

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SÜT İNEĞİ ÇİFTLİĞİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ÖN ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURAY ÇÖVÜT

DENİZLİ, ŞUBAT - 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**SÜT İNEĞİ ÇİFTLİĞİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ÖN ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURAY ÇÖVÜT

DENİZLİ, ŞUBAT - 2022

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

NURAY ÇÖVÜT

ÖZET

**SÜT İNEĞİ ÇİFTLİĞİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ÖN ARITILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NURAY ÇÖVÜT
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. GÜLBİN ERDEN)

DENİZLİ, OCAK - 2022

Gıda sanayisinin en önemli sektörlerinden birisi de süt üretimi ve süt endüstrisidir. Dünya nüfusundaki artış gıdaya talebi arttırmaktadır. Bu talebi karşılamak için endüstriyel tarım ve endüstriyel hayvancılık modelleri ülkemizde etkin faktör olmuştur. Süt ineği çiftlikleri de bu modellerden biridir. Fazla sayıda büyük baş hayvanın barındığı barınaklarda sadece hayvan sağlığı, hayvan refahı ve süt üretimini hedefleyen işletmeler günümüzde mevcuttur. Bu işletmelerin proseslerinden oluşan atıklardan biri de atıksudur. Hayvan barınaklarının alt yıkamalarından oluşan atıksuların ön arıtılması için yürütülen tez kapsamında ileri oksidasyon prosesleri olan Fenton Prosesi, peroksidisülfat oksidasyonu ve ultrasonik arıtma uygulanmıştır. Sistem verimi olarak biyolojik parçalanabilirliğin göstergesi olan uygulama sonrasında çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ_ç) değerlerindeki artış dikkate alınmıştır. Uygulamalarda belirlenen optimum işlem koşullarında biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testleri yürütülerek ön işlem sonrasında atıksuyun anaerobik olarak parçalanabilirlik performansları değerlendirilmiştir. Yürütülen tez çalışmasında ultrasonik arıtmada ham atıksuya göre çözünmüş KOİ değeri %231, Fenton prosesi ve Peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonunda ise sırasıyla %83,96 ve %80,81 oranlarında artış gerçekleşmiştir. Ultrasonik arıtmada ham atıksuya oranla %37,8 daha fazla metan gazı elde edilmiştir. PMS ile oksidasyon uygulamasında ve Fenton Prosesi uygulamasında bu artış oranı sırasıyla %10,68 ve %23,5 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda ultrasonik arıtma yönteminin süt ineği çiftliği atıksularında anaerobik arıtma öncesinde ön arıtımının iyi bir alternatif olacağı sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyokimyasal Metan Potansiyeli, Fenton Prosesi, Peroksidisülfat, Süt İneği Çiftliği Atıksuyu, Ultrasonik Arıtma.

ABSTRACT

PRE-TREATMENT OF DAIRY COW FARM WASTEWATER BY ADVANCED OXIDATION METHODS

MSC THESIS

NURAY COVUT

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR:PROF. DR. GULBIN ERDEN)

DENİZLİ, JANUARY 2022

One of the most important sectors of the food industry is milk production and the dairy industry. The increase in the world population increases the demand for food. In order to meet this demand, industrial agriculture and industrial livestock models have been an effective factor in our country. Dairy farms are one of these models. There are businesses that aim only animal health, animal welfare and milk production in the shelters where a large number of cattle are housed. One of the wastes generated from the processes of these enterprises is wastewater. Fenton Process, peroxydisulphate oxidation and ultrasonic treatment, which are advanced oxidation processes, were applied within the scope of the thesis carried out for the pre-treatment of wastewater from the bottom washing of animal shelters. The increase in the dissolved Chemical Oxygen Demand (COD) values after the application, which is an indicator of biodegradability as the system efficiency, was taken into account. Biochemical methane potential (BMP) tests were carried out at the optimum processing conditions determined in the applications, and anaerobic degradability performances of the wastewater were evaluated after the pretreatment. In the thesis study conducted, the dissolved COD value increased by 231% in ultrasonic treatment compared to raw wastewater, and by 83.96% and 80.81%, respectively, in Fenton process and PMS oxidation. In ultrasonic treatment, 37.8% more methane gas was obtained compared to raw wastewater. This increase rate was determined as 10.68% and 23.5% in the oxidation application with PMS and the Fenton Process application, respectively. As a result of the study, it was concluded that ultrasonic treatment would be a good alternative before anaerobic treatment in dairy farm wastewater.

KEYWORDS: Biochemical Methane Potential, Fenton Process, Peroxydisulphate, Dairy Cow Farm Wastewater, Ultrasonic treatment.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | iv |
| TABLO LİSTESİ | v |
| SEMBOL LİSTESİ | vi |
| ÖNSÖZ..... | vii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. SÜT ENDÜSTİRİSİ VE ÜRETİMİ..... | 13 |
| 3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ | 19 |
| 3.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri..... | 21 |
| 3.1.1 Fenton Prosesi ($H_2O_2+Fe^{+2}$)..... | 21 |
| 3.1.2 Foto Fenton Prosesi (UV/ $H_2O_2+Fe^{+2}$) | 24 |
| 3.1.3 Ozonlama | 25 |
| 3.1.4 Ozon/UV ve Ozon/ H_2O_2 Prosesi | 26 |
| 3.1.4.1 Ozon/UV | 26 |
| 3.1.4.2 Ozon/ H_2O_2 | 27 |
| 3.1.5 H_2O_2 Fotokataliz Prosesi (H_2O_2/UV) | 28 |
| 3.1.6 Ultrasonik arıtma (Ultras)..... | 30 |
| 3.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri | 35 |
| 3.3 Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon | 37 |
| 4. YANIT YÜZEY METODU | 39 |
| 5. LİTERATÜR TARAMASI | 42 |
| 6. MATERYAL VE METOT | 47 |
| 6.1 Süt İneği Çiftliği Çalışma Alanları..... | 47 |
| 6.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksu Karakterizasyonu..... | 51 |
| 6.3 Metot | 51 |
| 6.3.1 Çözülmüş KOİ Analizi | 53 |
| 6.3.2 BMP (Biyokimyasal Metan Potansiyeli) | 54 |
| 6.3.3 Yanıt Yüzey Metodu..... | 55 |
| 7. BULGULAR VE TARTIŞMA | 58 |
| 7.1 Ultrasonik Arıtma Yönteminin KOİ Giderimine Etkisi | 58 |
| 7.2 Fenton Oksidasyonunun KOİ Giderimine Etkisi | 59 |
| 7.3 Sülfat Radikali Oksidasyonu (PMS) KOİ Giderimine Etkisi..... | 62 |
| 7.4 Biyokimyasal Metan Potansiyeli Deney Sonuçları | 64 |
| 8. EKONOMİK ANALİZ | 67 |
| 9. SONUÇ VE ÖNERİLER | 68 |
| 10. KAYNAKLAR | 69 |
| 11. ÖZGEÇMİŞ..... | 75 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1: Toplanan inek sütü..... | 18 |
| Şekil 3.1: Foto- Fenton prosesi | 25 |
| Şekil 3.2: Kavitasyon kabarcığı içerisindeki homojen tepkime ortamında muhtemel tepkime bölgeleri..... | 33 |
| Şekil 3.3: a) Boynuz tipi ultrasonik reaktör, b)Durağan dalga tipi ultrasonik reaktör..... | 34 |
| Şekil 3.4: TiO ₂ fotokatalizinin basitleştirilmiş genel mekanizması | 36 |
| Şekil 3.5: ZnO fotokatalizinin basitleştirilmiş genel mekanizması | 37 |
| Şekil 6.1: Sistemin ön arıtma ve su hareketlerinin gösterir akış şeması | 49 |
| Şekil 6.2: Sistemin atıksu arıtma tesisini gösterir akış şeması..... | 50 |
| Şekil 6.3: Fenton oksidasyonu sırasında jar testi düzeneği | 52 |
| Şekil 6.4: PMS oksidasyonu sırasında jar testi düzeneği | 52 |
| Şekil 6.5: Ultrasonik arıtma düzeneği | 53 |
| Şekil 6.6: BMP testi deney düzeneği | 55 |
| Şekil 7.1: Ultrasonik arıtma sonucu reaksiyon süreleri ve KOİç | 59 |
| Şekil 7.2: KOİç veriminin H ₂ O ₂ fonksiyonu olarak artan Fe (II) in artan konsantrasyon ile değişimi. | 60 |
| Şekil 7.3: KOİç veriminin Fe (II) fonksiyonu olarak artan H ₂ O ₂ in artan konsantrasyon ile değişimi | 61 |
| Şekil 7.4: KOİç veriminin PMS fonksiyonu olarak artan Fe (II) in artan konsantrasyon ile değişimi | 63 |
| Şekil 7.5: KOİç veriminin Fe (II) fonksiyonu olarak artan PMS in artan konsantrasyon ile değişimi | 63 |
| Şekil 7.6: BMP testi sonuçları..... | 65 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1: Çeşitli süt sığırları için su ihtiyaçları tablosu. | 4 |
| Tablo 2.2: Ülke genelinde toplanan inek sütü miktarı ve değişim oranları | 5 |
| Tablo 2.3: Süt ürünleri üretimi ve değişim oranları. | 18 |
| Tablo 3.1: Bazı oksitleyici maddelerin standart redoks potansiyelleri | 20 |
| Tablo 3.2: İleri oksidasyon prosesleri | 21 |
| Tablo 3.3: Su ve atıksu arıtımında fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları | 33 |
| Tablo 6.1: 2020 yılı yaz-kış mevsimlerinde deneylerde kullanılan atıksuya ait analiz sonuçları..... | 51 |
| Tablo 6.2: Belirlenen deney koşulları H ₂ O ₂ (X ₁) ve Fe (II) (X ₂)-Yanıt yüzey metodu..... | 56 |
| Tablo 6.3: Belirlenen deney koşulları PMS (X ₁) ve Fe (II) (X ₂) -Yanıt yüzey metodu..... | 57 |
| Tablo 7.1: Ultrasonik arıtma sonucu elde edilen KOİ, sıcaklık ve pH değerleri..... | 58 |
| Tablo 7.2: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİç (%)-Fenton..... | 60 |
| Tablo 7.3: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen deneyde KOİ için yanıt yüzey (ANOVA)..... | 61 |
| Tablo 7.4: PMS kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİç (%)-PMS. | 62 |
| Tablo 7.5: Persülfat kullanılarak yürütülen deneyde KOİ için yanıt yüzey (ANOVA)..... | 64 |
| Tablo 7.6: Kümülatif metan gazı oluşumu..... | 65 |
| Tablo 7.7: KOİç artış değerleri ile BMP testi sonuçları. | 66 |
| Tablo 8.1: Ekonomik analiz tablosu | 67 |

SEMBOL LİSTESİ

| | | |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|
| BOİ | : | Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| Fe (II) | : | Demir iki |
| H₂O₂ | : | Hidrojen Peroksit |
| İOP | : | İleri Oksidasyon Prosesleri |
| KOİ | : | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| OH• | : | Hidroksil Radikali |
| PDS | : | Potasyum peroksidisülfat |
| PMS | : | Potasyum peroksimonosülfat |
| THM | : | Trihalometal |
| UV | : | Ultraviyole |
| VUV | : | Vakum Ultraviyole |
| BMP | : | Biyokimyasal Metan Potansiyeli |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim sürecim ve tez çalışmamı yürüttüğüm zaman boyunca beni bilgi, tecrübe ve görüşleri ile destekleyip her zaman yanımda olan, değerli danışman hocam Prof. Dr. Gülbin ERDEN 'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamın laboratuvar sürecince sürekli desteklerini esirgemeyen, bilgi, tecrübe ile ilgisi eksik etmeyen sayın Pelin KOYUNCUOĞLU hocama ve değerli yüksek lisans arkadaşım Neriman BAYLAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında iş yükümü azaltmaya çalışarak desteklerini eksik etmeyen sayın müdürlerim ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim (Ata Sancak Acıpayam Tarım İşletmesi San. ve Tic. A. Ş).

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca yanımda olan sevgili ailem; Murat ÇÖVÜT, Ayşe ÇÖVÜT, Abdullah ÇÖVÜT ve Yunus Ahmet KARATEPE' ye bana gösterdikleri maddi ve özellikle manevi destekleri için teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Gıda sanayi, dünya ekonomisinin önemli ve en büyük sanayilerindedir. Dünyada hızlı nüfus artışına bağlı olarak yoğun gıda talepleri ortaya çıkmıştır. Hasat edilen ürünler (sebze, meyve, tahıllar, vb.), kaynağından sağlanan ürünler (et, süt, yumurta vb.) ve benzeri gıda maddeleri fabrikalarda proseslerine göre işlenip, paketlenip ihtiyaca göre alıcı kitleye sunulmaktadır. Gıda sanayisinin faaliyetleriyle gıda malzemelerinin ve bunların üretiminden, saklanmasına kadar temas halinde bulunan malzemelerin sağlık standartlarına uygun olduğu devletin ilgili kurumları tarafından denetlenmektedir. Geçmiş dönemlerde orta ve küçük ölçekli üreticilerin ürettiği gıdalar, tüketicinin oluşturduğu talebi karşılamaktaydı. Bu taleplerin karşılanması için tarımsal ve hayvansal sektörlerde de endüstriyel gıda üretimleri başlamıştır. Bu sürekli büyüyen endüstri, tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılamıştır. Fakat üretimin esnasında çevresel sürdürülebilirlik konusunda problemler karşımıza çıkmaya başlamıştır (Chakka ve diğ., 2021). Hızlı artan nüfusa bağlı olarak ortaya çıkan ihtiyaçları karşılamak için işletme sayılarında da artış meydana gelmektedir. Proseslerin yürütülmesi esnasında çevre kirliliği ve özellikle su kirliliği riski artmaktadır (Çelik, A. 2011).

Çiftlik hayvanlarından (sığır, domuz ve kümes hayvanları) kaynaklanan atıksular, yüksek su kıtlığını önlemek ve azaltmak amacıyla gelişmekte ve az gelişmiş kurak ülkelerde, yaygın olarak sulama suyu olarak kullanılmaktadır. Bu atıksularda; yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), yüksek besin içeriği (bitkiler için potansiyel besi maddesi olan azot ve fosfor), askıda katı maddeler ve patojenleri içermektedir. Bu özelliklere sahip atıksuların güvenli bir şekilde yeniden kullanılması, doğrudan nehirlere veya doğal su kütlelerine deşarj edilebilmesi için arıtma derecesine bağlı olarak arıtılmalıdır. Süt ürünleri üreten ve süt ürünlerini işleyen işletmelerde atıksuların arıtılması için çok fazla teknolojiye bakılmaksızın konvansiyonel olan koagülasyon ve flokülasyon sistemleri daha fazla uygun görülmektedir (Çelik, A. 2011).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), ortam sıcaklığına ve basınçlı su arıtma prensibiyle, organik maddelerin oksidatif yöntemi ile parçalanması sonucunda

hidroksil radikallerinin (OH•) üretilmesine bağlı olan bir arıtma işleml olarak tanımlamaktadır. (Loraine ve Glaze, 1992). İleri oksidasyon prosesleri; Fenton, foto-fenton, O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, VUV, (Ultrasonik/H₂O₂, Ultrasonik/O₃, sonokimyasal oksidasyon, vb), fotokataliz (heterojen İOP) prosesi gibi bazı kombine olarak çalıştırılan İOP'ler yüksek oksidasyon sebebiyle hidroksil radikali üretimi yapan prosesler olduğu görülmektedir (Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Legrini ve diğ., 1993; Yonar, 2005a; Zhou ve diğ., 2002).

Bu çalışmada, süt ineği çiftliği atıksuları; fenton oksidasyonu, ultrasonik arıtma ve sülfat bazlı (potasyum peroksimonosülfat) ileri oksidasyon yöntemleri kullanılarak arıtma işlemlerine tabii tutulmuştur. Çalışmada optimum yöntem koşullarının belirlenmesi amacıyla yanıt yüzey istatistiksel deney metodu uygulanmıştır. Her bir yöntem için KOİ_ç değerlerindeki artış giderim verimi olarak dikkate alınarak optimum yöntem koşulları belirlenmiştir. Her bir yöntem, arıtma verimi açısından karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Uygulamalarda belirlenen optimum işlem koşullarında biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testleri yürütülerek ön işlem sonrasında atıksuyun anaerobik olarak parçalanabilirlik performansları değerlendirilmiştir.

