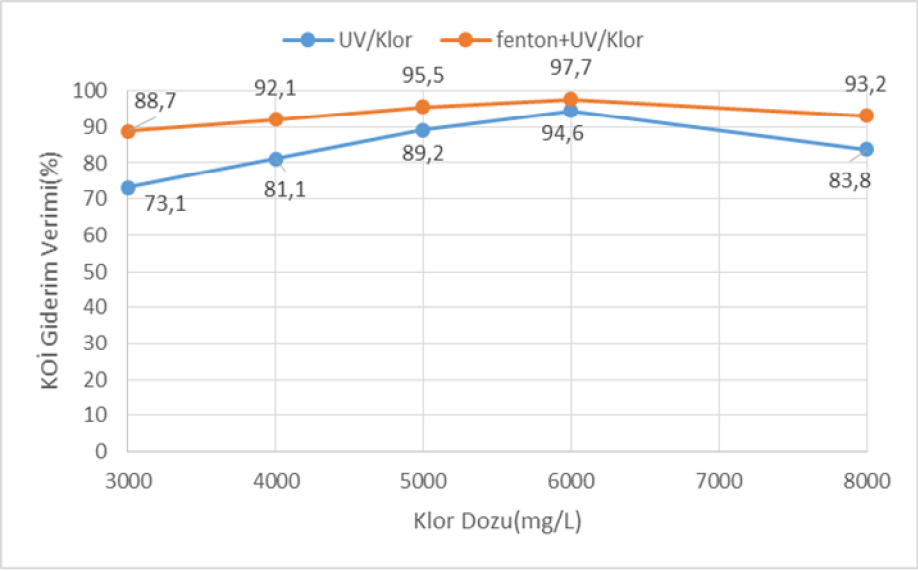
4.2.2.3. UV/Klor İOP Deneyleri

UV ışınlama altında optimum pH ve 120 dk reaksiyon süresinde farklı klor dozlamaları yapılarak UV ışınlama ve oksidant dozunun birlikte oluşturduğu etkilerin incelendiği bölümdür.

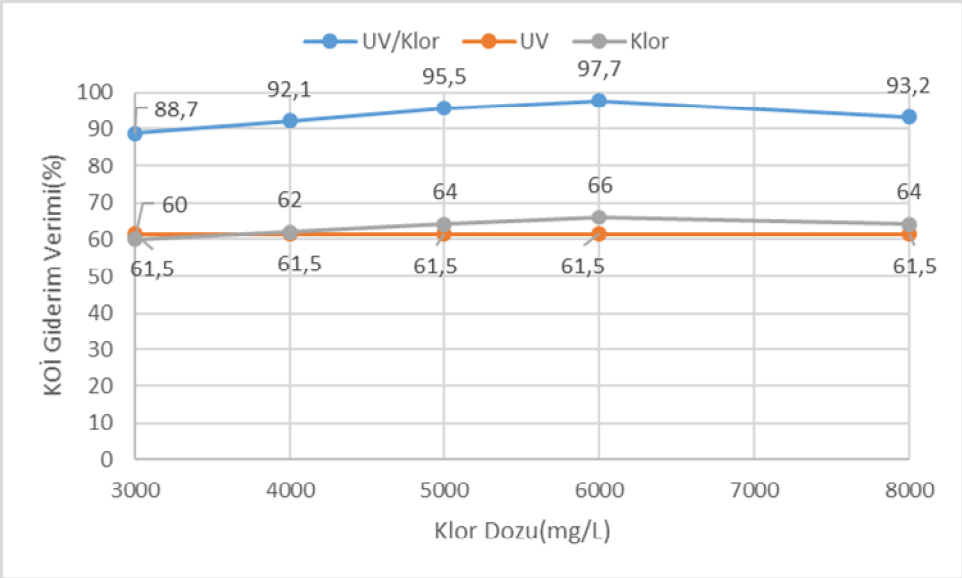
Çizelge 4.13 ve şekil 4.15'den görüldüğü üzere oksidant dozunun 3000 mg/L'den 6000 mg/L'ye kadar artırılması ile verimde artış gözlenmiştir. 3000 mg/L klor dozunda toplamda %88,7 KOİ giderim verimi elde edilirken dozun 6000 mg/L'ye çıkarılmasıyla verimde %9'luk artış meydana gelerek fenton ön arıtımı sonrasında UV/Klor İOP'nde verim %97,7 'ye ulaşmıştır. Dozun 6000 mg/L'den 8000 mg/L'ye yükselmesi verimi olumsuz etkilemiş, KOİ giderim verimi %4,5'lik azalmayla %93,2'ye gerilemiştir.

Çizelge 4.13 UV/Klor İOP'nde optimum klor dozunun bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
pH	3				
süre(dk)	120				
Klor Dozu (mg/L)	3000	4000	5000	6000	8000
verim (%)	73,1	81,1	89,2	94,6	83,8
toplam verim(%)	88,7	92,1	95,5	97,7	93,2



Şekil 4.15 UV/Klor İOP'nde klor dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi



Şekil 4.16 UV/Klor, Sadece Klor ve UV sistemlerinde klor dozunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi

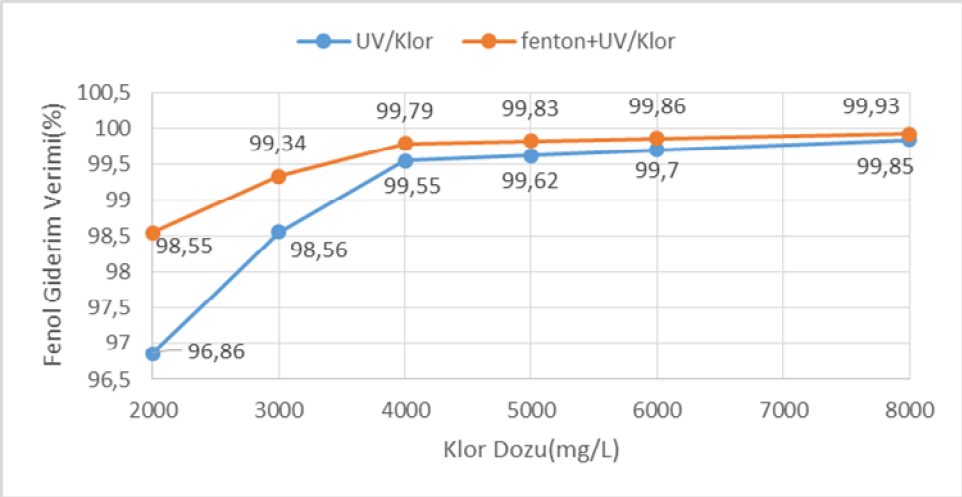
Optimum oksidant dozunun belirlenmesi için yürütülen deneylerin sadece klor dozlaması ve sadece UV ışınlamanın olduğu aşamalarda şekil 4.15 ve 4.16'dan görüldüğü gibi etkili bir KOİ giderimi gerçekleşmemiştir. Bu da oksidantın ve UV ışınlamanın tek başlarına yeterince etkin arıtım yapamadığını, ancak UV ışımanın ve oksidant dozlamasının birlikte yapıldığı sabit UV ışımada, pH:3'te, 6000 mg/L klor dozunda ve 120 dk reaksiyon süresinde ham atıksuda %94,6, fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde %97,7 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar neticesinde en yüksek giderim veriminin ulaşıldığı 6000 mg/L klor optimum doz olarak belirlenmiştir.

Optimum klor dozunun bulunmasında en yüksek KOİ giderim verimi UV/Klor İOP'nde elde edildiğinden TOK ve toplam fenol analizleri bu aşama için yapılmıştır.

