



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA
FENTON PROSESİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMİ**

**Çevre Müh. N.Didem SERT
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Prof.Dr. Hulusi BARLAS**

Eylül, 2006

İSTANBUL

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında hazırlanan yüksek lisans tez çalışmasında, “İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi” konusu ele alınmıştır.

Tez çalışmamın tamamlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Hulusi BARLAS’a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmamın başından beri her konuda yardım ve desteğini aldığım Araş. Gör. Beril Gönder’e, denemelerim için atıksu sağlayan Fako İlaçları A.Ş. Hammade Fabrikası’na, gösterdikleri ilgi ve destek için Çevre Mühendisliği bölümündeki değerli hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Eylül, 2006

N. Didem SERT

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ | v |
| TABLO LİSTESİ | vi |
| SEMBOL LİSTESİ | vii |
| ÖZET | viii |
| SUMMARY | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ VE PROSESLERİ | 3 |
| 2.1.1. Fermantasyon | 3 |
| 2.1.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon | 5 |
| 2.1.3. Kimyasal Sentez | 6 |
| 2.1.4. Formülasyon | 7 |
| 2.1.5. İlaç Araştırmaları | 8 |
| 2.2. RENKLİ ATIKSULAR | 9 |
| 2.2.1. Atıksularda Renk Oluşumunun Sebepleri | 9 |
| 2.2.2. Renkli Atıksu Oluşturan Endüstriler | 10 |
| 2.3. RENK ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ | 11 |
| 2.3.1. Görsel Karşılaştırma Yöntemi | 12 |
| 2.3.2. Spektrofotometrik Yöntem | 13 |
| 2.3.3. Tristumulus Filtre Yöntemi | 13 |
| 2.3.4. ADMI Tristumulus Filtre Yöntemi | 13 |
| 2.3.5. Renklilik Sayısı (RES) | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4. ATIKSULARDAN RENK GİDERME YÖNTEMLERİ | 15 |
| 2.4.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri | 15 |
| 2.4.1.1. Adsorpsiyon | 15 |
| 2.4.1.2. İyon Değişimi | 15 |
| 2.4.1.3. Membran Prosesler | 16 |
| 2.4.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri | 16 |
| 2.4.2.1. Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma | 16 |
| 2.4.2.2. Kimyasal Oksidasyon | 18 |
| 2.4.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri | 22 |
| 2.5. FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI | 22 |
| 2.5.1. Fenton Prosesinin Tanımı | 22 |
| 2.5.2. Fenton Prosesinde Oluşan Reaksiyonlar | 24 |
| 2.5.2.1. Redoks Reaksiyonları | 24 |
| 2.5.2.2. Koagülasyon | 25 |
| 2.5.3. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler | 26 |
| 2.5.3.1. pH Etkisi | 26 |
| 2.5.3.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi | 26 |
| 2.5.3.3. Farklı Demir İyonlarının Etkisi | 26 |
| 2.5.3.4. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi | 27 |
| 2.5.3.5. Sıcaklık Etkisi | 27 |
| 2.6. RENK VE KOİ GİDERİLMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR | 27 |
| 2.7. İLAÇ ATIKSULARININ DEŞARJ SINIR DEĞERLERİ | 31 |
| 2.8. NUMUNE ALINAN TESİSİN ÜRETİMİ VE ATIKSU KAYNAKLARI | 32 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 39 |
| 3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ | 39 |
| 3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR | 39 |
| 3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER | 40 |
| 3.4. ÇALIŞMA DÜZENİ | 40 |
| 3.5. DENEYSEL ÇALIŞMA | 41 |
| 3.6. ÇALIŞMADA KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ | 43 |
| 3.6.1. Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü | 43 |
| 3.6.1.1. Ölçümün Gerçekleştirilmesi | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 3.6.1.2. Değerlendirme | 44 |
| 3.6.2. KOİ Ölçümü | 44 |
| 3.6.3. H ₂ O ₂ Ölçümü | 44 |
| 3.6.3.1. Hesaplama..... | 45 |
| 4. BULGULAR | 46 |
| 4.1. FENTON PROSESİ | 46 |
| 4.1.1. Uygun pH Seçimi..... | 46 |
| 4.1.2. Uygun FeSO ₄ Miktarının Belirlenmesi | 48 |
| 4.1.3. Uygun H ₂ O ₂ Miktarının Belirlenmesi | 51 |
| 4.1.4. Uygun Karıştırma Süresinin Belirlenmesi..... | 53 |
| 4.1.5. Uygun Çökme Süresinin Belirlenmesi..... | 56 |
| 4.1.6. Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi | 58 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 60 |
| KAYNAKLAR | 65 |
| ÖZGEÇMİŞ | 71 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 2.1 | : İlaç hammadde üretim genel akım şeması | 31 |
| Şekil 2.2 | : Sultamisilin tosilat üretim akım şeması..... | 33 |
| Şekil 2.3 | : Sefuroksim asetil (amorphous) üretim akım şeması | 34 |
| Şekil 2.4 | : Sefuroksim asetil (coated) üretim akım şeması..... | 35 |
| Şekil 2.5 | : Atıksu arıtma tesisi akım şeması | 37 |
| Şekil 3.1 | : Fenton prosesi deney düzeneğinin şematik gösterimi | 39 |
| Şekil 3.2 | : Atıksuyun fenton prosesi uygulanmadan önceki görüntüsü..... | 41 |
| Şekil 3.3 | : Atıksuyun fenton prosesi uygulandıktan sonraki görüntüsü | 41 |
| Şekil 4.1 | : Renk gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi | 46 |
| Şekil 4.2 | : KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi..... | 47 |
| Şekil 4.3 | : Renk gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi..... | 48 |
| Şekil 4.4 | : KOİ gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi | 49 |
| Şekil 4.5 | : Renk gideriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.6 | : KOİ gideriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi | 51 |
| Şekil 4.7 | : Renk gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi | 54 |
| Şekil 4.8 | : KOİ gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi | 54 |
| Şekil 4.9 | : Renk gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi | 56 |
| Şekil 4.10 | : KOİ gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi..... | 56 |
| Şekil 4.11 | : Renk gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi | 58 |
| Şekil 4.12 | : KOİ gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi | 58 |

TABLO LİSTESİ

| | | |
|------------------|---|-----------|
| Tablo 2.1 | : Arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri | 18 |
| Tablo 2.2 | : Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları | 23 |
| Tablo 2.3 | : Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği Kimya End. deşarj standartları..... | 30 |
| Tablo 3.1 | : Deneysel çalışmada kullanılan atıksuyun karakterizasyonu | 38 |
| Tablo 4.1 | : Deneysel çalışmada kullanılan atıksuyun renk ve KOİ değeri | 45 |
| Tablo 4.2 | : Renk ve KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi | 46 |
| Tablo 4.3 | : Renk ve KOİ gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi.... | 47 |
| Tablo 4.4 | : Renk ve KOİ gideriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi..... | 50 |
| Tablo 4.5 | : Atıksuda kalan H ₂ O ₂ konsantrasyonunun atıksuya eklenen FeSO ₄ dozu ile değişimi | 52 |
| Tablo 4.6 | : Atıksuda kalan H ₂ O ₂ konsantrasyonunun atıksuya eklenen H ₂ O ₂ dozu ile değişimi | 52 |
| Tablo 4.7 | : Renk ve KOİ gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi .. | 53 |
| Tablo 4.8 | : Renk ve KOİ gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi | 55 |
| Tablo 4.9 | : Renk ve KOİ gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi..... | 57 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| RES | : Renklilik Sayısı |
| BOİ | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı |
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| AKM | : Askıda Katı Madde |
| UAKM | : Uçucu Askıda Katı Madde |
| TKM | : Toplam Katı Madde |
| TOK | : Toplam Organik Karbon |
| ZSF | : Balık Biyodeneyi |
| AOX | : Adsorplanabilen Organik Halojenler |
| PVA | : Polivinilalkol |
| PAC | : Polialüminyumklorür |
| TKN | : Toplam Kjeldahl Azotu |

ÖZET

İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA FENTON PROSESİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMİ

İlaç endüstrisi, endüstriyel atıksuların arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar ilaç üretimindeki ürünlerin ve kullanılan proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Ürün çeşitliliğinden dolayı atıksuların organik madde içeriği zengin, rengi yoğun ve KOİ değeri yüksektir. Uygulanan prosese, ürün türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun pH'sı, rengi ve KOİ değeri farklılıklar gösterir. Aynı zamanda ilaç endüstrisi atıksularının biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin ilaç atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir. Renk ve KOİ gideriminde geleneksel arıtma yöntemlerinin yanında ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton prosesinin kullanımı giderek artmaktadır. Fenton prosesi, FeSO_4 ve H_2O_2 'nin birbirleriyle reaksiyona girmesiyle kuvvetli bir oksitleyici olan OH radikallerinin oluşması esasına dayanmaktadır. Oksidasyon basamağıyla renk gideriminin, koagülasyon basamağıyla da KOİ gideriminin sağlandığı bu yöntem iki aşamalı arıtma etkisine sahiptir.

Bu çalışmada Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikasına ait kimyasal ve biyolojik arıtma tesisi çıkışından alınan arıtılmış atıksuya son arıtım kademesi olarak Fenton prosesinin uygulanması ile renk ve KOİ parametrelerinin giderimi incelenmiştir.

Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikasının arıtma tesisi çıkışından alınan numunenin KOİ değeri 572 mg/L, renk parametresi değerleri 436 nm'de $90,5 \text{ m}^{-1}$, 525 nm'de $43,2 \text{ m}^{-1}$ ve 620 nm'de $29,2 \text{ m}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Renk ve KOİ giderim verimi için en uygun reaksiyon şartlarını sağlayan optimum değerleri belirlemek için denemeler yapılmıştır. Optimum pH değerinin belirlenebilmesi için yapılan denemelerin sonucunda en iyi renk ve KOİ giderimi pH 4 değerinde elde edilmiştir. 200 mg/L FeSO_4 ve 200 mg/L H_2O_2 dozlarının optimum olarak belirlenmesinin ardından, karıştırma süresi 30 dakika, çökme süresi 90 dakika ve en uygun reaksiyon sıcaklığı da 35°C olarak bulunmuştur. En uygun reaksiyon şartlarında KOİ değeri 149 mg/L'ye indirgenerek % 74 verim sağlanmıştır. Renk değerleri de 436 nm'de $4,6 \text{ m}^{-1}$, 525 nm'de $1,1 \text{ m}^{-1}$ ve 620 nm $0,5 \text{ m}^{-1}$ 'e indirgenmiştir. Böylelikle 436 nm de % 95, 525 nm de % 97 ve 620 nm'de % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda ilaç hammadde fabrikası atıksu arıtma tesisi çıkış suyunun rengi Fenton prosesi ile EN ISO 7887 Avrupa Normunda verilen sınır değerlere kadar indirgenirken, KOİ parametresi Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nce verilen sınır değere düşürülmüştür. Fenton prosesinin uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bu prosesin ilaç atıksularının renk ve KOİ gideriminde kullanılabileceğini göstermektedir.

SUMMARY

COLOR AND COD REMOVAL FROM PHARMACEUTICAL WASTEWATER BY FENTON PROCESS

The pharmaceutical industry is well-known with the problems of industrial wastewater treatment such as the other industries. The sources of these problems are production of drug products and variety of process which has been used. Because of the product variety, wastewater has a rich organic matter content, concentrate color and high COD value. As a result of applied process depending on product type and dose ; pH, color and COD value of wastewater changes. In addition, pharmaceutical industry wastewater has lower biodegradability. Because of this, applying biological, chemical, physique-chemical treatment processes on pharmaceutical wastewater treatment may usually not provide high efficiency. Besides the conventional treatment methods used removal of color and COD, Fenton process, an advanced oxidation method, is gradually increasing in use. The Fenton process is based on a method which is cause of effective radicals OH by occurring reaction of FeSO_4 and H_2O_2 . This method has two treatment steps. First step is provide color removal with oxidation stage and the second step is COD removal with coagulation stage.

In this study, removal of color and COD parameters with Fenton Process have been investigated as post-treatment method of Fako Pharmaceutical Company Raw Matter Factory chemical and biological wastewater treatment plant effluent.

The wastewater supplied from wastewater treatment plant of Fako Pharmaceutical Company. COD of the samples were measured as 572 mg/L. The color of 436 nm, 525 nm and 620 nm were $90,5 \text{ m}^{-1}$, $43,2 \text{ m}^{-1}$ and $29,2 \text{ m}^{-1}$, respectively. Experiments were made to determine the optimum operating conditions on the removal of COD and color. Primarily, the effect of pH on COD and color removal efficiency was tested. Optimum pH was determined as 4 to provide the high efficiency of COD and color. The optimum FeSO_4 , H_2O_2 concentrations, mixing time, coagulation time and temperature were observed as 200 mg/L , 200 mg/L, 30 minute, 90 minute and 35°C , respectively. Under these conditions COD value was reduced to 149 mg/L (% 74 COD removal). Color parameter was reduced $4,6 \text{ m}^{-1}$ at 436 nm, $1,2 \text{ m}^{-1}$ at 525 nm and $0,5 \text{ m}^{-1}$ at 620 nm. Thus, efficiency of color removal was achieved % 95 at 436 nm, % 97 at 525 nm and % 98 at 620 nm.

At the end of the study, while the color of the pharmaceutical raw matter factory wastewater effluent was reduced to standard value of EN ISO 7887, COD parameter was reduced to value of “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”(Water Quality Control Regulation). The results of this study which applied of Fenton process was demonstrate that is process can be used to remove color and COD parameters from pharmaceutical wastewater.

1.GİRİŞ

İlaç endüstrisi, endüstriyel atıksuların arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar ilaç üretimindeki ürünlerin ve kullanılan proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Ürün çeşitliliğinden dolayı atıksuların organik madde içeriği zengin, rengi yoğun ve KOİ değeri yüksektir. Uygulanan prosese, ürün türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun pH'sı , rengi ve KOİ değeri farklılıklar gösterir. Aynı zamanda ilaç endüstrisi atıksularının biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin ilaç atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir. Bu nedenle bu tür atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin kullanımı giderek artmaktadır.

Bu tez çalışmasının konusu, ilaç endüstrisi atıksularından renk ve KOİ gideriminde, Fenton prosesinin uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

Fenton prosesi, Fe^{2+} iyonları ile H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucunda hidroksil radikallerinin oluşması esasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali çok yüksek derecede oksitleyici özelliğe sahiptir. Fenton prosesi ile oluşan hidroksil radikalleri yüksek moleküllü organik maddelerle hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girmektedir. Böylelikle oksidasyon yoluyla renk giderimi sağlanmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan Fe^{3+} iyonları hidroksit iyonları ile demir hidroksit kompleksleri halinde bulunabilmektedir. Bu komplekslerin polimerizasyon eğilimiyle koagülasyon gerçekleşir. Oksidasyon basamağıyla renk giderilirken, koagülasyon basamağıyla da KOİ giderimi sağlanarak çift aşamalı arıtma gerçekleştirilmektedir. Kısaca oksidasyon ve koagülasyon işlemleri bir arada gerçekleştirilmektedir.

Bu proses, atıksulardan renk ve KOİ gideriminde gittikçe daha çok denenmeye ve uygulanmaya başlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, ilaç endüstrisi atıksularına kimyasal ve biyolojik arıtma uygulanan bir atıksu arıtma tesisinin çıkışında, KOİ ve renk giderimi için Fenton prosesi uygulanmıştır.

Bölüm 2’de ilaç endüstrisinin ve proseslerinin genel tanıtımı yapılmıştır. Atıksularda renk ve KOİ oluşum nedenleri, renk ölçümü ve renk giderme yöntemleri ile Fenton prosesi ve prosese etki eden faktörler üzerinde durulmuştur.

Bölüm 3’de malzeme ve yöntem başlığı altında atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan deneysel yöntem tanıtılmış, çalışma sırasında kullanılan analiz yöntemleri anlatılmıştır.

Bölüm 4’de optimum Fenton prosesi için uygun pH seçimi, uygun FeSO_4 miktarının belirlenmesi, uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi, uygun karıştırma süresinin belirlenmesi, uygun çökme süresinin belirlenmesi ve uygun sıcaklığın belirlenmesi sırasında elde edilen bulgular verilmiştir.

Bölüm 5’de deneysel çalışmanın sonuçları değerlendirilerek, ilaç endüstrisi atıksuları için uygunluğu sunulmuştur.

Bu çalışmada, önce Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikası arıtma tesisinin çıkışından alınan arıtılmış suyun karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan faktörlerin (pH değeri, H_2O_2 ve FeSO_4 konsantrasyonları, sıcaklık, karıştırma ve çökme süresi) optimizasyonu sağlanmıştır. Her bir faktörün optimizasyonundan sonra renk ve KOİ değerleri ölçülerek giderim verimliliği hesaplanmıştır. Çalışma sırasında Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikası arıtma tesisi çıkış suyunun ileri arıtımı amacıyla uygulanacak Fenton prosesinin optimum şartları ortaya konulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ VE PROSELERİ

İlaç Endüstrisinin amacı insan ve hayvanları tedavi edecek ilaçları üretmektir. Bu endüstrilerinin en önemli ortak özelliği ürün/hammadde oranının düşük olması ve ilaç üretiminde kullanılan proseslerin çeşitliliğidir [1]. Kirlenme açısından önemli ve arıtımı zor olan endüstrilerdendir.

İlaç endüstrisinde çeşitli ve çok sayıda hammadde kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerden geçirilerek üretime hazır hale getirilir. Bu endüstrilerde % 87 oranında kesikli prosesler kullanılmaktadır. Bu nedenle oluşan atıksular ürün türüne, üretim prosesine, tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak miktar ve karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir [1].

USEPA (Çevre Koruma Ajansı) hammadde, proses, ürün, atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerini dikkate alarak, ilaç endüstrisini aşağıda görüldüğü gibi 5 ayrı kategoride sınıflandırmıştır [1] .

- a. Fermantasyon
- b. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon
- c. Kimyasal Sentez
- d. Formülasyon
- e. İlaç Araştırmaları

2.1.1. Fermantasyon

Fermantasyon penisilin, teramisin, streptomisin gibi çeşitli antibiyotik ve steroidlerin üretiminde kullanılan büyük ölçekli kesikli bir prosestir. Fermantasyondan kaynaklanan atıksuların BOİ, KOİ ve AKM değerleri yüksektir. pH değeri 4-8 arasında değişiklik gösterir.

Fermantasyon prosesi 3 adımdan oluşur.

- a. Kültür hazırlama
- b. Fermantasyon
- c. Ürünün elde edilmesi

Kültür hazırlama, üretilecek antibiyotiğe bağlı olarak belirli mikroorganizmaların uygun koşullarda çoğaltılmasıyla başlar. Yeterli gelişme sağlandığında hazırlanan kültür, aşılama tankına geçilir. Aşılama tankında uygun sıcaklık ve hava koşulları altında, mikroorganizmaların gelişmesi sağlanarak fermantasyon mayası elde edilir ve fermantasyon tankına geçirilir. Böylelikle 12 saatten 1 haftaya kadar süren fermantasyon işlemi başlar. Fermantasyon işlemi sonunda fermantasyon tankı, mikroorganizma türlerine göre istenilen ürünleri içermektedir ve filtrasyon için hazır hale gelir. Filtrasyonla mikroorganizmalar giderilir. Ürün ve nitrüentler filtrasyon sıvısında kalır. Ürünün filtrasyon sıvısından ayrılmasında üç farklı yöntem kullanılmaktadır.

- a. Solvent ekstraksiyonu
- b. Direkt çöktürme
- c. İyon değişimi ve adsorpsiyon

Solvent ekstraksiyonu, organik bir çözücü ile farmasötik ürünü sulu çözeltilerden ayırıp, daha derişik bir çözeltili haline getirme işlemidir. Bu aşamada harcanan solventler geri kazanılarak tekrar kullanılır. Geri kazanım sırasında bir kısım solvent atıksuya karışabilir. Fermantasyonda kullanılan başlıca solventler kloroform, benzen, 1,1-dikloroetilen ve 1,2-transdikloroetilendir. Kültür hazırlama tankı şeker, nişasta, bitkisel yağlar, protein, azot, fosfor gibi atıklar içermektedir.

Fermantasyon prosesindeki atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir.

- a. Yer ve ekipman temizleme suları
- b. Ekstraksiyon işlemleri sonucunda çıkan kullanılmış solventler
- c. Soğutma suları

Fermentasyon prosesindeki ekipmanların sterilizasyonu için çoğunlukla buhar, zaman zaman da fenol gibi kimyasal dezenfektanlar kullanılmaktadır. Kimyasal dezenfektanlar kirlilik yükünü arttırmaktadır [2].

Bazı durumlarda fermentasyon tankındaki mikroorganizmalara virüs bulaşır. Bu nedenle proses erken deşarj edilmekte ve prosesin nitröentlerinden kaynaklanan kirlilik konsantrasyonu daha da arttırmaktadır.

2.1.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon

Bitkiler, hayvan dokuları ve mantarlar kullanılarak birçok ilacın üretildiği küçük ölçekte kesikli bir prodestir. Bu prodeste üretilen ilaçlara örnek olarak yatıştırıcılar, alerji ilaçları, insülin, morfin vb. verilebilir. Plazma ve türevlerinin üretiminde kullanılan kan fraksiyonları da bu gruba dahildir. Ekstraksiyon oldukça pahalı bir yöntemdir. Çok büyük miktarda hammadde kullanılmasına karşın, işlemlerin sonunda düşük miktarda ürün elde edilmektedir.

Ekstraksiyon tesislerinde solvent iki amaçlı kullanılır. Birincisi ürünü kirletebilecek yağların giderilmesidir. Kullanılan solvent, ürüne zarar vermeden yağları eriterek giderir. İkinci kullanım amacı ise ürünün ayrılmasıdır. Ekstraksiyon işlemlerinde kaynak olarak kullanılan hayvan ve bitki dokularından yararlı kısımları ayırmak ve sulu çözeltilerin pH'nı kontrol etmek amacı ile amonyak kullanılmaktadır.

Amonyum tuzları tampon olarak, sulu ve susuz amonyak ise alkali ayıraç olarak kullanılır. Amonyum tuzlarının sudaki çözünürlüğü yüksek olduğundan istenmeyen tuz çökelmeleri olmaz. Aynı zamanda amonyak kimyasal olarak hayvan ve bitki dokuları ile reaksiyona girmez.