2. SÜT ENDÜSTRİSİ VE ÜRETİMİ

Hayvan yetiştiriciliği, kültürümüzde ana faaliyetlerimizden biridir. Hayvan yetiştiriciliği faaliyetleri sonucu oluşan yüksek organik kirletici içeren atıksular; su kütleleri ve toprak üzerindeki olumsuz etkilere sahiptir. Atıkların ve atıksuların biyolojik olarak parçalanabilme özelliğinin yüksek olması nedeniyle düşük maliyetli teknolojiler kullanılarak arıtılması genellikle mümkün olmaktadır. Patojenik organizmaların varlığı; bu atıkların arıtılması, deşarj edilmesi ve nihai bertaraf noktasından kaynaklanan olumsuz etkiler dolayısıyla bir başka neden olarak karşımıza çıkmaktadır. Hayvan endüstrilerinin atıklarının arıtılması ve değerlendirilmesi stratejisi, entegre bir şemada atıksuyun ve yan ürünlerin yeniden kullanımını optimize ederek karşılanmalıdır. Bu alternatif kullanımlara göre standartlar hazırlanabilmekte, farklı parametrelerin sulamaya uyarlanabilmesi, su ürünleri yetiştiriciliğine, nehir ve su kütlelerinin deşarjına veya akiferlerin yeniden doldurulmasına imkân sağlamaktadır (Oliveira J. ve Alves Pereira ,1989).

Çiftlik hayvanlarının vücudunun öncelikli bileşeni ve vücutlarının %56-%81 kadarı; sütün ise %87'si sudur. Çiftlik hayvanlarının su ihtiyaçlarının değerlendirilmesi için bünyesine alınan su miktarının ayırımı yapmak gerekir. Su çözücü madde görevindedir. Bir sığırın bünyesini sıcaklık değerlerinin ayarlanması, süt bezlerinden sütün salgılanması, sindirim ve metabolizma faaliyetlerinin düzenlenmesi, atık olarak oluşan maddelerin atılması, osmotik basıncın ayarlanması, üreme, sesin ve fiziki görünüşünde önemli rol oynamaktadır.

Bir sığırın su tüketiminde etkili olan faktörler sıralanmıştır.

- Sığır genetik yapısına bağlı faktörler (cinsi, yaşı, kilosu, bünyesi, fiziksel durumu, süt verim miktarı, aktivitesi ve kuru maddeli yem tüketim kapasitesi),
 - Suyun özelliklerine bağlı faktörler (suyun kalitesi, içeriği, sıcaklığı, ulaşılabilir olması ve ne zaman su verildiği vb.),
 - Yemlemeye bağlı faktörler (yemin su muhtevası, yem miktarı),
 - Ortam ve arazi koşulları (ortam sıcaklığı, nem miktarı vb.)
- olarak sıralandırmak mümkündür (Özkütük ve Karakök, 2007).

Süt sığırları ise ürettikleri süt miktarlarında 1 litre süt üretimi için 3-4 litre suya ve beslenme gibi metabolik aktivitelerini gerçekleştirebilmesi için de 4-6 litre suya ihtiyaç duymaktadır (Okine, 1996). Sığırlar yetiştirme tiplerine göre 3 gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar; Feedlot (etrafı çevrili açıkta besicilik), range (çayır ve meralarda doğal yetiştiricilik) ve süt sığırları şeklinde özetlenmektedir. Sığırlar yetiştirilme tiplerine göre türü ve cinsine bağlı olarak yemleme miktarı, günlük tüketilen yemlerin türü, gebelik ve laktasyon dönemi ile ortam ve arazi koşullar su tüketimini etkileyebilmektedir. Besi ve süt amacıyla beslenen sığırların günlük ortalama su tüketimi hakkında ilk çalışmalardan biri de Winchester ve Morris (1956) tarafından yapılmıştır. En eski ve kabul gören bu bilgilere sık sık bakılsa da bugün ortalama su tüketimlerine göre sığırlar hakkında güncel verilerde bulunmaktadır. Bahsedilen bilgiler günlük besleme ve sağım durumların, sığırların genetik özelliklerine ve çiftliklerin yönetimine göre de şekillenmektedir. Süt sığırları için en önemli besi maddesi sudur. Su tüketimi az olan süt sığırlarında süt oluşumunu etkilemekte ve süt verimlerini düşürmektedir. Süt sığırları ortalama olarak bir kilogram süt başına 4 litre su tüketmektedir (Parker, D.B. ve Brown, M.S., 2003).

Tablo 2.1: Çeşitli süt sığırları için su ihtiyaçları tablosu (Parker ve Brown, 2003)

| SINIF | ÜRETİM (kg/gün) | TAHMİNİ SU TÜKETİMİ (L/gün) |
|---|-----------------|-----------------------------|
| Holstein buzağları | - | |
| (1 aylık) | - | 5-8 |
| (2 aylık) | - | 5-9 |
| (3 aylık) | - | 8-11 |
| (4 aylık) | - | 11-13 |
| Holstein düveleri | - | |
| (5 aylık) | - | 14-17 |
| (15 aylık-18 aylık) | - | 22-27 |
| (18 aylık-24 aylık) | - | 28-36 |
| Kurudaki inekler (hamile) | - | 26-49 |
| Jersey inekleri | 13,6 | 49-59 |
| Guernsey inekleri | 13,6 | 52-61 |
| | 13,6 | 55-64 |
| Ayrshire, kahverengi İsviçre ineği ve Holstein inekleri | 22,7 | 91-102 |
| | 36,3 | 144-159 |
| | 45,4 | 182-197 |

Süt ineği çiftliklerinde atıksuları oluşturan kaynaklar; sulukların yıkanması ve temizlik işleri, sağım ekipmanının ve idrarın temizlenmesinden kaynaklanan yıkama suyu, yapılan inşaat aşamalarında yağmur sularının ve yüzeysel suların birlikte toplanması sonucu oluşan sular çiftliklerde atıksu oluşumuna sebep olmaktadır (Willer ve diğ., 1999). Bu tür bazı çiftliklerde, sıvı atık katımlarla bulamaç haline getirmek için kullanılır. Toplanan yüksek hacimli, düşük besin içeriğine sahip bu atık traktörler ve kamyonlar yardımıyla arazilere seperatör ile serpmeye işleme yapılır. Bu işlem maliyetli ve zaman alıcı bir yöntemdir (Ribaud ve diğ., 2003)

Su kirliliğine sebep olan kirlilik seviyelerinin, arazi koşullarına bağlı olarak yağmur sularının ve depo, gölet gibi su kütlelerini barındıran bölgelerden suyun buharlaşarak konsantrasyonunun artmasıyla çoğalabilir. Buharlaşma sonucu artan tuzluluktan dolayı havza ve jeolojik oluşumlardan su ihtiyacını karşılayan hayvanların su tüketimi kısıtlanmaktadır. Aynı zamanda akarsu ve drenaj kanallarından su ihtiyacını karşılayan hayvanların da su kalitesini etkilemektedir. Su kaynağı olan yer altı sularının kirlenmesinin başlıca sebepleri şunlardır; su kuyuları ve göletlerin etrafında hayvansal gübrelerin atılması veya biriktirilmesi, kaynağa yakın bölgede ağulların bulunması, tarımsal amaçlı yapılan ilaçlamalar veya ilaçlama

yapılan bölgelerde bulunan kontemine atıklar, havuzlar ve vahşi depolama yapılan atık alanları. Diğer hayvansal üretimden kaynaklanan su kirliliğinin sebepleri ise ölü hayvan atıklarının olduğu bölgeler, kanalizasyon arıtma sistemleri, silolar, hayvan yemleme prosedürleri, atıksu toplama göletleri ve katı gübre yığınlarıdır. (Ayers, R.S. ve Westcot, D.W., 1994).

Sütün insan yaşamındaki değeri insanlık kadar eski ve süt en önemli gıda ihtiyaçlarımızdan biridir. TÜİK 2021 yılı Ekim ayı verilerine göre ticari işletmelerde 803 bin 315 ton inek sütü ülkemizde üretilip toplanmıştır. Bu sütün yağ oranı ortalama %3,5 değerinde ve protein oranı ise ortalama %3,2 değerinde olarak tespit edilmiştir. Ülkemizde 2020 ve 2021 yılları arasında toplanan inek sütü ve önceki yıllara göre miktarlarının değişim oranları tablo 2.2 de gösterilmiştir. Çiğ süt üretimi verilen tablo değerlerine istinaden artış görülmüştür (TÜİK, Ekim-2021).

Tablo 2.2: Ülke genelinde toplanan inek sütü miktarı ve değişim oranları, Ekim 2021 (TÜİK, Ekim-2021).

| | EKİM | | | OCAK-EKİM | | |
|-----------|----------|----------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| | 2020 | 2021 | Değişim (%) | 2020 | 2021 | Değişim (%) |
| İnek Sütü | 787342,0 | 803315,0 | 2,0 | 8316929,0 | 8847774,0 | 2,1 |

Türkiye’de 2019, 2020 ve 2021 yıllarında aylık olarak toplanan inek sütü miktarlarını gösteren grafik Şekil 2.1’ de verilmiştir.



Şekil 2.1: Toplanan inek sütü, Ekim 2021 (TÜİK, Ekim-2021)

Çiğ sütün belirli proseslerden geçirilmesi sonucu birçok farklı süt ürünleri üretilmektedir. 2020-2021 yılları arasında süt ürünlerinin çeşitliliğini, üretim miktarlarını ve değişim oranlarını tablo 2.3’ de yer verilmiştir.

Tablo 2.3: Süt ürünleri üretimi ve değişim oranları, Ekim 2021 (TÜİK, Ekim-2021).

| | Ton | | | | | |
|--------------------|----------|----------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| | EKİM | | | OCAK-EKİM | | |
| | 2020 | 2021 | Değişim (%) | 2020 | 2021 | Değişim (%) |
| İçme sütü | 133039,0 | 137165,0 | 3,1 | 1333858,0 | 1263619,0 | -5,3 |
| Yoğurt | 96449,0 | 92648,0 | -3,9 | 940139,0 | 947741,0 | 0,8 |
| Ayran | 57187,0 | 72262,0 | 26,4 | 499686,0 | 589605,0 | 18,0 |
| İnek peyniri | 62769,0 | 61073,0 | -2,7 | 617385,0 | 615556,0 | -0,3 |
| Tereyağı | 5766,0 | 8142,0 | 41,2 | 65540,0 | 68556,0 | 4,6 |
| Yağsız süt tozu | 4461,0 | 4314,0 | -3,3 | 61121,0 | 73727,0 | 20,6 |
| Kaymak | 3619,0 | 2819,0 | -22,1 | 34745,0 | 35671,0 | 2,7 |
| Tam yağlı süt tozu | 2407,0 | 2480,0 | 3,0 | 30841,0 | 34503,0 | 11,9 |
| Diğer peynirler | 752,0 | 448,0 | -40,4 | 25783,0 | 26626,0 | 3,3 |

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri 1980'li yıllarda, ortam sıcaklığına ve basınçlı olarak atıksu veya içme suyu içerisinde bulunan biyolojik olarak zor parçalanabilen organik kirleticilerin okside etmek amacıyla kullanılır. İleri oksidasyon prosesleri kirletici maddeleri, CO₂ ve H₂O'ya adsorplanması ve biyolojik parçalanması ile giderimi kolay ara ürünlere dönüştürmek için tercih edilmektedir. (Eckenfelder, 1989). Oksidasyon işleminden sonra atıksuyun biyolojik parçalanması yönünden artırılabilirliği artmaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri işleminde oksidasyon özellikleri oldukça yüksek olan hidroksil radikalleri (OH•) oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit ve ozondan daha hızlı reaksiyona girerek, büyük oranda arıtma maliyetlerini ve arıtma sistemi boyutlarını azaltmaktadır. OH• radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidant maddedir. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya O (•) olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir (Loraine ve Glaze, 1992). Tablo 3. 1.'den de görülebileceği gibi birçok oksidant maddeler bulunmaktadır. Temel oksidant radikali olarak ileri oksidasyon proseslerinin genelinde yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahip olan hidroksil (OH•) radikali kullanılmaktadır. Hidroksil (OH•) radikalinin 2,8 V olan standart indirgeme potansiyeli ile basit organik maddeler haricinde (asetik asit, oksalik asit, aseton gibi) bütün organik maddeleri oksitleyici potansiyel göstermektedir. Burada basit organik madde (asetik asit, oksalik asit, maleik asit, kloroform) olarak bahsedilenler ise oksidasyon prosesleri sonucunda oluşan yan ürünler olup biyolojik olarak parçalanması kolay olabilmektedir. İOP'ler serbest radikallerinde varlığında kirletici maddenin kimyasal yapılarında bozunmasını sağlayan yüksek verimler elde edilen fiziksel ve kimyasal prosesler bütünüdür. (Domenech ve diğ., 2004). Güçlü oksidasyon özelliklerine sahip olan hidroksil radikalleri (OH•) yapılan ileri oksidasyon prosesleri sonucunda farklı radikaller de açığa çıkmaktadır. (Anipsitakis ve Dionysiou, 2003). Aşağıdaki tabloda bahsedilen oksidant ve oksidasyon potansiyelleri (volt) verilmiştir.

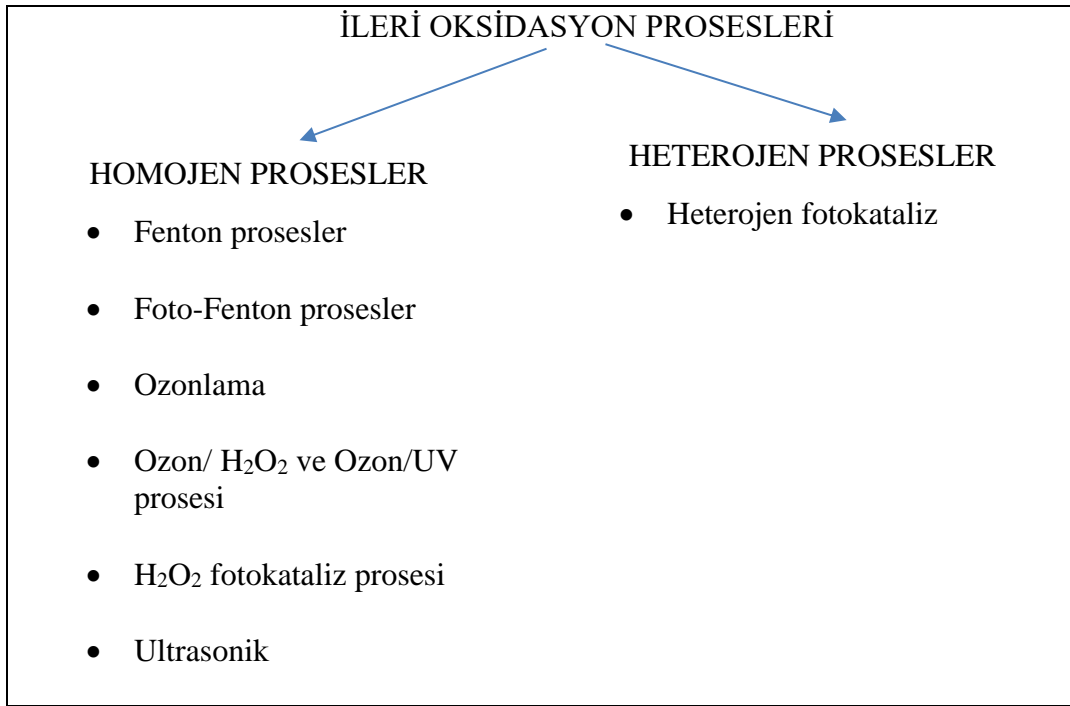
Tablo 3.1: Bazı oksidant maddeler ve standart redoks potansiyelleri (Irmak, 2000).

| Oksitleyici Madde | Standart Oksidasyon Potansiyeli, E ₀ (Volt) |
|--------------------|--|
| Flor | 3,03 |
| Hidroksil radikali | 2,8 |
| Atomik oksijen | 2,42 |
| Ozon | 2,07 |
| Hidrojen peroksit | 1,77 |
| Permanganat iyonu | 1,67 |
| Hipokloröz asit | 1,49 |
| Klor | 1,36 |
| Klor dioksit | 1,27 |
| Brom | 1,09 |

İOP' ler; yüksek verimliliğe sahip olan, seçici, geniş kullanım alanlarına sahip, hızlı proses gerçekleşmesi ve su kalitesindeki değişikliklere karşı tolerans gösterebilir. Fakat yüksek miktarda enerji ihtiyacı, yüksek miktarda işletme maliyeti ve reaktif kimyasal maddelerin (O₃-H₂O₂) proseslerde kullanılmasından dolayı özel güvenlik şartlarının alınması gibi prosesin bazı dezavantajları bulunmaktadır (Herrmann, 1999). Yüksek KOİ konsantrasyonlarında ve organik kirletici maddelerin içeren atıksuların arıtılmasında İOP'ler oldukça fazla pahalı olduğu için tek başına arıtma proseslerinde kullanamaz. Bu çalışmalar genel olarak 5000 mg/L KOİ içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. 5000 mg/L'den de daha yüksek olan atıksular için ıslak oksidasyon yöntemi ve yakma yöntemi kullanılmaktadır. Fakat İOP'ler genel olarak biyolojik arıtma prosesleriyle birlikte kullanılmaktadır (Zhou ve diğ., 2002).

İleri oksidasyon yöntemleri; Fenton, Foto-Fenton, ozonlama, O₃/H₂O₂, VUV, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasonik/H₂O₂, Ultrasonik/O₃ vb.) ve fotokataliz prosesi gibi kombine İOP' ler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olan radikallerin üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmiş olup şekil 3.2' de bu prosesler özetlenmektedir (Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Legrini ve diğ., 1993; Yonar, 2005a; Zhou ve diğ., 2002).