Toplam fenol analizlerinde elde edilen değerler çizelge 4.14'de verilmiş, sonuçlar şekil 4.17'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. UV/Klor İOP'nde fenol parametresi için optimum klor dozunun bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	6
pH	3					
süre(dk)	120					
Klor Dozu	2000	3000	4000	5000	6000	8000
verim (%)	96,86	98,56	99,55	99,62	99,7	99,85
toplam verim(%)	98,55	99,34	99,79	99,83	99,86	99,93



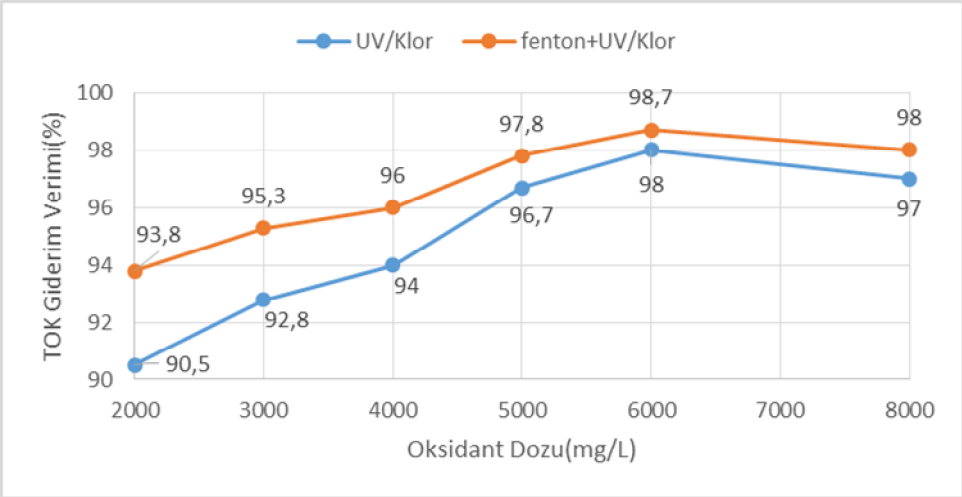
Şekil 4.17. UV/Klor İOP'nde klor dozunun fenol giderim verimi üzerine etkisi

Fenol gideriminde optimum klor dozunun bulunmasında optimum pH'da 120 dk reaksiyon süresinde farklı klor dozlarında deneyler yapılmıştır. Şekil 4.17'den görüleceği üzere artan klor dozuyla birlikte fenol giderim verimide artış göstermiştir. Uygulanan tüm dozlarda toplamda %98 üzerinde verimler elde edilmiş olup 8000 mg/L klor dozunda verim değeri ham atıksuda %99,85, fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde ise %99,93 en yüksek değerler olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte KOİ parametresinde 6000 mg/L'ye kadar verim artarak toplamda %97,7'ye ulaşmış, bu değerden sonra verim negatif etkilenerek azalma göstermişti. Dolayısıyla en yüksek KOİ veriminin elde edildiği 6000 mg/L klor dozunda fenol giderimine bakıldığında %99,86 gibi bir değere ulaşıldığı görülmektedir. Bu değer 8000 mg/L klor dozunda ulaşılan değere oldukça yakındır ve KOİ konsantrasyonunu fenol konsantrasyonundan oldukça fazla olduğu düşünülürse KOİ giderim veriminin yüksek olduğu dozun optimum şeçilmesi daha uygun olacaktır. Dolayısıyla fenol gideriminde %99,86 giderim verimine ulaşıldığı 6000 mg/L klor optimum doz olarak belirlenmiştir.

TOK analizlerinde elde edilen değerler çizelge 4.15'de verilmiş, sonuçlar şekil 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. UV/Klor İOP'nde TOK parametresi için optimum klor dozunun bulunması

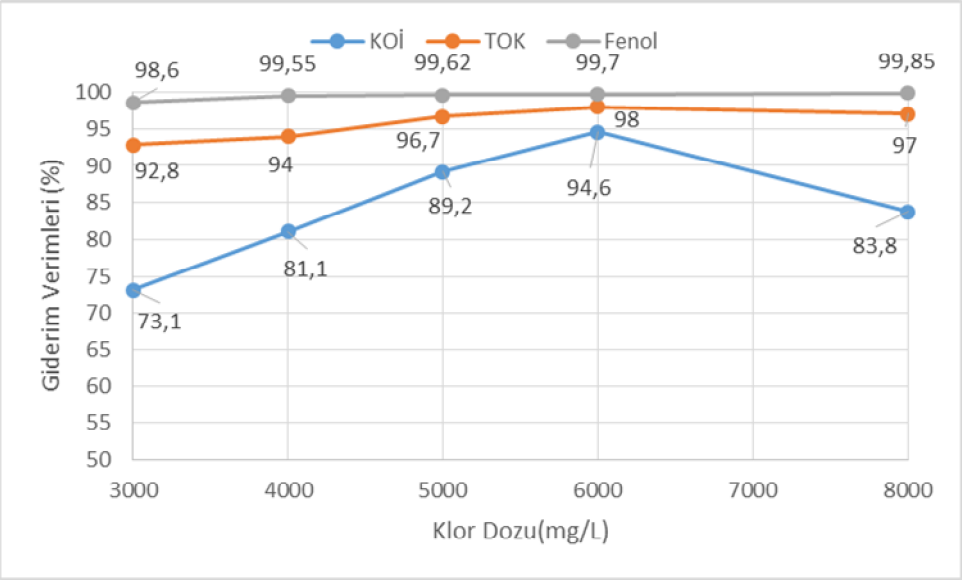
Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
süre(dk)	120					
Klor Dozu	2000	3000	4000	5000	6000	8000
verim (%)	90,5	92,8	94	96,7	98	97
toplam verim(%)	93,8	95,3	96	97,8	98,7	98



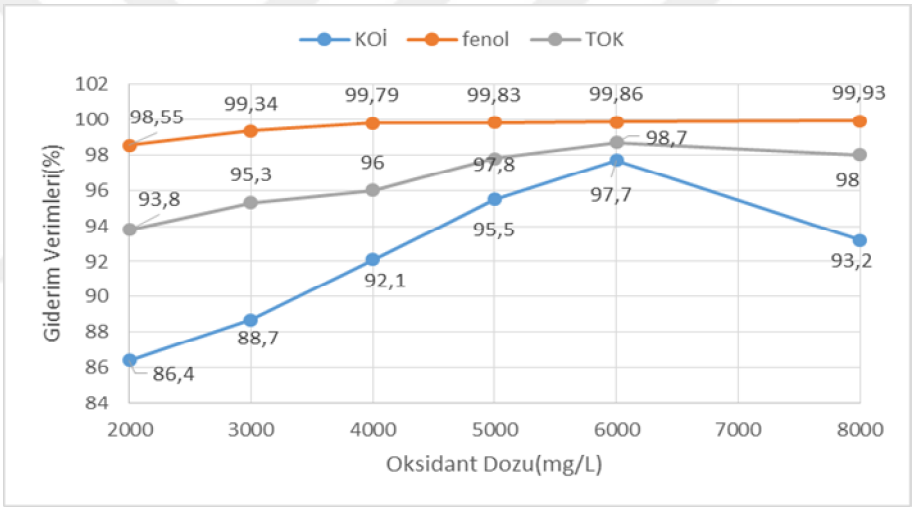
Şekil 4.18. UV/Klor İOP'nde klor dozunun TOK giderim verimi üzerine etkisi

TOK gideriminde optimum klor dozunun bulunmasında optimum pH'da, 120 dk reaksiyon süresinde ve farklı klor dozlarında deneyler yapılmıştır. Şekil 4.18'den görüleceği üzere artan klor dozuyla birlikte TOK giderim verimide artış göstermiş olup fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde %98.7 ile en yüksek giderime 6000 mg/L klor dozunda ulaşılmıştır. Bu noktadan sonra artan klor dozuyla birlikte verimde azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte 6000 mg/L klor dozunda KOİ için en yüksek verim elde edilmesine karşın en yüksek fenol giderimine 8000 mg/L klor dozunda ulaşılmıştı. Ancak toplam fenol için 6000 mg/L dozda elde edilen verim değeri 8000 mg/L klor dozunda ulaşılan değere oldukça yakın olduğu ve KOİ konsantrasyonun fenol konsantrasyonundan oldukça fazla olduğu düşünülürse KOİ ve TOK giderim veriminin yüksek olduğu 6000 mg/L klor dozunun optimum şeçilmesi daha uygun olacaktır.