Ekstraksiyon işleminden kaynaklanan atıksuyun debisi düşüktür. Atıksuyun büyük bir kısmı temizleme işlemleri sonucunda oluşur. Bazı solvent kalıntıları atıksuya karışabilir. En büyük kirlilik kaynağı, orijinal hammaddelerin kalıntılarından oluşan katı atıklardır. Kullanılan hammaddeye oranla çok az miktarda ürün elde edildiğinden, katı atık miktarı hammadde miktarına oldukça yakındır. Kullanılmış hammaddelerin oluşturduğu çamur toplanarak katı atık depolama alanına yada yakmaya gönderilir. Solventlerin geri

kazanılmayan kısmı ise depolanır yada yakılır. Üretim sırasında oluşan hatalar nedeniyle bazen üretimin tekrarı gerekebilir. Bu durumda geri devir mümkün değilse atıklar tesis kanalına deşarj edilir [3].

2.1.3. Kimyasal Sentez

İlaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Vitaminler, antibiyotikler, antihistaminikler, kardiovasküler ve merkezi sinir sistemi ilaçları bu proses tarafından üretilen ürünlere örnektir.

Kimyasal sentez prosesinin esasını kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörler solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla kullanıldığı gibi çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması amacıyla da kullanılır. Örneğin geri akış kondansatörü eklenmesi ile tüm geri akış işlemleri gerçekleştirilir. Vakum uygulaması amacıyla vakum buharlaştırıcı tanklar haline gelir.

Sentetik ilaç üretimi, kimyasal sentez reaktörlerinin bir veya birkaçı kullanılarak gerçekleştirilir. Her ürün için değişik işlemler yapılır. Üretilcek maddeye göre belirli bir program dahilinde reaktifler eklenir. Soğutma suyunun akım hızı yada buhar artırılır ve azaltılır. Pompalar vasıtasıyla reaktör içinde oluşan ürün, başka bir reaktöre geçirilerek prosese devam edilir.

Kimyasal sentez prosesinde, solventler yoğun olarak reaksiyonda ve saflaştırmada kullanılmaktadır. Benzen ve toluen en çok kullanılan organik solventlerdir. Bunların dışında ksilen, sikloheksan ve piridin gibi solventler kullanılmakta veya yan reaksiyon oluşturmaktadır.

Solventlerin, kirliliklerinden arındırılarak geri kazanılması mümkündür. Geri kazanma prosesi tüm tesislerde kullanılmaktadır. Geri kazanma işlemi destilasyon kolunu ile gerçekleştirilebilir. Ancak depolama sırasında solvent kaybı olabilir. Ayrıca ekstraksiyon bölümünde kullanılabilir. Atıksuların büyük bir kısmı bu prosesden kaynaklanmaktadır.

Her ilaç belirli devrelerde üretilir. Birkaç haftadan birkaç aya kadar uzayabilen bu devreler süresince bir veya daha fazla proses kullanılarak satışı amaçlanan miktarda üretim yapılır. Devre sonunda bir başka ilaç üretim programı başlar. Aynı cihazlarla değişik bir ilaç üretimi farklı karakterde atık deşarjına neden olur.

Kimyasal sentez atıksuları kompleks yapıda ve arıtımı son derece zor olan atıksulardır. Çünkü birçok proses ve kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır.

Kimyasal sentez işleminden oluşan atıksu kaynaklar aşağıda verilmektedir.

- a. Atık solventler, filtre atıkları
- b. Yer ve ekipman temizleme suları
- c. Dökülmeler, pompa sızıntı suları

Kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerleri ile karakterize edilebilir. pH değeri ise 1-11 arasında değişir. Atıklar kompleks bir yapıya sahip oldukları için biyolojik arıtma sistemlerinde inhibitör etkisi gösterebilir [2].

2.1.4. Formülasyon

İlaçların aktif maddeleri kimyasal sentez ile üretilir. Üretim sonrası belirli oranda ve çeşitli katkı maddeleri eklenerek uygun dozajlarda tablet, kapsül, likit veya merhem şeklinde formüle edilerek tüketiciye sunulur. Formülasyon, ilaçların uygun formlara getirilmesi işlemidir.

Tabletler, ilaç aktif maddelerinin bağlayıcı ve dolgu (genelde nişasta, şeker, mısır şurubu) maddeleri ile uygun oranda karıştırılarak tablet pres makinesinde hazırlanır. Stearik asit magnezyum tuzu (magnezyum stearat) gibi bazı yağlı maddeler tablet baskısı sırasında eklenir. Karıştırma ve baskı esnasında oluşan tozlar ve kırık tabletler toplanır.

Kapsül üretiminden önce sert jelatin kaplar hazırlanmaktadır. Uygun dozlarda karıştırılmış ilaç hammaddesi ve dolgu maddeleri bu jelatin kaplara doldurulmakta ve kaplanan tabletler kurutulduktan sonra paketlenmektedir.

Likit preparatlar enjeksiyon veya oral kullanım şeklinde hazırlanmaktadır. Likit preparatın hammaddesi suda çözünmektedir. Enjeksiyon solüsyonları sterilize edilerek şişelere doldurulur. Oral likitler sterilizasyonu yapılmadan şişelenir.

Formülasyon prosesinde atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir.

- d. Yer ve ekipman temizleme suları
- e. Kaza sonucu dökülmeler
- f. Laboratuvar artıkları

Formülasyon kategorisinde su kullanılması gereken işlemler az olduğundan atıksu debisi düşüktür. Su en çok soğutma ünitesinde ve tesis içi temizlikte kullanılır. Aynı zamanda havalandırma sistemindeki filtrelerin yıkanmasında kullanılır. Karıştırma tanklarının yıkanması sırasında atıksu arıtma tesisine değişik miktar ve konsantrasyonlarda atıksu gitmektedir. Bu atıksular anorganik tuzlar, şeker vb. içerebilir. Genelde bu atıksuların arıtımında biyolojik arıtma sistemi uygulanır. Formülasyon tesisi atıksuları düşük BOİ, KOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahiptir. pH değeri ise 6-8 arası değerler alır [2].

2.1.5. İlaç Araştırmaları

Bu kategoride kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların amacı yeni ilaç üretimidir. Yeni bir ilacın üretimi yüksek maliyet getirmektedir. Bu nedenle üretici firmalar daha çok yaygın rastlanan hastalıkların tedavisinde kullanılacak ilaçların üretimine öncelik verirler. Seyrek görülen hastalıkların teşhis ve tedavisinde gerekli ilaçları biyoloji, mikrobiyoloji ve kimya laboratuvarlarında üretirler.

İlaç araştırma işlemlerinden sonra oluşan atıksular üretim tesislerine göre daha küçük hacimdedir. Ancak kalite, kantite ve deşarj zamanı açısından daha düzensizdir. Laboratuvarlardan değişik solventler ve radyoaktif kimyasallar atılabilmektedir. Özellikle etileter gibi uçucu solventlerin patlama ve yangına neden olmaları sık karşılaşılan problemlerden biridir.

İlaç araştırmaları sırasında oluşan atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir.

- a. Yer ve ekipman temizleme suları
- b. Hayvan kafeslerini temizleme suları
- c. Laboratuvar ölçekli üretim atıksuyu

İlaç araştırmalarındaki atıksular, genellikle evsel atıksulardaki BOİ ve KOİ konsantrasyonlarına benzer değerler almaktadır. pH değerleri ise 6-8 arasında değişmektedir [2].

2.2. RENKLİ ATIKSULAR

2.2.1. Atıksularda Renk Oluşumunun Sebepleri

Endüstriyel atıksular içerdikleri kimyasal maddeler nedeniyle renklidir. Bu renklerini deşarj edildikleri nehirlere taşıyarak, nehrin rengini kendi rengine bağlı olarak modifikasyona uğratırlar. Bu renklere örnek olarak; kromat iyonu (sarı), indirgenmiş krom bileşikleri (yeşil), bakır (mavi), nikel (yeşil) ve demir tuzları (sarı veya kahverengi) verilebilir. Diğer renkler organik boyalardır. Bunlar tekstil boyahaneleri, renkli kağıt üretim alanları, renkli deri vb. endüstrilerden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca renkler atıksulara nişasta, sabun, lignin türevleri gibi kolloidal maddeler aracılığıyla da karışır. Kolloidal madde taşıyan atıklar tekstil atölyelerinden, meyve özü üretim alanlarından, konservecilik, et işleme tesisleri, ilaç endüstrisi ve çamaşırhanelerden gelir. Oluşturdukları renk, bu küçük partiküllerin ışık geçirgenliğine engeli nedeniyle oluşan beyaz bir opozite ya da renkli kolloid maddelerden gelen sarı veya kahverengi gibi gerçek bir renk olabilir.

Bir atıkta renk oluşturan maddelerin büyük çoğunluğunu petrol rafinerilerinden çıkan atıksularda sıklıkla görülen yağ örtüleri, kurşun sülfid, demir sülfid ve oksitleri, kil, kok, sabun, çeşitli yağ emülsiyonları, kalsiyum karbonat ve potasyum hidroksit gibi çökeltiiler oluşturur.

Renk bazen atıksuyun deşarj edildiği nehrin kendiliğinden oluşturduğu bir şeydir. Orijinal atık renksiz olsa bile, renk deşarjdan sonra ortaya çıkabilir. Örneğin demir veya diğer metal tuzlarının çok az bir miktarını içeren atıksu, daha önceden bataklıktan geçmiş olan bir nehre boşaltıldığında, suda doğal olarak bulunan taninler, bu metallere mürekkep rengi siyahlıklar oluşturabilirler [4, 5, 6].

2.2.2. Renkli Atıksu Oluşturan Endüstriler

İlaç, kağıt, deri, gıda endüstrilerinde ve zeytinyağı üretiminde KOİ değerini yüksek renkli atıksular ortaya çıkabilmektedir.

İlaç endüstrisinde çok farklı hammadde ve katkı maddeleri kullanılarak biyolojik olarak paranalabilirliği zor olan birbirinden farklı ve kompleks yapıda organik maddeler üretilmektedir. Üretim esnasında kesikli, yarı kesikli ve sürekli prosesler kullanılmaktadır. Kullanılan proseslere, ürün çeşitliliğine, ürün miktarlarına ve tesis içi geri kazanımlara bağlı olarak üretimden kaynaklanan atıksular miktar ve karakter bakımından oldukça değişken yapı sergilemektedir [1]. Fermantasyon, formülasyon, kimyasal sentez ve ekstraksiyon işlemleri sonucunda çıkan solventler, reaktanlar, katalizlerden dolayı renkli ve KOİ değerini yüksek atıksular oluşur.

Tekstil endüstrisinde boyama, yıkama ve durulama işlemlerinden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda çözünmüş madde içermekte olup kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir [7].

Tekstil endüstrisi atıksularında rengi oluşturan prosesler boyama ve pigment baskıdır. Boyarmaddeler ve pigmentler tekstil materyallerine estetik ve fonksiyonel amaçlarla renk vermek için kullanılan yoğun renkli maddelerdir. Tipik bir boyama prosesinde boyarmaddenin % 50 - 100 arasında kumaşa tutunması sağlanır. Geriye kalan boyarmadde, boya banyosu atıksuyu olarak ya da diğer tekstil yıkama işlemlerinden gelen atıksularla birleştirilerek deşarj edilir [8].

Üretim kapasitesine bağlı olarak artan kimyasal madde ve su kullanımları nedeniyle boyahane atıklarının arıtma maliyetleri oldukça yüksektir. Atıksudaki boyarmaddelerin yapısındaki organiklerin ve bunların oluşturduğu rengin giderimi işlemleri, klasik

arıtma yöntemleri yerine mekanik, kimyasal ve ileri arıtma tekniklerinin birlikte kullanılmasını gerektirir [9].

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin en önemli üretim prosesi olan kraft (sülfat) prosesi sonucunda, beyazlatma (ağartma) amacıyla kullanılan biyolojik olarak ayrışması zor olan klorlu bileşikler, atıksuyun renk ve KOİ içeriğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır [10].

Deri endüstrisinde yağlama işleminden sonra boyama prosesi uygulanmaktadır. Daha çok sentetik boya kullanıldığı bu süreçte deriler çeşitli boyalar ile boyanır. Boyama ve yağlama prosesleri sonucunda yüksek kirlilik içeren yoğun renkli atıksu oluşur [11].

Ekmek mayası endüstrisi atıkları, yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı ve rengi nedeniyle önemli bir kirlilik kaynağıdır. Bu endüstride kullanılan şeker pancarı melasları yüksek moleküler ağırlıklı melonoidin tipindeki koyu kahverengi renklendiriciler içermektedir. Ekmek mayası endüstrilerinde yüksek ve düşük kirlilik yüküne sahip 2 tipte atıksu üretilmektedir. Yüksek kirlilik yüküne sahip olan atıksudaki başlıca kirlilik bileşenleri KOİ ve renktir [12].

Zeytinyağı fabrikası atıksuları zeytinyağı ekstraksiyonu sonrasında oluşan koyu kırmızı (siyaha yakın) renkli atıksulardır. Şeker, tanin, pektin, lipid ve fenolik bileşenlerin sebep olduğu yüksek organik içeriklerinin yanı sıra taninlerin ve düşük moleküler ağırlıklı fenolik bileşiklerin polimerizasyonu sonucu oluşan koyu renkleri ile de karakterize edilirler [13].

2.3. RENK ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Renk ölçümü yapılmadan önce numunenin bulanıklığı giderilmelidir. Bulanıklık giderilirken dikkat edilmesi gereken nokta rengin korunmasıdır. Filtrasyon ve santrifüj yöntemleri bulanıklığın giderilmesinde kullanılmaktadır. Bulanıklığın filtrasyon yöntemiyle giderilmesi bazı durumlarda gerçek rengin de giderilmesine neden olur.

Santrifüj yönteminde ise santrifüj hızına, numunenin miktarına ve özelliğine bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilebilir.

Sularda renk tayini görsel karşılaştırma yöntemi ile spektrofotometre, kolorimetre gibi renk ölçme cihazları yardımıyla enstrümental olarak gerçekleştirilir. Görsel karşılaştırma yöntemi içme suyunda renk tayini için uygun bir metottur. Ancak endüstriyel atıksularda bu yöntem kullanılmaz. Endüstriyel atıksularda renk, renk ölçme cihazları yardımıyla tayin edilir [14].

2.3.1. Görsel Karşılaştırma Yöntemi

Bu yöntemde renk, bilinen konsantrasyonlardaki renkli standart çözeltilerle numunenin karşılaştırılması yoluyla tespit edilir. Karşılaştırma işlemi özel olarak yapılmış ve uygun şekilde kalibre edilmiş renkli cam disklerle yapılır.

Platin-Kobalt metodu standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin içeren K_2PtCl_6 'dan (potasyum heksakloroplatinat) stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için az bir miktar kobalt klorür eklenir. Stok çözelti 500 birim renge sahiptir. Bu stok çözeltilerden, seyreltme yardımı ile seri halde standart çözeltiler hazırlanır. Standart çözeltiler, özel standart "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. 70 birimden az renk içeren numuneler hazırlanan standartlarla doğrudan doğruya mukayese edilerek ölçülür. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır [15].

Platin-kobalt metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir [15]. Bu amaçla RES (Renklilik Sayısı) parametresi önerilmiştir [16].

Çok hafif bir bulanıklık bile, görülen rengin gerçek renkten daha yoğun çıkmasına neden olur. Bu nedenle bulanıklık, gerçek rengin ölçümünden önce giderilmelidir.

Suyun renk değeri, pH'daki artışa bağlıdır. Renk değerleri kaydedilirken, tespit edilen her renk için pH değeri belirtilmelidir [15].

2.3.2. Spektrofotometrik Yöntem

Filtre edilmiş numunenin rengi, numuneyi izlerken duyulan hisleri tarif eden terimlerle ifade edilir. Renk (kırmızı, yeşil, sarı vb.) “baskın dalga boyu” terimi ile, parlaklık derecesi “lüminans” terimi ile doygunluğu ise “saflık” terimi ile ifade edilir. Bu değerler en uygun şekilde, filtre edilmiş numunenin ışık geçirgenliği karakteristiğinden spektrofotometre yardımıyla tespit edilir [14]. Spektrofotometrik yöntem içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir.

2.3.3. Tristumulus Filtre Yöntemi

Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözeltiden geçen tristumulus ışığının yüzdesi her filtre için ayrı ayrı belirlenir. Belirlenen transmittans değerleri trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür.

Bu yöntem içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir ve bazı durumlar dışında spektrofotometrik yöntemle benzer sonuçlar verir [14].

2.3.4. ADMI Tristumulus Filtre Yöntemi

Tristumulus metodunun geliştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemle numunenin rengi renk tonuna bağlı olarak, Adams-Nickerson tarafından bulunan formül yardımıyla numuneler arasındaki renk farklılıkları hesaplanarak belirlenir. Örneğin iki numunenin rengi görsel olarak birbirinin aynısıysa ADMI renk değerleri de aynı olacaktır. Yöntemin modifikasyonu Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından yapılmıştır [14].

2.3.5. Renklilik Sayısı (RES)

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Numunenin hekzakloroplatinat standart çözeltisiyle karşılaştırılmasıyla rengin birimi “mg/L Pt-Birimi” şeklinde belirlenmektedir. Bu yöntemde kirletici metaller kullanılmaktadır. Bu nedenle özellikle Avrupa Birliği

ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Numunenin 0,45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra burada ölçülen “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları $\lambda=436$ nm boyunda ölçülürler. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ekstinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır. Endüstriyel atıksuların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir.

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm}$$

$\lambda=436$ nm (Hg 436 nm)'de ölçüm zorunludur. $\lambda (2)$ ve $\lambda (3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde bazı sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha başarılı olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde ölçüm yapılması faydalı olabilir.

Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir. Fakat filtrasyonun kendisi de bazı istenmeyen durumlara neden olabilir (örnek: Hava ile temas sonucu oluşabilecek çökelmeler).

Demir ve mangan bileşikleri filtre tarafından tutulabilir veya filtrasyon sırasında renkli bir oksidasyon basamağına yükseltgenebilirler. Çok ince kolloidlerin varolması durumunda berrak bir süzüntü elde edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir [16].

2.4. ATIKSULARDAN RENK GİDERME YÖNTEMLERİ

Ülkemizde henüz bir deşarj limiti olmayan, fakat dünyanın gelişmiş bir çok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin giderilmesi ile ilgili değişik arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, iyon değişimi, membran prosesleri, kimyasal koagülasyon, kimyasal oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleri renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileridir [17].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda atıksulardan renk gideriminde kombine edilen proseslerin daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Akışkan yataklı biyofilm prosesleri, kimyasal koagülasyon ve elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon/elektrokimyasal oksidasyon, ardışık anaerobik/aerobik prosesler, kimyasal oksidasyon/kimyasal çöktürme, UV/H₂O₂ kombinasyonları ile ileri oksidasyon prosesleri bu yöntemlere örnek olarak verilebilir [18].

2.4.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

2.4.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon renk giderimi açısından oldukça etkin bir metottur. En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silikajel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Ancak ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorpsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır [17].

Renk gideriminde doğal kil, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler de kullanılabilir. Bu maddeler rejenerasyon gerektirmeyecek kadar ucuzdur [19].

2.4.1.2. İyon Değişimi

İyon değişimi renkli atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. İyon değişimi sağlayan maddelerden en eskileri alüminyum silikatlar, zeolit ve sentetik reçinelerdir. Yaygın olarak kullanılan sentetik reçineler, moleküllerinde SO₃H⁻ ve NH₄⁺ aktif grupları yerleştirilmiş polimerlerdir. Atıksu iyon değiştirici reçineden kullanılabilir kapasitesi dolana kadar geçer. Bu metodun avantajı iyon değiştiricilerin rejenere edilebilmesidir. En büyük dezavantajı ise maliyetinin yüksek olmasıdır [19].

2.4.1.3. Membran Prosesler

Başlıca membran ayırma prosesleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve ters osmozdur. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Basınçlı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Osmotik basınç dengelenene kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında, akış yönü aksine çevrilir, su molekülleri geri dönmeye başlarlar. Bir süre sonra basınç uygulanan yönde sadece konsantre kısım kalır. Böylece basınç altında polimerik membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması işlemi gerçekleşmiş olur [19].

2.4.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

2.4.2.1. Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma

Koagülasyon yönteminden iyi verim alınabilmesi için etkili koagülantın bulunması gerekmektedir. Anorganik koagülantlar, arıtılan atıksuyun fizikokimyasal özelliklerini değiştirebildikleri için bazı dezavantajlar yaratabilirler ($FeCl_3$ tuzunun eklenmesi nötral atıksuyun pH'ını düşürür). Anorganik koagülantlar aynı zamanda etkili çökme için uygun olmayan çamur oluşturabilirler. Bu problemi önlemek için yüksek molar ağırlıklı doğal veya sentetik polimer kullanımı koagülant olarak kullanılan anorganik tuzlara oranla birçok avantaja sahiptir. Böyle polimerler suda çözünürler. Bu nedenle hem koagülant olarak kullanılabilirler gibi koagülasyon prosesinde renkli atıksuların arıtımı için katalizör olarak da kullanılabilirler [20]. Koagülasyon yönteminin dezavantajı çamur tabakasının oluşmasıdır. Oluşan çamurun uzaklaştırma problemi arıtma maliyetini arttıracığından koagülant olarak anorganik tuzlar yerine polielektrolit kullanılabilir [4].

Rabosky, ilaç endüstrisi atıksuları üzerine yaptığı koagülasyon çalışmalarında üç farklı deneme gerçekleştirmiştir [21].

1. Kireç ve alum kullanarak arıtmadan sonra polielektrolit ekleme
2. Sadece polielektrolit ekleme
3. pH = 7'ye kadar kireç ilavesinden sonra alum ve polielektrolit ekleme

Birinci denemede zayıf anyonik, zayıf katyonik, orta katyonik ve kuvvetli katyonik polielektrolitler kullanılmıştır. En yüksek verim zayıf anyonik polielektrolitten elde edilmiştir. İkinci denemede kireç ve alum olmadan çok sayıda farklı polielektrolit kullanılmıştır. En yüksek verimi zayıf katyonik polielektrolitler göstermiştir. Üçüncü denemede pH değerini 7'ye çıkarabilmek için kireç kullanılmıştır. Polielektrolit konsantrasyonu 1 mg/L'de sabit tutularak değişik miktarlarda alum ilave edildiğinde en yüksek verimi sağlayan miktarın 15 mg/L olduğu görülmüştür.