Tablo 3.2: İleri oksidasyon prosesleri (Dikmen, 2021)

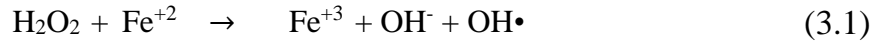


3.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Homojen prosesler genellikle morötesi (UV) ışınım emen bileşiklerin parçalanmasında kullanılır. Atıksudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gereklidir. Günümüzde çok çeşitli oksidasyon prosesleri bulunmasına rağmen ticari olarak en çok tercih edilen ileri oksidasyon prosesleri içerisinde ozonlama (O₃), O₃/H₂O₂ prosesi, O₃/UV prosesi, Fenton (H₂O₂/ Fe⁺²) oksidasyonu, Foto-Fenton (UV/H₂O₂/ Fe⁺²) oksidasyonu, H₂O₂ fotolizi ve Ultrases prosesleri yer almaktadır. Homojen İOP'ler ve bu proseslerin işlemlerine ait bilgiler bu bölümde verilmiştir.

3.1.1 Fenton Prosesi (H₂O₂+ Fe⁺²)

Fenton prosesi oldukça tercih edilen bir kullanım alanına sahiptir. Bu proses ilk defa 1894 yılında Fenton adlı bir bilim insanı tarafından bulunmuştur. Fenton prosesinin amacı toksik etkinin giderilmesi, biyolojik degradasyonunun artırılması, renk ve koku içeriğinin gideriminin sağlanmasıdır. Bu oksidasyon prosesinde hidrojen peroksit ve demir katalizörü arasında elektron transferi olmakta ve demir homojen bir katalizör olarak davranıp hidrojen peroksitin oksidasyon özelliğini arttırmaktadır. Fenton reaktifi ile OH• radikallerinin üretimi, Fe⁺² tuzlarına H₂O₂ 'nin eklenmesiyle meydana gelmektedir (Daneshvar ve diğ., 2005). OH• radikallerinin üretimi çok basit bir yöntemdir. Fenton prosesi avantajlarından biri ise hidrojen peroksit oksidantının aktive olması için enerji gereksinimi gerektirmemesi; organik kirletici maddelerin parçalanabilmesinde kolay kullanım, daha etkili sonuçlar ve çok ekonomik olmasıdır. Kimyasal oksijen ihtiyacının azaltılmasında fenton prosesinde daha verimli sonuçlar elde edilmektedir. (Gosavi ve Sharma, 2013). Bu proses farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında birçok kirletici madde giderimi için uygun olduğundan yüksek oranlarda kullanım alternatifi sunmaktadır (Tekstil, kâğıt, fenol bileşikleri içeren endüstriler, antibiyotik ve pestisit içeren atıksular gibi).



Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit ve demir tuzları kararsız bir yapıya sahip olduğundan verim en iyi asidik koşullarda elde edilebilir. Atıksu sıcaklığı düştüğü zaman kirletici giderimini gerçekleştirmek için gereken Fe⁺² derişimi oldukça yüksek olmaktadır. Fenton prosesinin su ve atıksu arıtımında bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Tablo 3.3' de fenton prosesine ait avantaj ve dezavantajlar özetlenmiştir.

Tablo 3.3: Su ve atıksu arıtımında fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları (Oturan ve Aaron, 2014).

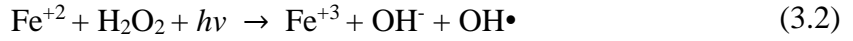
| Fenton prosesleri için avantajlar ve dezavantajlar | |
|--|--|
| Avantajlar | Dezavantajlar |
| Mevcut tesislerde kolay uygulamaya izin veren basit ve esnek uygulama, | H ₂ O ₂ 'nin depolanması ve taşınması nedeniyle oldukça yüksek maliyet ve riskler, |
| Kullanımı kolay nispeten ucuz kimyasallar, | Artma işleminden önce atıksuyun pH değeri 2-4 aralığına getirmek ya da nötral değere getirmek için önemli miktarlarda kimyasal madde ihtiyacı, |
| Enerji girişine gerek yok. | Arıtma işlemi sonucunda oluşan çamurun demir içerikli olması ve bertaraf problemi, Demir (III) ve karboksilik asit gibi kompleks kimyasal yapıların oluşumuna bağlı olarak toplam mineralizasyonun olmaz. Bu durum oluşan kütlenin OH• ile etkin bir şekilde yok edilememesi sonucunu ortaya çıkarmaktadır. |

Bu prosesin meydana getirdiği bazı dezavantajları da en aza düşürmek amacıyla çözüm yöntemleri önerilmiştir. Fenton prosesleri bazı biyolojik yöntemler kombine edilerek kullanılmaktadır. Prosesle kombine edilen yöntemler ise koagülasyon, membran filtrasyonu ve biyolojik oksidasyon olarak sıralanabilmektedir. Fenton prosesleri verimini etkileyen faktörler bulunmaktadır. Bu proses verimini etki eden faktörler ise;

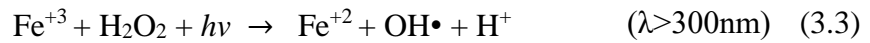
- Sıcaklık,
- pH,
- H₂O₂ miktarı: stokiyometrik olarak yaklaşık 0.5 mol miktarında organik bileşik için 1 mol H₂O₂ oksidantı gereklidir.
- Fe⁺² miktarı: Fe⁺² konsantrasyonunun artışına bağlı olarak proses verimi artmaktadır. Proses verimi bir noktaya kadar optimum doz miktarına kadar artmaktadır. Bu durumda fazla katalizör madde ilavesinin bir faydası olmadığı gibi tesis için ekonomik olarak zararı bulunmaktadır. Hidrojen peroksit miktarı ve Fe⁺² miktarı atıksuyun karakteristik özelliğine bağlı olmaktadır. En genel olarak H₂O₂/Fe⁺² oranı (W/W) 5 ile 25 arasındadır.
- Katalizör olarak kullanılan Fe⁺² veya Fe⁺³ formlarının kullanımı arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.
- Kirlilik konsantrasyonu şeklinde sıralaya koyulabilmektedir.

3.1.2 Foto- Fenton Prosesi (UV/H₂O₂/ Fe⁺²)

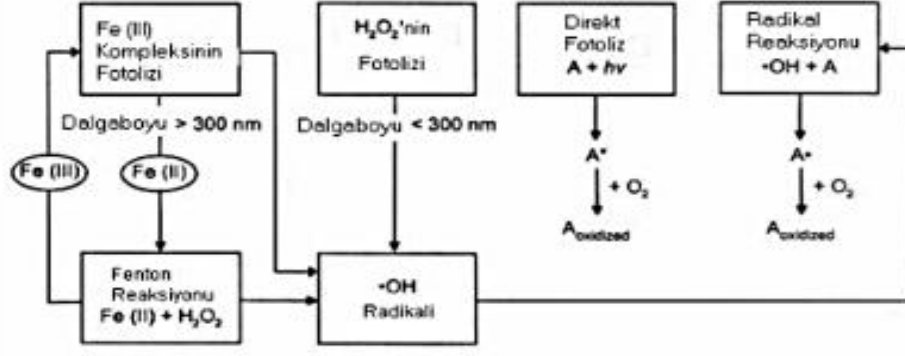
Fenton prosesinin etkin verimliliğini arttırmak sebebiyle ultraviyole (UV) ışınımları da kullanılır. Fenton proseslerinin daha etkin olması için ışıklı ortamda tepkimelerle kombine edilir ve bu proses foto fenton oksidasyon yöntemi olarak adlandırılmaktadır. UV–VIS (adsorpsiyon spektrumu) ışınlamasının 300 nanometreden daha yüksek dalga boylarında Fenton reaksiyonunun kapasitesi artar. Fenton tepkimesi; Fe⁺²'nin H₂O₂'nin reaksiyonun üzerine katalitik etkisine dayanmaktadır. Reaksiyon sonucunda OH• radikallerinin oluştuğu görülmektedir. Fenton prosesinin UV ile kombinasyon reaksiyonları sonucunda oluşan foto fenton prosesinin tepkimeleri aşağıda özetlenmiştir.



Karanlık ortam reaksiyonlarında Fe⁺²'nin Fe⁺³'e tamamen dönüşmesinden olmasından sonra reaksiyon yavaşlamaktadır. Oksidant maddenin eklenip reaksiyon göstermesinden sonra da Fe⁺² tüketimi durmaktadır. Ultraviyole varlığında ise Fe⁺³ fotolitik olarak kullanılmaktadır. Bu işlem sırasında Fe⁺² iyonları tekrar oluştuğu gözlemlenmektedir. Asidik şartlarda pH değeri 3 iken tepkime (3.3) reaksiyonundaki gibi özetlenmiştir.



Genel olarak foto fenton uygulamaları görünür ışık altında ve UV radyasyonunda yapılmaktadır. Foto fenton prosesini kısaca özetlemek gerekirse OH• radikallerinin daha fazla oluşmasından dolayı gerçekleşen tepkime sürelerinin kısa olduğu ve oluşan tepkime koşullarının da iyileştirilmesinden sonra süreç daha da azalmaktadır (Bahadır 2012, Güyer 2003). Foto- Fenton prosesini özeti şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1: Foto- Fenton prosesi

Foto-fenton proseslerinin laboratuvar ölçekli çalışmaları yapılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarda kısıtlıdır. Prosesin etkin pH aralığının dar olması ve oluşan çamurların bertaraf sorunları nedeniyle uygulamaları da azdır (Daneshvar ve diğ., 2005). Su, atıksu ve toprak kirliliği uygulama alanlarında tercih edilen bir ileri oksidasyon prosesisidir.

3.1.3 Ozonlama (O₃)

Ozonlama prosesi tekstil endüstrisinde reaktif boyalardan kaynaklanan kirliliğinin önlenmesinde yaygın kullanıma sahip olması ve bunun yanı sıra KOİ giderimi, toksik kirletici madde içeren atıksularında arıtılmasında etkisi yüksek bir işlemdir. Ozonlama prosesinin dezavantajlarından en büyüğü ise kısa yarılanma ömrünün olmasıdır. Prosesin gerçekleştirilmesinde atıksuyun pH değeri asidik şartlarda olması arıtım mekanizması için uygundur. Bu nedenle pH ayarlanması yapılması gerekmektedir (Gosavi ve Sharma, 2013).

Ozonun oksidant olarak kullanımının artması büyük kapasiteli ozon jeneratörlerinin gelişmesiyle birlikte olmuştur. Atıksu arıtma sistemlerinde ozonun kullanılması sonucu toksik organik kirletici maddelerinde oksidasyon işlemi artmıştır. Ozon diğer birçok prosese göre avantajı yüksektir. Ozon prosesinin avantajları; etkili bir proses olması, mikroorganizmalara inhibe edici etki göstermemesi ve tehlikeli veya atık bir yan ürün oluşturmamasıdır. Atıksu arıtımında kullanılan ozon aynı zamanda içme suyu arıtımında da kullanılmaktadır. İçme suyu arıtımında kullanım alanları; bakteri dezenfeksiyonu, organik maddenin oksidasyonu, bakteri ile alg giderimi, Trihalometan (THM) gibi yan ürünlerin giderimi ve koku

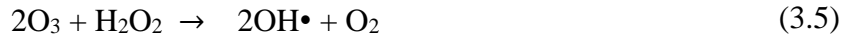
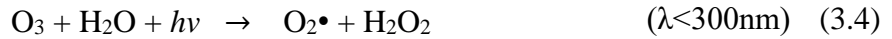
giderimi işlemleri için çok tercih edilen bir yöntemdir. Atıksuların arıtımında ozonun kullanılmasını için yüksek enerji gerekmektedir ve bu nedenle atıksu arıtımında ozon kullanımları sınırlıdır. İşletmeler için daha ekonomik kullanım olması sağlanması nedeniyle alternatif kullanımlar düşünülmüştür. Bunlar ise ozonla toksik maddelerin geleneksel yöntemle arıtılması için ön arıtma sistemi ve geleneksel yollarla arıtma sisteminden sonra da cilalama basamağı olarak kullanım sağlamaktadır.

Atıksularda pH değeri 5-6 civarında olduğu zaman ozon genel olarak O₃ yapısında bulunur ve kirletici maddenin ihtiva ettiği çift bağ ile reaksiyona girerek seçici davranmaktadır. pH değerinin 8 den büyük olduğu durumlarda ise degradasyona uğraması sonucu OH• meydana gelir ve bu OH• çift bağlar ile reaksiyona girerken seçici davranmamaktadır.

3.1.4 Ozon/UV ve Ozon/ H₂O₂ prosesi

3.1.4.1 Ozon/UV

Ozon ve UV prosesinin kombine hali ilk kez Prengle ve diğerleri tarafından araştırılıp denenmiştir. Garrison ve diğerleri (1975) prosesi siyanid içerikli atıksuların arıtılmasında denemişlerdir. Prosesin amacı UV ışınımlarını kullanılarak ozon (O₃) moleküllerinin daha aktif hale getirilmesi ve daha kolay bir yöntemler OH• radikallerinin oluşturulmasını hedeflemektedir. Ozon ve UV radyasyonunun kullanılarak OH• radikallerinin üretildiği (3.4 ve 3.5) reaksiyon tepkimeleri verilmiştir.



Işık kaynağı olarak genellikle orta basınçlı cıva lambaları kullanılmaktadır. 200-280 nm dalga boylarında lambalar ışık üretmektedir. Düşük basınçlı olan lambalar ise bu dalga boylarında %80'den fazla UV enerjisi üretebilmektedir (Bahadır, 2012).

Fotolitik ozon prosesine, toksik ve dayanıklı bileşik maddelerin oksidasyonu için oldukça etkili bir prostedir. Bu proste atıksu önce ozonla doymun hale getirilerek 253,7 nm UV ışığına maruz bırakılmaktadır. Proste ozon ve UV adsorplaması daha verimli olup nedeni ise ozonun yok olma katsayısının değeri hidrojen peroksitin yok olma katsayısı değerinden daha yüksek olmasıdır. Ozonun bozunma hızı değeri ise hidrojen peroksitin değerinden daha yüksektir. Proses hakkında yapılan çalışmalarda O₃/UV prosesinin, tek başına UV işleminden veya tek başına O₃ işleminden daha verimli olduğu görülmektedir.

Ozon/UV prosesi yukarıda da bahsedildiği üzere etkili bir oksidasyon prosesidir. Su içerisinde bulunan toksik ve sıcaklığa dayanıklı olan organiklerin giderimin de uygun bir ileri arıtım prosesidir. Fotokimyasal bakış açısından ozonun adsorpsiyon spektrumu H₂O₂ den daha yüksek bir adsorpsiyon kesiti sağlamaktadır.

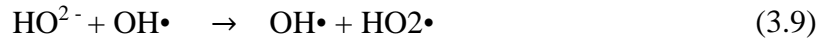
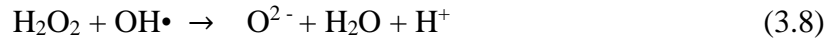
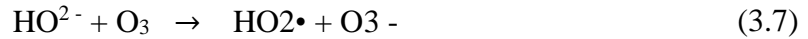
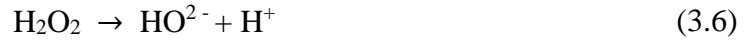
3.1.4.2 Ozon/ H₂O₂

Ozon/ H₂O₂, ozonun hidrojen peroksiti ve hidrojen peroksitinde OH• radikali meydana getirme sürecini kapsayan bir prostedir. Yüksek atıksu kapasitelerinin arıtımında ozon/ H₂O₂ prosesi daha avantajlıdır (Arslan ve Balcıoğlu, 2000). Ozonlu sulu çözeltiliye hidrojen peroksit eklenmesiyle OH• radikali oluşumu dolayısıyla O₃ parçalanma oranı artar. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiliye H₂O₂ 'nin eklenmesiyle daha yüksek oranlarda OH• radikalleri üretimi ile sonuçlanır (Daneshvar ve diğ., 2005).

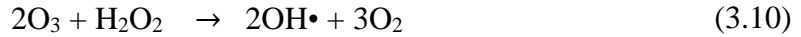
Ozon ve hidrojen peroksitin kombine işlemlere tabi tutulabilir. Atıksu arıtma işlemlerinde hidrojen peroksit ve ozonun ilaveleri, ozonun aktivite değerini arttırmakla beraber hidroksil radikallerinin de oluşum hızını arttırmaktadır. Atıksu alkali değerlerdeyse, hidrojen peroksit ve ozon reaksiyonları yavaş tepkime gösterirken, pH değerleri 5'in üzerinde olduğunda hızlı reaksiyon oluşumları

görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, hidroksil radikallerine ayrılmaktadır (Gosavi ve Sharma, 2013).