Şekil 4.19 ve 4.20'den anlaşılacağı üzere optimum pH'nın belirlenmesinden sonra ham atıksuya ve fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP'nde KOİ, TOK ve fenol parametreleri için elde edilen verimler gösterilmiştir. Burada uygulanan prosesler sonucunda tüm parametreler için hem ham atıksu için hemde fenton ön arıtımından sonra oluşan numunelerde yaklaşık giderim verim değerlerine ulaşılmıştır. Ancak KOİ değerinin çok yüksek değerde olması ve deşarj limitlerinin altına indirilmek istenmesi oluşan bu küçük verim farklarını önemli kılmaktadır. Dolayısıyla en yüksek KOİ giderim veriminin ulaşıldığı klor dozu optimum değer olarak alınmıştır.



Şekil 4.19. Ham Atıksuya UV/Klor İOP'nde klor dozunun KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi



Şekil 4.20. Fenton Ön Arıtımı Sonrasında UV/Klor İOP'nde klor dozunun KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi

4.2.3. Optimum Reaksiyon Süresinin Bulunması

4.2.3.1. Sadece UV Deneyleri

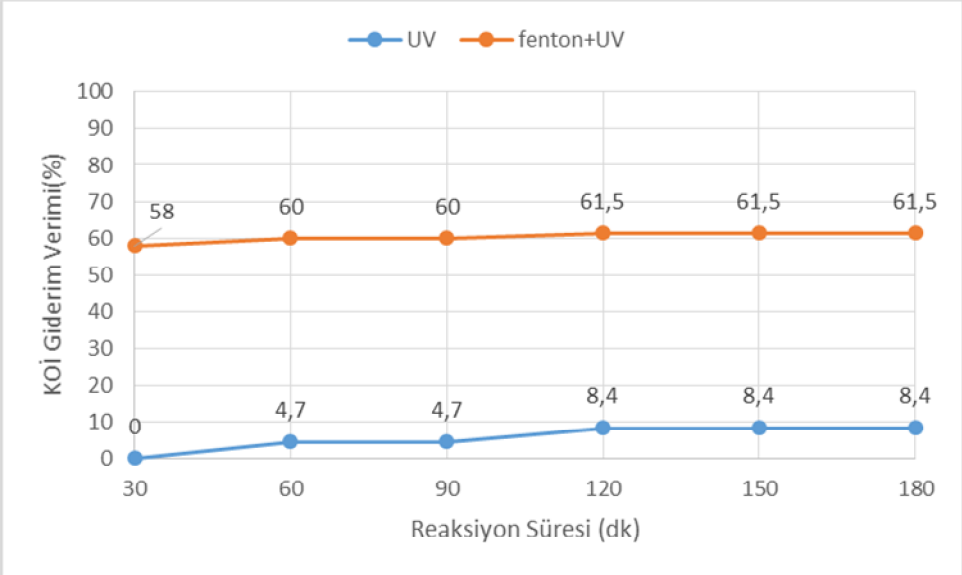
Oksidant dozlaması yapılmadan sadece UV ışınlama altında reaksiyon sürelerinin etkisi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.16'da verilerek şekil 4.21'de gösterilmiştir.

Oksidant dozlaması olmadan optimum pH'da sadece UV ışımanın etkisinin farklı reaksiyon sürelerinde incelendiği bu aşamada giderim veriminin çok etkin olmadığı görülmüştür. 120, 150 ve 180 dk reaksiyon sürelerinde %8,4'lük ham atıksuda, %61,5 fenton ön arıtmı sonrasında uygulanan İOP'nde en yüksek KOİ giderim

verimi elde edilmiştir. 120 dk'dan sonra reaksiyon süresinin artırılması verimi etkilemediğinden bu aşamada optimum süre 120 dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. Sadece UV ışınlamada optimum reaksiyon süresinin bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
Klor Dozu (mg/L)	0					
süre(dk)	30	60	90	120	150	180
verim (%)	0	4,7	4,7	8,4	8,4	8,4
toplam verim(%)	58	60	60	61,5	61,5	61,5



Şekil 4.21. Sadece UV ışınlamada reaksiyon süresinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

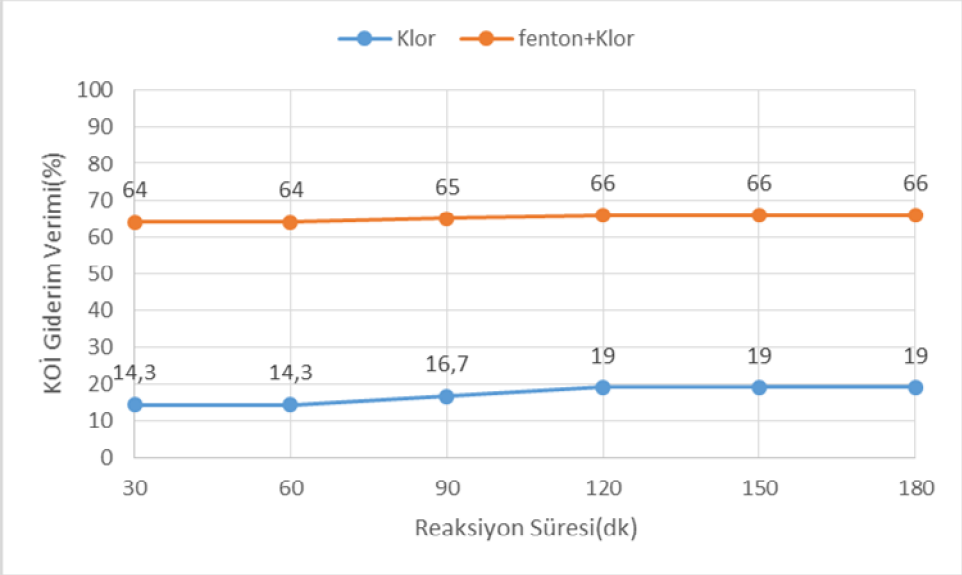
4.2.3.2. Sadece Klor Deneyleri

Bu aşamada numuneler UV ışıması olmadan optimum pH ve oksidant dozunda reaksiyon süresinin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.17'de verilerek şekil 4.22'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Sadece Klor dozlamasında optimum reaksiyon süresinin bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
Klor Dozu	6000 mg/L					
süre(dk)	30	60	90	120	150	180
verim (%)	14,3	14,3	16,7	19	19	19
toplam verim(%)	64	64	65	66	66	66

Optimum pH ve oksidant dozunda UV ışımanın olmadığı deneylerde reaksiyon süresinin giderim verimine etkisinin araştırılmış ve artan reaksiyon süresi verimi bir miktar artırmış ancak 120 dk'dan sonra verimde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Reaksiyon süresi 30 dk'dan 120 dk'ya çıkarıldığında ham atıksuda verimde %4,7, fenton ön arıtımı sonrasında ise %2 artış meydana gelmiştir. Bu aşamada %66'lık giderim veriminin elde edildiği 120 dk reaksiyon süresi optimum olarak belirlenmiştir.



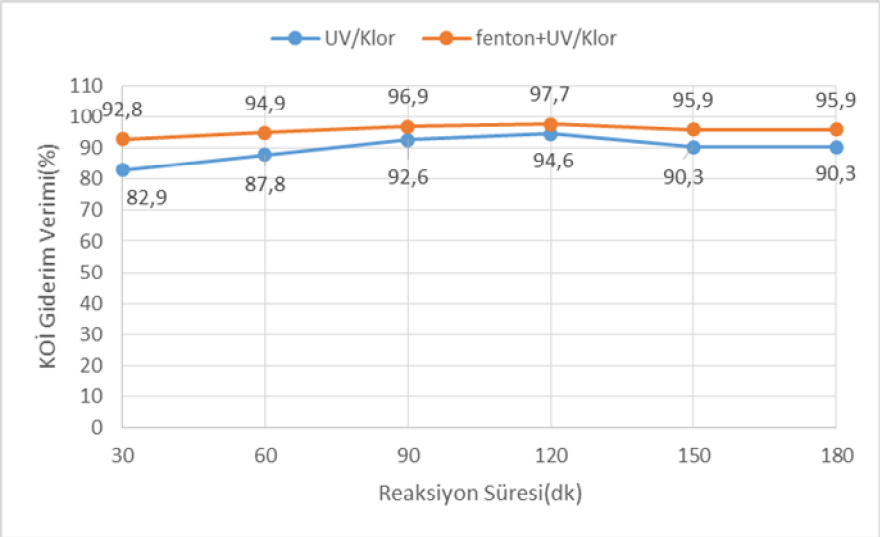
Şekil 4.22. Sadece Klor dozlamasında reaksiyon süresinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