Yumaklaştırıcı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzlarının kombinasyonu kullanılmaktadır. Ayrıca renk gideriminde aktif alümina, bentonit ve kaolin de kullanılmaktadır [17].

Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, organik maddelerin türü ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında % 80-90 verim elde edilebilir.

Çöktürme ve yumaklaştırma ile verimli bir renk giderimi sağlanmaktadır. Ancak yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Optimum koşullar çok sayıda denemeden sonra belirlenebilmektedir. Denemelerin tekrarlanması arıtma süresini ve maliyetini arttırmakta, oluşan kekin bertarafı da problem yaratmaktadır.
- % 4 - 10 oranında kalıntı oluşmaktadır.
- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini arttırmaktadır.
- Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak konsantrasyonunun artmasına neden olur [5] .

2.4.2.2. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi, kimyasal maddeler arasında elektronların transferine dayanır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir.

Oksitlenme proseslerinde, oksitleyiciler ile organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır. Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.1’de arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 2.1 : Arıtmada kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri

| TÜR | Oksidasyon Potansiyelleri (V) |
|----------------------------|--|
| Hidroksil serbest radikali | 2.80 |
| Ozon | 2.07 |
| Hidrojen peroksit | 1.76 |
| Permanganat | 1.68 |
| Hipoklorik asit | 1.49 |
| Klor | 1.36 |
| Hipobromik asit | 1.33 |
| Brom | 1.07 |
| Klordioksit | 0.95 |
| İyot | 0.54 |
| Oksijen | 0.40 |

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulamasının basit oluşudur. Oksidasyonda amaç, boyar maddelerin kromofor gruplarının renk veremez duruma getirilmesi ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesidir. Bütün boyalar aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirger.

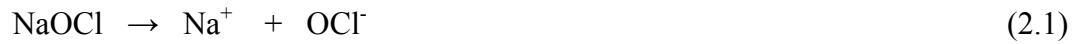
Rengin oksidasyonla giderilmesi için ozonlama, fenton reaktifi, klor, klordioksit, hipoklorit, hidrojen peroksit, ıslak hava oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve bunların kombinasyonu (O_3/OH^- , H_2O_2/UV , Fe^{+2}/H_2O_2 , Fe^{+3}/H_2O_2 , $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$, $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$) gibi yöntemler kullanılmaktadır [17, 22].

▪ Klor

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu yöntemde klor, boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonu arttıkça, renk giderimi de artar [23].

Hem dezenfektan, hem de yükseltgen olarak kullanılan klor anorganik bir maddedir. Organik maddeleri oksitlediğinde klorlu organik maddeler oluşur. Klorlu organik maddeler, AOX (adsorblanabilen organik halojenler) parametresini meydana getirir. AOX parametresini oluşturan maddeler genellikle kanserojendir. Klorun (Cl_2) belli başlı bileşikleri sodyumhipoklorit ($NaOCl$), hipokloröz asidi ($HOCl$) ve klordioksittir (ClO_2) [24].

Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



▪ Ozon

Atıksulardan renk giderimi yöntemleri arasında ozon oksidasyonuna olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında etkili renk giderimi yanında KOİ'nin artırılması, AOX oluşturmaması, arıtma çamuru veya konsantre atık problemine neden olmaması sayılabilir. Ayrıca minimum alan ve personel ihtiyacı da bu

teknolojinin avantajı olarak görülmektedir. Ozonun yüksek reaktifliği, kimyasal olarak doymamış bağlara sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Renk veren maddelerin yanısıra atıksularda çok kolay ya da zor oksitlenebilen, çoğunlukla organik karakterli başka maddeler de bulunur. Su içindeki organik yük ne kadar düşükse, sudaki renkte o kadar düşük miktarda ozon kullanarak parçalanabilmektedir. Dolayısıyla renk giderimi amaçlı ozon sarfiyatı da düşük olmaktadır. Ozon ile renk giderimi sonucunda atıksularda ekolojik olarak tehlikeli olabilecek herhangi bir bileşik oluşumuna rastlanmamıştır.

Yüksek organik yüke sahip atıksularda, minimum ozon sarfiyatı için KOİ değerinin düşürülmesine yönelik bir ön arıtma (örneğin biyolojik arıtma) tavsiye edilmektedir. Atıksularda KOİ değerinin artışına paralel olarak, etkili bir renk giderimi için gerekli ozon ihtiyacı da çoğunlukla artmaktadır, çünkü bu durumda KOİ de ozon tarafından belli miktarlarda arıtılmaya başlamakta, yani ek ozon sarf edilmektedir [25].

Ozon normal şartlarda gazdır. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, ozonun sıcaklığına, pH ve kısmi basıncına bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girer ve ozon meydana gelir.



Kuvvetli bir yükseltgen olan ozon, renk gideriminde tek başına ya da ultraviyole ışığı ile birlikte kullanılmakta ve yüksek verim elde edilmektedir [24].

Atıksu arıtımında ozon kullanımının dezavantajı sudaki yarılanma ömrünün kısa olmasıdır (yaklaşık 20 dakika). Ozonun dayanıklılığı tuzlardan, pH ve sıcaklıktan etkilenir. Eğer alkali tuzlar varsa ozonun çözünürlüğü azalır. Alkali şartlar altında ozonun parçalanması asidik şartlara göre daha hızlı gerçekleşir. Sıcaklığın artmasıyla

ozonun çözünürlüğü azalır. Ozonun en büyük dezavantajı pahalı olması ve kısa yarılanma ömrü nedeniyle sürekli dozaja ihtiyaç duyulmasıdır [26, 27, 28].

- **Hidrojen peroksit - Ozon**

Ozon, hidrojen peroksit katalizörü ile birlikte kullanılırsa renk giderim hızı artar [29].

- **Hidrojen peroksit - UV (Fotokimyasal Yöntem)**

Bu yöntemde boyarmaddeler, H₂O₂ varlığında UV ışığı ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki OH radikallerinin oluşumu ile meydana gelir. Yani UV ışığı H₂O₂'i aktive ederek hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Boyarmaddenin giderim hızı UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en büyük avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [23].

- **Hidrojen peroksit - Peroksidazlar**

Renk giderim amacı ile peroksidazlar H₂O₂ katalizörlüğünde kullanılabilirler. Arıtma verimi kullanılan peroksidaz konsantrasyonuna, pH'a ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Renk giderim hızı peroksidaz konsantrasyonu ve ortamın sıcaklığının artmasıyla yükselir [30].

- **Hidrojen peroksit - Fe (II) tuzu (Fenton reaktifi)**

Fenton reaktifi biyolojik arıtımı engelleyen maddeler veya zehirli maddeler içeren atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Bunun yanında KOİ, renk ve toksisite azaltılması gibi avantajları vardır. Bu prosesin dezavantajı, flokülasyon basamağı nedeniyle atıksu içindeki kirliliklerin çamura dönüşmesidir [30].

▪ Elektrokimyasal Yöntem

Son yıllarda atıksu arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin kullanımına ilişkin yapılan çalışmalarda artış gözlenmektedir. Atıksuda bulunan boyarmaddeler ve fenoller gibi organik ve toksik kirleticiler OH radikali, ozon gibi kuvvetli yükseltgenlerin oluşumunu sağlayan anodik proseslerle giderilmektedirler.

Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve bir güç kaynağından oluşmaktadır. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında, bileşikler anot üzerinde, su ve karbondioksite okside olmaktadır. Geçmişte elektrokimyasal arıtımda anot olarak grafit kullanılmaktaydı. Ancak son yıllarda ince bir tabaka halinde soy metallerle kaplanan titanyum elektrodlar tercih edilmektedir [31].

2.4.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Renkli atıksuların arıtımı için genellikle biyolojik arıtma sistemlerinden uzun havalandırmalı aktif çamur prosesi kullanılmaktadır. Fakat alışlagelmiş biyolojik arıtma sistemleri istenilen ölçüde renk gideriminde başarılı olamamaktadır [32]. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik ve anaerobik bakteri türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemler tekrar önem kazanmaktadır. Özellikle beyaz çürükçül mantarlarla yapılan renk giderimi çalışmalarından yüksek renk giderim verimleri elde edilmektedir [33].

2.5. FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI

2.5.1. Fenton Prosesinin Tanımı

Fenton metodu 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Bu metotta kullanılan Fenton reaktifi, hidrojen peroksit ve demir (II) tuzunun karışımı ile OH radikali üretilmesidir [34].

Günümüzde bu metot toksisitenin azaltılmasında, organik kirliliklerin yıkımında, biyolojik ayrışabilirliğin arttırılmasında, BOI_5/KOI gideriminde, koku ve renk gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır [35].

Fenton metodunun avantajları mekanik aksamın basit olması, geniş sıcaklık aralığında çalışmaya olanak vermesi, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin birleşiminden oluşması ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırmasıdır.

Ekolojik olarak güvenli olduğu için bu metodun gelecekte bütün renkli atıksuların arıtımında etkin bir şekilde uygulanacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında H_2O_2 boyama proseslerinde ön arıtma reaktifi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım Fenton yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır [36]. Tablo 2.2’de Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir.

Tablo 2.2 : Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

| Avantajları | Dezavantajları |
|--|---|
| İlk yatırım maliyetinin düşük olması | İlave kimyasal maliyeti |
| Biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması | Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti |
| Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi | Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması |
| Düşük hidrolik bekletme süresi | Köpük kontrolü ihtiyacı |
| Kolay uygulanan proses olması | Korozyon problemi |
| Düşük çıkış KOİ değeri | |

Son yıllarda renkli atıksuların arıtımı için laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda en umut verici yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Oksidatif katalitik bir sistem olan Fenton prosesinin atıksu arıtımındaki başarısı yüksek oksitleyici özelliğe sahip olan hidroksil radikallerinin oluşmuna dayanmaktadır [37, 38]. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirdiği için avantajlıdır. Atıksudaki kirleticileri oksidasyon yoluyla arıtımının yanında eş zamanlı olarak, koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderim sağlamaktadır.

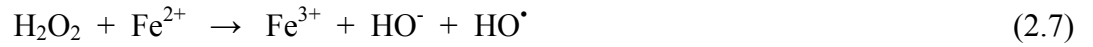
Fenton prosesi ile arıtma aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:

- İlk işlem asidik ortamın sağlanmasıdır. En uygun pH aralığı 2 – 4 arasındadır.
- Önce Fe(II) tuzları sonra hidrojen peroksit ilave edilir.
- Karıştırma işlemi uygulanır.
- Reaksiyondan sonra kireç, sodyum hidroksit veya kostik soda ile pH ayarı yapılır.
- 2-4 saat arası bekleme süresi sonunda çökelme gerçekleşir. Çökelme sonucu Fenton çamuru oluşur. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrılmakta fakat adsorbe edilen organik maddelerin bertarafı zor olmaktadır [26].

2.5.2. Fenton Prosesinde Oluşan Reaksiyonlar

2.5.2.1. Redoks Reaksiyonları

H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonları kuvvetli asidik ortamda genellikle daha karardır. H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonları organik madde içeren bir su sistemine eklenirse kuvvetli asidik ortamda kompleks redoks reaksiyonlarını oluşturacaktır (2.7-2.10 arasındaki denklemler) [37, 39, 60].



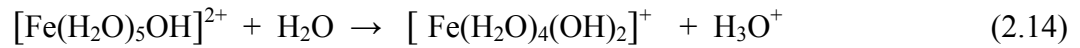
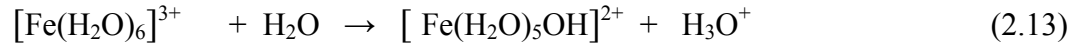
Oluşan OH radikalleri RH gibi (örnek: doymamış boya molekülleri) organik maddeler ile tepkimeye girerler. Böylece boya molekülünün kromofor ve kromojenleri zarar görür

ve renkleri giderilir. Bunun yanında redoksta reaksiyonlar aşağıdaki (2.11) ve (2.12) denklemlerindeki gibi gerçekleşir. Boya gibi organik moleküllerin yol açtığı dimerizasyon renk giderimi için büyük avantaj oluşturur (2.12).

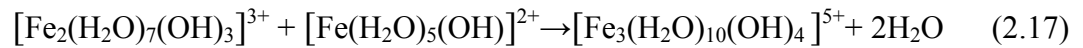
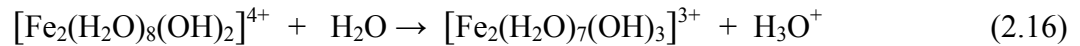
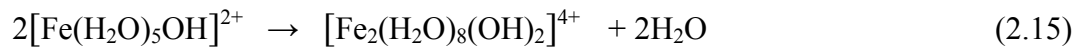


2.5.2.2. Koagülasyon

Yukarıdaki gibi oluşan Fe (III) iyonları (2.13) ve (2.14) nolu denklemlerde olduğu gibi hidroksit iyonları ile demir hidroksit kompleksleri halinde bulunabilir.



Bu komplekslerin aşağıdaki (2.15), (2.16) ve (2.17) denklemlerin de görüldüğü gibi pH 3,5 – 7’de polimerizasyona eğimli olduğu bildirilmiştir [37,40]. Burada koagülasyon gerçekleşebilir. Atıksuda renk gideriminde kalan boya molekülleri koagüle edilebilir ve çöktürme yapılabilir.



Koagülasyon basamağı KOİ’yi azaltarak oksidasyon metodunun dezavantajlarını telafi edebilir [37].

2.5.3. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

2.5.3.1. pH Etkisi

pH 3,5 değerinden daha düşük olduğunda giderim verimleri yeterli olabilmektedir. Çünkü redoks sistemi ve renk giderimi asidik şartlar altında daha iyi gerçekleşir. Bu pH'ta Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 daha karardır. Buna karşılık Fe^{2+} iyonları pH 4'ten daha yüksek olduğunda kararlı değildir ve bu iyonlar, kolayca demir hidroksokompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan Fe^{3+} iyonlarına dönüşür. Bu kompleks, pH 9'dan daha yüksek olduğunda $[Fe(OH)_4]^-$ şeklinde görülür. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır. Ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur ve renk gideriminde daha az etkili olurlar [37].

Kuo [37], sentetik boyarmaddeli atıksulara Fenton prosesini uygulamıştır. 5 farklı pH aralığında çalışarak en iyi pH değerini 3,5 olarak bulmuştur. Tang ve Huang [55,56] klorlu alifatik organiklerin giderim çalışmalarında optimum pH değerini 3,5 olarak elde etmişlerdir. Kang ve Chang [54] boyalı atıksulardaki azalan pH değeriyle KOİ gideriminin arttığını ifade etmişler. Maksimum KOİ ve renk giderim veriminin pH 3-5 aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Kochany ve Lugowski [57] Fenton prosesi ile arıtmada optimum şartların sağlanması için pH değerinin 4 olması gerektiğini açıklamışlardır. Aydın [58] Afyon alkaloidleri endüstri atıksularına uygulanan fenton prosesinde en yüksek verimi sağlayan optimum pH değerinin 4 olduğunu tespit etmiştir.

2.5.3.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi

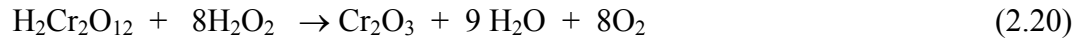
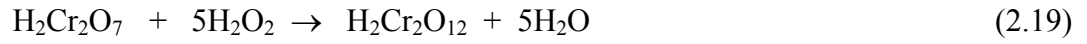
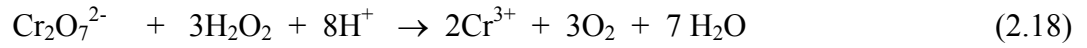
Demir sülfatın dozajı da renk giderimini etkiler. Dozaj arttırımı renk giderimini kolaylaştırır. Demir sülfatın dozajı arttıkça hem redoks reaksiyonu tamamlanacak, hem de koagülasyon gerçekleşecektir [37].

2.5.3.3. Farklı Demir İyonlarının Etkisi

Bir çok uygulamada, eğer ortamda H_2O_2 ve organik maddeler varsa, katalitik döngünün çok çabuk gerçekleştiği ve bu yüzden Fe^{2+} yada Fe^{3+} tuzlarından hangisinin, reaksiyonun katalizinde kullanıldığının önemi olmadığı vurgulanmıştır. Bununla birlikte çok düşük dozlar kullanıldığında, bazı araştırmalar Fe^{2+} iyonlarının tercih edildiğini göstermektedir [35].

2.5.3.4. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

H₂O₂ gerekli miktardan daha az kullanıldığında renk giderim verimi düşmektedir. Gerekli miktardan fazla kullanıldığında renk giderimi daha yüksektir. Fakat KOİ değeri artma eğilimi gösterir. Bunun sebebi artırılmış suda kalan hidrojen peroksit miktarıdır. Eğer hidrojen peroksit denge miktarına ek olarak atıksuya eklenirse KOİ değeri de artacaktır. Bu durum aşağıdaki 2.18-2.20 arasındaki denklemlerde gösterilmektedir .



2.5.3.5. Sıcaklık Etkisi

Fenton prosesi reaksiyonunun hızı, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Sıcaklık 20°C'nin altında olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık 40-50°C'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitten yararlanma en aza inmektedir. Bunun sebebi hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının artmasıdır. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20°C-40°C'dir [35]. Bu sonuçlar sıcaklığın artmasıyla redoks reaksiyonunun hızlandığını ve renk gideriminin arttığını işaret etmektedir.

2.6. RENK VE KOİ GİDERİLMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Fenton prosesinin ilaç endüstrisi ve benzer endüstrilerin atıksularından renk ve KOİ gideriminde başarı sağlayabileceği literatürdeki çalışmalardan anlaşılmaktadır.

Havasız ön arıtma ve ardışık kesikli reaktör sistemleri çıkışındaki artırılmış alkaloid tesisi atıksularından inert KOİ ve renk gideriminde Fenton prosesinin uygulanabilirliği Aydın ve diğ. [41] tarafından araştırılmıştır. Bu amaçla yaptıkları deneysel çalışmalarda 20°C'de optimum değerler pH= 4, Fe⁺² / H₂O₂ oranı 1, Fe⁺² dozu 200 mg/L, H₂O₂ dozu 200 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda KOİ için % 90 ve renk için % 98

giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonuçları Fenton prosesi ile deşarj limitlerinin rahatlıkla sağlanabileceğini göstermektedir.

Tekin ve diğ. [42] ilaç endüstrisi atıksularına Fenton prosenin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Çeşitli ilaç kimyasallarını içeren orijinal atıksuda (KOİ değeri 900-7000 mg/L) çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Fenton prosesinde oksidasyon fazı için pH = 3,5 ve koagülasyon fazı için pH = 7 olarak belirlenmiştir. H₂O₂ / Fe⁺² molar oranı 150-250 iken, KOİ giderimi en yüksek verime ulaşmaktadır. H₂O₂ / Fe⁺² oranı 155'deyken (0,3 M H₂O₂ ve 0,002 M Fe⁺²) KOİ giderimi % 45-65 arasında sağlanmıştır. Fenton prosenin hemen ardından ardışık kesikli reaktör (SBR) ile aerobik arıtım uygulandığında KOİ giderim veriminin % 98'e ulaştığını ve deşarj standartlarının sağlandığını belirtmişlerdir.

Badawy ve Ali [43] 1750-3323 mg/L KOİ değeri, 900-3000 mg/L AKM ve 13,2-95,5 mg/L yağ-gres içeren çeşitli endüstriyel atıksularda geleneksel arıtma metotlarının yanısıra, fenton prosenin de uygulanabilirliği üzerine çalışmışlardır. FeCl₃'ün koagülant olarak kullanıldığı geleneksel arıtma yönteminde renk giderim verimi % 44, KOİ giderim verimi % 63 oranında sağlanmıştır. Renk giderim verimini arttırmak amacıyla 400 mg/L FeCl₃'e ilave olarak çeşitli yardımcı koagülantlar ve aktif karbon (PAC) kullanmışlardır. 0,4 g/L PAC için % 95 , bentonit için % 84,5 , anyonik polimer için % 73, katyonik polimer eklendiğinde ise % 79 oranında renk giderimi sağladıklarını ifade etmişlerdir. pH = 3±0,2 , Fe⁺² dozu = 400 mg/L, H₂O₂ = 400 mg/L şartlarında Fenton prosesini gerçekleştirerek renk giderimini % 100'e çıkardıklarını ve KOİ gideriminde % 90'na ulaştıklarını belirtmişlerdir.

El-Gohary ve diğ. [44] ilaç, diüretikler, laboratuvar kimyasalları vb. üreten bir ilaç endüstrisinin atıksularına biyolojik arıtma uygulayarak prosenin verimini incelemişlerdir. Aktif çamur prosesi, biyolojik filtre ve biyolojik filtreyi takiben aktif çamur prosesinden oluşan üç sistem denenmiştir. En iyi sonuç aktif çamur prosesinde elde edilmiştir. 20 saat havalandırma periyodunda, KOİ giderim verimi % 89-95, toplam askıda madde giderim verimi % 87-98, yağ-gres giderim verimi % 90- 93'dür.

Martinez ve diğ. [45] KOİ değeri oldukça yüksek (362000 mg/L) ilaç atıksuyuna ön arıtma olarak Fenton prosesini uygulamışlardır. Fe^{+2} iyonları ve H_2O_2 konsantrasyonlarının yanında sıcaklık parametresini de optimize ettiklerinde KOİ gideriminde % 56,4 verim elde etmişlerdir. Fenton prosesinin ilaç hammaddesi üreten endüstrilerin atıksularına ön arıtma olarak uygulanabilecek bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Alaton ve Doğruel [22] çalışmalarında penisilin üreten fabrikanın atıksuyuna ön arıtma olarak (ortalama KOİ = 1395 mg/L, TOK = 920 mg/L, $BOI_5 \approx 0$ mg/L) gelişmiş oksidasyon proseslerini (O_3/OH , H_2O_2/UV , Fe^{+2}/H_2O_2 , Fe^{+3}/H_2O_2 , $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$, $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$) uygulamışlardır. Penisilin aktif maddesini içeren atıksulara, sırasıyla foto-fenton (pH=3, $Fe^{+2}:H_2O_2$ molar oranı = 1:20) ardından alkali (pH=11' de) ozonlama ile ileri oksidasyon prosesi uygulandığında sudaki antibiyotiklerin tamamen elimine edildiğini belirtmişlerdir.