Ozonu etkinleştirmek için kullanılan H_2O_2 , ozon moleküllerinin $OH\bullet$ radikallerinin daha hızlı parçalanmasıdır. Düşük değerli pH koşullarında H_2O_2 , ozonla tepkimesi yavaş olurken yüksek pH değerlerinde ise ozon $HO_2\bullet$ oluşumunu meydana getirmektedir. Bu durum, giderim veriminin artırılmasında etkili olurken atıksu içerisinde yan ürün denilen ek bir kirlilik yükünü oluşturmaktadır. Tepkimelerde kullanılan temel oksidan madde olan H_2O_2 , aynı zamanda yüksek miktarlarda tepkime bozucu etki de gösterebilmektedir. Ozon ve hidrojen peroksit prosesine ait tepkime mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir.



Tepkime mekanizmaları düzenlenirse son reaksiyon bu şekilde olmaktadır (Bahadır, 2012).

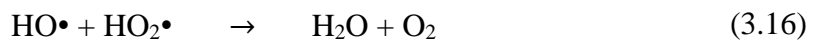
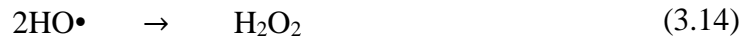
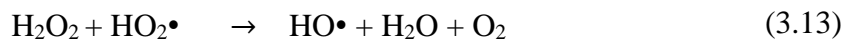
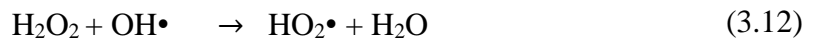


3.1.5 H_2O_2 Fotokataliz prosesi (H_2O_2/UV)

Hidrojen peroksit UV ışınları sonucunda pek çok kimyasalla tepkime verdiği bilinmektedir. Bu tepkimeler sonucunda ürün olarak hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oluşan hidroksil radikali de atıksuda kirletici madde giderimi sağlamaktadır. H_2O_2 kuvvetli yükseltgen özelliğine sahiptir ve güçlü UV ışınları tarafından degradasyona uğradığı zaman oluşturduğu serbest radikallerin enerjisi oldukça yüksektir. Etkili bir giderim için H_2O_2 konsantrasyonunun tespiti önemlidir. Düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında yeterli miktarda hidroksil radikali üretilmeyeceğinden kirletici madde giderimi verimsiz olur. Yüksek H_2O_2

derişimlerinde meydana gelen hidroksil radikali ile etkileşerek giderimde kullanılan radikalleri tüketmesi sonucu giderim yine verimsiz olur.

Atıksuların içerisinde bulunan karmaşık organik kirletici maddelerin parçalanması işleminde tek başına hidrojen peroksit (H₂O₂) etkin olmamaktadır. (Arslan 2000). 280 nm'den daha düşük dalga boyundaki UV ışığı ile H₂O₂ aktif hale getirildiğinde, ısıl bozunma reaksiyonu gerçekleştirerek OH•'larının oluşumu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar pH değerlerine bağlıdır. Alkali koşullarda H₂O₂'nin ısıl bozunması artmaktadır. Bu artışın nedeni ise peroksit anyonunun (HO²⁻) 254 nm dalga boyunda molar bozunma katsayısından (240 M⁻¹ cm⁻¹) daha yüksek olmasıdır. H₂O₂ Fotokataliz prosesinin sağladığı avantajlar; yatırım maliyetlerinin düşük miktarlarda olması, ısıl kararlılığı olması, kolay işletilebilir olması ve H₂O₂'nin suda kolay çözülebilir olmasıdır (Şahin 2006). UV proseslerinde kullanılan dalga boyunun genel olarak 254 nm değerinden daha düşük olması istenir ve 254 nm değerlerinde çalıştırılacak prosesler içinde yüksek pH aralıklarında peroksitin UV absorblama özelliği arttırılmaktadır. Hidrojen peroksitin aşırı miktarlarda kullanılması sonucunda hidroksil radikalinden daha az reaktif olan HO₂• (hidrojen peroksil radikali) üretmektedir. 254 nm de H₂O₂'nin molar bozunma katsayısı (19,6 M⁻¹ cm⁻¹) ozonun molar bozunma katsayısından (3300 M⁻¹ cm⁻¹) oldukça düşük ve eşit miktarlarda hidroksil radikallerinin üretilebilmesi için yüksek derişim oranlarında H₂O₂ kullanılması gerekmektedir. (Arslan, 2000). Bu proseste H₂O₂ ışınlanarak hidroksil radikallerin oluşturulması amaçlanır.



Prosesin dezavantajları arasında, UV ışık kaynakları olarak doğal olan güneş ışınlarının kullanılamamasıdır. H₂O₂ Fotokataliz prosesini etkileyen koşullar; H₂O₂ konsantrasyonu, pH, UV ışık şiddeti, kirleticinin türü ve bileşimidir. Çözeltinin UV geçirgenliğinin azalmasının nedeni başlangıç derişimleri arttırıldığında iç optik

yoğunluğu artmasındandır. Bu olay neticesinde H_2O_2 fotolizi azalır ve $OH\bullet$ radikalleri de azalır (Kalra ve diğ. 2011).

3.1.6 Ultrasonik arıtma (Ultrasés)

Ultrasonik prosesi; ses enerji yardımıyla ve geliştirilen bir kimyasal oksidasyon prosesidir. Son yıllarda ciddi anlamda önem kazanan ve üzerinde çalışılan bir es ve kimyasal oksidasyon yöntemidir. Atıksularda oluşan kimyasal reaksiyonlar güçlü ses kullanımı sonucunda gerçekleşmektedir. Ultrasonik etkisi kavitasyon olayına dayanmaktadır. Kavitasyon, sıvıda çok kısa aralıklarla (milisaniye) meydana gelen, büyüme ve mikro kabarcıkların çökmesi veya boşluk oluşturmasıyla karakterize edilen bir olaydır (Shah ve diğ., 1999; Torley ve Bhesh, 2007). Ultrasoniğin uygulanmasıyla, suda oluşan akustik kavitasyon prensibi nedeniyle çok sayıda akustik, mekanik, biyolojik ve kimyasal değişimleri meydana getirmektedir (Chua ve diğ., 2010; Dharmarathne ve diğ., 2012; Laborde, 1998;). Ultrasonik dalgalarında enerji, dalgaların yayılmaya başladığı çevredeki moleküllerin titreşmesiyle iletilir ve kavitasyon prensibine göre çalışır (Bello ve diğ., 2005; Nunes ve diğ., 2014). Kavitasyonda oluşan kabarcıklar reaktörün her bölgesine eşit dağılarak bu sebeple kavitasyon kabarcıklarının etkisi büyük olmaktadır. Ultrasonik işlemler sonucunda oluşan etkilerden dolayı organik kirletici maddelerin farklı parçalanma reaksiyonları bulunmaktadır (Gogate ve Pandit 2004). Ultrasonik prosesler uygun basınç ve sıcaklıkta su ortamında verilen ses dalgaları sonucunda suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirmektedir. Bu işlem sonucunda H, OH, H_2O_2 gibi radikaller oluşarak bu radikaller atıksudaki toksik ve organik bileşiklerin CO_2 , N_2 , NO_3 , $COOH$ gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır (Bremmer, 1990; Serpone ve diğ., 1994).

Su ortamında oluşturulan kavitasyon işleminin verimli sonuçlara ulaşmasında atıksu içerisindeki organik kirletici maddeler; hidroksil radikalleri ile oksidasyon ve piroliz yöntemleri olarak, iki yolla parçalanabilmektedir. Ultrasonik arıtma prosesinde optimum koşullar sağlanınca atıksu içerisindeki su moleküllerinin “hidroksil ve hidrojen” radikallerine dönüşmektedir. Kabarcıkların içerisindeki ya da kabarcık yüzeyindeki organik kirletici maddelerin bağlarının parçalanmasını,

hidrojen radikallerinin oluşumu ile gerçekleşen oksidasyon proseslerinin reaksiyonları ile olmaktadır. Ultrasonik çalışmalarında en iyi sonolisis elde edildiği sonuçlar yüksek ultrasonik frekanslar (500-600 kHz) maksimum hidroksil radikallerinin oluşumu ile elde edilmektedir (Mason, 2007). Ultrasonik proseslerinde gerçekleşen diğer mekanizma ise piroliz'dir. Ultrasonik proses mekanizması olan piroliz, oksijensiz ortamda, organik maddenin ısı parçalanması olarak özetlenmektedir. Organik kirletici maddenin parçalanması için optimum istenilen sıcaklık ve yüksek buhar basıncı piroliz işleminde olması gereken şartlardır. Bileşikler bu şekilde kavitasyonun oluşturduğu kabarcıklar içerisinde yüksek konsantrasyondadır. Sistemi özetlemek gerekirse istenilen akustik kavitasyon konsantrasyonlarında kısa süreli olarak mikro reaktörler şeklinde sıcak noktaların ultrasonik enerjiye dönüşmesi prosedürüdür (Apollo ve diğ., 2013).

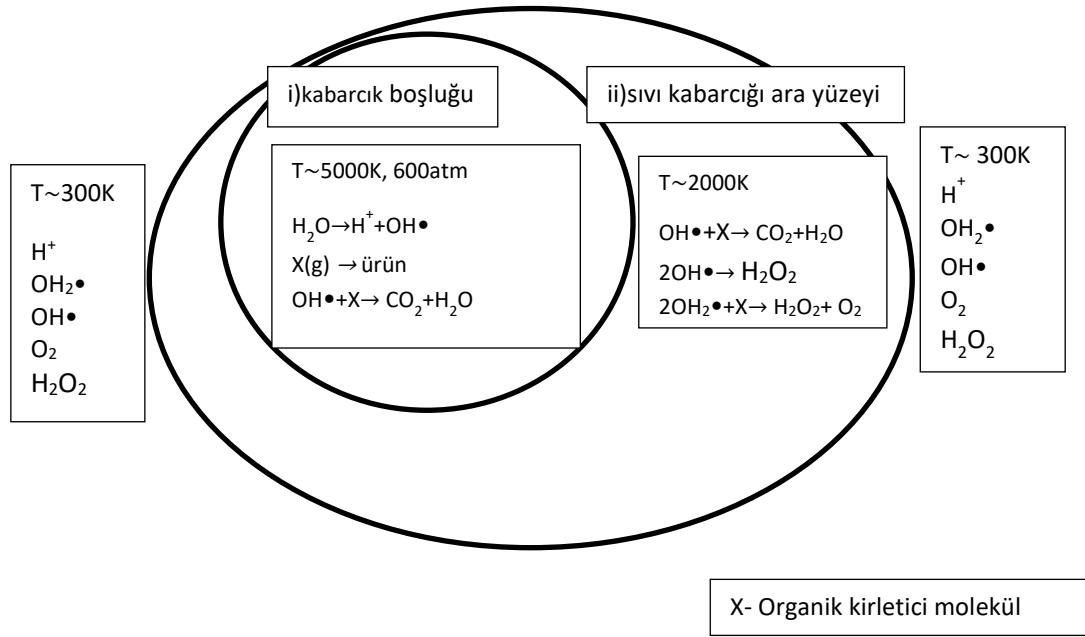
Su ortamında sesin hızı yaklaşık olarak 1500 m/s'dir. Ultrasonik olarak yaklaşık 7,50-0,015 cm arasında bir akustik dalga boyuna sahip olmaktadır. Ultrasonik frekansların oluşum sürecinde ise titreşim hareketlerinin üretilmesi ve algılanması, oluşan bu enerjinde elektrik enerjisine dönüşmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Manyetik etki alanı ve piezoelektrik etki olarak ultrasonik titreşimler tanımlanmaktadır. (Sweeney, 1957). Ultrasonik dalga probu, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye dönüşmesi, tam tersi işleminde yapıldığı veya ultrasonik enerjisinin alıcı ve verisidir. Titreşim ve yayılım doğrultularına göre başlıca ultrasonik dalgalar üç gruba ayrılmaktadır. Bu dalga boyları; boyuna dalga, enine dalga ve yüzey dalgası şeklinde sıralanmaktadır. Ultrasonik frekans aralığı 20 kHz-10 mHz arasında farklılık göstermektedir. Ultrasonik frekans aralıklarını üç ana gruba ayrılabilir.

1. Düşük Frekans-Yüksek Güçlü Ultrasonik (Konvansiyonel Güçte Ultrasonik Aralığı) (20-100 kHz)

2. Orta Frekans-Düşük Güçlü Ultrasonik (Sonokimyasal Prosesi Ses Aralığı) (300kHz-1mHz)

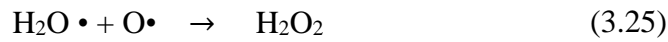
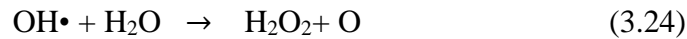
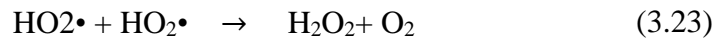
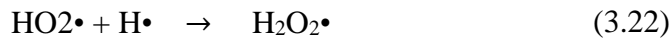
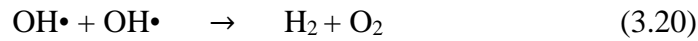
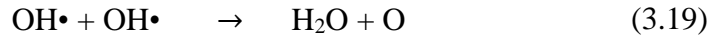
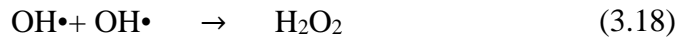
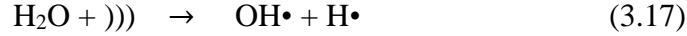
3. Yüksek Frekans-Düşük Güçlü Ultrasonik (Diagnostik Ses Aralığı) (2-10 mHz)

20 kHz ile 1 mHz arasındaki frekanslar sonokimyasal prosesler için kullanılmaktadır. Buna karşılık 1 mHz'den büyük frekans değerleri ise tıbbi ve diagnostik çalışmalarda kullanım alanlarına sahiptir. Su ortamında ultrasonik prosesler üç farklı noktada meydana geldiği bilinmektedir. İlk nokta; kavitasyon kabarcığı içerisindeki durumda olan gaz fazı vardır. Bu fazda suyun sonoliz işlemi sırasında oluşan hidroksil radikallerinin gerçekleştirdiği tepkimelerdir. Piroliz tepkimeleriyle de hidrofobik ve uçucu cinsler kolay bir şekilde ayrılmaktadır. İkinci nokta; sıvı ve kabarcık ara yüzeyinde bulunmaktadır. Burada ise hidroksil radikalleri yoğunudur. Radikal tepkimeleri baskın olmasına rağmen bir seviyeye kadar pirolitik tepkimeler de etkisini gösterebilmektedir. Üçüncü ve son nokta; sıvı fazda bulunan, ikinci fazdan kaçan serbest radikallerin baskın olmasından kaynaklı ikincil bir sonokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölümdür. Hidroksil radikalleri tekrar H_2O_2 'yi meydana getirebilir ve meydana gelen bu H_2O_2 çevrimde tekrar $H\bullet$ ile reaksiyon göstererek yeniden $OH\bullet$ radikallerini meydana getirir. Sıvı faz yerine kabarcığın olduğu bölgede $OH\bullet$ radikallerinin H_2O_2 'yi oluşturmak için tekrar bir araya gelmesidir. Bu durum kısaca şekil 3.2. 'de özetlenmiştir. Ultrasonik işleminin sistemdeki enerji dönüşümü, elektrik enerjisinin voltaj ve akım şeklinde dönüştürücüye (transduser), buradaki enerji de mekanik enerjiye dönüştürülerek özetlenir. Sistemden yayılan ses dalgaları akustik enerji oluşturmaktadır. Sıcaklık ve basınç şartlarıyla gerçekleşen kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu; kavitasyon enerjisi ortama yayılmaktadır.



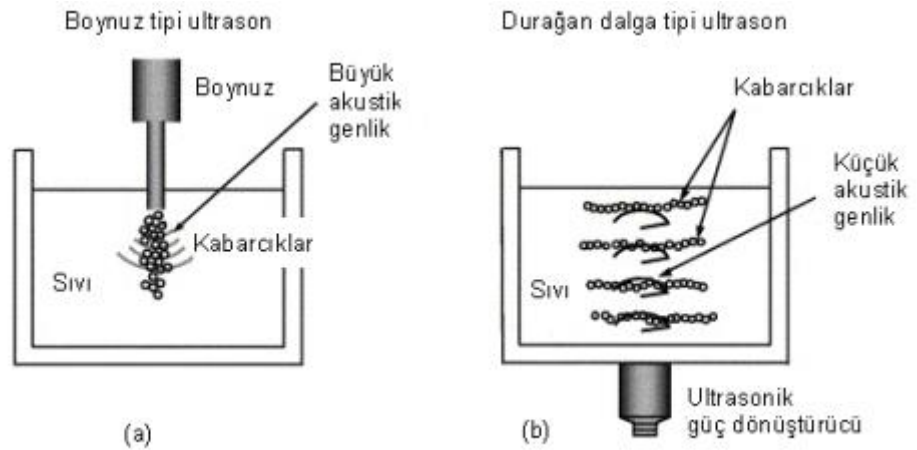
Şekil 3.2: Kavitasyon kabarcığı içerisindeki homojen tepkime ortamında olası reaksiyon bölgeleri (Eren, 2009).