4.2.3.3. UV/Klor İOP Deneyleri

Optimum pH ve oksidant dozunda, UV ışıma altında farklı reaksiyon sürelerinde deneyler yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.18'de verilerek şekil 4.23'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. UV/Klor İOP'nde optimum reaksiyon süresinin bulunması

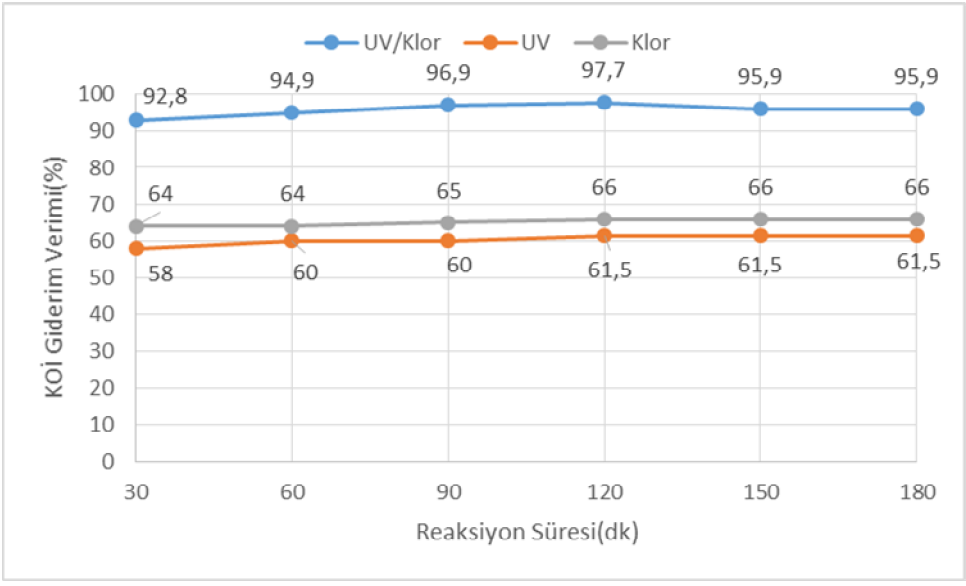
Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
Klor Dozu (mg/L)	6000 mg/L + UV Işıma					
süre(dk)	30	60	90	120	150	180
verim (%)	82,9	87,8	92,6	94,6	90,3	90,3
toplam verim(%)	92,8	94,9	96,9	97,7	95,9	95,9



Şekil 4.23. UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

Çizelge ve şekilde görüldüğü üzere reaksiyon süresinin artması giderim verimini belli bir değere kadar artırmış, bu değerden sonra verimde azalma meydana gelmiştir. 30 dk reaksiyon süresinde fenton ön arıtımı sonrasında uygulanan İOP ile %92,8 KOİ giderim verimi elde edilirken 120 dk reaksiyon süresinde %4,9'luk artışla tez sürecinde uygulanan aşamalarda elde edilen en yüksek verim olan %97,7'ye ulaşılmıştır.

Sürenin 120 dk'dan 180 dk'ya çıkarılmasıyla verim olumsuz etkilenmiş, %1,8'lik azalmayla %95,9'a gerilemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan UV/Klor İOP deneylerinde optimum pH ve oksidant dozunda, UV ışıma altında %97,7 toplam KOİ giderim verimiyle 120 dk reaksiyon süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23 UV/Klor, Sadece Klor ve UV sistemlerinde reaksiyon süresinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

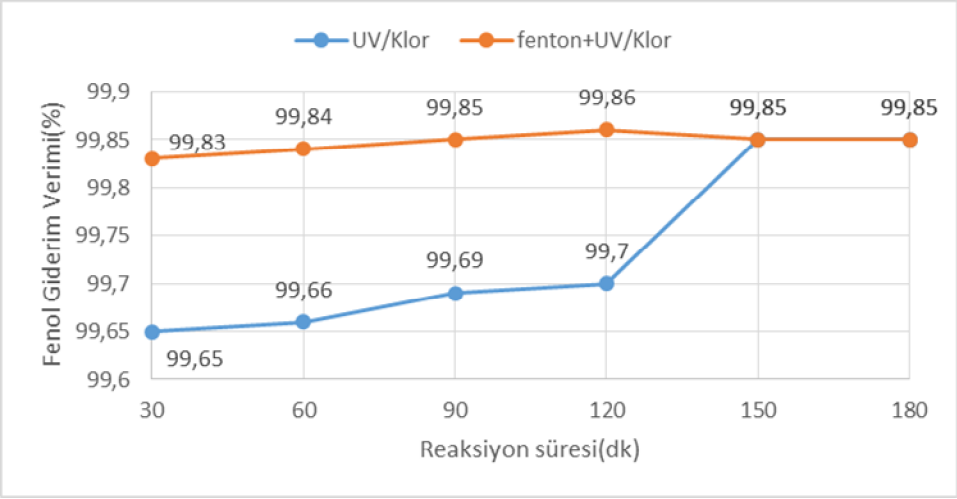
Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi için yürütülen deneylerin sadece UV ışıması ve sadece oksidantın kullanıldığı aşamalarda elde edilen verilerden anlaşılacağı üzere etkin bir giderim gerçekleşmemiştir. Buda oksidantın ve UV ışımanın tek başlarına yeterince etkili olmadığını göstermektedir. Ancak oksidant ile UV ışımanın birlikte kullanıldığı UV/Klor İOP'nde 6000 mg/L klor dozunda, pH:3'te ve 120 dk reaksiyon süresinde ham atıksuda %94,6, fenton ön arıtımı sonrasın İOP'nde %97,7 toplam KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Yapılan tüm UV/Klor İOP deneylerinde en yüksek giderim veriminin elde edildiği bu değerler antepfistığı atıksuyunun arıtımı için optimum işletme şartları olarak belirlenmiştir.

Optimum reaksiyon süresinin bulunmasında en yüksek KOİ giderim verimi UV/Klor İOP'nde elde edildiğinden TOK ve toplam fenol analizleri bu aşama için yapılmıştır.

Toplam fenol analizlerinde elde edilen değerler çizelge 4.19'da verilmiş, sonuçlar şekil 4.24'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. UV/Klor İOP'nde fenol parametresi için optimum reaksiyon süresinin bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
Klor Dozu (mg/L)	6000					
süre(dk)	30	60	90	120	150	180
verim (%)	99,65	99,66	99,69	99,7	99,85	99,85
Toplam verim(%)	99,83	99,84	99,85	99,86	99,85	99,85



Şekil 4.24. UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresinin fenol giderim verimi üzerine etkisi