Lin ve Lo [46] haşıl sökme prosesinden kaynaklanan atıksuların Fenton prosesi ile arıtılmasını araştırmışlardır. Yaptıkları denemelerde pH=3' te, 30°C' de, $FeSO_4 / H_2O_2$ oranı 200 mg/L $FeSO_4/1000$ mg/L H_2O_2 olduğunda 120 dakikalık bir arıtım süresi sonunda en yüksek renk ve KOİ giderimi elde etmişlerdir. Fenton prosesi sonucunda oluşan flokların çöktürülmesi amacıyla 100 mg/L PAC ve 2 mg/L polimer kullanarak renk giderimini artırıp, atıksuda kalan demir iyonu konsantrasyonunu düşürmüşlerdir. Haşıl sökmeden kaynaklanan atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon ve kimyasal koagülasyon adımlarını içeren iki aşamalı Fenton prosesinin, sadece oksidasyon aşamasını içeren Fenton prosesine göre daha verimli olduğunu belirtmektedirler.

Kang ve diğ. [47] çalışmalarında Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderim mekanizmasının belirlenmesini, Fenton prosesi ve Fe^{3+} iyonları ile koagülasyonun renk giderimindeki etkinliklerinin karşılaştırılmışlardır. Tekstil atıksularının arıtımında Fenton prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla polivinilalkol (PVA) ve reaktif boyarmadde R94H içeren sentetik atıksu kullanmışlardır. Renk gideriminin Fenton oksidasyon prosesi, KOİ gideriminin koagülasyon prosesi vasıtasıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Düşük miktarlardaki H_2O_2 ve demir tuzları ile 5 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda % 90 renk giderimine ulaşmışlardır. Fakat düşük

miktarların KOİ giderimi için yeterli olmadığını, yüksek oranda KOİ giderimi için yüksek miktarlarda H₂O₂ ve demir tuzu gerektiğini belirtmişlerdir.

Lau ve diğ. [48] anaerobik olarak arıtılmış sızıntı sularından Fenton koagülasyon prosesi ile organik madde giderimini araştırmışlardır. Çalışmada sızıntı suyunun anaerobik arıtımında reaktör olarak yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı kullanılmıştır. Bu şekilde arıtılan atıksuya Fenton prosesi ile ileri arıtım uygulamışlardır. 200 mg/L H₂O₂ ve 300 mg/L FeSO₄ ile anaerobik olarak arıtılan atıksuda kalan KOİ' nin % 70' i giderilmiştir. Fenton oksidasyonu ile KOİ' nin % 14' ü giderilirken, koagülasyonla geriye kalan % 56'sının azaldığını tespit etmişlerdir.

Lin ve Chen [49] çalışmalarında tekstil endüstrisi ikincil arıtma tesisi çıkışı atıksuyunu fenton, kimyasal koagülasyon ve iyon değiştiriciden oluşan bir sistemle arıtarak geri kazanmayı hedeflemişlerdir. Seçtikleri atıksu için fenton prosesi ve kimyasal koagülasyonun renk, bulanıklık, KOİ gideriminde etkili olduğunu, iyon değiştiricinin ise atıksuyun KOİ değerini, demir iyonu konsantrasyonunu, toplam sertliğini, iletkenliğini ve AKM miktarını önemli ölçüde azaltarak tekrar kullanım standartlarına ulaştığını belirtmektedirler. Fenton prosesinde pH=3' de FeSO₄/H₂O₂ oranı 3/4 olduğunda en yüksek KOİ ve renk giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesi sonrasında uygulanan kimyasal koagülasyonda 50 mg/L PAC ve 1 mg/L polimer kullanılarak atıksudaki floklar giderilmiştir. İyon değiştirici denemeleri beherde yapılmıştır. Farklı oranlarda katyon ve anyon değiştirici reçinelerle yapılan denemeler sonucunda optimum katyon değiştirici/anyon değiştirici reçine oranı 2 olarak bulunmuştur. Uyguladıkları arıtım prosesi sonucunda elde edilen arıtılmış atıksuyun tekstil endüstrisinde tekrar kullanım standartlarını sağladığını belirtmişlerdir.

Lin ve diğ. [50] çalışmalarında kimyasal koagülasyon, fenton prosesi ve iyon değiştiriciden oluşan bir proses uygulayarak sanayi bölgesi atıksularının tarımda sulama suyu olarak kullanılmasını araştırmışlardır. 100 mg/L PAC ve 1 mg/L polimer ilavesiyle gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon aşamasında % 50' nin üzerinde renk ve KOİ giderimi sağlamışlardır. Fenton prosesinde optimum FeSO₄ ve H₂O₂ miktarını 100 mg/L olarak belirlemişlerdir. İyon değiştirici denemelerinde kolon sistemini kullanmışlar ve farklı oranlarda reçine miktarları ile denemeler yaparak optimum reçine

miktarını tespit etmişlerdir. Çalışmada kullanılan atıksu ön basamaklarda arıldıktan sonra iyon değiştirici sistemden geçirilmiştir. Buna göre 10 g katyon değiştirici ve 20 g anyon değiştirici reçine ile sulama suyu için gerekli olan standartlar sağlanmıştır.

2.7. İLAÇ ATIKSULARININ DEŞARJ SINIR DEĞERLERİ

İlaç üretimi ve benzerlerinin yer aldığı Kimya Endüstrileri atıksularının deşarj edilebilmeleri için Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği'nce olması gereken değerler Tablo 2.3'de verilmiştir [61].

Tablo 2.3: Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği Kimya Endüstrisi Deşarj Standartları (İlaç Üretimi ve Benzerleri)

| PARAMETRE | KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK | KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK |
|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (mg/L) | 150 | - |
| BALIK BİYODENEYİ (ZSF) | 6 | - |
| pH | 6,0 - 9,0 | 6,0 - 9,0 |

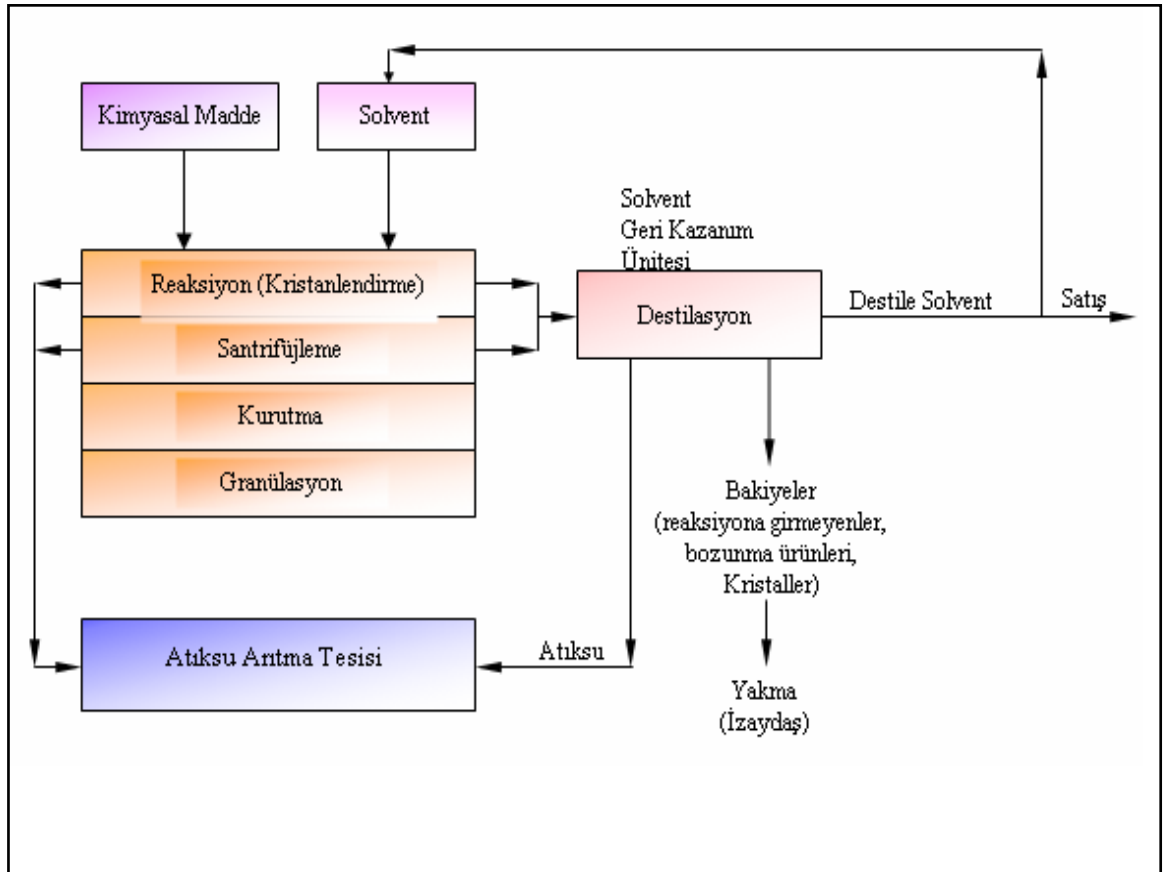
İSKİ'nin kanala deşarj için uyguladığı standartlarda KOİ parametresinin 800 mg/L ve altında olması yeterlidir [62].

Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre ülkemizde sınırlayıcı bir parametre değildir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilen kıyasal deşarj standartlarında renk için açık denizlere deşarjda 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir [59]. Avrupa Ülkelerinde ise Avrupa normu EN ISO 7887'ye göre endüstriyel atıksular için de renk parametresi sınır değerleri verilmektedir [16].

2.8. NUMUNE ALINAN TESİSİN ÜRETİMİ VE ATIKSU KAYNAKLARI

Tez çalışmasında kullanılan atıksu numunesi, Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikası'ndan alınmıştır. Atıksuyun alındığı tesis, diğer ilaç üreticileri tarafından ilaç yapımında kullanılan bir çok hammaddenin üretimini gerçekleştirmektedir. Şekil 2.1'de ilaç hammaddesi üretiminde kullanılan genel akım şeması gösterilmiştir.

Tesiste kimyasal sentez yöntemiyle diğer ilaç endüstrileri tarafından ilaç yapımında kullanılan bir çok hammaddenin üretimi yapılmaktadır. Üretim kısa dönemli ihtiyaçlara göre düzenlenmiştir. Bu nedenle debisi sabit değildir.



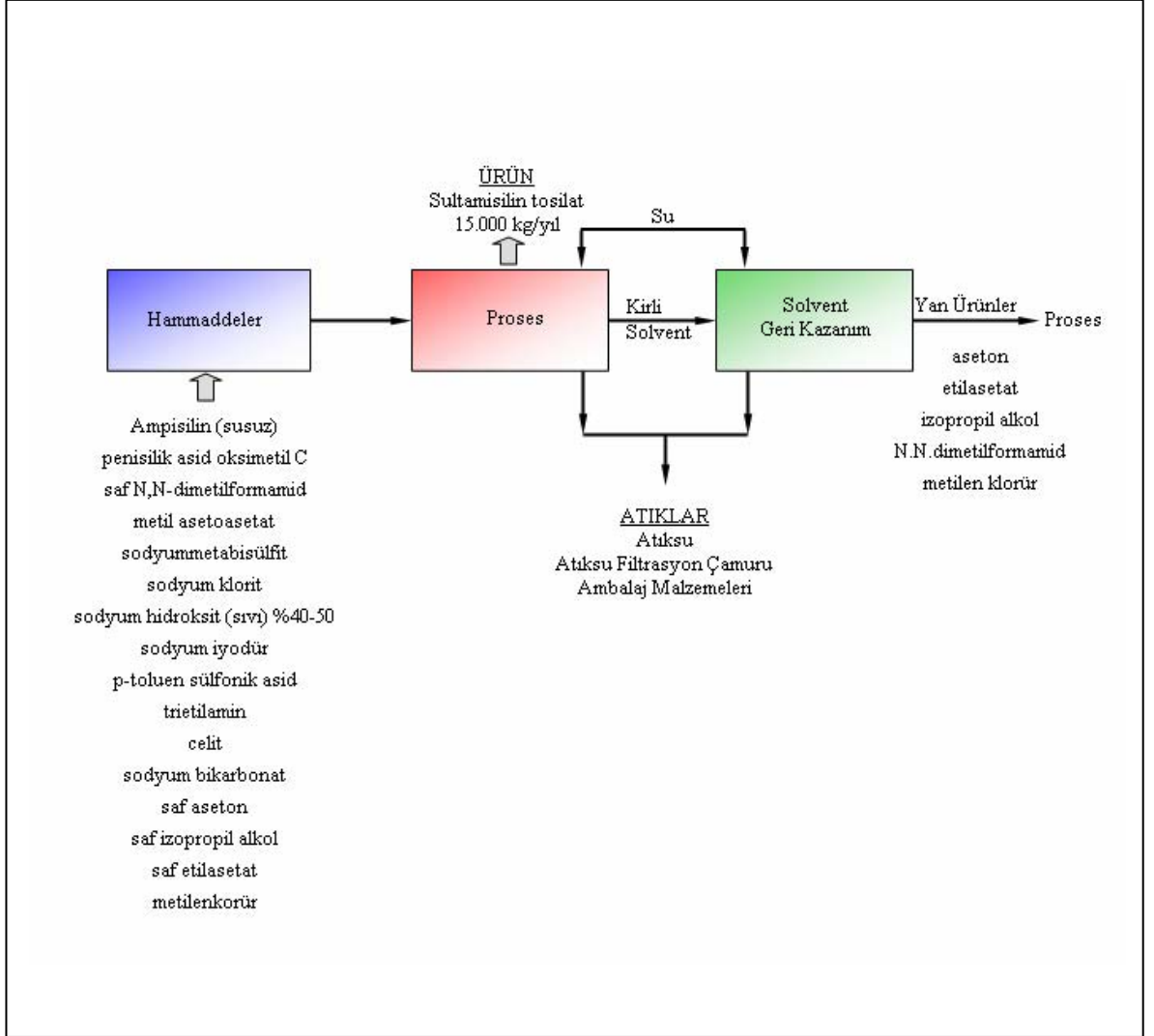
Şekil 2.1: İlaç hammadde genel üretim akım şeması

Üretim, dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada çeşitli kimyasallar (kimyasal reaktifler, asitler, alkaliler) ve çeşitli solventlerle (su, aseton, metilen klorür, etil asetat, etil alkol, metil alkol, izopropil alkol, dimetil asetamid, dimetil formamid) kristallendirme yapılmaktadır. Elde edilen kristal, solventle karışım halinde olduğu için, ikinci aşamada santrifüjleme ile solvent ve kristalin birbirinden ayrılması

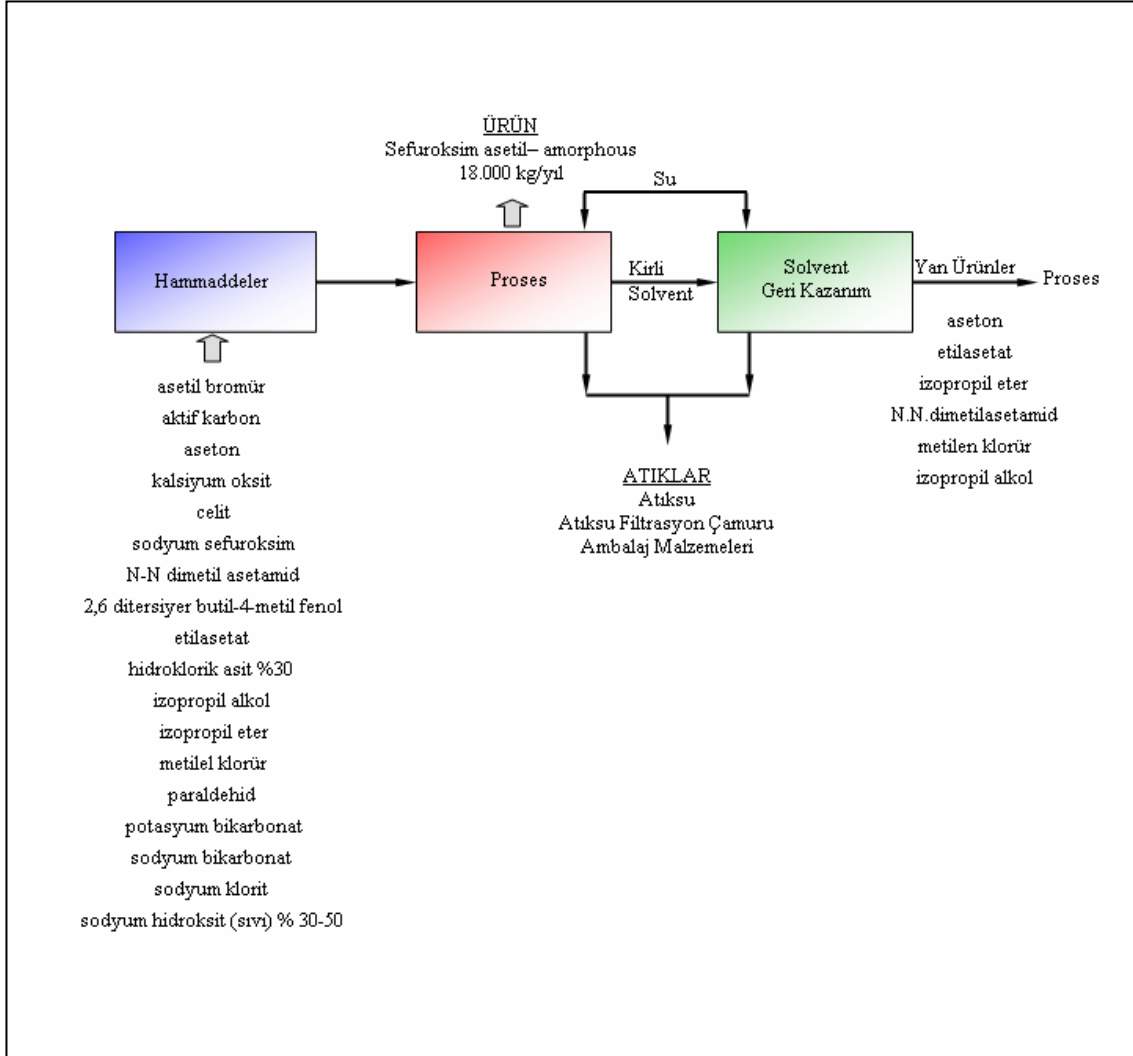
sağlanmaktadır. Ayrılan kristaller bir miktar nem içerdiği için üçüncü aşamada kurutma yapılarak nem uzaklaştırılmaktadır. Dördüncü aşama olan granülasyonda elde edilen kristaller öğütülerek istenilen boyutlara getirilmektedir. Granülasyondan sonra ürün hazır hale gelir ve kalite kontrol ünitesine gönderilir. Tesiste bu yöntemle yaklaşık 10 farklı ilaç hammaddesi üretimi yapılmaktadır.

Üretim kapasitesinin % 95'den fazlasını sultamisilin tosilat ve sefuroksim asetil oluşturmaktadır. Sultamisilin tosilatın üretilmesinde kullanılan genel üretim şeması sefuroksim asetil ile aynı olmasına rağmen kullanılan hammaddeler açısından önemli farklılıklar görülmektedir. Ampisilin (susuz), penisilik asid oksimetil C, saf N,N-dimetilformamid, metil asetoasetat, sodyummetabisülfid, sodyum klorit, sodyum hidroksit, sodyum iyodür, p-toluen sülfonik asid, trietilamin ve celit kimyasal reaksiyon aşamasında kullanılmaktadır. Kristalizasyonda ise sodyum bikarbonat ve su eklenirken, filtrasyon aşamasında aseton, izopropil alkol, etilasetat, metilenkorür eklenmektedir. Sultamisilin tosilatın üretim akım şeması Şekil 2.2'de verilmektedir.