Atıksuyun ultrasonik işlemler ile bozunması sonucu oluşan tepkimeler sırasıyla gösterilmiştir (Eren 2009).



Ultrasonik ile yapılan çalışmalarda iki tip sonokimyasal reaktör olduğu bilinmekte ve bunlar boynuz tipi ve durağan dalga tipi reaktörlerdir. Boynuz tipi reaktörlerde, ultrasonik enerjisi bir boynuz ile sıvı içerisine sağlanmaktadır. Reaktörün boynuz probu ucundan doğrudan ultrasonik dalga ile sıvı radyasyona maruz bırakılmaktadır. Ultrasonik dalganın basınç genliğine

akustik genlik olarak tanımlanmaktadır. Akustik genlik 10 atm'ye kadar yükselebilmektedir. Oluşan boynuz ucundan ultrasonik dalga yaklaşık olarak küreseldir. Boynuz ucundan mesafe artarken ultrasonik dalganın basınç genliği yani akustik genliği kısa sürede yok olmaktadır. Durağan dalga tipi reaktörlerde, sıvı kabının dış yüzeyinden ultrasonik enerjisi iletilmektedir. Kap içerisindeki sıvı, sıvı kabının dış yüzeyindeki ultrasonik radyasyon ile muamele edilmektedir. Bu prob sisteminde ise ultrasonik dalganın durağan dalgası sıvı içerisinde oluşmaktadır. Durağan dalga türü reaktörlerde akustik genlik değeri boynuz tipi reaktördeki değerden daha küçük olmaktadır. Durağan dalga türündeki reaktörlerde oluşan kabarcıklar bir bölgede toplanmaktadır. Toplanma bölgesindeki akustik genlik değeri sınıra çok yakındır. Bjerknes kuvveti, durağan bir ultrasonik dalgadan gelen kabarcıklar üzerine etkileyen radyasyon kuvvetinin yönü bu kritik değerde ters dönmektedir. Ultrasonik frekansı 20 kHz olduğunda akustik genliğin kritik değeri 1,75 atm kadardır. Şekil 3.3 a'da boynuz tipi ultrason reaktör ve aynı şekil b'de durağan dalga tipi ultrason reaktör görülmektedir.



Şekil 3.3: a) Boynuz tipi ultrason reaktörü ve b) Durağan dalga tipi ultrason reaktör (Ildırar, 2014).

Ultrasonik işleminin başarılı olması için gereken faktörler;

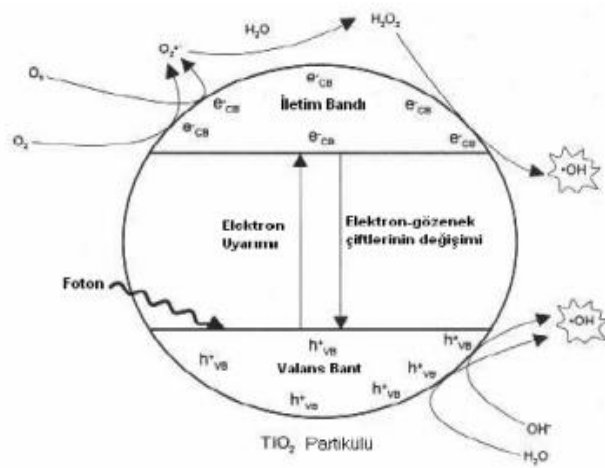
- Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa,
- Uygulanan frekansa,
- Ortamda bulunan çözünmüş gazlara ve çözücünün fiziksel özelliklerine (viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi gibi) bağlıdır. Bu yöntem ozon, hidrojen peroksit ve UV ışınma yöntemleri ile de birlikte kullanılabilir.

3.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

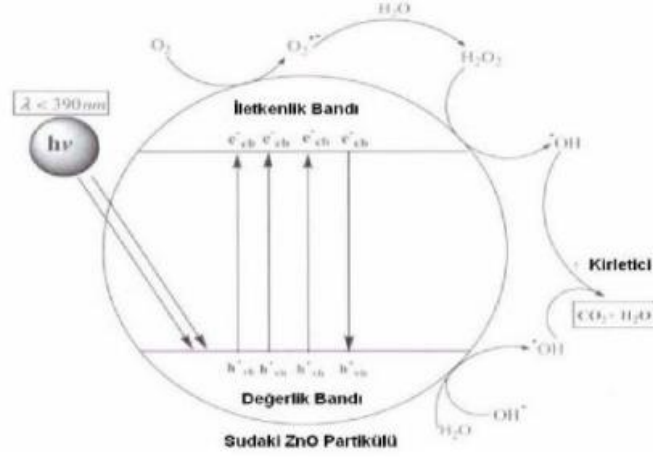
Heterojenik fotolitik yöntem, ileri oksidasyon proseslerinde bir katalizör tarafından organik madde parçalanır. Enerji kuantumunu adsorplamak için, heterojenik ileri oksidasyon proseslerde genellikle yarı iletken (katalizöre) ihtiyaç duyulmaktadır (Quiroz ve diğ., 2011) Örnek yarı iletkenler; TiO_2 , ZnO ve $Fe(III)$ verilebilir. Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde katalizör kullanımından dolayı daha hızlı, maliyeti düşük ve uygulaması kolay yöntemler olduğu için daha çok tercih edilmektedir (Wu ve Chang,2006).

Yarı iletkenler iki enerji bandından oluşur ve yüksek enerji iletimi ile düşük enerji değerlik bandı olarak nitelendirilmektedir. Bileşik maddeler iletkenler ve yalıtkanlardan oluşan elektriksel iletkenliğe sahip olan yarı iletken katılar olarak tanımlanmaktadır. OH radikallerinin oluşumu için yarı iletken duyarlı fotolitik kimyasal oksidasyon, heterojen işlemler için kullanılmaktadır (Gosavi ve Sharma, 2013). Foto katalitik proseslerde ise tam mineralizasyonun sağlandığı için atıksuların arıtılmasında yaygın kullanıma sahiptir. TiO_2 ve ZnO kimyasal maddeleri atıksularda bulunan organik kirlenici maddelerin arıtılmasında foto katalizör görevi görmekte olup ve yaygın kullanılmaktadır (Gosavi ve Sharma, 2013). Yüksek enerji iletim bandı (eCB^-) ve düşük enerji değerlik bandı (hVB^+) olmak üzere iki farklı enerji bandıyla karakterize olarak bu maddeler arasında uygun bir enerji aralığına (3,2 eV), yüksek foto aktiviteye sahiptir. Kararlı bir kimyasal madde olan TiO_2 diye bilinse ZnO 'nun da etkili bir yarı iletken bilinmekte olup bu maddelerin hem parçalama mekanizmaları hem de enerji aralıklarının (3,2 eV) benzer sistemlerde olduğu

görülmüştür. Proses sırasında yarı iletkenin yüzeyi ışıkla hareketlendirilmektedir. Katalizör yüzeyinde elektron ve boşluk çifti foto katalitik reaksiyon sürecinde oluşmaktadır. Organik kirletici maddenin direkt olarak oksidasyonunu katalizörde oluşan boşluğun ($h\nu +$) yüksek oksitleyici potansiyeli sağlamaktadır. Böylece hem suyun bozunması tepkimesi kuvvetli $OH\cdot$ radikallerin oluşmasına hem de boşlukların hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri seçici olmayan, oldukça güçlü ve organik kirletici maddeyi kısmi veya tam anlamıyla mineralizasyona uğramasını sağlayan radikaldir. TiO_2 ve ZnO fotokatalizlerinin basitleştirilmiş genel mekanizmaları Şekil 3.4. ve Şekil 3.5'te özetlenmiştir (Daneshvar ve diğ. 2004, Birgül 2006).



Şekil 3.4: TiO_2 katalizörünün fotokatalizinin basit olarak genel mekanizması (Birgül, 2006).



Şekil 3.5: ZnO katalizörünün fotokatalizinin basit olarak genel mekanizması (Daneshvar ve diğ., 2004).

Heterojen fotokatalizlerin proses temel mekanizması 4 farklı aşamaya ayrılabilir. (Herrmann,1999):

- Reaktiflerin yüklü fazdan fotokatalizlerin yüzeyine difüzyonu,
- En az bir reaktifin adsorpsiyonu,
- Katalizör yüzeyinde adsorplanan fazın fotokatalitik reaksiyonu
- Katalizör yüzeyinde ürünlerin desorpsiyonu.

Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde fotokatalitik proseslerin yanı sıra sonokatalitik proseslerde bulunur. Ultrases ile katalizör varlığında sonokatalitik prosesle de oksidasyon yapılmaktadır. Yöntemde ultrasonik tepkimenin sonucu geniş dalga boyunda ışık oluşmaktadır. Oluşan ışıklar <375 nm olup katalizör parçacıklarını hareketlendirerek fotokatalitik oksidasyonu sağlar. Meydana gelen hidroksil radikalleri katalizör yüzeyi ile etkileşir ve oksidasyon gerçekleşir. (Ma ve diğ. 2006, Shimizu ve diğ. 2007, Wang ve diğ., 2005, Wang ve diğ., 2007).

3.3 Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon

İleri oksidasyon proseslerinin geneli, çeşitli organik kirlenici maddelerin parçalanması ve hidroksil radikali (OH•) gibi son derece reaktif oksitleyici radikallerin üretimine dayanır (Buxton ve diğ., 1988). Son zamanlarda,

peroksidisülfat (PDS) ve peroksimonosülfat (PMS) gibi alternatif oksitleyiciler üzerinde çalışmalar arıtım verimliliğini geliştirmek amacıyla yoğunlaşmaya başlamıştır (Xu ve diğ., 2012; Peternel ve diğ., 2010). Sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$), yüksek potansiyele sahip, kuvvetli bir oksidanttır. (Xu ve diğ., 2012). Persülfat anyonları ($S_2O_8^{2-}$), kuvvetli oksidant olan serbest $SO_4^{\bullet-}$ üretmek için, termal reaksiyonlar olarak ve fotolitik reaksiyonlar olarak veya geçiş metal iyonlarıyla aktif hale getirilebilmektedirler. (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009). Persülfat çoğunlukla potasyum, amonyum ve sodyum kimyasalları ile birleşik bir tuz halinde bulunur. Persülfat ($S_2O_8^{2-}$) anyonu, persülfatın tuzları suda çözününce bu kuvvetli oksidanta dönüşmektedir. Persülfat anyonları ($S_2O_8^{2-}$), kuvvetli bir oksidant olan serbest sülfat $SO_4^{\bullet-}$ üretmek için; termal reaksiyonlar ve fotolitik reaksiyonlar olarak veya geçiş metal iyonlarıyla aktif hale getirilebilmektedirler. (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009).

Persülfatın üretim işlemlerinde kullanılmasının avantajları arasında, organik kirletici maddelerin arıtımında; düşük maliyeti, su içerisindeki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi ve tehlikesiz son ürün oluşumu, persülfatın $SO_4^{\bullet-}$ kullanım alanlarında daha çok tercih edilme sebebidir. Persülfat kinetik olarak diğer oksidantlara göre daha yavaş reaksiyona girmektedir. Persülfat aynı zamanda yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. (Criquet ve Vel Leitner, 2009).



Sülfat bazlı radikalin ($SO_4^{\bullet-}$) termal aktivasyonu, PMS (Peroksimonosülfat)'nin ve persülfatın geçiş metalleriyle aktivasyonu veya yüksek kuantum verimi sayesinde PMS' nin ve persülfatın fotolizi sayesinde oluşturulmaktadır (Huang ve diğ., 2005; Johnson ve diğ., 2008; Liang and Bruell, 2008; Mora ve diğ., 2009; Chitose ve diğ., 1999; Anipsitakis ve Dionysiou, 2004; Liang ve diğ., 2009). Genel olarak $SO_4^{\bullet-}$ organik kirletici maddelerin oksitlenmesi için hidroksil radikalinden daha seçici olmaktadır (Neta ve diğ., 1988; Buxton ve diğ., 1999; Anipsitakis and Dionysiou, 2004).

4. YANIT YÜZEY METODU

Yanıt yüzey yöntemi, 1951 yıllarında G.E.P Box ve K. B. Wilson tarafından “Deneylerin Optimum Koşullara Ulaşması” adıyla geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. (Myers ve Montgomery, 1995) Belirli bir süreci temelden tasarlanan deneyler sonucunda elde edilen verilerle oluşturulan polinomlar yardımıyla yaygın olarak uygulanan, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntem kısaca yukarıdaki gibi tanımlanabildiği gibi yöntemin mekanizması ise ve detaylı anlatımı ise şöyledir. Yöntemde kullanılan proseslere ait değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak; sistemin yanıtı üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler ve deneysel stratejilerinin aralarındaki bağlantıyı belirlemek için tercih edilen ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sisteminde yanıtında istenilen etkiyi gösterdiği aşamalarının bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. (Eren, 2004) Yanıt yüzey yöntemi genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar ise eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu olarak verilmektedir. Eleme denemeleri, daha verimli ve daha az sayıda denemelerin yapılmasına fayda sağlamaktadır. Bölge araştırması, ikinci aşamada bulunarak belirlenen bağımsız değişkenlerin ve eleme denemelerinin sistemde yanıtların oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuç verip vermeyeceğini belirlemektedir. Yöntemin üçüncü aşaması ise proseste yapılan çalışmalar optimum noktaya yaklaştığında başlamaktadır. Optimum noktanın etrafında önemli bir eğrilik gösteren ise gerçek yanıt fonksiyonudur. Gerçek yanıt fonksiyonun gösterdiği eğriler; genellikle ikinci dereceden polinom modelleri, lineer olmayan modeller, eksponansiyel modeller veya üssel modeller kullanılır. Uygun bir model edilince bu model optimum nokta araştırılması için kullanılır.

Yanıt yüzey yöntemi, belirli bir süreci optimize etmek için yaygın olarak uygulanan, bir denkleme çevrilebilen bir veya daha fazla yanıt ile birkaç nicel değişken arasındaki ilişkiyi araştırır (Baş ve Boyacı, 2007, Khuri ve Mukhopadhyay, 2010, Meyers ve diğ., 2016). Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa birinci dereceden polinomial denklem modeli; yanıt yüzeyinde bir eğrilik mevcutsa ikinci dereceden polinomial

denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomial denklemler modeli kullanılmaktadır. Birinci dereceden denklem modelleri gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminleme de yetersiz kalmakta ve İkinci dereceden denklemler modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak tercih edilmektedir (Thompson, 1982). Yanıt yüzey yöntemi uygulamaları için çoğu program ikinci dereceden polinomial bir modelin sadece minimum noktası veya maksimum noktası bölgelerinde olduğu için optimizasyon çalışması için ikinci dereceden bir model kullanımı daha kolaydır. Fakat ikinci dereceden bir modele uygun değilse bağımsızın veya yanıtın değişkenleri transformasyonu yapılarak veya bağımsızın değişkenleri uygun aralıklarda değiştirilerek eğilimin bu model ile açıklanabilmesi sağlanmalıdır (Baş ve Boyacı, 2007).

Değişkenler çok sayıda olduğu zaman çalışılan sistem üzerindeki yanıtı etkileyebilmektedir. Değişkenlerdeki küçük faydaları belirlemek zordur. Aynı zamanda kontrol edilmesi pratik olarak imkânsız olmaktadır. Çalışma sürecinde anlatılan sebeplerden dolayı büyük etkilere sahip modellerin seçilmesi gerekmektedir. Tarama tasarımları ile çeşitli deneysel değişkenlerin hangisinin ve bunların etkileşiminin önemli sonuçlara ulaşmasını sağlamaktadır. Bu tür çalışmalarda tam veya kesirli iki aşamalı faktöriyel tasarımlar mümkündür. En basit modelle yanıt yüzey yönteminde doğrusal fonksiyonla gerçekleştirilmektedir. Uygulanması için, elde edilen yanıtların aşağıdaki denkleme tam olarak uymalıdır (Bezerra ve diğ., 2008).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (4.1)$$

Yanıtlar herhangi bir eğrilik sonucu göstermemeli ve eğriliği değerlendirilmesi amacıyla ikinci dereceden bir polinom modeli ile hesaplanmaktadır. Birinci dereceden polinom modelinin tahminin de iki seviyeli tasarım yöntemi kullanılırken, ikinci dereceden polinom modelinin tahminin de ise etkiler önemli olduğunda başarısız olmaktadır. İki seviyeli faktöriyel model tasarımında 46 merkezi bir noktada eğriliği değerlendirerek çalışmalar yapılmaktadır. Modeldeki polinom sisteminin bir sonraki aşaması ise farklı deney değişkenleri arasındaki bağlantıyı tanımlayan ek terimler bulunmaktadır. Bu şekilde, ikinci dereceden bir etkileşim için model aşağıdaki gibidir (Bezerra diğ., 2008):

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.2)$$

Maksimum ve minimum olmak üzere kritik bir nokta belirlenerek polinom fonksiyonunun aşağıdaki denkleme göre ikinci dereceden terimler içermesi gerekmektedir (Bezerra diğ., 2008):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{k=0}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.3)$$

Burada y tahmin edilen yanıt, k değeri değişken sayısı, β_0 ise sabit terim, β_i doğrusal parametrelerin katsayılarını, β_{ij} etkileşim parametrelerinin katsayılarını, X_i değişkenleri ve ε deneylerde rastgele hatayı ifade ederek koperasyonel değişkenlerin sayısını belirtir. Katsayının büyüklükleri, değişkenlerin yanıt değerine görelî katkılarını temsil eder. Ayrıca, pozitif bir katsayı, yanıt üzerindeki sinerjik etkiyi gösterirken, negatif bir katsayı, yanıt üzerindeki antagonistik etkiyi gösterir. (Wei Hu ve diğ., 2022) Bu katsayıların tahmin edilebilmesi için en küçük kareler regresyonu fayda sağlamaktadır. Yanıt yüzeyi yönteminde istatistiksel modeller kullanılmaktadır. Bu nedenle en iyi istatistiksel model bile kullanılmış olsa gerçek değerlerdekine yaklaşımda bulunmaktadır. Fakat tam anlamıyla kesin bir doğruluk içermemektedir. Her ne kadar tam bir kesinlik içermese de yanıt yüzeyi metodu etkili bir çözüm yöntemidir.