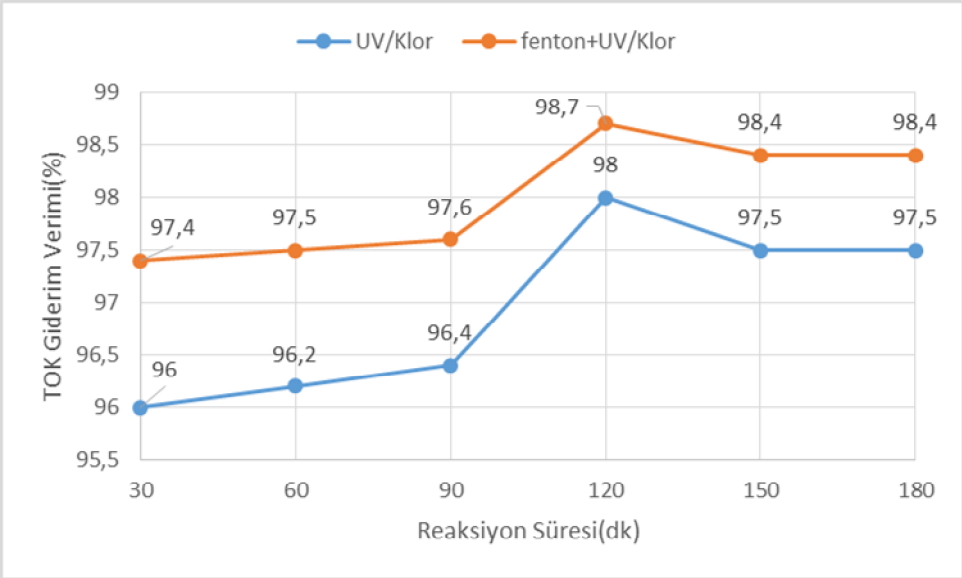
Fenol gideriminde optimum reaksiyon süresinin bulunmasında optimum pH'da, 6000 mg/L klor dozunda ve farklı reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Şekil 4.24'den görüleceği üzere artan reaksiyon süresiyle birlikte fenol giderim verimi de artış göstermiş olup 150 dk'dan sonra verimde değişiklik olmamıştır. Uygulanan tüm reaksiyon sürelerinde toplamda %99 üzerinde verimler elde edilmiş olup 120 dk reaksiyon süresinde verim değeri ham atıksuda %99.7, fenton ön arıtımı sonrası İOP'nde toplamda %99,86 en yüksek değerler olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte KOİ parametresinde de benzer etki gözlenmiş olup 120 dk reaksiyon süresine kadar verim artarak toplamda %97,7'ye ulaşmış, bu değerden sonra verim negatif etkilenerek azalma göstermişti. Dolayısıyla en yüksek KOİ veriminin elde edildiği 120 dk reaksiyon süresinde fenol giderimine bakıldığında %99,86 gibi bir değere ulaşıldığı görülmektedir. Dolayısyla fenol gideriminde %99,86 giderim verimine ulaşıldığı 120 dk optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

TOK analizlerinde elde edilen değerler çizelge 4.20'de verilmiş, sonuçlar şekil 4.25'de gösterilmiştir.

TOK gideriminde optimum reaksiyon süresinin bulunmasında optimum pH ve klor dozunda deneyler yapılmıştır. Şekil 4.25'den görüleceği üzere artan reaksiyon süresiyle birlikte TOK giderim veriminde artış gözlenmiş olup 120'inci dakikada %98.7 ile en yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. Bu dakikadan sonra verimde %1.3'lük bir azalma gerçekleşmiş ve sonrasında verim %98.4'te sabit kalmıştır. Bununla birlikte KOİ ve fenol parametrelerinde benzer etki gözlenmiş olup 120 dk reaksiyon süresine kadar verimler artarak toplamda sırasıyla %97.7 ve %99.86 değerine ulaşmış, bu değerden sonra verimler negatif etkilenerek azalma göstermişti. Dolayısıyla en yüksek giderim verimlerinin elde edilidği 120 dk optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

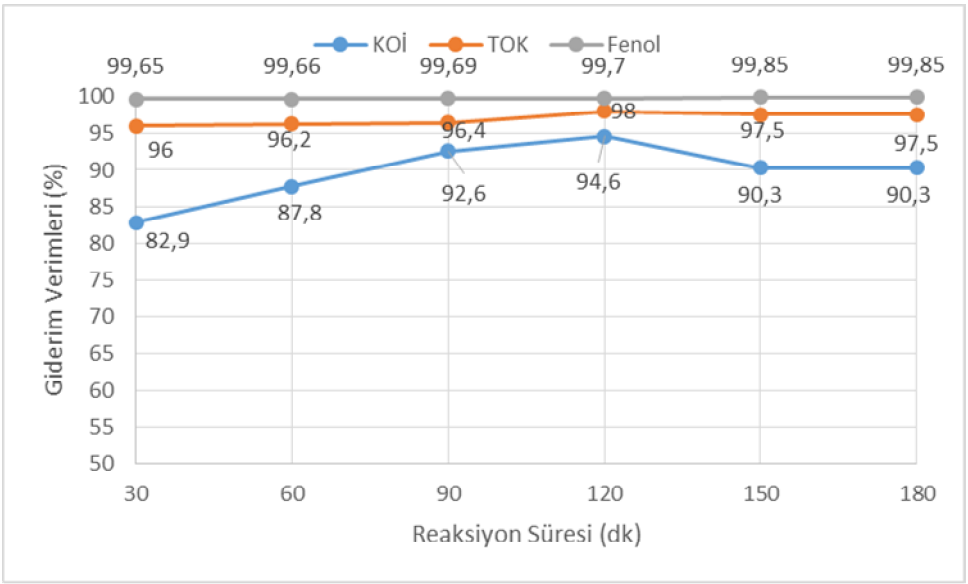
Çizelge 4.20. UV/Klor İOP'nde TOK parametresi için optimum reaksiyon süresinin bulunması

Numune	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
pH	3					
Klor Dozu (mg/L)	6000					
süre(dk)	30	60	90	120	150	180
verim (%)	96	96,2	96,4	98	97,5	97,5
toplam verim(%)	97,4	97,5	97,6	98,7	98,4	98,4



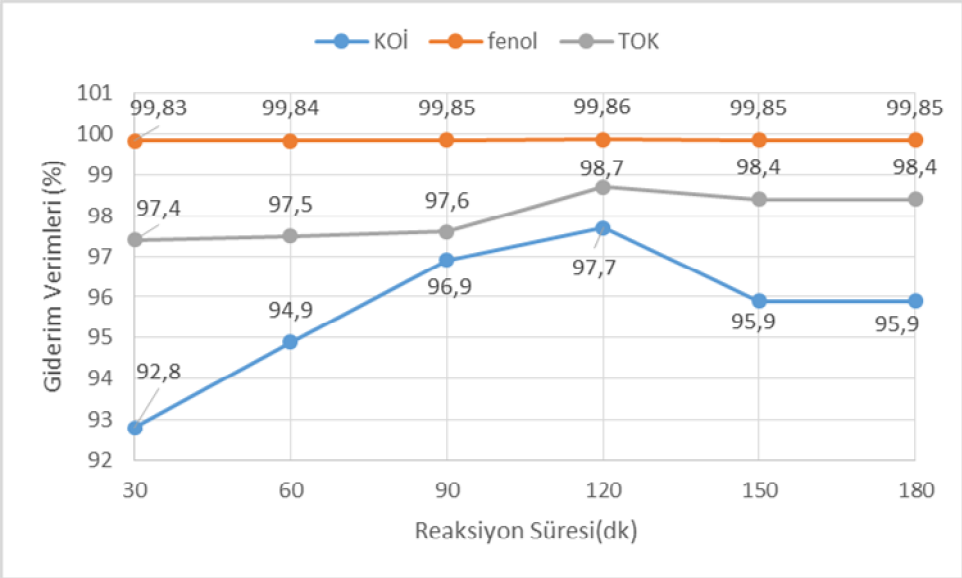
Şekil 4.25. UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresinin TOK giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 4.26 ve 4.27'den anlaşılacağı üzere optimum pH ve klor dozu belirlendikten sonra reaksiyon süresinin etkileri incelenmiş, elde edilen verimler gösterilmiştir. KOİ, TOK ve fenol parametreleri için hem ham atıksu ve hemde fenton ön arıtımından sonra oluşan numunelerde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında aralarında küçük farklar olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla ön arıtımın pek etkili olmadığı söylenebilir. Ancak yüksek kirlilik yüklerinde oluşan küçük verim farkları



Şekil 4.26. Ham Atıksuya UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresinin KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi

parametre değerlerini limitlerin altına indirmede önemli rol oynamaktadır. Keza burada ham atıksuda ulaşılan %94.6 giderim verimiyle KOİ değeri 1520 mg/L seviyesine inmiştir. Fenton ön arıtımından sonra uygulanan UV/Klor İOP ile %97.7 giderim verimi elde edilerek bu değer 650 mg/L seviyesine çekilerek deşarj limitleri sağlamıştır.