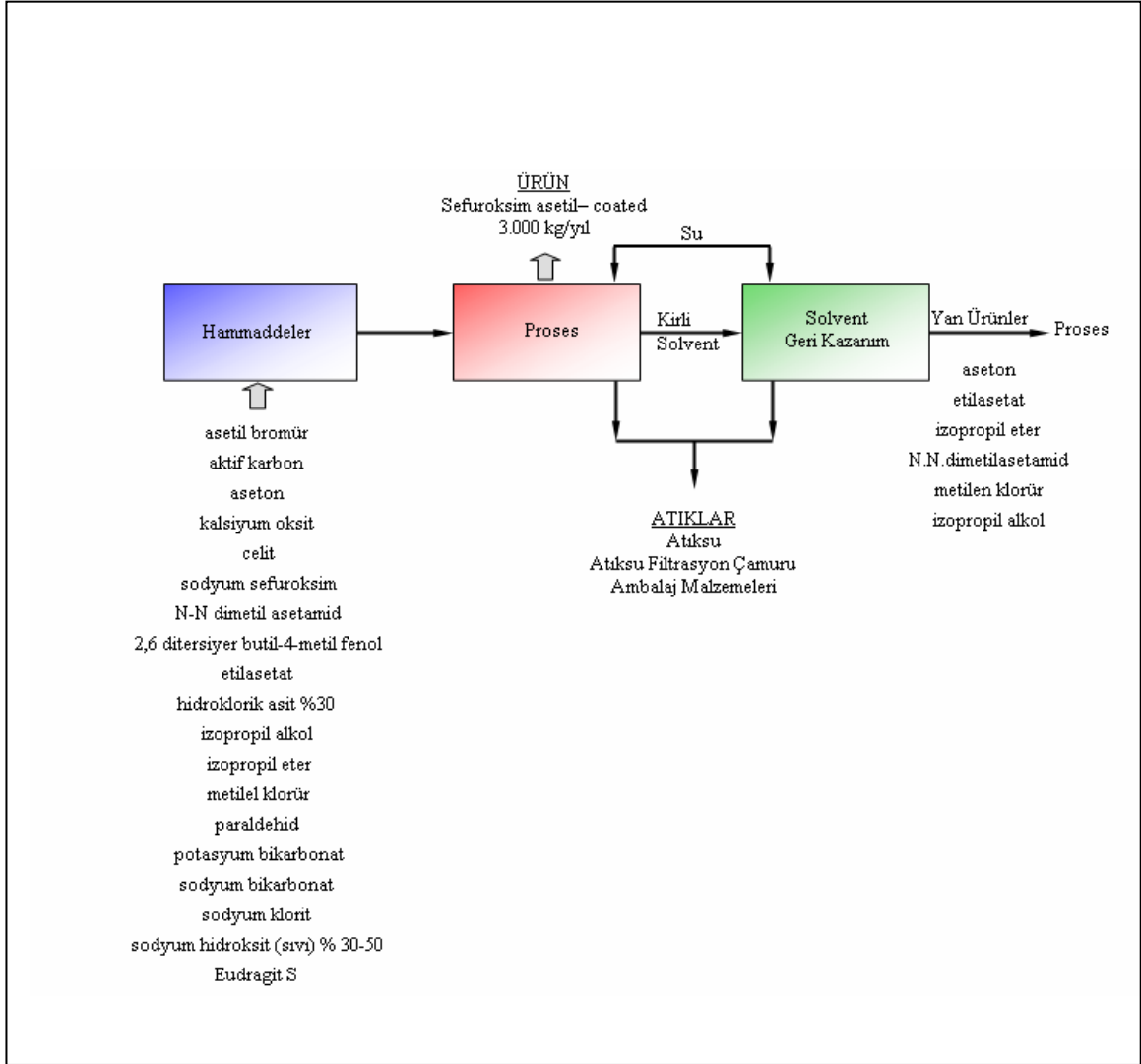
Sefuroksim asetil üretilmesinde kimyasal reaksiyon aşamasında asetil bromür, aktif karbon, kalsiyum oksit, celit, sodyum sefuroksim, N,N-dimetil asetamid, 2,6 detersiyer butil-4-metil fenol, hidroklorik asit, paraldehid, potasyum bikarbonat, sodyum klorit ve sodyum hidroksit hammadde olarak kullanılmaktadır. Kristalizasyonda su ve sodyum bikarbonat ilave edilmektedir. Filtrasyon aşamasında da aseton, etilasetat, izopropil alkol, izopropil eter ve metilen klorür eklenmektedir. Sefuroksim asetil kapsüllü ve kapsülsüz şekilde üretilmektedir. Kapsül üretiminde "Eudragit-S" (metil metakrilat metakrilik asit kopolimeri) ilave edilmektedir. Sefuroksim asetil-amorphous üretim akım şeması Şekil 2.3'de ve Sefuroksim asetil-coated üretim akım şeması Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.2: Sultamisilin tosilat üretim akım şeması



Şekil 2.3: Sefuroksim asetil (amorphous) üretim akım şeması



Şekil 2.4: Sefuroksim asetil (coated) üretim akım şeması

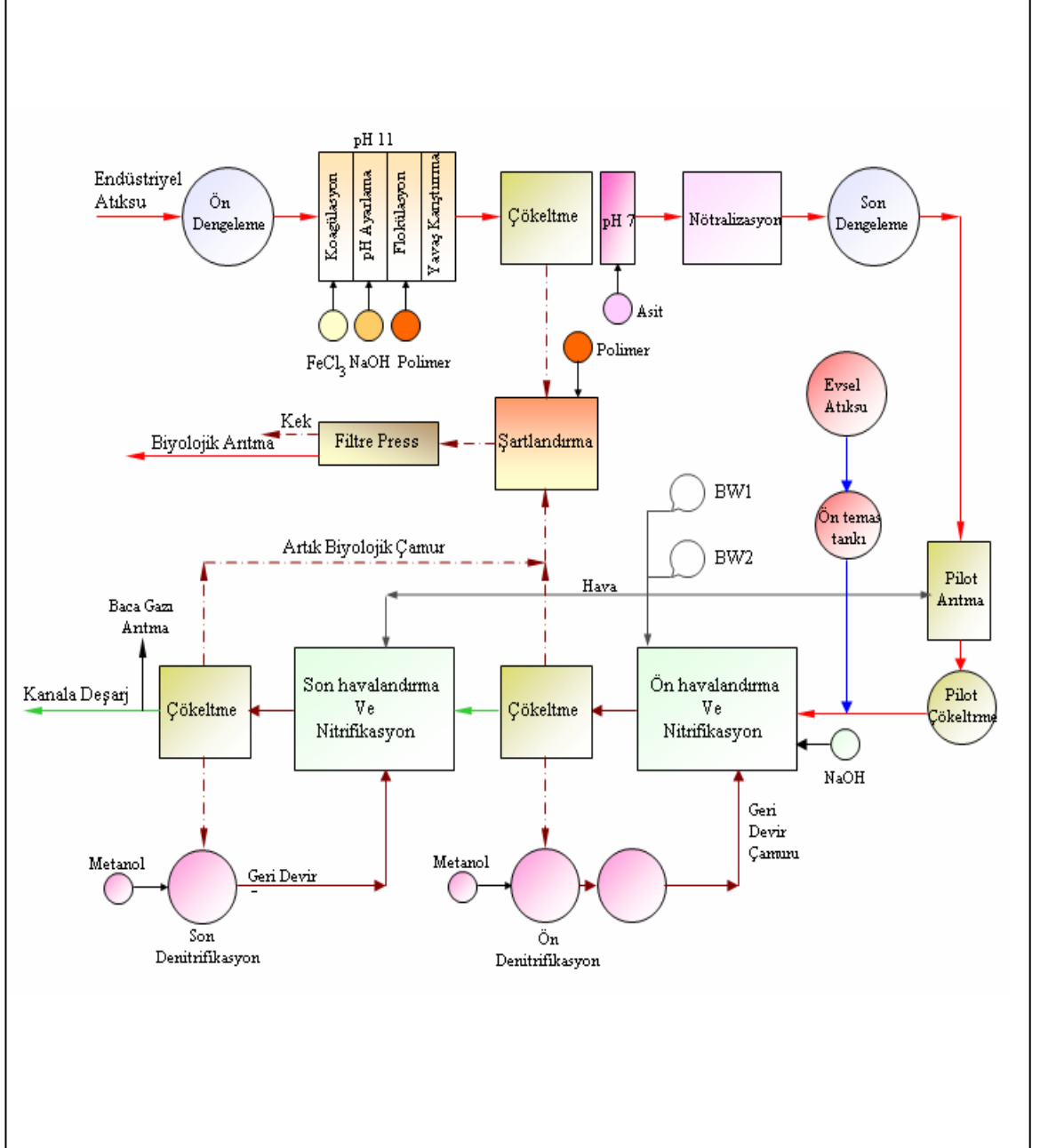
Her iki ürünün üretilmesinin ardından kullanılan solventler geri kazanma ünitesinde tekrar kullanılabilir hale getirilmektedir. Üretimde kullanılan kimyasal maddelerin çokluğu ve solvent geri kazanımı sırasında solventlerin bir kısmının suda kalması ile oluşan atıksuyu kompleks ve arıtılması zor duruma getirmektedir.

Tesisten çıkan endüstriyel atıksular 3 kategoriye ayrılmaktadır.

- a. Ekipman ve zemin temizleme suları
- b. Proses atıksuyu
- c. Solvent geri kazanım ünitesinden gelen atıksu

Proses atıksuyu, reaksiyon ve santrifüjleme ünitelerinden gelmektedir. Yoğun miktarda solvent içeren atıksu, solventin kaynama noktasına göre 2 ayrı hatta verilmektedir. Birinci hat, kaynama noktası 100°C'den büyük olan solventleri içermektedir. Bu solventler, solvent geri kazanım ünitesine alınarak destilasyonla saflaştırılmaktadır. Geriye kalan kısım ise İzaydaş'a gönderilmektedir. Kaynama noktası 100°C'den küçük olan solventler ikinci hatta verilmektedir. Bu hattın KOİ değeri yaklaşık 120000 mg/L'dir. Solvent geri kazanım ünitesinde solvent ayrıldıktan sonra geriye kalan atıksuyun KOİ değeri 50000-60000 mg/L'ye düşmektedir. Buradaki atıksu reaksiyon ürünlerini ve bozunma ürünlerini içermektedir.

Tesiste ekipman temizleme suları ve proses sularından gelen atıksuların yanında esas atıksu solvent geri kazanma ünitelerinden gelmektedir. Bu üniteye kademeli ekstraksiyon kuleleri vasıtasıyla solventler geri kazanılmaktadır. Ancak önemli bir miktar solvent atıksuda kalmaktadır. Üretimde kullanılan kimyasalların çeşitliliği, oluşan atıksuyu oldukça kompleks ve arıtılması zor duruma getirmektedir. Tesisteki diğer atıksu türü ise evsel atıksudur. Tesiste bulunan 30 m³/gün kapasiteli atıksu arıtma tesisi, kimyasal ve biyolojik ünitelerden oluşmaktadır. 15 m³/gün evsel atıksu, 15 m³/gün endüstriyel nitelikli atıksudur. Tesiste oluşan atıksu kimyasal ve biyolojik arıtma ile İSKİ'nin kanala deşarj limitlerine (KOİ ≤ 800 mg/L) indirgenmektedir. Atıksu arıtma tesisinin şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5: Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ

Atıksu numunesi, Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikasının arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. Atıksu numunesinin karakterizasyonu Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuyun Karakterizasyonu

| Parametre | Değer |
|---------------------------------|-------|
| pH | 8,2 |
| KOİ, (mg/L) | 572 |
| NH ₃ , (mg/L) | 2 |
| TKN, (mg/L) | 25 |
| İletkenlik, (µs/cm) | 4420 |
| AKM, (mg/L) | 153 |
| UAKM, (mg/L) | 140 |
| TKM, (mg/L) | 3353 |
| Toplam Fosfor, (mg/L) | 3,6 |
| Toplam Demir, (µg/L) | 0,4 |
| Renk 436 nm, (m ⁻¹) | 90,5 |
| Renk 525 nm, (m ⁻¹) | 43,2 |
| Renk 620 nm, (m ⁻¹) | 29,2 |

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR

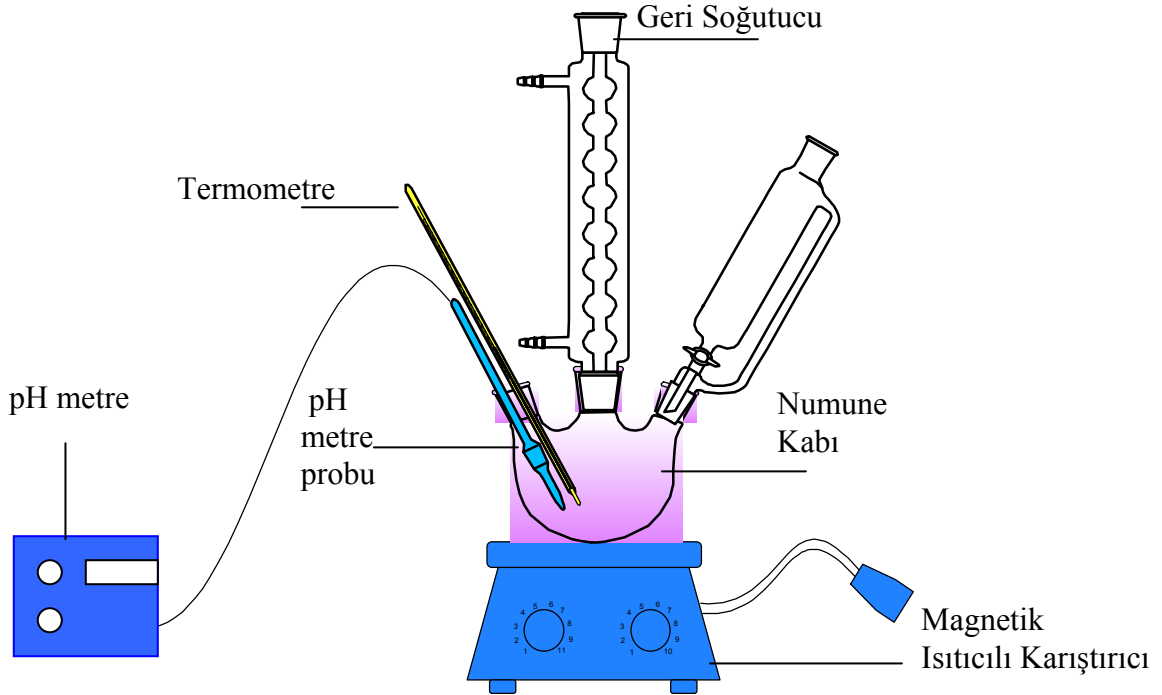
- Jenway 3040 Ion Analyser (pH ölçümü)
- Sartorius 0,45 µm filtre kağıdı
- Vakum filtre
- Pharmacia LKB Novospec II spektrofotometre
- Velp ısıtıcılı karıştırıcı
- KOİ seti
- Termometre

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lachema)
- H_2O_2 (% 35) (Merck)
- NaOH (Merck)
- H_2SO_4 (Merck)
- Potasyum hidrojen ftalat (Merck)
- Potasyum iyodür – KI (Merck)
- Amonyum molibdat tetra hidrat (Lachema)
- Demir amonyum sülfat (Carlo Erba)
- Potasyum dikromat (Merck)
- Ferroin indikatörü
- Gümüş sülfat
- Sülfirik asit

3.4. ÇALIŞMA DÜZENEGİ

Bu araştırmada Fenton prosesi için kullanılan laboratuvar ölçekli sistemin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



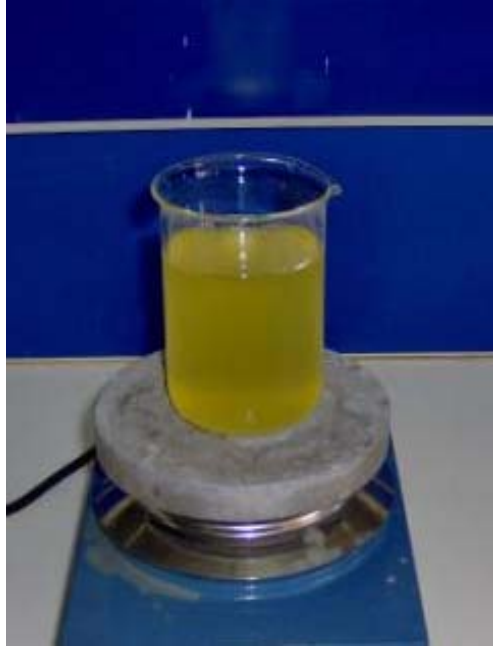
Şekil 3.1 : Fenton prosesi deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.5. DENEYSEL ÇALIŞMA

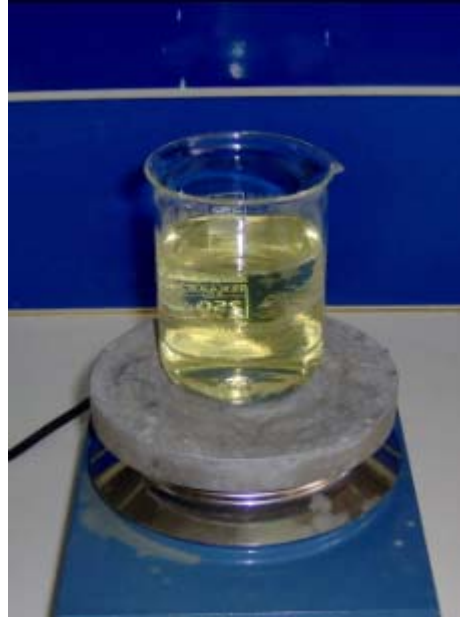
Deneysel çalışmada izlenen akış aşağıda verilmektedir.

- 300 mL atıksu numunesinin pH değeri 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH kullanılarak istenen çalışma aralıklarına getirildi.
- Farklı konsantrasyonlarda FeSO₄ ve H₂O₂ eklendi.
- 35 °C sabit sıcaklıkta, 240 rpm hızında 30 dakika süresince karıştırıldı.
- Karıştırma sonunda çökmesi için 90 dakika beklendi.
- Çökme sonunda beherin üst kısmından alınan 150 mL numunenin pH'ı 8 değerine getirildi ve 2-4 saat beklenerek çökme tamamlandı.
- Beherin üst kısmından alınan arıtılmış atıksu numunesi 0,45 µm membran filtreden geçirildi.
- 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de spektrofotometrede renk ölçümleri gerçekleştirildi.
- KOİ ölçümleri yapıldı. Fenton prosesinde atıksuda kalan artık H₂O₂'nin KOİ analizine girişim etkisini hesaplamak için H₂O₂ tayini yapıldı.

Atıksuyun Fenton prosesi ile arıtılmadan önceki ve arıtıldıktan sonraki görüntüsü Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Atıksuyun fenton prosesi uygulanmadan önceki görüntüsü



Şekil 3.3 : Atıksuyun fenton prosesi uygulandıktan sonraki görüntüsü

3.6. ÇALIŞMADA KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

KOİ standart metotlarda tanımlanan yönteme göre yapıldı [14]. Renk ölçümleri spektrofotometrede, H₂O₂ konsantrasyon tayini iyodometrik yöntemle belirlendi [51].

3.6.1. Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü

1. Reaktifler

Optikçe saf su

0,1 mm por büyüklüğüne sahip bir bakteriyolojik filtre destile veya deiyonize su içinde yaklaşık 1 saat tutulur. 1 litre destile veya deiyonize su filtreden geçirilir. İlk 50 mL atılır. Taze destile edilmiş veya deiyonize edilmiş belirli bir ekstinksiyon göstermeyen su varsa, yukarıdaki işlemler gerekmemektedir.

2. Spektrofotometre

Görünür bölgede (330-780 nm arasında) kesikli ya da sürekli ölçüm yapabilen spektrofotometre 436 nm, 525 nm ve 620 nm’de ölçümlere uygun olmalıdır.

3. Membran Filtrasyon Cihazı

Membran filtrasyon cihazı por genişliği 0,1 µm ve 0,45 µm olan filtrelere sahiptir.

4. pH ölçüm cihazı

5. Termometre

3.6.1.1. Ölçümün Gerçekleştirilmesi

Spektrofotometre işletmeye alınır. Su numunesi ölçümden önce 0,45 µm membran filtreden süzülür.

Koyu renkli atıksular gerektiğinde “optikçe saf su” ile seyreltilir (seyreltme, filtrasyondan sonra da yapılabilir). Seyreltmeden önce ve sonra pH ölçülmeli ve sonuçların belirlenmesinde seyreltme suyu hacmi dikkate alınmalıdır.

Su numunesi spektrofotometre küvetine, optikçe saf su karşılaştırma küvetine konur. Doğal sular, 436 nm’de optikçe saf suya karşı ölçülür. Ancak gerektiğinde 525 nm ve

620 nm’de de ölçülebilir. Endüstriyel atıksular ise her zaman 525 nm ve 620 nm’de ölçülürler. Avrupa normlarına göre belirlenen limitler 436 nm için 7 m^{-1} , 525 nm için 5 m^{-1} ve 620 nm için 3 m^{-1} ’dir [16].

3.6.1.2. Değerlendirme

Spektral adsorpsiyon değeri α (λ), aşağıdaki şekilde hesaplanır (EN ISO 7887).

$$\alpha = \frac{A}{d} f \quad (3.1)$$

A : λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu

d : Numunenin kalınlığı (küvet genişliği,mm)

f : Spektral adsorpsiyon değeri m^{-1} biriminde elde etmek için faktör ($f = 1000$)

Yukarıdaki ifadelerden bir renk parametresi olan RES elde edilmiştir.

$$\text{RES} = 100 \cdot (E_{\lambda} / d) \quad (3.2)$$

E_{λ} : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Su numunesi kalınlığı (cm)

Bu durumda RES birimi m^{-1} olmaktadır. Tüm bu ifadelerde Lambert-Beer Kanunu geçerlidir [16].

3.6.2. KOİ Ölçümü

KOİ ölçümü için standart metotlarda tanımlanan “open reflux” titrimetrik yöntemi kullanılmıştır.

3.6.3. H_2O_2 Tayini

Ortamda kalan H_2O_2 ’in KOİ ölçümüne girişim yapıp yapmadığını tespit etmek için tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılacak işlemler aşağıda verilmektedir.

- 5 g Potasyum hidrojen ftalat 250 mL destile suda çözülür (çözelti 1). 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,05 g amonyum molibdat tetra hidrat 250 mL destile suda çözülür (çözelti 2).
- Fenton uygulanan numunenin içindeki H₂O₂'i konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilir.
- 2,5 mL çözelti 1 ve 2,5 mL çözelti 2 balonjojeye konulup karıştırılır ve üzerine 1 mL numune eklenir. Hazırlanan numune 10 mL'ye destile su ile tamamlanır ve çözelti 351 nm'de ölçülür.
- Adsorbansın değerinin 1'den büyük olması durumunda, numunenin içindeki H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilir ve yukarıdaki işlemler tekrarlanır.
- Şahit olarak 2,5 mL çözelti 1 ve 2,5 mL çözelti 2 alınıp 10 mL'ye destile su ile tamamlanır ve 351 nm'de adsorbans değeri okunur [52].

3.6.3.1. Hesaplama

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [A_{\text{numune}} - A_{\text{şahit}}] \cdot \text{Seyreltme faktörü} / 0,7776 \text{ (mg/L)} \quad (3.3)$$

KOİ değerinde düzeltme yapılması:

Talınlı ve Anderson [52] KOİ deneylerinde H₂O₂ girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için aşağıdaki bağlantıyı önermişlerdir.

$$\text{KOİ (mg/L)} = \text{KOİ}_{\text{ölçülen}} - a.b \quad (3.4)$$

a: Numunede kalan H₂O₂ konsantrasyonu (mg/L)

b: Düzeltme faktörü = 0,25 (20-1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu için)

4. BULGULAR

4.1. FENTON PROSESİ

Çalışmada, Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikası'nın atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan arıtılmış atıksuya Fenton prosesi uygulanmıştır. Fenton prosesi öncesi atıksuyun özellikleri aşağıda görüldüğü gibi Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1: Deneysel çalışmada kullanılan atıksuyun renk ve KOİ değeri

| Parametre | Değer |
|---------------------------------|-------|
| pH | 8,2 |
| KOİ, (mg/L) | 572 |
| Renk 436 nm, (m ⁻¹) | 90,5 |
| Renk 525 nm, (m ⁻¹) | 43,2 |
| Renk 620 nm, (m ⁻¹) | 29,2 |

Deneysel çalışmalarda Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan faktörlerin optimizasyonu ağırlık noktası olarak alınmıştır.