5. LİTERATÜR TARAMASI

Çalışma konusuna ait literatür incelendiğinde; Süt ineği çiftliği anahtar kelimesi girildiği zaman süt işletme tesisleri ve başka çalışmalarla ilgili sonuçları vermekte olup bizim çalıştığımız atıksuya ait çok az yayın vardır. Bu yayınların atıksu arıtımından ziyade atıktan ürün eldesi ve farklı atıksularda bu proseslerin yapıldığı görülmektedir.

Literatürde bu atıksuların işlenmesine yönelik olarak bulunan sınırlı sayıda çalışma aşağıda özetlenmektedir.

Lokman ve Ensari (2021) çalışmalarında süt çiftliklerinde entegre bir polijenerasyon yaklaşımının termodinamik bir çalışmasını incelemişlerdir. Süt çiftliklerinden çıkan atıklar (metan, gübre ve atık su) ile enerji ve temiz su talepleri en önemlileri arasındadır. Ahırlarda çok düşük konsantrasyonda metan kullanan ve tüm süt çiftliğinin atıklarını entegre bir şekilde kullanımını öneren bir polijenerasyon sistemidir. Çalışmada önerilen sistem ahır içindeki sağlıklı bir hava bileşeni sağlamaktadır. Ayrıca çalışma karbon yakalama teknolojileriyle birleştirilerek negatif emisyon hedefini destekleyebilmektedir. Atıksu çıkışı ile enerji ve su taleplerinin en aza indirilmesini ve %100 yerleşmeye doğru hareket edilmesini sağlayacak şekilde tasarlanmalı sonuçlarını ulaştırmıştır.

Sharma ve diğ. (2021) yürütmüş oldukları çalışmada süt ineği çiftliği atıksularının biyolojik olarak hibrit yapılı sulak alan sistemleri ile arıtılmasını çalışmışlardır. Bu çalışmalarında dikey akışlı, yatay akışlı ve son olarak dikey akışlı yapay sulak alanlarda; çiçekli ve çimli bitki ekimleri yapmışlardır. Çalışmanın yapıldığı alan yıllık ortalama, 22 °C hava sıcaklığı ve 2070 mm yağış alan subtropikal iklim bölgesidir. Çalışma 6 ay alıştırma ve 1,5 yıl işletme zamanı sürmüştür. Ekim yapılan bitkilerin fitoremediasyonlarının değerlendirilmesinin yanı sıra besin maddelerinin de saflaştırması, konsantrasyonları ve beslemeleri de araştırılmıştır. Çalışmasının ilk iki yılında BOİ için %98,3, TSS için %97,9 ve toplam N için %95,2 oranında önemli ölçüde ($p<0,05$) giderim verimi elde edilmiştir. Toplam P gideriminde daha uzun HRT ve ince daneli filtre malzemesinden

gerekliliği ile yatay akışlı yapay sulak alanda maksimum giderme verimi %86,1'e ulaşmıştır. Bu hibrit sistemde, tüm parametreler için en yüksek giderim verimini yatay akışlı yapay sulak alan sağlamıştır. İki dikey akışlı sulak alan arasında olduğu için tıkanmalarında önüne geçilmiştir. Yapılan çalışmada, hibrit yataklı sulak sistemi ile süt ineği iftliği atıksuyunda bulunan organik maddelerin bozulması ve kirletici maddelerin giderimi sağlanmıştır. Arıtılmış suyun süt işletmelerinde yer yıkama, büyük baş hayvan banyoları ve sulama vb. yerlerde yeniden kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Shams ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmalarında anoksik yukarı akışlı ve aerobik hibrit sistemde süt iftliği atıksularının arıtılması üzerine yem özelliklerinin ve işletme koşullarının etkisini araştıran bir çalışma yapılmıştır. alışmalarında iki farklı atıksu (sentetik ve süt ineği iftliği atıksuyu) pilot ölçekli reaktör anoksik yukarı akışlı reaktör ve aerobik reaktörde çalıştırılarak nitrifikasyon ve KOİ giderim verimleri bakımından karşılaştırılmıştır. Çalışma koşullarındaki değişikliklere rağmen sentetik atıksu ve süt iftliği atıksuyu, denitirifikasyon, nitirifikasyon ve KOİ giderim verimleri hakkında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Her iki besleme de anoksik akışkan yataklı reaktör denitrifikasyon verimliliği $R > 3$ 'te düşmüştür. Nitirifikasyon atıksu türü, R ve SRT değişkenliklerine daha kararlı bir performans göstermiştir. Süt iftliği atıksuyu ile sentetik atıksu sistem performansı ve kinetik hızları bakımından karşılaştıramamıştır. Sentetik atıksu sistem performansının oluşturulmasında daha kolay iken, süt iftliği atıksuyu performans değerlendirilmesi ve modelleme için kinetik parametrelerin türetilmesinde daha yardımcı olduğu bilgilerine ulaşılmıştır.

Forbes ve diğ. (2017) yapmış oldukları çalışmada yüksek kirlilik potansiyeline sahip bir süt ineği iftliği atıksuyu için biyoremediasyon ortamı olarak SRC söğüt araştırmışlardır. Söğütler, 5 hektarlık alanda bulunmakta ve 5 yıl boyunca kısa zamanlarda çiftlik atıksuyu ile sulama yapılmıştır. Yeraltı suyu 2 yıllık sulama periyodunda etkilenmediği görülmüştür. En yüksek oranlarda bile BOİ, N, P ve K giderim verimleri yüksek olduğu görülmüştür. Süt iftliği atıksuyundan gelen elementlerden dolayı yüksek EC konsantrasyonları görülmüştür. En düşük sulama oranlarında bile toprakta fosfor seviyesinin düştüğü görülüp uygulamanın sürdürülebilir olacağı ve topraktaki fosforu arttırmayacağı görülmüştür. Önceden

belirlenmiş oranlarda uygulanan bu tür çiftlik atık sularının, SRC söğütünün sulanmasıyla başarılı bir şekilde arıtılabileceğini böylece kirlilik potansiyelini azaltabileceği ve yerel su sistemlerine veya biyokütle verimine olumsuz bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Duan ve diğ. (2015) çalışmalarında süt çiftliği atıksularının bir bahçe arazisine sızma sisteminin arıtma performansını ve besin maddesi giderimini incelemişlerdir. Süt çiftliği atıksularının arıtımı için bahçeye sızma sistemi kurulmuştur. Deney alanı yıllık ortalama 1177mm yağış alan ılıman, subtropikal iklim göstermektedir. Atıksu anaerobik lagünde toplanıp buradan ekimi yapılan bağlara dağıtım şebekeleri ile verilmiştir. Topraktaki azot ve fosforu almak için çave diğar otu ekimi yapılmıştır. Bu yöntem kırsal alanlarda atıksu arıtma teknolojisi olarak ön görülmüştür. Dışarıya akışlardaki besin maddesi çok fazla olduğu için yeraltı drenajı kurularak çözülebilir. Bu suların su kütlelerine direk deşarjı yapılmamalıdır. Nitrat sızıntısını önlemek için, bitki alımının arttırılması ve tercihli akışın önlenmesi gibi daha iyi yönetim kontrolleri uygulanmalıdır. İyi performans verimliliği, hava koşullarına iyi uyum ve düşük inşaat maliyeti göz önüne alındığında, yeraltı drenajının kullanılması tavsiye edilmektedir. Bununla birlikte, bitki alımı yoluyla besin maddesi uzaklaştırma potansiyeli, daha fazla çalışma ile kanıtlanmalı sonucuna ulaşılmıştır.

Domingues ve diğ. (2021) yürütmüş oldukları çalışmalarında domuz atıksu arıtımı ile ilgili ileri oksidasyon prosesleri geniş çaplı incelemesini yapmışlardır. Domuz atıksuyunda yüksek biyobozunurluk sebebiyle katı-sıvı faz ayrımı, aerobik ve anaerobik lagünler olsa da en iyi çözüm anaerobik çürütme görülmektedir. Bu çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden fenton oksidasyonu, ozonlama, fotokataliz, elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon oksidasyonu ve ileri oksidasyonun hibrit teknolojileri hakkında literatür çalışmaları yapılmıştır. Arıtımı için yaygın olarak kullanılan işlemler yer ve zaman gerektirmektedir. KOİ gideriminin %80'i için anaerobik çürütme , yaklaşık 3 ila 10 günlük hidrolik alıkonma sürelerine ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca geleneksel yöntemler, antibiyotikler gibi kalıcı bileşiklerin giderilmesi bakımından verimli değildir. Literatür, İOP'lerin genel olarak çok çeşitli kirleticilerin ve özel olarak da antibiyotiklerin bozunmasında etkinliğini kanıtladığını ortaya koymaktadır. Ancak, bu çalışmalar esasen laboratuvar ölçeğinde

gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, uzun vadeli bir kullanım boyunca kararlılıkları hakkında sonuç çıkarmak için performanslarını pilot ölçekte göstermek çok önemlidir. Endüstriyel olarak bu teknolojileri ile karşılaştırıldığında pahalıdır. Gelecekteki araştırmalar, endüstriyel olarak daha cazip hale gelmek için bu süreçlerin maliyetlerini en aza indirmeye çalışmayı içermektedir. Proseslerin entegrasyonu, güneş ışığı (görünür ışık) tarafından aktive edilen katalizörler geliştirilerek enerji maliyetlerinin azaltılması ve proseslerden kaynaklanan çamurun geri kazanılması İOP'lerin daha fazla kullanılmasının sonucuna varılmıştır.

Cui ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmalarında tavuk çiftliği alt yıkama suyunun arıtılması için fenton oksidasyonu ve alg yetiştirme sisteminin yeni bir kombinasyonunu araştırılması için bir çalışma yürütmüşlerdir. Alg büyümesini inhibe edici olana yüksek amonyak konsantrasyonunun azaltılması için fenton oksidasyonu ile arıtma işlemi yapılmıştır. Bu atıksudaki çalışmada santrifüjleme, sterilizasyon, fenton oksidasyonu, filtrasyon ve alg ekimi sıralamasıyla yürütülerek pH değeri 7 de sabit tutulmuştur. Alg suşu ise *Chlorella sorokiniana* ve *C. sorokiniana* kullanılmıştır. Bu atıksu alg büyümesinde fayda sağlamıştır fakat alglerin doğrudan bünyelerine alıp kullanması bakımından zordur. Fenton oksidasyonu atıksuda bulunan organik maddelerin özellikle amonyak gideriminde başarılı sonuçlar vermiştir. Alg biyokütle verimi 235,8 mg/L/gün, toplam lipid birikimi 77,3 mg/L/gün ve arıtma giderim verimleri %98,7-%99,9 sonuçlarına ulaşmıştır.

Chen ve diğ. (2020) yapmış oldukları çalışmalarında hayvancılık atıksuyundaki tetrasiklinlerin peroksimonosülfat ile seçici oksidasyonu: Kinetik ve radikal olmayan mekanizması üzerine çalışmışlardır. Çalışma domuz çiftliğinden alınan atıksu ile yapılmıştır. Tetrasiklinlerin hızlı bozulmasını tanımlamak için yeni bir kinetik model geliştirilmiştir. Hidroksilasyon, tetrasiklinlerin PMS tarafından oksidasyonu için baskın reaksiyon mekanizması olarak tanımlanmıştır. Klorotetrasiklin için N-demetilasyon ayrıca PMS tarafından desteklenen oksidasyona önemli ölçüde katkıda sağlamıştır. PMS, tetrasiklinlere karşı spesifik ve yüksek reaktivite gösterir ve su matrislerindeki radikal süreçlerden

daha az etkilenmiştir. Bu sonuçla PMS, hayvan atıksuyundan tetrasiklinlerin giderilmesi için dikkate değer bir arıtma verimliliği sağladığına ulaşılmıştır.

Kuang ve diğ. (2019) yapmış oldukları çalışmalarında hayvansal atıksularının ileri arıtımı, anodik oksidasyon sistemi ile birleştirilmiş katot elektro-Fenton oksidasyonu için yeni elektrotlar çalışmasını yürütmüşlerdir. pH değeri deney süresinde elektrotlardaki işlem süresinin ilk 80 dakikada 3'ten 2,71 değerlerine düştüğü ve fenton oksidasyonuna fayda sağlamıştır. Elektron anodik katot oksidasyonu ile modifikasyon, hidrofilik yapı arttırılmıştır. Grafit keçe katot elektrotunun oksidasyon redüksiyon potansiyeli iyileştirilmiştir ve anodik oksidasyon ile hazırlanan PbO₂ anot elektrotu, ticari olandan daha küçük kristal boyutlarına ve daha yüksek oksijen verme potansiyeline sahiptir. Anodik oksidasyon sistemi ile birleştirilmiş elektro-Fenton katot oksidasyonu, BOİ₅ /KOİ oranını artırarak atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmıştır. BOİ₅ /KOİ oranı (<0,1). Hayvansal atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı için en uygun koşullar; 2,8 V voltajı, başlangıçtaki Fe²⁺ 0,3 mM. Optimum koşullar altında, KOİ konsantrasyonu 140 mg/L'den 32 mg/L'ye düşerken, BOİ₅ konsantrasyonu 80 dakika boyunca elektrolizden sonra 11,8 mg/L'den 13,1 mg/L'ye yükselmiştir. BOİ₅ /KOİ oranı (0,084 ile 0,42) arttığı şeklinde verilene ulaşılmıştır.