Şekil 4.27. Fenton Ön Arıtımı Sonrasında UV/Klor İOP'nde reaksiyon süresinin KOİ, toplam fenol ve TOK giderim verimi üzerine etkisi

4.3. Tartışma

Antepfıstığı işleme tesis atıksuyu ile yapmış olduğumuz giderim çalışmasında fıstık işleme sektörüne ait atıksularla yapılan diğer çalışmalara kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Boncukoğlu ve ark (2012) uyguladığı elektrooksidasyon yöntemiyle KOİ, TOK ve TF parametreleri için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %37.8, %30.1 ve %76 olarak verilmiştir. Elektrooksodasyon yöntemiyle yapılan diğer bir çalışmada Fil ve ark (2014) belirtilen parametreler için sırasıyla %99.8, %76.6 ve %100 giderim verimleri bulmuştur. Ancak belirtilen verim değerlerine ulaşmak için 5 saatlik elektrooksidasyon süresinde 615 kWh/m^3 gibi oldukça yüksek bir enerji sarfiyatı meydana geldiğinden uygulanmasıpek mümkün değildir. Elektrokoagülasyon yöntemini uygulayan Bayar ve ark (2014) KOİ, TOK ve TF parametreleri için sırasıyla %60.1, %50.2 ve %77.3 verim değerlerine ulaşmıştırlar. Bir diğer elektrokoagülasyon çalışmasında Güçlü (2014) KOİ parametresi için %57.4 giderim verimi elde etmiştir. Yukarıda ifade edilen tüm çalışmalar ön arıtım olarak ifade edilip Fil ve ark (2014) tarafından yapılan çalışma hariç antepfıstığı işleme tesis atıksularını tek başlarına

arıtmakta etkili değildirler. Ancak bu tez kapsamında uygulanan Fenton+UV/Klor İOP ile KOİ, TOK ve TF parametreleri için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %97.7, %98.4 ve %99.85 olarak bulunmuş olup GASKİ deşarj limitlerini sağlamıştır. Dolayısıyla uygulanan yöntemin antepfıstığı işleme tesis atıksularının arıtımını yapabileceği ifade edilebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Antepfıstığı işleme tesis atıksularının fenton – UV/Klor kombine ileri oksidasyon prosesleri ile KOİ, TOK ve toplam fenol giderimi üzerine pH değerinin, oksidant dozunun ve reaksiyon süresinin etkilerinin sadece klor dozlaması, sadece UV ışınlama ve UV/Klor İOP'lerinde incelendiği deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

Fenton prosesi ile ön arıtımı yapılarak elde edilen numunelere ve ön işlem görmemiş ham atıksuya uygulanan UV/Klor İOP ile elde edilen verimler neticesinde ön arıtım yapmanın uygulanacak İOP'nin verimini artırdığı ve yüksek kirletici değere sahip KOİ parametresinin deşarj limitlerinin altına indirilmesini sağladığı belirlenmiştir. TOK ve toplam fenol parametreleri için ise ön arıtım yapılmasıyla giderim verimlerinde çok fazla bir artış görülmemiştir. Bu, ham atıksuda TOK ve toplam fenol parametreleri için ön arıtım olmadan UV/Klor İOP ile yeterli giderimin yapılabileceği ancak KOİ parametresi için bunun yeterli olmayacağı ifade edilebilir. Bununla birlikte antepfıstığı işleme tesis atıksularının yüksek KOİ değeri ile karakterize edilmesi fenton prosesi ile ön arıtım yapılmasını gerekli kılmaktadır.

Fenton prosesinin uygulanmasıyla ön arıtımı yapılmış numunelere ve ham atıksuya sadece klor, sadece UV ışıma ve UV/Klor İOP uygulanmış; pH, klor dozu ve reaksiyon sürelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen KOİ giderim verimleri klor ve UV ışımanın tek başına kullanıldığı sistemlerde etkin bir giderimin gerçekleşmediğini göstermiş, bu proseslerin uygulanması sonucunda ulaşılan verim değerleri ile UV/Klor İOP'nde elde edilen verim değerleri arasında oldukça fazla fark olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle TOK ve toplam fenol parametrelerinin giderimi için UV/Klor İOP kullanılmış olup uygulama sonucunda tüm parametreler için yüksek giderim verim değerlerine ulaşılmıştır. UV/Klor İOP'nin ham atıksuya uygulanmasıyla elde edilen veriler neticesinde TOK ve toplam fenol parametreleri için giderim verimlerinin çok fazla değişiklik göstermediği görülmüştür. Ancak KOİ parametresinde fenton prosesi ile ön arıtım yapıldıktan sonra uygulanan UV/Klor İOP ile giderim veriminin ham atıksuya uygulanana nazaran çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Deneyler neticesinde elde edilen KOİ değeri "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği" Tablo 5.9: Sektör: Gıda Sanayii (Sebze, Meyva Yıkama ve İşleme Tesisleri) belirtilen deşarj limitlerini sağlayamamaktadır. Ancak antepfıstığı işleme tesislerinin yoğun olarak bulunduğu Gaziantep iline ait GASKİ kanal deşarj standartları olan KOİ= 1000 mg/L ve pH= 6.5-

10 sınır değerlerinin altında kalarak limitleri sağlamıştır. Dolayısıyla antepfıstığı işleme tesis atıksularının fenton-UV/Klor kombine İOP ile arıtılabileceği söylenebilir.

UV/Klor İOP mikrokirleticiler olarak tanımlanan, µg/L ve ng/L konsantrasyonlarındaki kirleticilerin giderimi amacıyla sentetik atıksularda kullanılmıştır. KOİ, TOK ve TF gibi genel kirletici parametreler içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için herhangi bir uygulamaya literatürde rastlanmamıştır. Ayrıca UV/Klor İOP'nin başka proseslerle kombinasyonu ilk olarak bu tez kapsamında çalışılmıştır. Antepfıstığı işleme tesis atıksularına uygulanması açısından da ilk teşkil etmektedir. Dolayısıyla UV/Klor İOP'nin fenton prosesi ile kombinasyonunun bir ilk olması ve ilk defa genel kirletici parametreleri içeren endüstrüyel atıksu ile çalışması uygulanan yöntemin ve tez çalışmasının orjinalliği açısından oldukça önemlidir.

Antepfıstığı işleme tesis atıksuyunun yüksek fenol içeriği ve uygulanan yöntemde klorun yer alması insan ve çevre sağlığı açısından risk teşkil eden korofenollerin oluşumunun kontrolü önem arz etmektedir. Bu oluşumun takibi ileri yöntemler gerektirdiğinden tez kapsamına alınmamıştır. Yapılacak başka bir çalışmada klorofenol oluşumunun incelenmesi UV/Klor İOP'nin sınırlarının öğrenilmesi açısından önemli olacaktır. Ayrıca tez kapsamında UV/Klor İOP'nin optimizasyonu çalışılmış olup maliyet analizi yapılmamıştır. Yapılacak maliyet analizleri neticesinde sistemin benzer atıksuların arıtımı ve mevcut atıksu arıtma tesilerine entegrasyonu öngörülebilir.

KAYNAKLAR

Ak EB, Açar İ, 1997. Ceylanpınar Tarım İşletmesinde seçilmiş bazı erkek antepfıstığı tiplerinin morfolojik ve biyolojik özellikleri üzerinde bir araştırma. Harran Üniversitesi Araştırma Fonu Müdürlüğü, Sonuç Raporu. Proje No: 08, Şanlıurfa, 92.

Ak EB, 2013. Antepfıstığı Genetik Kaynaklarının Korunması ve Islah Çalışmaları. Antepfıstığı Üretiminden Tüketimine Kadar Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Yolları Paneli, 10 Ekim 2013, Harran Üniversitesi/Şanlıurfa, 8-27

Aktuğ TS, 2012. Antepfıstığında geliştirilen yeni çeşitler, Tekin ve Barak Yıldızı. Antepfıstığı Araştırma Dergisi.Antepfıstığı Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, No 1, 6-7.

Aktuğ TS, Arpacı S, Gözel H, Bilim C, Atlı SA, Tekin H, 2007. Antepfıstığında Çeşit Seçimi. Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayın no:35.

Al Momani FA, Shawaqfeh AT, Mo'ayyed SS, 2007. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. Solar Energy, 81, 10, 1213-8.

Alfano O, Bahnemann D, Cassano A, Dillert R, Goslich R, 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. Catalysis today, 58, 2, 199-230.

Alfano OM, Cabrera MaI, Cassano AE, 1997. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. Journal of Catalysis, 172, 2, 370-9.