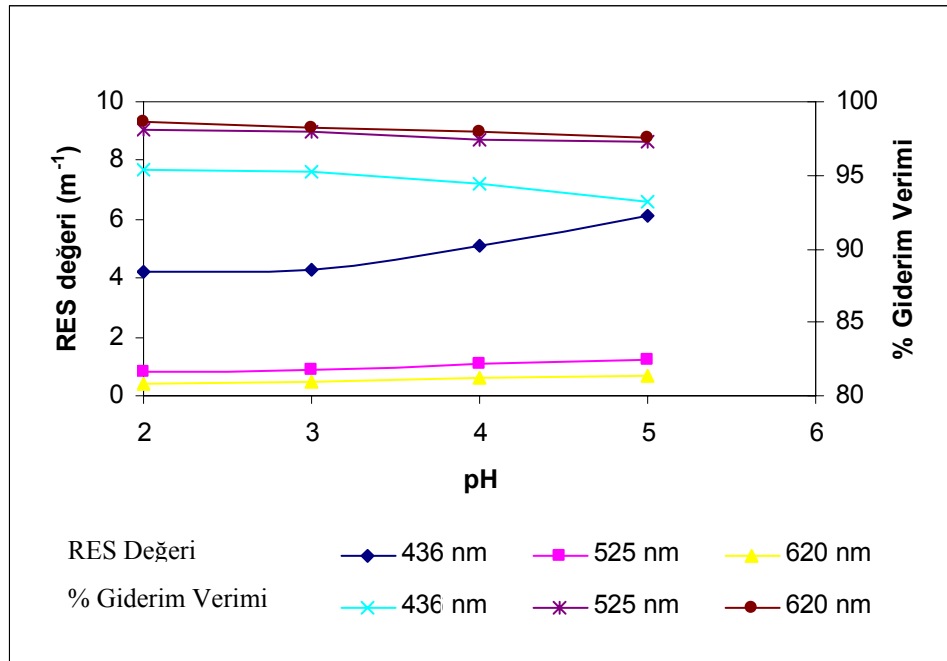
4.1.1. Uygun pH Seçimi

Fenton prosesinde uygun pH seçimi için 2-5 arasındaki değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri alkaliniteye bağlı olarak 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N NaOH kullanılarak pH 2, 3, 4 ve 5 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 8,2'dir. Her bir numuneye 200 mg/L H₂O₂ ve 200 mg/L FeSO₄ ilave edilerek, Bölüm 3'de anlatılan deney prosedürü uygulanmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Fenton prosesi ile farklı pH'lardaki renk giderim eğrileri Şekil 4.1'de ve KOİ giderim eğrileri Şekil 4.2'de verilmektedir.

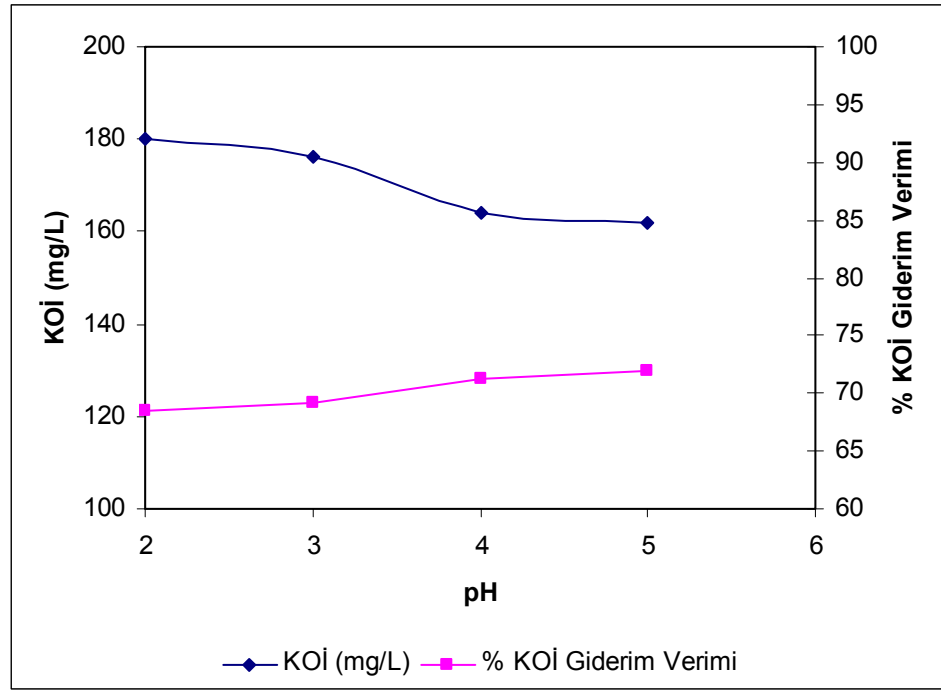
Tablo 4.2: Renk ve KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
(FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, 35°C)

| pH | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | | KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|----|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|------------|------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 2 | 4,2 | 0,8 | 0,4 | 95 | 98 | 99 | 180 | 69 |
| 3 | 4,3 | 0,9 | 0,5 | 95 | 98 | 98 | 176 | 69 |
| 4 | 5,1 | 1,1 | 0,6 | 94 | 97 | 98 | 164 | 71 |
| 5 | 6,1 | 1,2 | 0,7 | 93 | 97 | 98 | 162 | 72 |

Tablo 4.2 ve Şekil 4.1 görüldüğü gibi 200 mg/L H₂O₂ ve 200 mg/L FeSO₄ dozlarında 35°C sıcaklıkta pH 2, 3, 4 ve 5 değerlerinde renk parametresi sınır değerleri sağlanmıştır. Şekil 4.2'ye bakıldığında KOİ giderimi açısından pH 4'ün uygun değer olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Renk gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
(FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, 35°C)



Şekil 4.2. KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
(FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, 35°C)

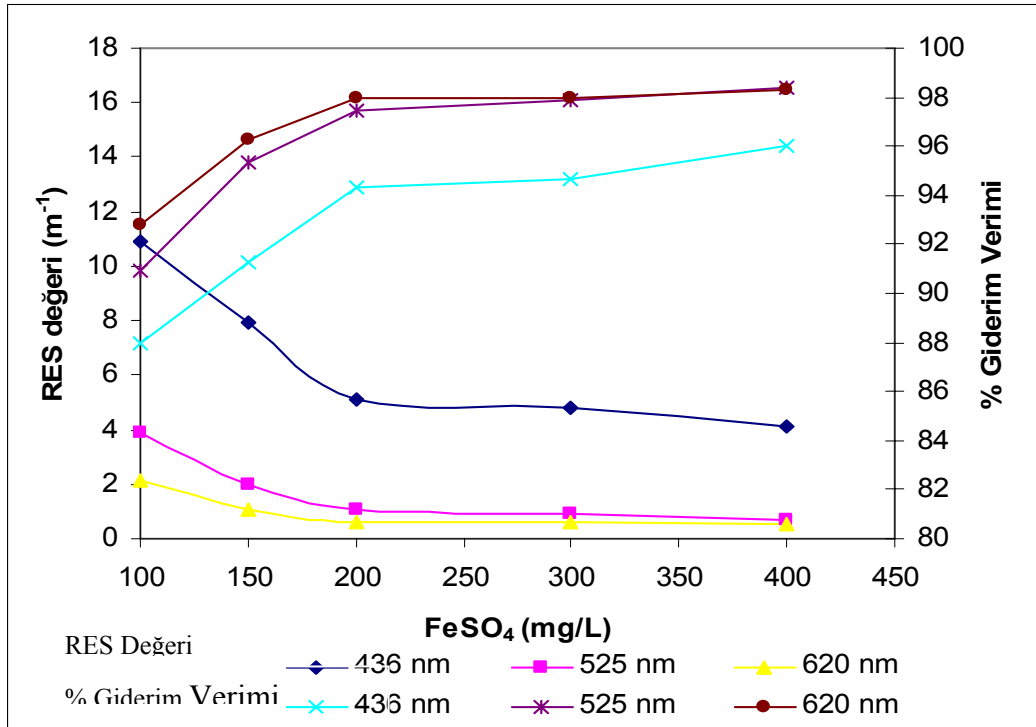
4.1.2. Uygun FeSO₄ Miktarının Belirlenmesi

Uygun FeSO₄ miktarının belirlenmesinde 35°C sıcaklıkta, optimum pH değeri 4 ve H₂O₂ dozu 200 mg/L'de sabit tutularak farklı FeSO₄ dozları ile çalışılmıştır. 100 mg/L - 400 mg/L arasında değişen miktarlarda FeSO₄ ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında RES ve KOİ değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen renk ve KOİ giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı değişim eğrileri de Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.3 : Renk ve KOİ gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi
(pH=4, H₂O₂=200 mg/L, 35°C)

| FeSO ₄ (mg/L) | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | | KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|-----------------------------|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|---------------|------------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 100 | 10,9 | 3,9 | 2,1 | 88 | 91 | 93 | 295 | 48 |
| 150 | 7,9 | 2,0 | 1,1 | 91 | 95 | 96 | 217 | 62 |
| 200 | 5,1 | 1,1 | 0,6 | 94 | 97 | 98 | 164 | 71 |
| 300 | 4,8 | 0,9 | 0,6 | 95 | 98 | 98 | 163 | 72 |
| 400 | 4,1 | 0,7 | 0,5 | 96 | 98 | 98 | 158 | 72 |

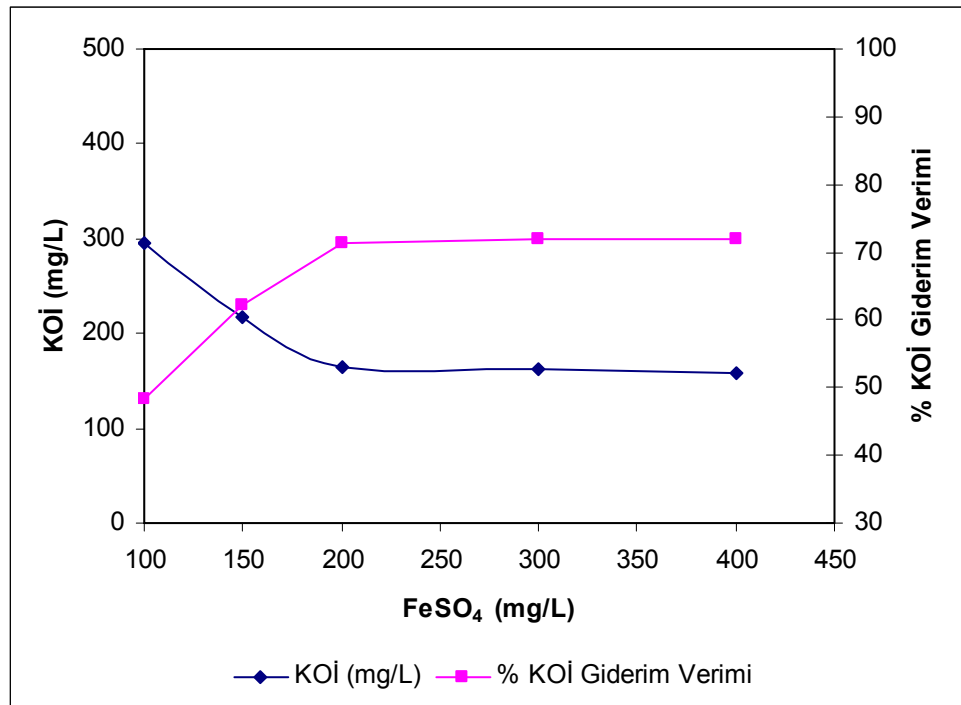
Tablo 4.3' de görüldüğü gibi 35°C sıcaklıkta 200 mg/L H₂O₂ dozunda ve pH = 4 değerinde FeSO₄ miktarı 100 mg/L ve 150 mg/L konsantrasyonlarında 525 nm ve 620 nm'de renk parametresi sınır değerlerinin altında kalmıştır. 100 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda 436 nm için RES değeri 10,9 m⁻¹ ve 150 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda 436 nm için RES değeri 7,9 m⁻¹ RES değeriyle istenen sınır değerlere ulaşamamıştır. RES değerlerine bakıldığında FeSO₄ konsantrasyonu arttıkça renk giderim veriminin arttığı görülmektedir. 200 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda 436 nm için 5,1 m⁻¹, 300 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda 436 nm için 4,8 m⁻¹ ve 400 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda 436 nm için 4,1 m⁻¹ RES değerleri elde edildi. Sınır değeri olan 7 m⁻¹'den daha iyi renk giderimlerine ulaşılmıştır. 200 mg/L FeSO₄ dozunda RES sınır değerleri sağlanarak, 436 nm'de % 94 verimle renk giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.3 : Renk gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H₂O₂=200 mg/L, pH=4, 35°C)

FeSO₄ miktarı 100 mg/L'den 150 mg/L'ye artırıldığında, KOİ değerinin 295 mg/L'den 217 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. 200 mg/L FeSO₄ dozlanmasında KOİ değeri 164 mg/L'ye düşerek % 71 verimle KOİ giderimi hızla yükselmiştir. 300 mg/L FeSO₄ dozunda KOİ değeri 163 mg/L ve 400 mg/L FeSO₄ dozunda KOİ değeri 158 mg/L' dir. FeSO₄ dozu arttıkça KOİ giderim verimi artmıştır. Ancak 200 mg/L FeSO₄ dozunun üzerindeki dozlarda KOİ giderim veriminde çok büyük bir değişim olmadığı görülmektedir.

Renk parametresi sınır değerlerinin sağlandığı ve KOİ değerinde ani düşüşün gözlemlendiği 200 mg/L optimum FeSO₄ miktarı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : KOİ gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H₂O₂=200 mg/L, pH = 4, 35°C)

4.1.3. Uygun H₂O₂ Miktarının Belirlenmesi

Fenton prosesinde en uygun H₂O₂ miktarının belirlenmesi için, optimum pH = 4 ve optimum FeSO₄ konsantrasyonu 200 mg/L değerinde sabit tutularak, 100-300 mg/L arasında 5 farklı H₂O₂ konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Tablo 4.4'de deneysel sonuçlar verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen renk ve KOİ giderim veriminin H₂O₂ miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

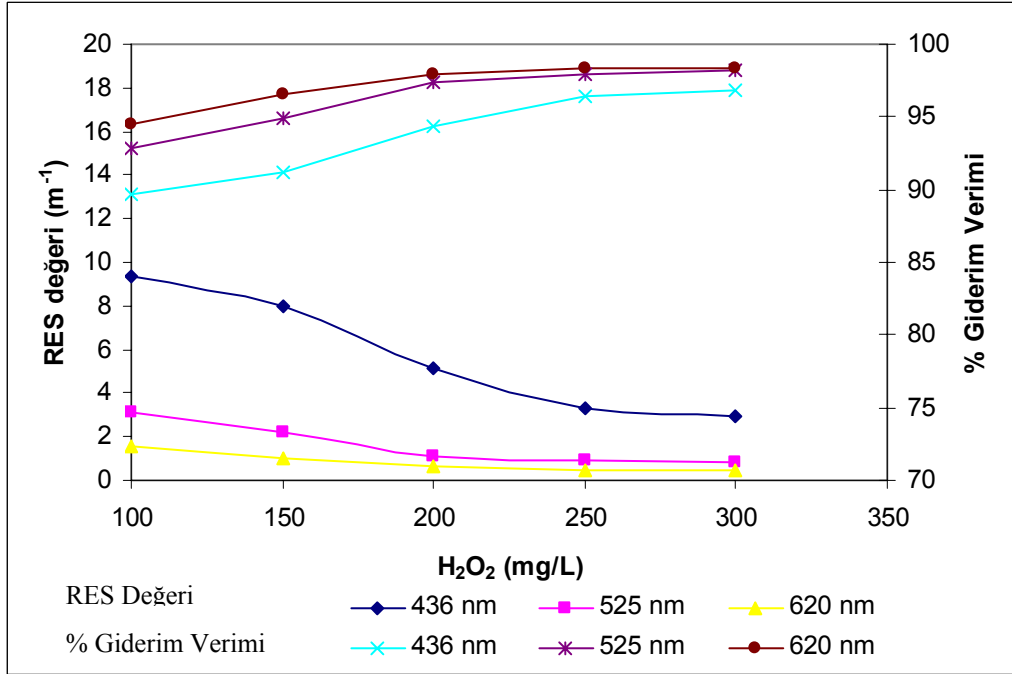
Tablo 4.4 : Renk ve KOİ gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=200 mg/L, 35°C)

| H ₂ O ₂ (mg/L) | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | | KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|---|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|---------------|------------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 100 | 9,4 | 3,1 | 1,6 | 90 | 93 | 95 | 216 | 62 |
| 150 | 8 | 2,2 | 1 | 91 | 95 | 97 | 196 | 66 |
| 200 | 5,1 | 1,1 | 0,6 | 94 | 97 | 98 | 164 | 71 |
| 250 | 3,3 | 0,9 | 0,5 | 96 | 98 | 98 | 160 | 72 |
| 300 | 2,9 | 0,8 | 0,5 | 97 | 98 | 98 | 156 | 72 |

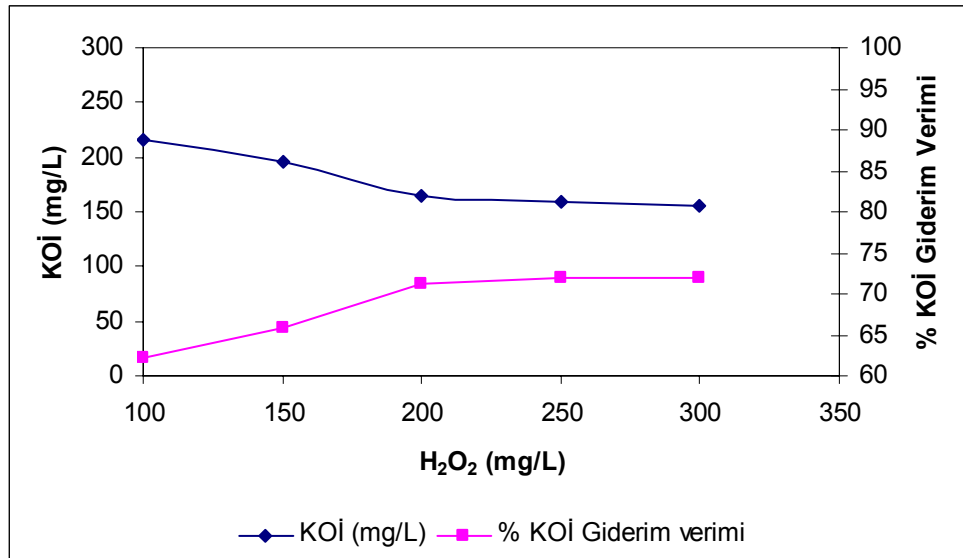
Tablo 4.4 ve Şekil 4.5'de görüldüğü gibi 100 mg/L H₂O₂ dozunda 436 nm'de 9,4 m⁻¹ sınır değerlerin üstünde kalmaktadır. 525 nm'de 3,1 m⁻¹ ve 620 nm'de 1,6 m⁻¹ RES değeriyle sınır değerlerin altına düşülmektedir. H₂O₂ dozu 150 mg/L'ye çıkartıldığında 436 nm'de RES değeri 8 m⁻¹, de sınır değerinin yine üstünde kalmıştır. 200 mg/L H₂O₂ dozunda RES değeri 436 nm'de 5,1 m⁻¹ olarak sınır değerinin altına düşmüştür. H₂O₂ dozları 250 mg/L ve 300 mg/L'ye arttırıldığında 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de sınır değerlerin altında değerler sağlanmaktadır. H₂O₂ miktarı arttıkça renk gideriminin de arttığı görülmektedir. 250 mg/L ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında birbirine yakın ve yüksek renk giderimine ulaşılmaktadır. Birbirine yakın değerler renk giderim veriminin stabilize edildiğini göstermektedir. Bu nedenle optimum H₂O₂ miktarı olarak 200 mg/L dozu belirlenmiştir.

Tablo 4.4 ve Şekil 4.6 incelendiğinde 35°C sıcaklıkta, 200 mg/L FeSO₄ konsantrasyonunda ve pH=4 değerinde çalışılmaya başlanan 100 mg/L H₂O₂ konsantrasyondan itibaren H₂O₂ dozu arttıkça KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. KOİ parametresi için, optimum doz olarak giderim veriminde büyük bir

değişimin görülmediği 200 mg/L H₂O₂ dozu alınmıştır. 200 mg/L H₂O₂ dozunda, KOİ değeri 572 mg/L'den 164 mg/L'ye düşerek % 71 verim elde edilmiştir.



Şekil 4.5 : Renk gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (FeSO₄=200 mg/L, pH=4, 35°C)



Şekil 4.6 : KOİ gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (FeSO₄=200 mg/L, pH=4, 35°C)

Fenton prosesinin sonunda atıksuda kalan H_2O_2 , KOİ analizinde girişime yol açmaktadır. Bu nedenle proste uygulanan $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozlarının her biri için atıksuda kalan H_2O_2 miktarı tayin edilerek sonuçlar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.5 : Atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen $FeSO_4$ dozu ile değişimi

| $FeSO_4$ (mg/L) | H_2O_2 (mg/L) | Kalan H_2O_2 (mg/L) |
|-----------------|-----------------|-----------------------|
| 100 | 200 | 0,91 |
| 150 | 200 | 0,82 |
| 200 | 200 | 0,79 |
| 300 | 200 | 0,15 |
| 400 | 200 | 0,06 |

Tablo 4.6 : Atıksuda kalan H_2O_2 konsantrasyonunun atıksuya eklenen H_2O_2 dozu ile değişimi

| H_2O_2 (mg/L) | $FeSO_4$ (mg/L) | Kalan H_2O_2 (mg/L) |
|-----------------|-----------------|-----------------------|
| 100 | 200 | 0,45 |
| 150 | 200 | 0,61 |
| 200 | 200 | 0,79 |
| 250 | 200 | 0,90 |
| 300 | 200 | 1,00 |

Talınlı ve Anderson [52] yaptıkları çalışmada 20 mg/L'nin altındaki H_2O_2 konsantrasyonlarında girişiminin ihmal edilebileceğini belirtmişlerdir.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da görüldüğü gibi bu çalışmada atıksuda kalan H_2O_2 miktarı 20 mg/L'den az olduğundan H_2O_2 'in KOİ değeri üzerindeki girişim etkisi ihmal edilmiştir.