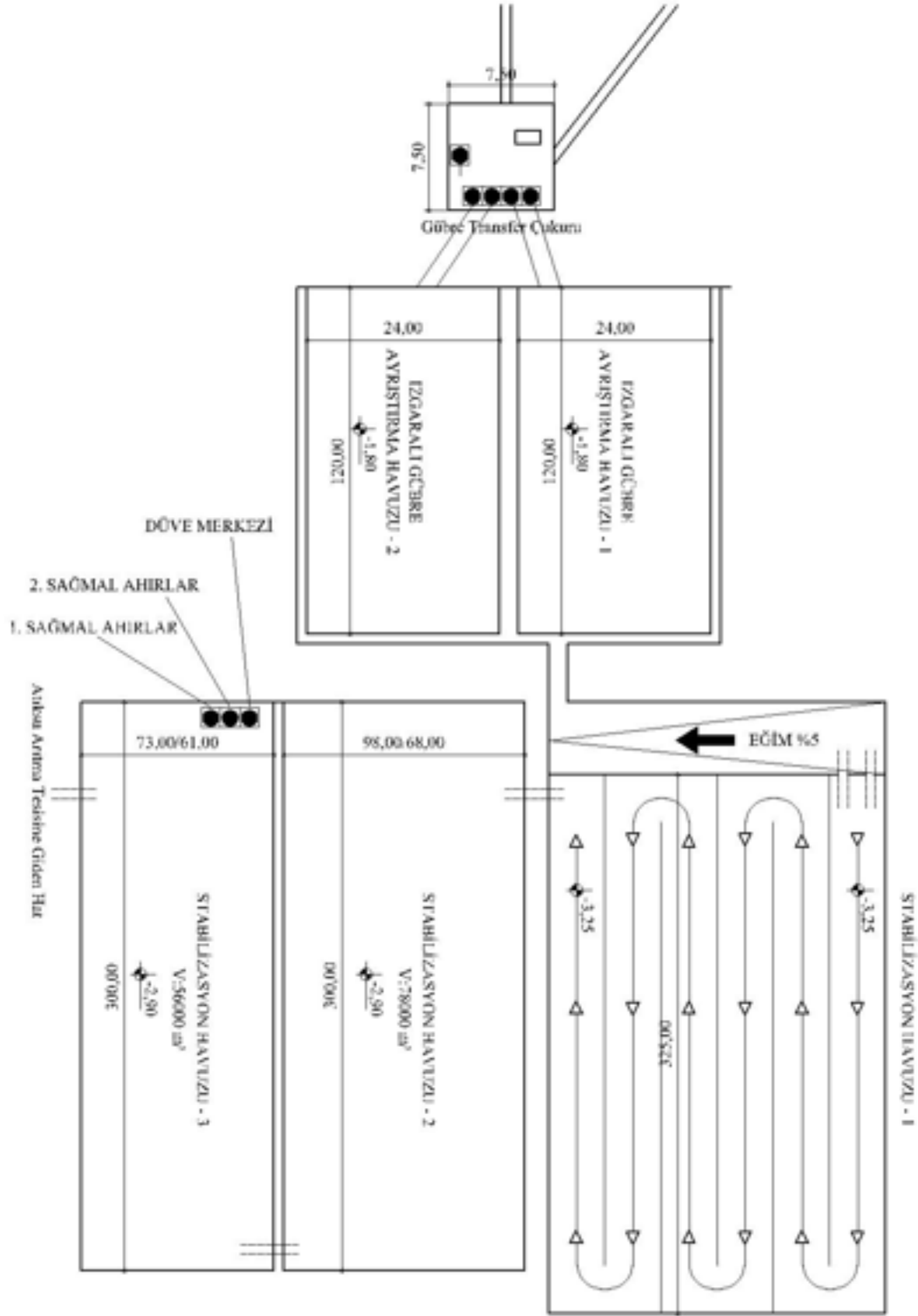
6. MATERYAL VE METOD

6.1 Süt İneği Çiftliğinin Çalışma Alanı

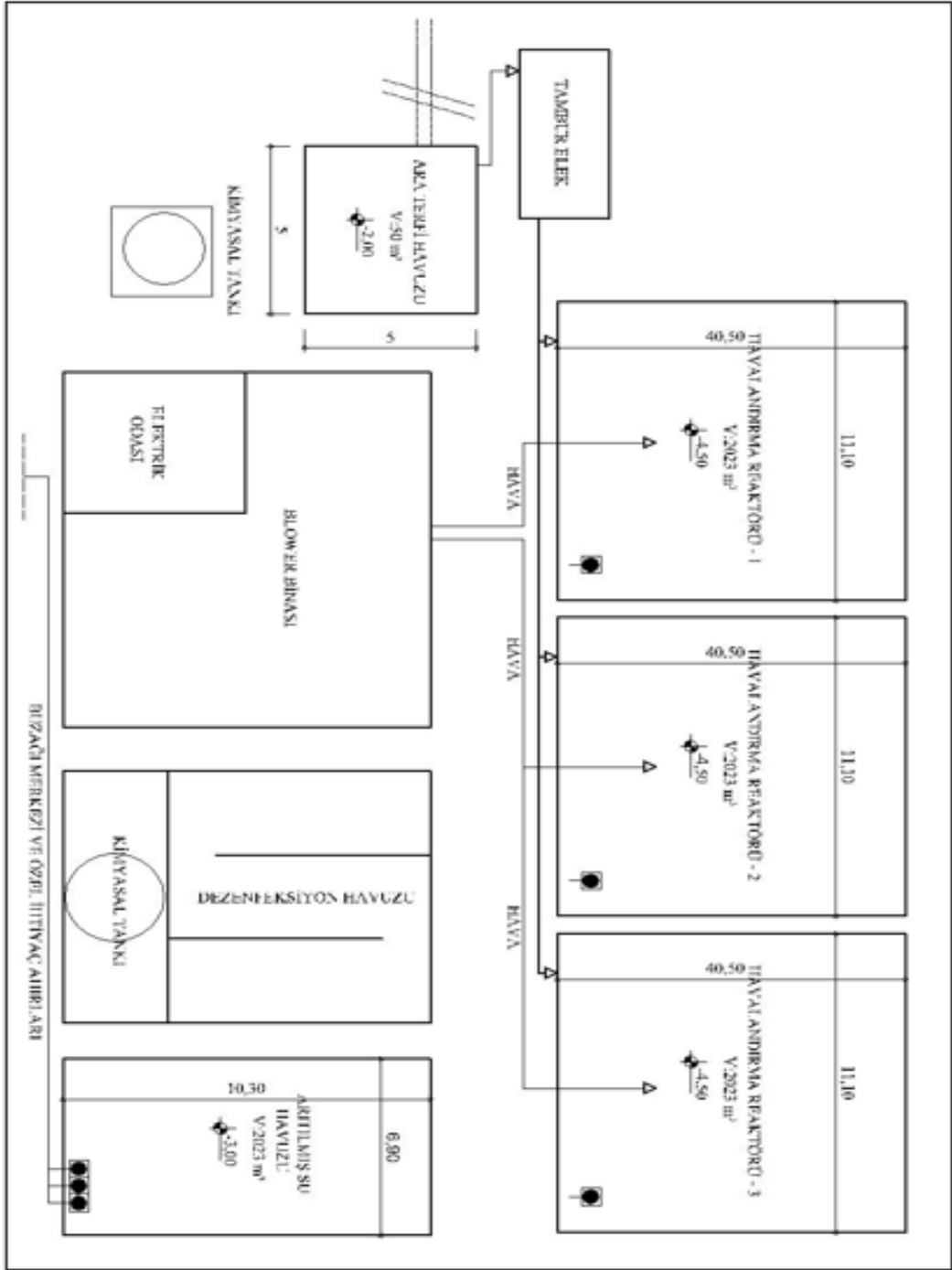
Bu çalışmada Denizli il sınırları içerisinde, Çiğ Süt üretimi ve Damızlık Sığır yetiştiriciliği faaliyeti gösteren Süt İneği Çiftliğinin atıksularının toplandığı stabilizasyon havuzundan alınan numunelere ultrasonik arıtma, fenton oksidasyonu ve sülfat bazlı ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmıştır. Numunelerin alındığı süt ineği çiftliği; 24000 dekar arazi içerisinde, 10500 büyükbaş hayvan kapasitesi ile 4800 sağmal ineklerin olduğu bir işletmedir. Günlük 187 ton çiğ süt üretimine sahiptir. Aynı zamanda işletme Türkiye'nin ve Avrupa'nın en büyük çiğ süt üretimi ve damızlık sığır yetiştiriciliği yapan tesisi konumundadır.

İşletmede hayvansal faaliyetler sonucu oluşan atıksular, sulukların yıkanması, sağımhane ve revir sağımhanesi yıkama suları ve tank yıkamalardan kaynaklanan atıksulardır. Tank yıkama suları ve sağımhanelerde oluşan atıksular ayrı bir toplama sistemi ile atıksu arıtma tesisine gönderilmektedir. Tesiste oluşan diğer oluşan atıksular ise toplama kanalları vasıtasıyla kum tutuculara verilmektedir. Kumundan arınan atıksu, rögar sistemi ile transfer istasyonuna gelmektedir. Katı gübrenin alınması için ızgaralı gübre ayrıştırma havuzlarında sıvı-katı faz ayrımı yapılmaktadır. Bu gübre ayrıştırma havuzlarının boyutları ise 24x120x1,80 m ve 5184 m³ hacindedir. İki adet olan gübre ayrıştırma havuzları dönüşümlü olarak kullanılmaktadır. Katı gübreden ayrılan atıksular, açık kanal sistemiyle üç kademeli stabilizasyon havuzlarına gelmektedir. İlk stabilizasyon havuzu 130 m eninde ve yaklaşık 2 km kanal içinden atıksuyun geçtiği havuzdur. İkinci stabilizasyon havuzunun boyutları ise su yüzü genişliği 98 m ve taban genişliği 72 m, havuzun boyu 300 m ve su derinliği 2,90 m olup havuzun hacmi ise 78000 m³'tür. Üçüncü stabilizasyon havuzunun boyutları ise su yüzü genişliği 73 m ve taban genişliği 61m, havuzun boyu 300 m ve su derinliği 2,90 m olup havuz hacmi de 56000 m³'tür. İşletmenin projesi gereğiyle üçüncü stabilizasyon havuzunda bulunan atıksular, sağmal inek ahırları ve düvelerin bulunduğu ahırlara pompa yardımı ile tekrar alt yıkama suyu olarak kullanılmaktadır. Sistemde arıtılması gereken atıksu miktarı ise

3000 m³/gün'dür. Oluşan bu atıksuyun sistemde arıtılması için stabilizasyon havuzlarının sonuna atıksu arıtma tesisi yer almaktadır. Atıksular, kaba ızgara sisteminde geçerek terfi havuzuna gelmektedir. Terfi havuzunda dalgıç tipi iki adet pompa ve bir adet arojet tipi karıştırıcı bulunmaktadır. Havuzun boyutları ise 5x5x2 metre olup 50 m³ hacminindedir. Bu havuzdaki pompalar eşit yaşlandırma mantığı ile otomasyon sistemine dahil edilmiştir. Karıştırıcı havuz dibine katı madde çöküşünü engellemek ve uygulanan polimerin tam karışımını sağlamak için kullanılmaktadır. Buraya gelen atıksular pompa yardımıyla tambur eleğe basılmaktadır. Tambur elek çıkışında katı maddelerinden arınan atıksular ise ardışık kesikli reaktör prosesinin modifikasyonu şeklinde olan ve klasik aktif çamur sistemi ile çalışan kesikli olarak işletilen üç adet havalandırma havuzlarına gelmektedir. Bu havuzların boyutları 40,5x1,1x4,5 m olup bir havuzun hacmi ise 2023 m³'tür. Havalandırma havuzları blower-difüzör sistemleri ile havalandırma yapılmaktadır. Her havuz bireysel çalıştırıldığı için fazla çamurun atılması amacıyla havuz dibinde çamur hazneleri ve dalgıç tipi çamur pompaları bulunmaktadır. Havalandırma havuzları kesikli işletme ile çalıştırılmaktadır. Sistem tercihe bağlı olarak 24 saatte iki periyot şeklinde çalışıp 8 saat havalandırma (4 saat besleme yapılmakta), 2 saat dinlendirme ve 2 saat deşarj işlemi olarak çalıştırılmaktadır. Havalandırma havuzundan deşarj ile çıkan sular dezenfeksiyon işleminden sonra buzağı merkezi ve özel ihtiyaç ahırlarında alt yıkama suyu olarak kullanılmaktadır. Sistemin daha detaylı olarak gösterildiği akım şemaları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de yer verilmiştir.



Şekil 6.1: Sistemin ön arıtma ve su hareketlerini gösterir akış şeması.



Şekil 6.2: Sistemin atıksu arıtma tesisini gösterir akış şeması.

6.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuyun Karakterizasyonu

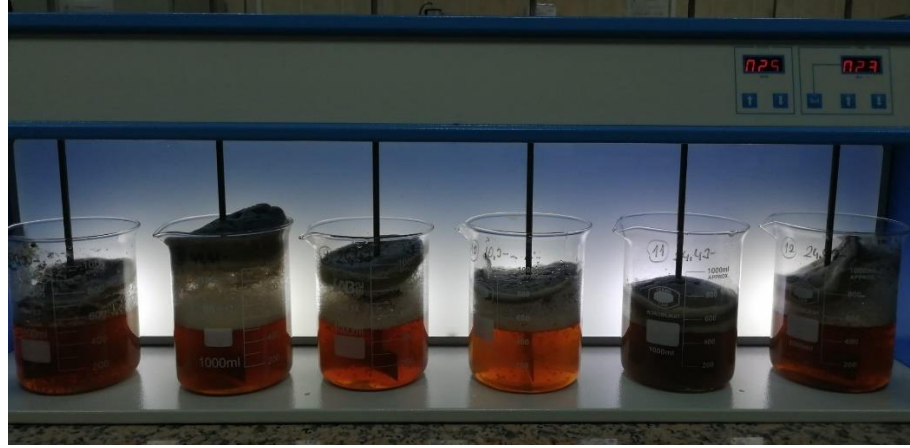
Tablo 6.1: 2020 yılı yaz-kış mevsimlerinde deneylerde kullanılan atıksuya ait analiz sonuçları.

| PARAMETRE | BİRİM | YAZ-2021 | | KIŞ-2021 | |
|---------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | GİRİŞ DEĞER | ÇIKIŞ DEĞER | GİRİŞ DEĞER | ÇIKIŞ DEĞER |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı | mg/L | 1765,8 | 218,0 | 3380,0 | 435,16 |
| Askıda Katı Madde | mg/L | 480,0 | 29,6 | 810,0 | 81 |
| pH | - | 7,8 | 7,8 | 7,3 | 7,49 |
| Amonyum Azotu | mg/L | 261,8 | 16,0 | 102,8 | 0,64 |
| Fosfat Fosforu | mg/L | 42,2 | 1,4 | 16,5 | 2,5 |

6.3 Metot

Deney çalışmaları boyunca tüm seyreltme ve kimyasal hazırlama da distile su kullanılmıştır.

Fenton prosesi: Fenton prosesi ile ileri oksidasyon uygulamalarında, 500 ml hacimli numuneler beherlere alınmış, numunelerin pH değerleri Merck firmasından tedarik edilen Sülfürik Asit (%97'lik H_2SO_4) kullanılarak 3-3,5 aralığına getirilmiştir. Numunelerde pH ölçüm işlemleri WTW- pH720 marka pH metre ile yapılmıştır. Atıksu numunelerine en uygun oksidan madde konsantrasyonunun belirlenebilmesi için farklı konsantrasyonlarda $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ile %50'lik H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek jar testi (Velp- JTL6) prosedürü uygulanmıştır. Kimyasalların ilavesi yapılırken 1dk, 100 dev/dk'de hızlı karıştırma ve 30 dk, 25 dev/dk'de yavaş karıştırma işlemi yapıldı. Hidrojen peroksidin (H_2O_2) oksidasyonunu durdurmak için MnO_2 ilavesi karıştırma süresi bitince ilave edildi. Tüm numunelerde pH değeri 7-7,5 arasına, Sigma Aldrich firmasından tedarik edilen Sodyum hidroksit (1 N'lik NaOH) çözeltisi ile yükseltilmiştir. Numuneler +4 °C'ye kadar soğutulup çözülmüş KOİ analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.3: Fenton oksidasyonu sırasında jar testi düzeneği.

Sülfat bazlı kimyasal ile ileri oksidasyon: sülfat bazlı ileri oksidasyon prosesinde, 500 ml hacimli numuneler beherlere alınmıştır. Numunelerin pH değerleri 3-3,5 aralığına indirmek için Sülfürik Asit (%97'lik H_2SO_4) Merck çözeltisi kullanılmıştır. En uygun oksidan madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda Demir (II) Sülfat Heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) Merck çözeltisi ile Potasyum peroksimonosülfat ($KHSO_5 \cdot 0,5KHSO_4 \cdot 0,5K_2SO_4$) kimyasalı tartılarak ilave edilmiştir. Kimyasalların ilavesi yapılırken 1dk, 100 dev/dk'de hızlı karıştırma sonrasında 30 dk, 25 dev/dk'de yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır. Tüm numunelerde pH değeri 7-7,5 arasına Sodyum hidroksit (1 N'lik NaOH) çözeltisi ile yükseltilmiştir. Numuneler +4 °C'ye kadar soğutulup çözünmüş KOİ analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.4: PMS oksidasyonu sırasında jar testi düzeneği.

Ultrasonik homojenizatör çalışması: Ultrasonik arıtma işleminde 500 ml hacimli atıksu numunesinde çalışılmıştır. Alınan numunelerde 10-80 dakika mertebelerinde, W=100 amplitude değerlerinde homojenizatör çalıştırılarak belirli sürelerde numuneler alınmıştır. İşlemlerin öncesinde ve sonrasında sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. Alınan numuneler +4°C'ye kadar soğutulup çözünmüş KOİ işlemine tabi tutulmuştur. Çözünmüş KOİ veriminin artışı saptanmıştır. Bu çalışma sırasında kullanılan ultrasonik homojenizatör şekil 6.5'te gösterilmiş olup markası Bandelin, modeli Sonoplus HD 2200.2 ve kapasitesi %100 olarak çalıştırılmıştır.



Şekil 6.5: Ultrasonik arıtma düzeneği.

6.3.1 Çözünmüş KOİ Analizi

Fenton ve sülfat bazlı radikal ile ileri oksidasyon prosesleri uygulanan numunelerde santrifüj işlemi yapılmıştır. Santrifüjleme (Hettich- Universal 320) işlemi ise 15 dk 9000 dev/dk yapılarak faz ayrımı gerçekleşen numunelerin üst suyundan numune alınmıştır. Termoreaktör (WTW- CR 2200) tüplerine sırasıyla 2,5 ml numune üzerine 1,5 ml parçalama çözeltisi (Potasyum Dikromat- Civa Sülfat çözeltisi, $K_2Cr_2O_7+HgSO_4+H_2SO_4$) ve 3,5 ml Sülfürik Asit- Gümüş Sülfat karışım çözeltisi ($Ag_2SO_4+H_2SO_4$) çözeltisi eklenerek ilave edilmiştir (Standart Metot, 1989, 5220 D.). KOİ tüpleri, termoreaktörde 148 °C'de 2 saat kaynatma

işlemi yapılmıştır. Spektrofotometrede (Hach Lange- DR5000) 600 nm dalga boyunda numunelerin absorbans değerleri okunmuştur. Absorbans değerleriyle KOİ hesaplanarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Çalışma sonucunda kalibrasyon eğrileri yardımıyla KOİ konsantrasyonu bilinmeyen numunedeki KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir.