Alpert SM, Knappe RUD, Ducoste JJ, 2010. Modeling the UV/hydrogen peroxide advanced oxidation process using computational fluid dynamic. Water research, 44, 1797-808.

Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R, 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53 (1), 51-9.

Anonim, 2004. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği.

Anonim, 2012. Altın fıstık Ltd. Şti 2012. Erişim. Erişim adresi, http://www.trsektor.com/firma/altin-fistik-gida-ma.

Anonymous, 2012. Food and Agricultre Organization, FAOSTAT, http://www.faostat.fao.org, (Haziran 2013)

Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, Soria J, 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: Atool for improving the photoprocess performance. Journal of Photochemistry Reviews, 7, 127-44.

American Water Works Research Foundation, AWWARF,1998. Erişim. Erişim adresi, http://www.awwa.org. (Mıys 2015)

Balanosky E, Herrera F, Lopez A, Kiwi J, 2000. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. Water Research, 34, 2, 582-96.

Baş F, 1990. Antepfıstığının Muhafazası ve Ambalajlanması. Türkiye 1. Antepfıstığı Sempozyumu, Gaziantep, 187-96.

Bayar S, Boncukcuoğlu R, Yilmaz AE, Fil BA, 2014. Pre-treatment of Pistachio Processing Industry Wastewaters (PPIW) by electrocoagulation using Al plate electrode. Separation Science and Technology, 49, 7, 1008-18.

Beitz T, Bechmann W, Mitzner R, 1998. Investigations of reactions of selected azaarenes with radicals in water. 2. Chlorine and bromine radicals. The Journal of Physical Chemistry A, 102, 34, 6766-71.

Benitez F, Acero J, Real F, Rubio F, Leal A, 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. Water Research, 35, 5, 1338-43.

Bhatkhande DS, Kamble SP, Sawant SB, Pangarkar VG, 2004. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. Chemical Engineering Journal, 102, 3, 283-90.

Bilim C, 2013. Antepfıstığında Hasat, Kurutma, İşleme ve Depolamada Geleneksel Uygulamalar ve İnovasyonlar. Antepfıstığı Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Gaziantep, Antepfıstığı Üretiminden Tüketimine Kadar Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Yolları Paneli (10 ekim 2013, Harran Üniversitesi / Şanlıurfa).

Bilim C, Polat R, Sarpkaya K, Kalkancı N, Yıldırım N, 2009. Antepfıstığı İşleme Tekniğinin Geliştirilmesi. Sonuç Raporu. Antepfıstığı Arş. Enst., Gaziantep.

Blanco J, Malato S, Fernández P, Vidal A, Morales A, Trincado P, Oliveira J, Minero C, Musci M, Casalle C, 1999. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. Solar Energy, 67, 4, 317-30.

Bolton JR, Bircher KG, Tumas W, Tolman CA, 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC technical report). Pure Appl Chem 73, 627-37.

Bolton JR, Linden KG, 2003. Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments. Journal of Environmental Engineering 129 (3), 209-15.

Boncukoğlu R, Yılmaz AE, Bayar S, 2012. Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrooksidasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2, 2.

Bossmann SH, Oliveros E, Göb S, Siegwart S, Dahlen EP, Jr.I. P, Straub M, Wörner M, Braun AM, 1998. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions, 102, 5542- 50.

Braslavsky SE, 2007. Glossary of terms used in photochemistry. 3rd ed. Pure Appl Chem 79, 293-465.

Brillas E, Casado J, 2002. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere, 47, 3, 241-8.

Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sanchez L, Peral J, Domènech X, Casado J, 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Applied Catalysis B: Environmental, 16, 1, 31-42.

Calgon, 1996. Calgon AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Markham, Ontario,Canada.

Cater S, 1999. Personal Communication. Research and Technical Manager. Calgon Carbon Technologies, Markham, Ontario, Canada,.

Celin SM, Pandit M, Kapoor J, Sharma R, 2003. Studies on photo-degradation of 2, 4-dinitro toluene in aqueous phase. Chemosphere, 53, 1, 63-9.

Chan PY, El-Din MG, Bolton JR, 2012. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. Water Research 46 5672 - 82.

Cisneros LR, Espinoza GA, Litter MI, 2002. Photodegradation of an azodye from the textile industry. Chemosphere, 248, 393-9.

Crittenden JC, Zhang Y, Hand DW, Perram DL, Marchand EG, 1996. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. Water Environment Research, 270-8.

Çalışır M, 2010. Ardışık kesikli aktif çamur sisteminde arıtılmış sentetik tekstil terbiyesi atık sularında renk giderimi ve ekonomik analizi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ. itüdergisi/e, cilt.22, sayı. 1, 23-35.

De Laat J, Legube B, 1998. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose′ s organiques par Fe II/H 2 O 2. Me′ canismes re′ actionnels et mode′ lisation. New Journal of Chemistry, 22, 3, 263-8.

Derbalah AS, Nakatani N, Sakugawa H, 2004. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction. Chemosphere, 57, 7, 635-44.

Domenech X, Jardim WF, Litter MI, 2001. Procesos Avanzados De Oxidacion Para La Eliminacion De Contaminantes. Cap 01 do livro Eliminacion de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogenea, editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), 2001 (in Spanish).

Doula M, 2011. Sustainable strategies for the improvement of seriously degraded agricultural areas: The example of Pistachia vera L. European Commission,Environment Policy & Governance. National Agricultural Research Foundation - Soil Science, Institute of Athens.

Durán A, Monteagudo J, Amores E, 2008. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. Applied Catalysis B: Environmental, 80, 1, 42-50.

Emery RJ, Papadaki M, Dos Santos LMF, Mantzavinos D, 2005. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. Environment international, 31, 2, 207-11.

Emilio CA, Testa JJ, Hufschmidt D, Colon G, Navio JA, Bahnemann DW, Litter MI, 2004. Features and efficiency of some platinized TiO2 photocatalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10, 1, 129-38.

Faust BC, Hoigné J, 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24, 1, 79-89.

Feng Y, Smith DW, Bolton JR, 2007. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl) with 254 nm ultraviolet light. Journal of Environmental Engineering and Science, 6, 3, 277-84.

Fenton HJH, 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J. Chem. Soc., 65, 899-910.

Ferguson L, Kader A, Thompson J, 1998. Harvesting Transporting, Processing and Grading. Economic Considerations in Pistachio Production. 110-4.

Fıl BA, Boncukcuoğlu R, Yilmaz AE, Bayar S, 2014. Electro-Oxidation of Pistachio Processing Industry Wastewater Using Graphite Anode. CLEAN–Soil, Air, Water, 42, 9, 1232-8.

Fujishima A, Rao TN, Tryk DA, 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1, 1-21.

Fujishima A, Zhang X, Tryk DA, 2007. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. International journal of hydrogen energy, 32, 14, 2664-72.

Fujishima A, Zhang X, Tryk DA, 2008. TiO 2 photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 63, 12, 515-82.

Gaski, 2012, Gaziantep Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon Daire Başkanlığı, 2012

Gernjak W, Fuerhacker M, Fernández-Ibañez P, Blanco J, Malato S, 2006. Solar photo-Fenton treatment—process parameters and process control. Applied Catalysis B: Environmental, 64, 1, 121-30.

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Erişim. Erişim adresi, http://www.tarim.gov.tr/ (Mayıs 2014)

Gogate P, Pandit AB, 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambient conditions. Advances in Enviromental Research, 8, 3-4, 501-51.

Goslich R, Dillert R, Bahnemann D, 1997. Solar water treatment: principles and reactors. Water Science and Technology, 35, 4, 137-48.

Gözel H, 2009. Ziraat Yüksek Mühendisi, Antep Fıstığı Yetiştiriciliği Yayınlanmamış Ders Notları. Antep fıstığı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Gaziantep, 2009.

Grebel JE, Pignatello JJ, Mitch WA, 2010. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. Environmental science & technology, 44, 17, 6822-8.

Guedes AM, Madeira LM, Boaventura RA, Costa CA, 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. Water Research, 37, 13, 3061-9.

Güçlü D, 2014. Optimization of electrocoagulation of pistachio processing wastewaters using the response surface methodology. Desalin Water Treat, 1–10.