4.1.4. Uygun Karıştırma Süresinin Belirlenmesi

Fenton prosesinde en uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için optimize edilen 200 mg/L $FeSO_4$ ve 200 mg/L H_2O_2 miktarları sabit tutularak, 35°C sıcaklıkta pH=4'de 4 farklı karıştırma süresinde çalışılmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

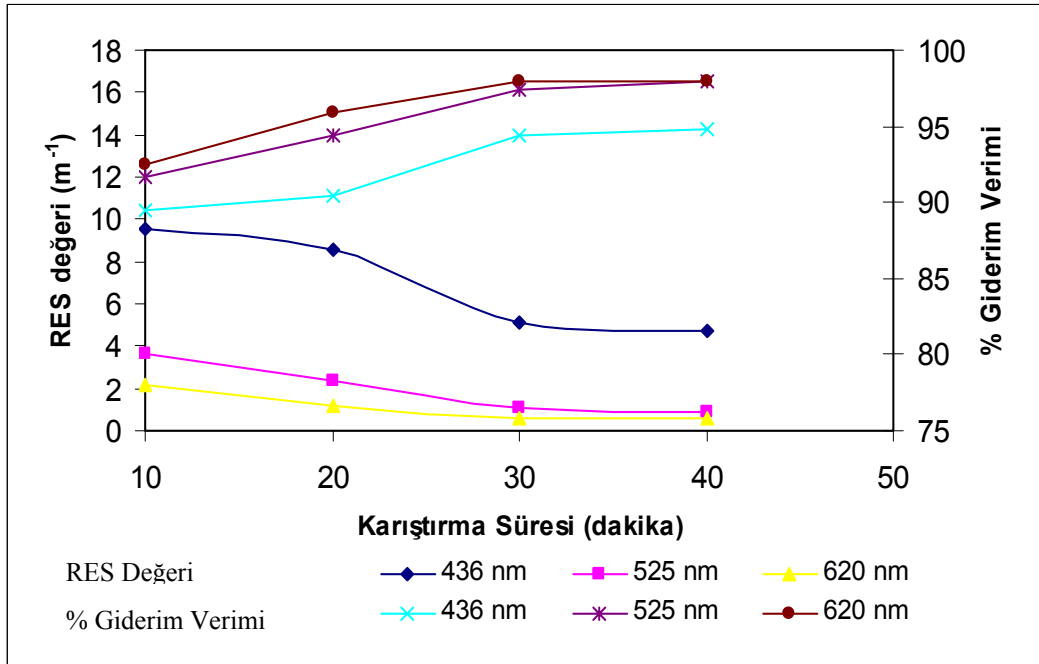
Tablo 4.7 : Renk ve KOİ gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi
(pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, 35°C)

| Karıştırma Süresi (dak.) | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderim Verimi (%) | | | KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|--------------------------|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|------------|------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 10 | 9,5 | 3,6 | 2,2 | 90 | 92 | 92 | 200 | 65 |
| 20 | 8,6 | 2,4 | 1,2 | 90 | 94 | 96 | 196 | 66 |
| 30 | 5,1 | 1,1 | 0,6 | 94 | 97 | 98 | 164 | 71 |
| 40 | 4,7 | 0,9 | 0,6 | 95 | 98 | 98 | 160 | 72 |

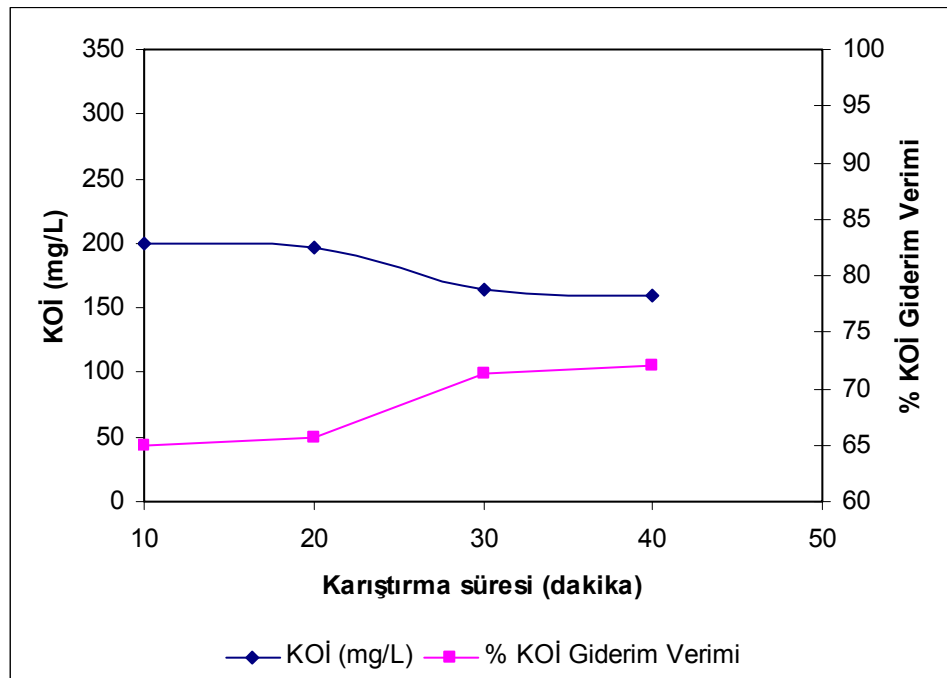
Tablo 4.7’de belirtildiği gibi 10 dakika ve 20 dakika karıştırma sürelerinde 525 nm ve 620 nm’de RES değerleri sağlanmaktadır. Ancak 436 nm’de 10 dakika karıştırma süresinde 9,5 m⁻¹ ve 20 dakika karıştırma süresinde 8,6 m⁻¹ RES değeri ile sınır değerlere erişilememiştir. 30 dakika ve 40 dakika karıştırma sürelerinde oldukça iyi ve birbirine yakın değerler elde edilerek RES sınır değerlerinin altına inilmiştir. Bu sonuçlar reaksiyonun karıştırma süresi uzatıldığında renk gideriminin arttığını göstermektedir. 30 dakika karıştırma süresinde 436 nm’de 5,1 m⁻¹ RES değeri ile % 94 renk giderim verimi alınmıştır. Renk giderimi için RES sınır değerine en yakın değer olan 30 dakika karıştırma süresi uygundur.

Şekil 4.8’de KOİ giderim eğrilerine bakıldığında 10 dakika karıştırma süresinde % 65, 20 dakika karıştırma süresinde % 66 verim sağlanmıştır. 30 dakika karıştırma süresinde KOİ değeri 572 mg/L’den 164 mg/L’ye düşerek % 71 verim elde edilmektedir. Karıştırma süresi 40 dakika olduğunda % 72 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Renk gideriminde olduğu gibi KOİ gideriminde de 30 dakika ve 40 dakika karıştırma sürelerindeki deney sonuçları arasında büyük bir fark bulunmamaktadır.

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 incelendiğinde pH = 4’de 35°C sıcaklıkta, 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarındaki şartlarda karıştırma süresi uzadıkça renk ve KOİ giderim verimi artmıştır. Renk ve KOİ gideriminin sabitlenmeye başladığı 30 dakika, optimum karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Renk gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi (FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, pH=4, 35°C)



Şekil 4.8. KOİ gideriminin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi (FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, pH=4, 35°C)

4.1.5. Uygun Çökme Süresinin Belirlenmesi

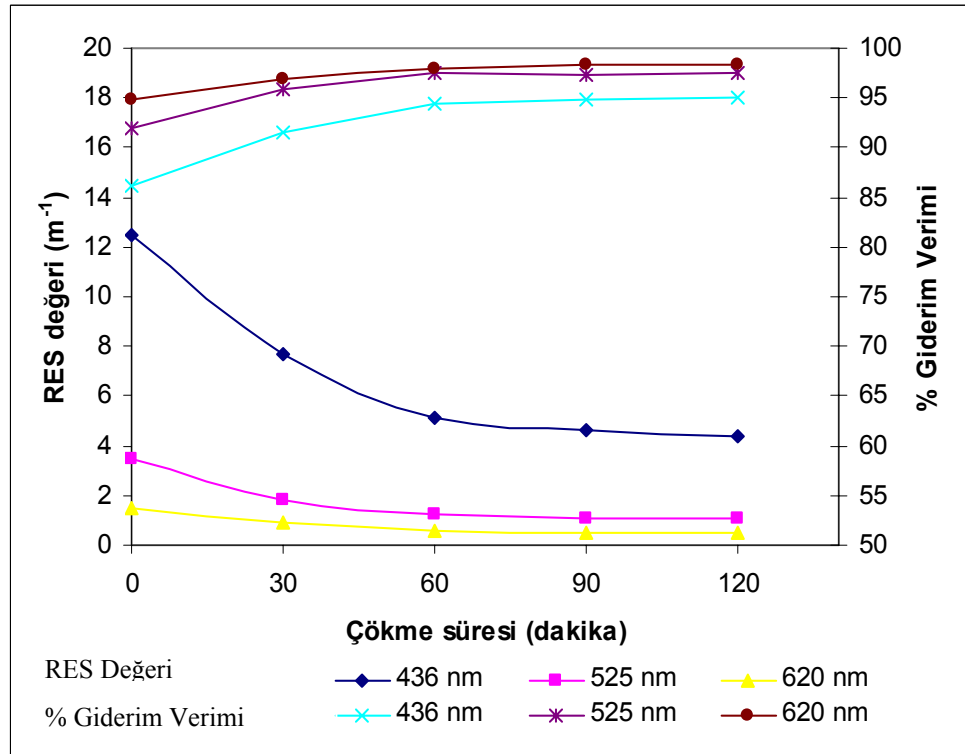
Atıksuyun pH değeri 4'e ayarlandıktan sonra, 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ miktarlarında, 35°C sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldıktan sonra 5 farklı sürede çökmenin tamamlanması için beklenmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir. Fenton prosesinde çökme süresine bağlı olarak elde edilen renk ve KOİ giderim değerleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.8 : Renk ve KOİ gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi: 30 dakika, 35°C)

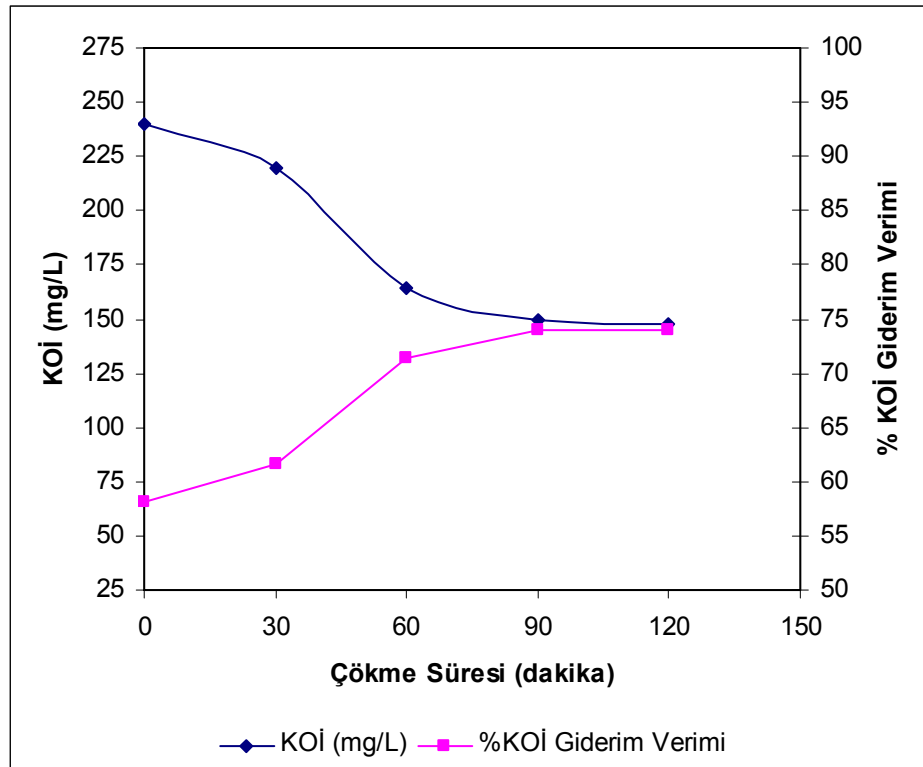
| Çökme Süresi (dakika) | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderme Verimi (%) | | | KOİ (mg/l) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|-----------------------|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|------------|------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 0 | 12,5 | 3,5 | 1,5 | 86 | 92 | 95 | 240 | 58 |
| 30 | 7,7 | 1,8 | 0,9 | 91 | 96 | 97 | 220 | 62 |
| 60 | 5,1 | 1,2 | 0,6 | 94 | 97 | 98 | 164 | 71 |
| 90 | 4,6 | 1,1 | 0,5 | 95 | 97 | 98 | 149 | 74 |
| 120 | 4,4 | 1,1 | 0,5 | 95 | 97 | 98 | 148 | 74 |

Tablo 4.8'de görüldüğü gibi 525 nm ve 620 nm'de RES değerleri denemelerde uygulanan tüm çökme sürelerinde sınır değerleri sağlamıştır. Karıştırma işleminden sonra çökme için beklenmeden renk değeri 436 nm'de ölçümlendiğinde 12,5 m⁻¹ RES değeri ile sınır değerinin çok üstünde kalmıştır. 30 dakika çökme için beklendikten sonra 436 nm'de 7,7 m⁻¹ değeri ile renk parametresi sınır değerinin üstünde bir değer elde edilmiştir. Çökme için 60, 90 ve 120 dakika beklendikten sonra 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de sınır değerlere erişilmektedir. 90 dakikalık çökme süresinden daha uzun çökme süresinde renk gideriminde önemli bir iyileşme görülmemektedir. KOİ gideriminde de aynı durum geçerlidir.

Şekil 4.9 görüldüğü gibi renk giderim verimi 436 nm'de 60 dakikalık çökme süresinden itibaren artmaya başlamıştır. Aynı çökme süresinden itibaren KOİ giderim verimi de hızla artış göstermektedir. 90 dakika ve 120 dakika çökme sürelerinde KOİ giderim verimleri arasında büyük bir değişim görülmemektedir (Şekil 4.10). % 74 verimle en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği çökme süresi 90 dakikadır. Çalışmanın verileri ışığında çökmenin en iyi olduğu 90 dakika optimum değer olarak alınmıştır.



Şekil 4.9. Renk gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi: 30 dakika, 35°C)



Şekil 4.10. KOİ gideriminin çökme süresine bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi: 30 dakika, 35°C)

4.1.6. Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi

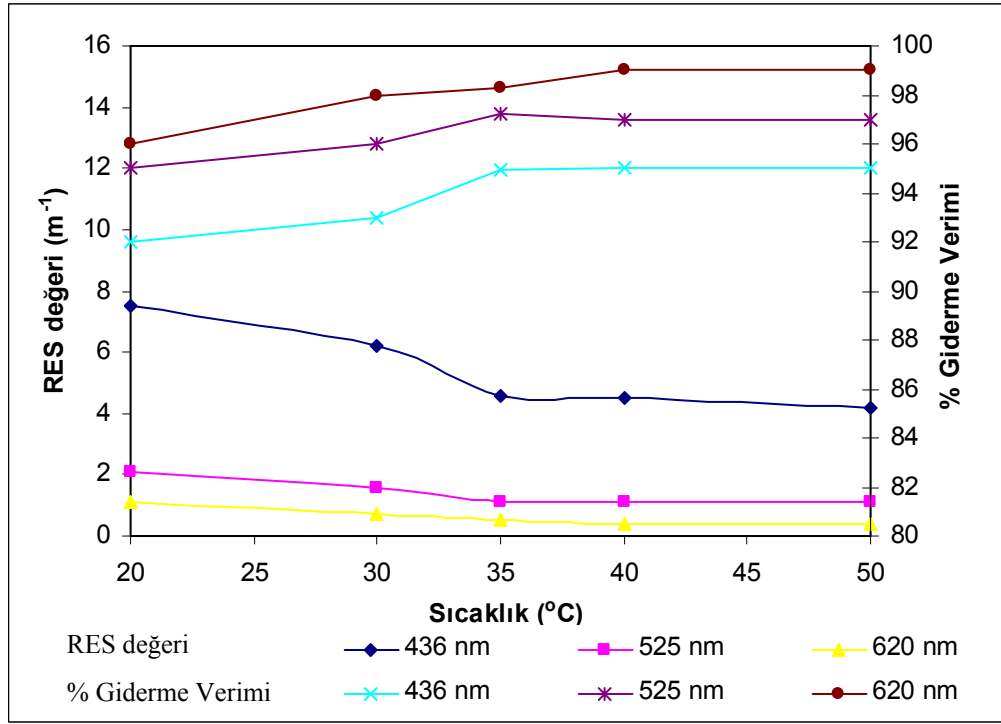
Uygun sıcaklığı belirlemek amacıyla 20°C, 30°C, 35°C, 40°C ve 50°C olmak üzere deneyler 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Arıtma sonuçları Tablo 4.9'de verilmiştir. Renk ve KOİ giderimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Renk ve KOİ gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi
(pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi:30 dakika, çökme süresi:90 dakika)

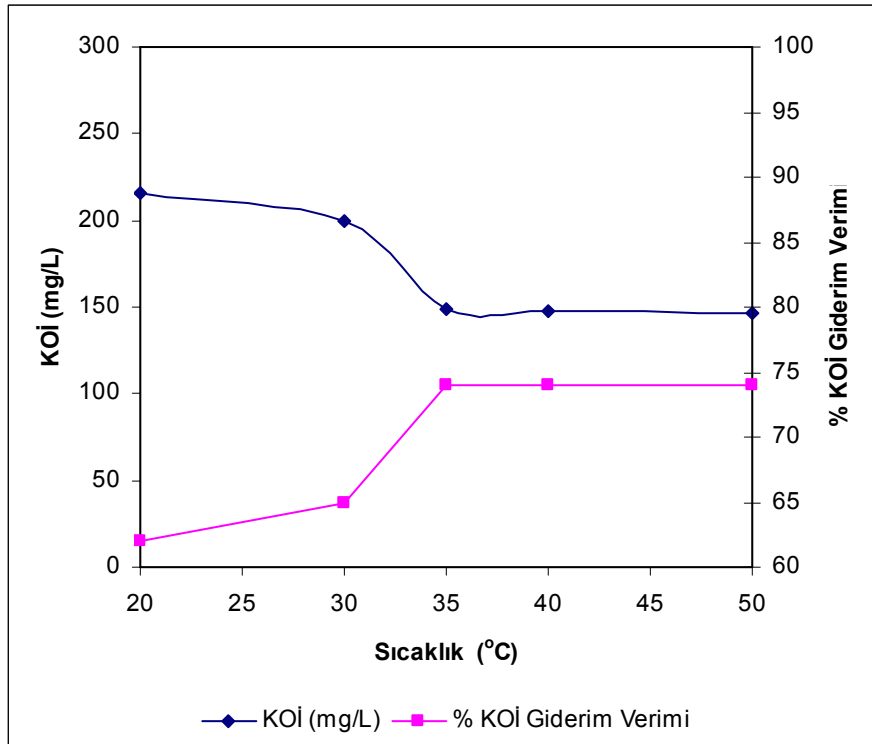
| SICAKLIK (°C) | RES (m ⁻¹) | | | Renk Giderme Verimi (%) | | | KOİ (mg/L) | KOİ Giderim Verimi (%) |
|------------------|------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|---------------|------------------------------|
| | 436 nm | 525 nm | 620 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm | | |
| 20 | 7,5 | 2,1 | 1,1 | 92 | 95 | 96 | 216 | 62 |
| 30 | 6,2 | 1,6 | 0,7 | 93 | 96 | 98 | 200 | 65 |
| 35 | 4,6 | 1,1 | 0,5 | 95 | 97 | 98 | 149 | 74 |
| 40 | 4,5 | 1,1 | 0,4 | 95 | 97 | 99 | 148 | 74 |
| 50 | 4,2 | 1,1 | 0,4 | 95 | 97 | 99 | 146 | 74 |

Tablo 4.9 ve Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 20°C'de 436 nm için RES değeri 7,5 m⁻¹ değerinde kalmıştır. Bu değer sınır değer olan 7 m⁻¹'nin üzerindedir. Aynı sıcaklık için 525 nm ve 620 nm'de RES değerleri sağlanmaktadır. Diğer 4 farklı sıcaklıkta da 525 nm ve 620 nm'deki sınır değerlerde renk giderilmektedir. Sıcaklık arttıkça renk gideriminin hızla arttığı sonuçlardan görülmektedir. 20°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm RES parametreleri 436 nm için hedef değerleri sağlamıştır. 30°C sıcaklıkta her ne kadar sınır değerlere inilmişse de 436 nm için elde edilen 6,2 m⁻¹ RES değeri, sınır değerlere (7 m⁻¹) son derece yakındır. RES değerleri açısından 35°C sıcaklık sınır değerlerin sağlanması için yeterlidir.

Şekil 4.12'de KOİ giderim veriminin % 62 - % 74 arasındaki değişimi görülmektedir. Sıcaklığın 20°C olduğu denemede % 62 ve 30°C olduğu denemede % 65 verimle KOİ giderimi sağlanmıştır. 35°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda birbirine çok yakın değerler elde edilerek % 74 verimle KOİ giderimi aynı kalmaktadır. Yeterli renk ve KOİ gideriminin sağlandığı 35°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Renk gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi
(pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi:30 dakika, çökme süresi:90 dakika)



Şekil 4.11. KOİ gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi
(pH=4, FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L, karıştırma süresi:30 dakika, çökme süresi:90 dakika)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, biyolojik ve kimyasal olarak arıtımı yapılan Fako İlaçları A.Ş. Hammadde Fabrikası atıksularının Fenton prosesi ile arıtımının renk ve KOİ giderimi ve Fenton prosesinin ilaç endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği incelenmiştir. Gerçek atıksuya uygulanan fenton prosesi sonucunda istenen renk ve KOİ gideriminin elde edilmesi için, optimum pH, FeSO₄ miktarı, H₂O₂ miktarı, karıştırma süresi, çökme süresi ve sıcaklık değeri belirlenmiştir.

Fenton prosesi, demir sülfat ve hidrojen peroksite birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşturması esasına dayanmaktadır. Fenton prosesi sırasında Fe⁺² ve H₂O₂ reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemlidir. Reaksiyonun kararlılığı pH'a bağlıdır. İlk aşamada en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ miktarları sabit tutularak pH 2, 3, 4 ve 5 değerlerinde çalışılmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında en iyi renk ve KOİ giderimi sağlanan değer pH = 4 olarak belirlenmiştir. Optimum olarak belirlenen bu değer, literatürde verilen değerler ile uyum sağlamaktadır [37, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Bundan sonra yapılan denemelerde pH değeri 4 olarak alınmıştır.