Haber F, Weiss JJ, 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proc Royal Soc London, Ser. A, 147, 332 45.

Hartmann J, Bartels P, Mau U, Witter M, Tümpling W, Hofmann J, Nietzschmann E, 2008. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. Chemosphere, 70, 3, 453-61.

Hoigné J, 1998. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. The handbook of environmental chemistry, 5, Part C, 83-141.

Huang CP, Dong C, Tang Z, 1993. Advenced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management, v. 13, p. 361-77.

Karaca R, 1995. Antepfıstığı Hasadı İşleme Tekniği ve Muhafazası, Antepfıstığı Yetiştirme Tekniği. Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Gaziantep, Yayın No: 4, 89-103.

Kositzi M, Poulios I, Malato S, Caceres J, Campos A, 2004. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. Water research, 38, 5, 1147-54.

Kuru C, Tekin H, Karaca R, 1990. Yerli yabancı antepfıstığı çeşitlerinin kalite özellikleri. Gaziantep Zirai Araş.Ens.

Legrini O, Oliveros E, Braun AM, 1993. Photochemical processes for water treatment. Chem Rev 93, 671-98.

Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT, 1995. Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chemical reviews, 95, 3, 735-58.

Litter MI, 1999. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. Applied Catalysis B: Environmental, 23, 2, 89-114.

Litter MI, 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processesfor water treatment. In: Bahnemann D, Boule P, Eds. The Handbook of environmental chemistry, series, M, Environmental Photochemistry Part II, 325-66.

Litter MI, 2009. Treatment of chromium, mercury, lead, uranium, and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis. Advances in Chemical Engineering, 36, 37-67.

Litter MI, Quici N, 2010. Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Recent Patents on Engineering 4, 217-41.

Lucas MS, Dias AA, Sampaio A, Amaral C, Peres JA, 2007. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical- biological process: Fenton's reagent-yeast. Water Research, v. 41, p. 1103-9.

Machulek J, 2007. A estudos mecanistucos da origem da inibiçao da reaçao foto-fenton por ions cloreto, 105f. Tese de duotorado. Instituto de Quimica. Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, 2007. (in Portuguese).

Maciel R, Sant'Anna G, Dezotti M, 2004. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. Chemosphere, 57, 7, 711-9.

Malato S, Blanco J, Campos A, Cáceres J, Guillard C, Herrmann J, Fernández-Alba A, 2003. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. Applied Catalysis B: Environmental, 42, 4, 349-57.

Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C, 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental, 37, 1, 1-15.

Mantzavinos D, Psillakis E, 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Oxford, Oxfordshire), 79(5), 431–54.

Martin MMB, Perez JAS, Sanchez JLG, Oca LM, Lopez JCL, Oller I, Rodriguez SM, 2008. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-fenton and biological oxidation. Journal of Hazardous Materials, v. 155 p. 342-9.

Martin ST, Herrmann H, Hoffmann MR, 1994. Time-resolved microwave conductivity. Part 2.—Quantum-sized TiO2 and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 21, 3323-30.

Meichtry JM, Rivera V, Di Iorio Y, Rodríguez HB, San Román E, Grela MA, Litter MI, 2009. Photoreduction of Cr (VI) using hydroxoaluminiumtricarboxymonoamide phthalocyanine adsorbed on TiO 2. Photochemical & Photobiological Sciences, 8, 5, 604-12.

Morel FM, Hering JG, 1993. Principles and applications of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, p.491.

Moreno Escobar B, Gomez Nieto MA, Hontoria García E, 2005. Simple tertiary treatment systems. Water Science and Technology: Water Supply, 5(3–4), 35–41.

Mota A, Albuquerque L, Beltrame LC, Chiavone-Filho O, Machulek Jr A, Nascimento C, 2009. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. Brazilian Journal of Petroleum and Gas.

Nadtochenko V, Kiwi J, 1998. Primary photochemical reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. 1. A case study of xylidine oxidation as a model compound. Environmental science & technology, 32, 21, 3273-81.

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

Nowell LH, Hoigné J, 1992. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—I. Degradation rates. Water Research, 26, 5, 593-8.

Oliver BG, Carey JH, 1977. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine. Environmental Science & Technology, 11, 9, 893-5.

Oturan MA, Brillas E, 2007. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. Portugaliae Electrochimica Acta.

Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos MA, Gimenez J, Esplugas S, 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Applied Catalysis B: Enviromental, V. 47, p. 219-56.

Pignatello JJ, 1992. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science & Technology, 26, 5, 944-51.

Pruden AL, Ollis DF, 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. Journal of Catalysis, 82, 2, 404-17.
Rivas F, Kolaczkowski S, Beltran F, McLurgh D, 1998. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. Chemical Engineering Science, 53, 14, 2575-86.
Rosenfeldt EJ, Andrew K, James S, Benjamin S, Susan R, D. R, Deborah H, 2013. Comparison of UV-mediated Advanced Oxidation. Journal Awwa, 29-33.
Rosenfeldt EJ, Melcher B, Linden KG, 2005. UV and UV/H2O2 Treatment of Methylisoborneol (MIB) and Geosmin in Water. Journal of Water Supply Research and Technology—Aqua, 54, 7, 423.
Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR, 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Research, 31, 4, 787-98.
Saltmiras DA, Lemley AT, 2002. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. Water research, 36, 20, 5113-9.
Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompart M, Lores M, Petrakis C, Kalogerakis N, Mantzavinos D, Psillakis E, 2008. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. Ultrasonics sonochemistry, 15, 5, 689-94.
Sichel C, Blanco J, Malato S, Fernandez-Ibanez P, 2007. Effects of experimental conditions on E. coli survival during solar photocatalytic water disinfection. Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, 189, 2, 239-46.
Sichel C, Garcia C, Andre K, 2011. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. Water research, 45, 19, 6371-80.
Stumm W, Morgan J, 1996. Aquatic chemistry, chemical equilibra and rates in natural waters. Environmental Science and Technology Series.
Şaşmaz Ö, 2009. Antep Fıstığı Yetiştiriciliği Yayınlanmamış Ders Notları. Osmaniye,.
Taylan F, 2013. Antepfıstığı Üretiminde Devlet Destekleri ve Üretim Verileri. Antepfıstığı Üretiminden Tüketimine Kadar Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Yolları Paneli (Ekim 2013, Harran Üniversitesi / Şanlıurfa).
Tekin H, Arpacı S, Atlı H, Açar, İ., Karadağ S, Yükçeken Y, Yaman A, 2001. Antep fıstığı yetiştiriciliği. Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Gaziantep.
Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, Erişim. Erişim adresi, http://www.tarim.gov.tr.
Tiryaki F, 2013. Antepfıstığı Sektörü ve Yaşanan Sorunlar. Antepfıstığı Üretiminden Tüketimine Kadar Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Yolları Paneli (Ekim 2013, Harran Üniversitesi / Şanlıurfa).
TÜİK, Erişim. Erişim adresi, http://www.tuik.gov.tr. (Haziran 2014)
Walid KL, Al-Qodah Z, 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. . Journal of Hazardous Materials, 489–97.
Walling C, Weil T, 1974. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. International Journal of Chemical Kinetics, 6, 4, 507-516.
Wang S, 2008. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes and Pigments, 76, 3, 714-20.
Watts MJ, Linden KG, 2007. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. Water Research, 41, 13, 2871-8.
Yaman A, 2000. Salt Migration İn Pistachio Nut. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans, 30-44.

Zerva C, Peschos Z, Poulopoulos S, Philippopoulos C, 2003. Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation. Journal of hazardous materials, 97, 1, 257-65.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet TÜRKYILMAZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Samsun / 11.07.1986
Telefon : 543 722 90 00
Faks : 0332 241 06 35
e-mail : mehmetturkyilmaz55@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	19 Mayıs Lisesi, İlkadım, Samsun	2004
Üniversite	:	Yıldız Teknik Üniversitesi, Esenler, İstanbul	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI: Çevre Mühendisliği

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

- Türkyılmaz, M., Sevimli, M.F., 2016, UV/Klor İleri Oksidasyon Prosesi ile Antepfıstığı İşleme Tesis Atıksularının Arıtımı, Book of Abstracts of the International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences 2016, 357.