Uygun FeSO₄ miktarının belirlenmesi amacı ile 35°C sıcaklıkta, 200 mg/L H₂O₂ miktarı ve bulunan optimum pH = 4 değeri sabit tutularak değişen FeSO₄ miktarlarıyla çalışılmıştır. Renk ölçümleri EN ISO 7887'yi esas alan Renklilik Sayısı (RES) parametresine uygun olarak 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de gerçekleştirilmiştir. 200 mg/L H₂O₂ miktarı sabit tutularak yapılan deneylerde, 100-150-200-300 ve 400 mg/L konsantrasyonlarında 5 farklı FeSO₄ miktarları uygulanmıştır. 100 mg/L FeSO₄ dozunda 436 nm'de % 88, 525 nm'de % 91 ve 620 nm'de % 93 renk giderim verimi elde edilmiştir. Buna göre RES parametresine ait 436 nm için 7 m⁻¹, 525 nm için 5 m⁻¹ ve 620 nm için 3 m⁻¹ sınır değerleri, 525 nm (3,9 m⁻¹) ve 620 nm (2,1 m⁻¹) için sağlanırken, 436 nm'de (10,9 m⁻¹) sınır değerinin altına inilememiştir.

FeSO₄ konsantrasyonu 150 mg/L'ye çıkartıldığında renk giderim verimleri 436 nm'de % 91, 525 nm'de % 95 ve 620 nm'de % 96'ya yükselmiştir. Sınır değerler 525 nm (2,0 m⁻¹) ve 620 nm (1,1 m⁻¹) için sağlanırken, yine 436 nm'de (7,9 m⁻¹) sınır değere erişilememiştir. 200 mg/L FeSO₄ ve üzerindeki FeSO₄ miktarlarında tüm RES parametresine ait dalga boylarında renk giderimi sağlanmıştır. Özellikle 200 mg/L FeSO₄ dozunda renk giderim veriminin arttığı ve 436 nm'de 5,1 m⁻¹ değerine kadar inildiği görülmektedir. 436 nm'de % 94, 525 nm'de % 97 ve 620 nm'de % 98 oranında renk giderim verimi elde edilmiştir. 300 mg/L ve 400 mg/L FeSO₄ dozlarında renk giderim hızı yavaşlamıştır. 300 mg/L ve 400 mg/L FeSO₄ dozunda renk giderim verimi hem 525 nm'de hem de 620 nm'de % 98 oranındadır. 300 mg/L FeSO₄ dozunda renk giderimi 436 nm için % 95 iken, 400 mg/L FeSO₄ dozu için % 96'ya çıkmıştır. Bu sonuçlara göre renk giderimi için en uygun FeSO₄ konsantrasyonu 200 mg/L olarak belirlenmiştir.

KOİ giderimleri 100 mg/L FeSO₄ dozunda % 48 ve 150 mg/L FeSO₄ dozunda ise % 62 oranında gerçekleşmiştir. 200 mg/L FeSO₄ dozunda, KOİ değeri 572 mg/L'den 164 mg/L'ye hızla düşerek % 71 oranında yüksek giderim verimi elde edilmiştir. 300 mg/L FeSO₄ dozunda KOİ değeri 163 mg/L'ye düşerek, giderim verimi % 72 olarak gerçekleşmiştir. 400 mg/L FeSO₄ dozunda KOİ değeri 158 mg/L'ye inerek yine % 72 oranında KOİ giderim verimi sağlanmıştır. Hem renk hem de KOİ gideriminde hızlı düşüşün görüldüğü 200 mg/L FeSO₄ konsantrasyonu optimum değer olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu dozda % 71 KOİ giderim verimi ve % 94 renk giderim verimi elde edilmiştir. Literatürde Fenton prosesi sırasında oluşan Fe⁺² iyonlarının koagülasyon yardımı ile KOİ giderimini sağladığı belirtilmektedir [6, 47, 53, 58].

Uygun H₂O₂ miktarının belirlenmesi için, 35°C'de 200 mg/L FeSO₄ ve pH = 4 değerleri sabit tutulup 100 mg/L ve 300 mg/L arasında 5 farklı H₂O₂ dozu ile çalışılmıştır. 100 mg/L H₂O₂ dozunda 525 nm (3,1 m⁻¹) ve 620 nm (1,6 m⁻¹) için sınır değerlerin altına inilirken, 436 nm'de (9,4 m⁻¹) sınır değer olan 7 m⁻¹ sağlanamamıştır. 150 mg/L H₂O₂ dozunda da 525 nm (2,2 m⁻¹) ve 620 nm (1,0 m⁻¹) için sınır değerlerin altına inilirken, 436 nm'de (8,0 m⁻¹) sınır değer üstünde kalınmıştır. 200 mg/L H₂O₂ dozunda 436 nm'de % 94, 525 nm'de % 97 ve 620 nm'de % 98 oranında renk giderim verimi elde edilmiştir. 436 nm'de 5,1 m⁻¹, 525 nm'de 1,1 m⁻¹ ve 620 nm'de 0,6 m⁻¹ olarak

gerçekleşerek, EN ISO 7887'ye göre RES parametresi için belirlenen sınır değerlerin altında kalmıştır. 250 mg/L ve 300 mg/L H₂O₂ dozuna çıkıldığında renk giderim veriminde büyük bir değişim olmamaktadır. Aynı H₂O₂ dozajı için KOİ'nin ani olarak düştüğü ve % 71 (KOİ değeri 164 mg/L) KOİ giderme verimi elde edildiği görülmektedir. En yüksek KOİ giderimi 300 mg/L H₂O₂ dozunda 156 mg/L değerine inilerek % 72 verimle gerçekleşmiştir. 200 mg/L H₂O₂ dozundan sonra, artan H₂O₂ miktarlarına göre elde edilen giderim verimlerine bakıldığında değişimin az olduğu görülmektedir. 200 mg/L H₂O₂ miktarında RES sınır değerlerinin altına düşülmüş ve KOİ gideriminde de 164 mg/L (KOİ giderim verimi % 71) değeri elde edilmiştir. Arıtma sonuçlarına bakılarak 200 mg/L H₂O₂ dozu optimum olarak belirlenmiştir. Renk giderimi H₂O₂ dozajından doğrudan etkilenmektedir.

Yukarıdaki sonuçlara baktığımızda ilaç atıksularına Fenton prosesi uygulandığında FeSO₄ ve H₂O₂'in düşük konsantrasyonlarında istenen renk giderimine erişilemediği görülmektedir. Renk parametresinin yanında KOİ değeri de eş zamanlı olarak artılmak istendiğinde hem H₂O₂'in hem de FeSO₄'ün daha yüksek dozlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Elde edilen veriler, sınır değerler civarındaki renk gideriminin 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ dozajlarında gerçekleşebileceğini göstermiştir. Bu sonuç, literatür verileriyle de uyum sağlamaktadır [41, 58].

Uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için 35°C sıcaklıkta, pH = 4'de, 200 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ dozajında 10, 20, 30 ve 40 dakikalık süreler denenmiştir. 10 dakika karıştırma süresinde 436 nm'de 9,5 m⁻¹, 525 nm'de 3,6 m⁻¹ ve 620 nm'de 2,2 m⁻¹ değerlerine inildiği görülmüştür. 20 dakika karıştırma süresinde 436 nm'de 8,6 m⁻¹, 525 nm'de 2,4 m⁻¹ ve 620 nm'de 1,2 m⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Her iki karıştırma süresinde 436 nm için RES değerine erişilememiştir. 30 dakika karıştırma süresinde 436 nm için (5,1 m⁻¹) % 94, 525 nm için (1,1 m⁻¹) % 97 ve 620 nm için (0,6 m⁻¹) % 98 renk giderim verimi saptanmıştır. 30 dakikadan sonra karıştırmaya devam edildiğinde, renk giderim veriminde önemli bir değişiklik gözlenememiştir. 40 dakika karıştırma süresinde 436 nm için (4,7 m⁻¹) % 95, 525 nm için (0,9 m⁻¹) % 97 ve 620 nm için (0,6 m⁻¹) % 98 renk giderim verimi sağlanmıştır. Renk gideriminde tüm RES parametrelerinin sağlandığı 30 dakikalık karıştırma süresinde KOİ giderimi % 71 verimle gerçekleşmiştir. 40 dakikalık karıştırma süresinde % 72 oranında KOİ giderim

verimi sağlanmıştır. 30 dakika ile 40 dakika arasında önemli bir fark görülmediğinden, optimum karıştırma süresi olarak 30 dakika belirlenmiştir.

Önceki adımlarda optimize edilen değerler sağlandıktan sonra, 30 dakikalık karıştırma işleminin ardından 0, 30, 60, 90 ve 120 dakika çökme için beklenmiştir. Çökme için uygulanan tüm sürelerde 525 nm ve 620 nm için RES değerleri sağlanmıştır. Karıştırmanın ardından çökme için beklenmeden renk değeri ölçüldüğünde 436 nm'de $12,5 \text{ m}^{-1}$, 525 nm'de $3,5 \text{ m}^{-1}$ ve 620 nm'de $1,5 \text{ m}^{-1}$ elde edilmiştir. 30 dakika çökme süresinde 436 nm'de $7,7 \text{ m}^{-1}$, 525 nm'de $1,8 \text{ m}^{-1}$ ve 620 nm'de $0,9 \text{ m}^{-1}$ değerlerine inildiği görülmüştür. 60 dakikanın altındaki çökme sürelerinde 436 nm'de RES değerlerine erişilemezken, 60 dakika ve üzerindeki çökme sürelerinde RES sınır değeri sağlanmıştır. Çökme süresi olarak 60 dakika beklendiğinde 436 nm için ($5,1 \text{ m}^{-1}$) % 94, 525 nm için ($1,1 \text{ m}^{-1}$) % 97 ve 620 nm için ($0,5 \text{ m}^{-1}$) % 98 oranında verim alınmıştır. KOİ giderim verimi % 71 olarak gerçekleşmiştir. 90 dakika çökme süresinde 436 nm için ($4,6 \text{ m}^{-1}$) % 94, 525 nm için ($1,1 \text{ m}^{-1}$) % 97 ve 620 nm için ($0,5 \text{ m}^{-1}$) % 98 renk giderim verimi, KOİ gideriminde de 149 mg/L değeriyle % 74 oranında verim sağlanmıştır. 120 dakika çökme süresinde 436 nm için ($4,4 \text{ m}^{-1}$) % 95, 525 nm için ($1,1 \text{ m}^{-1}$) % 97 ve 620 nm için ($0,5 \text{ m}^{-1}$) % 98 renk giderim verimi elde edilirken, KOİ gideriminde de 148 mg/L 'ye inilerek % 74 verim sağlanmıştır. 90 dakikadan daha uzun çökme sürelerinde renk ve KOİ gideriminde belirgin bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle, 90 dakika optimum çökme süresi olarak belirlenmiştir. Bu sonuç literatür verileriyle de [6, 41, 53, 58] uyum göstermektedir.

En uygun sıcaklığın belirlenmesi için 20°C , 30°C , 35°C , 40°C ve 50°C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 525 nm ve 620 nm için RES parametresi sınır değerleri sağlanmıştır. 20°C sıcaklıkta renk giderimi 436 nm için ($7,5 \text{ m}^{-1}$) hedef değere ulaşmamıştır. Sıcaklık 30°C 'ye çıkartıldığında 436 nm için ($6,2 \text{ m}^{-1}$) % 93, 525 nm için ($1,6 \text{ m}^{-1}$) % 96 ve 620 nm için ($0,7 \text{ m}^{-1}$) % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir. 35°C sıcaklıkta 436 nm için ($4,6 \text{ m}^{-1}$) % 95, 525 nm için ($1,1 \text{ m}^{-1}$) % 97 ve 620 nm için ($0,5 \text{ m}^{-1}$) % 98 oranında renk giderim verimi alınmıştır. Sıcaklık 40°C 'ye çıkartıldığında 436 nm'de renk giderim verimi $4,5 \text{ m}^{-1}$, 50°C 'ye çıkartıldığında $4,2 \text{ m}^{-1}$ değeriyle % 95 verimde sabitlenmektedir. Hem 40°C hem de 50°C sıcaklıkta 525 nm'de ($1,1 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm'de ($0,4 \text{ m}^{-1}$) aynı değerler elde edilmiştir. KOİ giderim verimlerine

bakıldığında % 74 (giderim değeri 149 mg/L) ile ani artışın görüldüğü sıcaklık 35°C'dir. 35°C'de ve üzerindeki sıcaklıklarda KOİ giderimi % 74 oranında sabitlenerek büyük bir değişim göstermemektedir. Bu nedenle yeterli renk ve KOİ gideriminin sağlandığı optimum sıcaklık olarak 35°C belirlenmiştir.

Fenton prosesinin uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar, ilaç atıksularının renk ve KOİ gideriminde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra Fenton prosesi uygulanan ilaç atıksuyu, KOİ parametresi açısından İSKİ kanala deşarj kriterlerini (572 mg/L \leq 800 mg/L) sağlamaktaydı. Deneysel çalışmalarda KOİ değeri 572 mg/L'den 149 mg/L'ye düşürülmüştür. Fenton prosesi uygulamasından sonra KOİ değeri Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği deşarj standartlarını da sağlamaktadır. Her iki yönetmelikte renk parametresi bulunmadığında ülkemiz için sınırlayıcı bir parametre değildir. Deneysel çalışmalarda renk için alınan sonuçlar Avrupa ülkelerindeki renk parametresi limitlerini sağlayacak değerlere ulaşıldığını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar, Fenton prosesinin biyolojik parçanabilirliği oldukça düşük olan ilaç endüstrisi atıksularının ileri arıtımında başarıyla kullanılabileceğini açıkça göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

1. USEPA, 1982, Development document for effluent limitations guidelines and standards for pharmaceutical, *Point Source Category*, 440/1-82/084, Washington D.C.
2. AKGÜN, G., 2001, *İlaç endüstrisi formülasyon altkategorisi için kaynak bazında atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. SAMUK, B., 2002, *İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
4. KIRDAR, E., 1995, *Tekstil atıksularından renk giderimi*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. ÖLMEZ, T., 1999, *Tekstil endüstrisinde reaktif banyolarda ozon ile renk giderimi*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
6. GÖNDER, Z.B., 2004, *Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı*, Yüksek Lisans tezi, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. ARSLAN, İ., 2000, *Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation process*, Thesis (pHD), Boğaziçi University.
8. HASAN, D. A., 2001, *Advanced oxidation of reactive dyes in the presence of granular activated carbon*, Master of science, Boğaziçi University.
9. ÖZDEMİR, Ö., 1999, *Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında arıtma maliyetinin birim üretim maliyetine etkisinin araştırılması*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
10. ERSOY, D., 1995, *Aktif karbon adsorpsiyonu ile kağıt endüstrisi atıksuyundan renk ve KOİ giderimi*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. ALVE S., A.M.B., PINHO, M.N., 2002, Ultrafiltration of color removal of tannery dyeing wastewater, *Desalination*, 130, 147-154.

12. MUTLU, S.H., YETIS, U., GURKAN, T., YILMAZ, L., 2002, Decolorization of wastewater of baker's yeast plant by membrane processes, *Water research*, 36, 609-616.
13. OUKILI, O., CHAOUCH. M., RAFIQ, M., HADJI, M., HAMDI, M., BENLEMLIH, M., 2001, Bleaching of olive mill wastewater by clay in the presence of hydrogen peroxide, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26 (2), 45-53.
14. APHA, AWWA, WEF, 1995, *Standart methods for the examination of water and wastewater*, part 2120, 2.1-2.7, 0-87553-223-3.
15. SAMSUNLU, A., 1999, *Çevre Mühendisliği Kimyası*, SAM-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, 975-94764-1-X.
16. BARLAS, H., 1999, Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, *Türkiye' de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, 14-15 Ekim 1999 Tübitak Gebze YTE., 576-585.
17. SEVİMLİ, M. F., 2000, *Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi*, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
18. LIU, S., LIANG, T., 2004, Return sludge employed in enhancement of color removal in the integrally industrial wastewater treatment plant, *Water research*, 38, 103-110.
19. ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R. ve NIGAM, P., 2001, Remediation of dyes in the textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource technology*, 77, 247-255.
20. KOPRIVANIÇ, N., BOSANAC, G., GRABARIC, Z., ve PAPIC, S., 1993, Treatment of wastewaters from dye industry, *Environ. Technol.*, 14, 385-390.
21. RABOSKY, J., 1993, *Water and wastewater survey for the Brazilian Merck, Sharp and Dohme chemical and pharmaceutical plant*, Purdue University, 259-269.
22. ALATON, İ. A., DOĞRUEL, S., 2004, Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes, *Journal of hazardous materials*, 112 (1-2), 105-113.
23. KOCAER, F.O., ALKAN, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.
24. BÜYÜKMURAT, S., 1991, *Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

25. BARLAS, H., 2002, "Suların Arıtımında İleri Teknolojiler II" ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
26. SEVİMLİ, M.F., ALP, K., ÖVEZ, S., 2000, Tekstil boyarmaddelerinin ozonla oksidasyonu, *İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 20-22 Eylül 2000 İstanbul, Bildiriler kitabı, 43-50.
27. SNIDER, E.H. ve PORTER, J.J., 1974, Ozone treatment of dye wastewater, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 46 (5), 886-894.
28. CARREIRE, J., JONES, J.P. ve BROADBENT, A.D., 1992, Decolorization of textile dye solutions, *Ozone science&engineering*, 15, 189-200.
29. GREGOR, K.H., 1992, Oxidative decolorization of textile wastewater with advanced oxidation process, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, 2, 161-186.
30. SLOKAR, Y.M. ve MARECHAL, A.M., 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and pigments*, 37, (4), 335-356.
31. VLYSSIDES, A.G., PAPAIOANNOU, D., LOIZIDOY, M., KARLIS, P.K., ZORPAS, A.A., 2000, Testing an electrochemical methods for treatment of textile dye wastewater, *Waste management*, 20, 569-574.
32. DEAN. C., SARIOĞLU, M., 1998, Tekstil atıksularından renk giderimi için yukarı akışlı çamur reaktörünün kullanılması örneği, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 3-5 Haziran 1998 İstanbul, 37-42.
33. KAPDAN, İ.K. ve KARGI, F., 2000, Tekstil boyarmaddeleri içeren atıksuların aktif çamur ünitesinde adsorpsiyonlu biyolojik arıtımı, *I. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, 4-6 Ekim 2000 Ankara, 71-80.
34. SPETCH, O., WURDACK, I. ve WABNER, D., 1996, Fenton's reagent in der abwasserreinigung, *Entsorga-Magazin Entsorgungswirtschaft*, Technische Universität München 11/96.
35. BISHOP, D.F., 1968, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7, 1110-1170.
36. FLAHERTY, JR. Ve HUANG, C.P., 1993, Batch and continous flow applications of fenton's reagent and fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile watewaters, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, 3, 112-114.
37. KUO, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water research*, 26, 881-886.

38. TANG, W.Z., HUANG, P., 1997, Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants, *Environ. Techno.*, 18, 13-23.
39. KÜLÜNK, A., 2000, *Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi*, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
40. WALLING, C., ve KATO, S., 1971, The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4275-4281.
41. TUNCER, N., AYDIN, A.F., ALTINBAŞ, M., KINACI, C., 2003, Biyolojik olarak arıtılmış Afyon alkoloitleri endüstrisi atıksularından Fenton prosesi ile inert KOİ ve renk giderimi, 2. *Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, 22-24 Ekim 2003 Ankara, 276-282.
42. TEKİN, H., BİLKAY, O., ATABERK, S.S., BALTA, T.H., CERİBAŞI, I.H., SANİN, F.D., DİLEK, F.B., YETİŞ, U., 2006, Use of fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *Journal of hazardous materials*, Baskıda.
43. BADAWY, M.I., ALİ M.E.M., 2006, Fenton's peroxidation and coagulation process for the treatment of combined industrial and domestic wastewater, *Journal of hazardous materials*, Baskıda.
44. EL-GOHARY, F.A., ABOU-ELELA, S.I., ALY, H.I., 1995, Evaluation of biological technologies for wastewater in the Pharmaceutical Industry, *Water science and technology*, 32(11), 13-20.
45. MARTINEZ, N.S.S., FERNANDEZ, J.F., SEGURA, X.F., FERRER, A.S., 2003, Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of hazardous materials*, 101 (3), 315-322.
46. LIN, S.H., LO, C.C., 1997, *Fenton process for treatment of desizing wastewater*, *Water research*, 31 (8), 2050-2056.
47. KANG, S., LIAO, C., CHEN, M., 2002, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
48. LAU I.W.C., Wang, P. Ve FANG, H.H.P., 2001, Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation, *Journal of environmental engineering*, 666-689.
49. LIN, S.H., CHEN, M.L., 1997, Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange, *Desalination*, 109, 121-130.

50. LIN, S.H., CHAN, H.Y., LEU, H.G., 2000, Treatment of wastewater effluent from an industrial park for agricultural irrigation, *Desalination*, 128, 257-267.
51. KLASSEN, V.N., MARCHINGTON, D. ve McGOWAN, H.C.E., 1994, H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KMnO₄ titration, *Anal. Chem.*, 66, 2921-2925.
52. TALINLI, İ. ve ANDERSON, G.K., 1992, Interference of hydrogen peroxide on the standart COD test, *Water research*, 26 (1), 107-110.
53. ACARBABACAN, Ş., 2002, *Reaktif boyarmaddeleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile renk giderimi*, Yüksek Lisans tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
54. KANG, S. ve Chang, H., 1997, Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, *Water science and technology*, 36 (12), 215-222.
55. TANG, W.Z., HUANG, C.P., 1996, An oxidation kinetic model of unsaturated chlorinated aliphatic compounds by Fenton's reagent, *J. Environ. Sci. Health.*, A 31, 2755-2775.
56. TANG, W.Z., HUANG, C.P., 1996, Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Chemosphere*, 33, 1621-1635.
57. KOCHANY, A., LUGOWSKI, 1998, Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors, *Environ. Technol.*, 19, 425-429.
58. AYDIN, A.F., 2002, *Afyon alkoloitleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı*, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
59. PALA, A., 1998, Tekstil atıksularının istatistiksel karakterizasyonu ve kaynakta renk giderim çalışmaları, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 3-5 Haziran 1998 İstanbul, 15-27.
60. KANG, Y.W., HWANG, K.Y., 2000, Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water research*, 34(10), 2786-2790.
61. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc, [Ziyaret tarihi: 01.05.2006]

62. İSKİ Atıksu toplama havzalarına uygulanacak deşarj limitleri, <http://www.iski.gov.tr/>, [Ziyaret tarihi: 01.05.2006]

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. 1992 yılında İstanbul Pertevniyal Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 1996 yılında mezun oldu. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başladı. Halen aynı bölümde devam etmektedir. Aynı zamanda iletişim sektöründe çalışmaktadır.