6.3.2 BMP (Biyokimyasal Metan Potansiyeli) Testi

Biyokimyasal metan potansiyeli testi, organik substrat materyallerinin anaerobik çürüme işlemleri ile metan üretiminin saptanması amacıyla geliştirilen bir yöntemdir (Raposo ve diğ. 2011). Biyokimyasal metan potansiyeli testi, anaerobik biyolojik parçalanma potansiyelinin bir indeksi olarak kullanılabilir. Bu nedenle organik madde gramı başına üretilen metan miktarının deneysel değerini ifade ederek atıkta üretilen metan ve biyogaz saptanmaktadır (Esposito ve diğ. 2012). Uygulanan ön arıtım işlemlerinden sonra ve ham atıksuda biyogaz potansiyellerinin etkisini görmek amacıyla Carrere ve diğ. (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan standart metot kullanılarak BMP testi yapılmıştır.

Deney sürecinde kullanılan BMP testi şişeleri 150 mL hacminde olan serum şişelerinden olup 1/1 oranında anaerobik aşı çamuru ilave edilmiştir. Toplam şişe hacminin %20 (60 mL) miktarında aşı çamuru içindeki bakteri faaliyetlerinin devam etmesi için şişelere makro-mikro çözeltiler ve pH değişimini tamponlamak için NaHCO₃ çözeltisi içeren bazal bir solüsyon ilave edilerek çalışılmıştır. Stok bazal çözeltinin içeriği ise 400 mg/L MgSO₄, 400 mg/L NH₄Cl, 400 mg/L KCl, 300 mg/L Na₂S, 80 mg/L (NH₄)₂HPO₄, 50 mg/L CaCl₂, 40 mg/L FeCl₂, 10 mg/L KI, 10 mg/L Na(PO₃)₆, 50 mg/L AlCl₃, 0,5 mg/L MnCl₂, 0,5 mg/L CuCl₂, 0,5 mg/L ZnCl₂, 0,5 mg/L NH₄VO₃, 0,5 mg/L NaMoO₄, 0,5 mg/L H₃BO₃, 0,5 mg/L NiCl₂, 0,5 mg/L NaWO₄, 0,5 mg/L Na₂SeO₃, 10 mg/L L-cystein ve 6000 mg/L NaHCO₃ prosedürüyle çalışma yapılmıştır. (Speece, 1996)

BMP testinin anaerobik koşulları sağlaması amacıyla numuneleri hazırlanan serum şişelerine %25 CO₂ ve %75 N₂ gaz içeriğinden süpürme işlemi geçirilip ağzı gaz sızdırmaz septumlarla kapatılarak; 37 ± 2°C sıcaklık koşullarında ve orbital dönme hızı 60 dev/dk olarak ayarlanan çalkalamalı inkübatörde deney süreci

yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan aktif aşı ise Denizli Büyükşehir Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çürütücü reaktörden alınıp kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında BMP testi deney düzeneğini Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6: BMP testi deney düzeneği.

Anaerobik olarak biyolojik parçalanabilirlik deneylerinde üretilen biyogazın hızını ve hacmini ölçmek için birçok teknik kullanılmaktadır. Bu çalışmada gaz üretimlerinin ölçümü için sıvı yer değiştirme tekniği kullanılmıştır. Deney düzeneğinden oluşan toplam gaz Metan gazı ise oluşan gazın %3'lük NaOH içeren sıvıdan geçirilmesi ile ölçülmüştür (Razo-Flores ve diğ. 1997).

6.3.3 Yanıt Yüzey Metodu

Yapılan tez çalışması kapsamında süt ineği çiftliği atıksularının ultrasonik arıtma, fenton ve sülfat bazlı radikal kullanılarak ileri arıtma hedeflenmiştir. Yapılacak deneysel çalışmada kullanılan hem (H_2O_2/Fe^{+2}) hem de (Potasyum peroksimonosülfat / Fe^{+2}) kimyasal miktarlarını optimum etmek için olarak Design Expert Stat-Ease yazılımıyla birlikte yanıt yüzey metodunun merkezi bir kompozit

tasarımı (CCD) uygulanmıştır. Yapılan çalışmada değişken bileşiklerinin değerlendirilmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA) ile yapılmaktadır. Modeldeki R^2 ifadesi ise istatistiksel olarak anlamlılığı ifade etmektedir. Hem (H_2O_2/Fe^{+2}) hem de (Potasyum peroksimonosülfat / Fe^{+2}) için on üçer deney seti olarak çalışmalar yapıldı. On üçer set deneylerin yapılmasının sebebi ise gerçek ve model verilerini karşılaştırılması için yanıt yüzey metot tasarımının eksiksiz bir setine yönelik deney prosedürü yapılmıştır. Prosedür de Her değişkenin düşük (-k), orta (0) ve yüksek(+k) seviyeleri olarak belirlenmiştir. Proses değişkenleri olarak H_2O_2 (X_1) ve Fe^{+2} (X_2) tablo 6.2’de verilmiştir. Diğer sülfat radikali ile yapılan çalışmanın proses değişkenleri ise PMS (X_1) ve Fe^{+2} (X_2) tablo 6.3’ de verilmiştir.

Tablo 6.2: Belirlenen deney koşulları; H_2O_2 (X_1) ve Fe (II) (X_2)- Yanıt Yüzey Metodu.

| Deney No | Kodlanmış Değişkenler | | Deneysel Değişkenler | |
|----------|---|---|---|--------------------------------------|
| | X_1 Konsantrasyon, H_2O_2 (g/g) | X_2 Konsantrasyon, Fe(II) (g/g) | X_1 Konsantrasyon, H_2O_2 (g/g) | X_2 Konsantrasyon, Fe(II) (g/g) |
| 1 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 2 | +k | -k | 8,68 | 0,63 |
| 3 | +k | +k | 8,68 | 1,77 |
| 4 | 0 | 1 | 5,50 | 2,00 |
| 5 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 6 | -1 | 0 | 1,00 | 1,20 |
| 7 | -k | +k | 2,32 | 1,77 |
| 8 | 1 | 0 | 10,00 | 1,20 |
| 9 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 10 | -k | -k | 2,32 | 0,63 |
| 11 | 0 | -1 | 5,50 | 0,40 |
| 12 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 13 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |

Tablo 6.3: Belirlenen deney koşulları; PMS (X_1) ve Fe (II)(X_2)- Yanıt Yüzey Metodu.

| Deney No | Kodlanmış Değişkenler | | Deneysel Değişkenler | |
|----------|--------------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| | X_1 Konsantrasyon, PMS (g/g) | X_2 Konsantrasyon, Fe(II) (g/g) | X_1 Konsantrasyon, PMS (g/g) | X_2 Konsantrasyon, Fe(II) (g/g) |
| 1 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 2 | +k | -k | 8,68 | 0,63 |
| 3 | +k | +k | 8,68 | 1,77 |
| 4 | 0 | 1 | 5,50 | 2,00 |
| 5 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 6 | -1 | 0 | 1,00 | 1,20 |
| 7 | -k | +k | 2,32 | 1,77 |
| 8 | 1 | 0 | 10,00 | 1,20 |
| 9 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 10 | -k | -k | 2,32 | 0,63 |
| 11 | 0 | -1 | 5,50 | 0,40 |
| 12 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |
| 13 | 0 | 0 | 5,50 | 1,20 |

Yapılan çalışmadaki sistemin performansını (6.1) de bulunan yanıt fonksiyonu ile tanımlanmıştır:

$$E = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_{12} + b_{22}X_{22} \quad (6.1)$$

E; öngörülen yanıt işlevi olduğunda, b_1 ve b_2 lineer sabitler, b_{12} çapraz ürün sabitleri ve b_{11} ve b_{22} ikinci dereceden model sabitleri. ANOVA (varyans analizi) ile değişkenlerin birleşik etkileri ile değerlendirilmiştir. Bu modelde sonuçların istatistiksel anlamlılığının ve R^2 'nin belirlenmesinin baskın olduğunun fit modelin kalitesi F testi ile kontrol edilerek çalışmalar yapılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

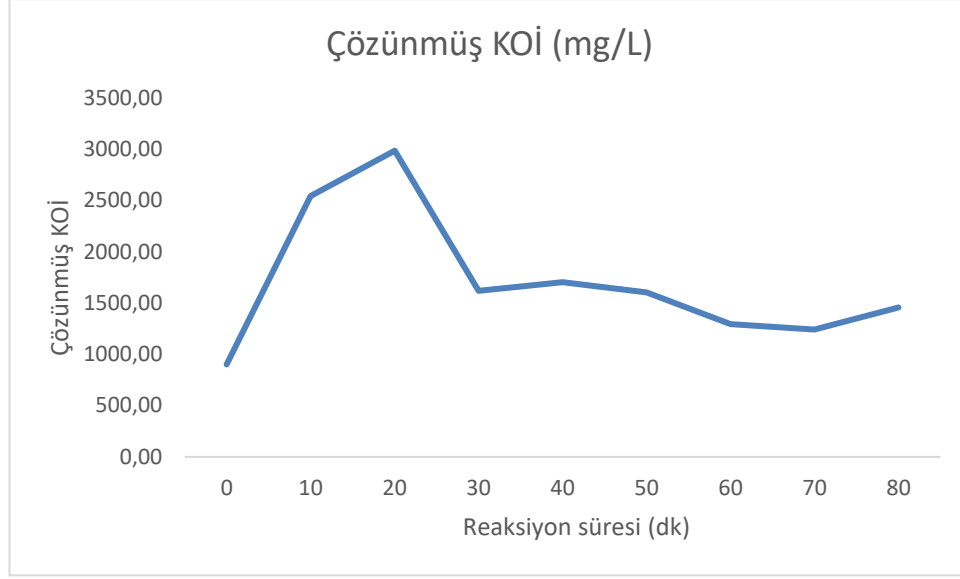
7.1 Ultrasonik Arıtma Yönteminin KOİ Giderimine Etkisi

Ultrasonik işlemin, Süt İneği çiftliği atıksularının arıtma mekanizması üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) yüzde verimi dikkate alınmıştır. KOİ değerinin yüksek olması ise atıksu arıtımının en yüksek verimli olduğunu göstermektedir. Buna istinaden çalışmada KOİ parametresi dikkate alınmıştır.

Tablo 7.1: Ultrasonik arıtma sonucu elde edilen çözünmüş KOİ, sıcaklık ve pH değerleri.

| Reaksiyon Süresi (dk) | Çözünmüş KOİ (mg/L) | Sıcaklık (°C) | pH |
|-----------------------|---------------------|---------------|-------|
| 0 | 902,06 | 24,3 | 7,968 |
| 10 | 2543,94 | 54,5 | 8,108 |
| 20 | 2987,09 | 65,4 | 8,267 |
| 30 | 1621,48 | 65 | 8,282 |
| 40 | 1702,87 | 75 | 8,623 |
| 50 | 1603,39 | 73 | 8,626 |
| 60 | 1295,02 | 72,5 | 8,736 |
| 70 | 1240,76 | 74 | 8,739 |
| 80 | 1457,81 | 75 | 8,747 |

Ultrasonik arıtma sürecinde Tablo 7.1. de görülen reaksiyon süreleri, çözünmüş KOİ, sıcaklık ve pH değişkenleri gösterilmiştir. En yüksek çözünmüş KOİ değeri 20 dakika süreli ultrasonik işlem ile elde edilmiş olup, bu uygulamada ham atıksuya oranla %231 çözünmüş KOİ artışı gözlenmiştir.



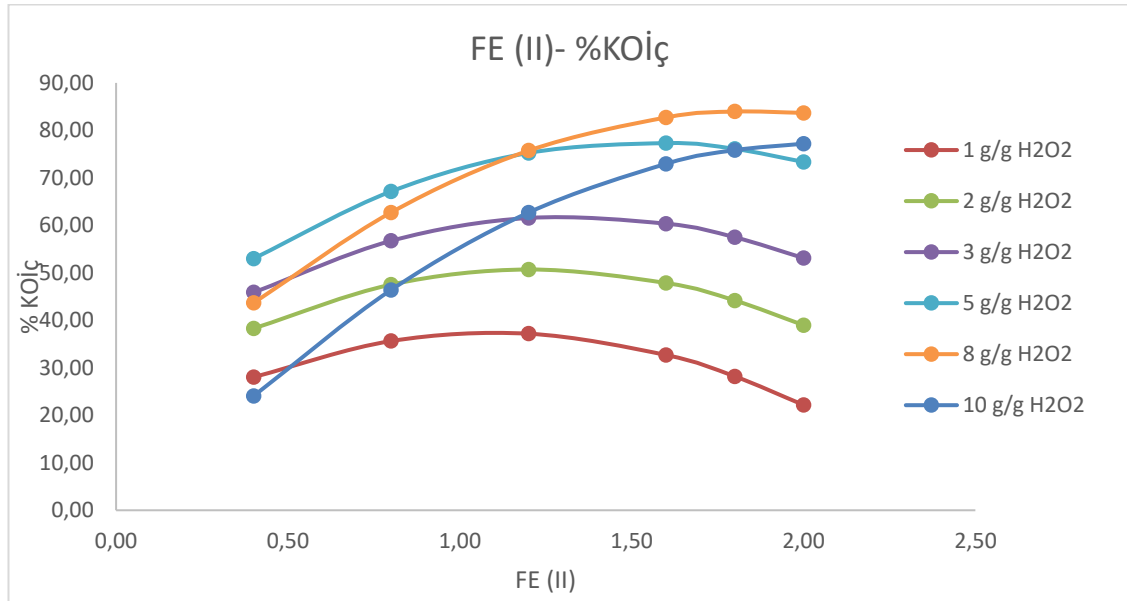
Şekil 7.1: Ultrasonik arıtma sonucu reaksiyon süreleri ve KOİç grafiği.

7.2 Fenton Oksidasyonu KOİ Giderimine Etkisi

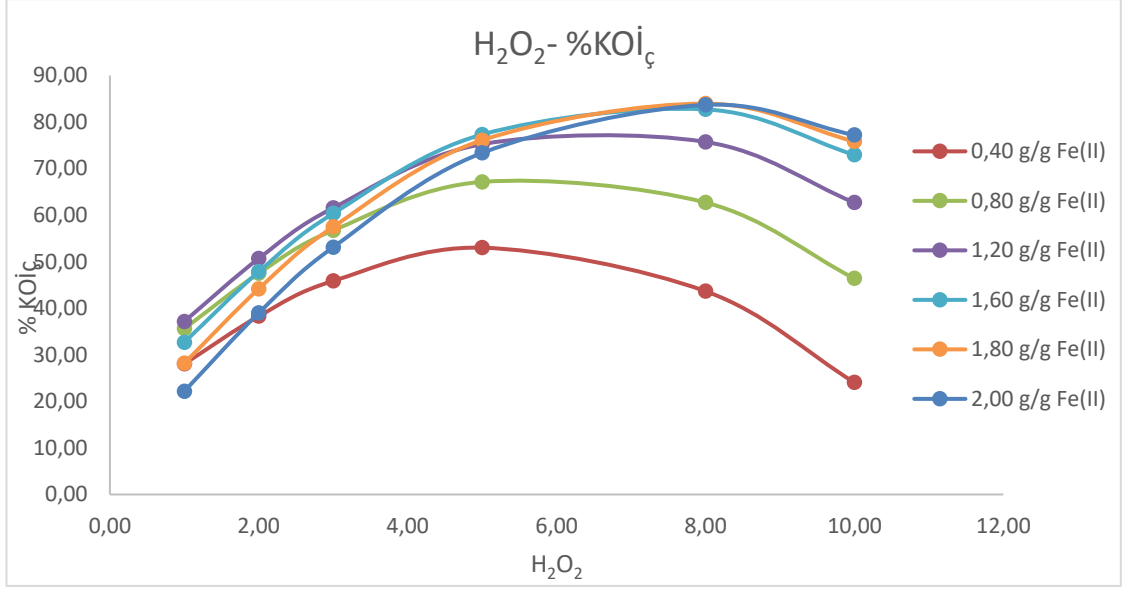
Hidrojen peroksitin Süt İneği çiftliği atıksularının için etkisini belirlemek amacıyla çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİç) % verimi dikkate alınmıştır. KOİ değerinin yüksek olması ise atıksu arıtımının en yüksek verimde olduğunu göstermektedir. Buna istinaden çalışmada KOİ parametresi dikkate alınmıştır.

Tablo 7.2: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİç (%) – Fenton

| Std | Run | Factor 1: H ₂ O ₂ g/g | Factor 2: Fe (II) g/g | Response 1 COD % |
|-----|-----|--|--------------------------|---------------------|
| 10 | 1 | 5,50 | 1,20 | 77 |
| 5 | 2 | 8,68 | 0,63 | 52 |
| 4 | 3 | 8,68 | 1,77 | 82.5 |
| 12 | 4 | 5,50 | 2,00 | 74 |
| 2 | 5 | 5,50 | 1,20 | 77 |
| 11 | 6 | 1,00 | 1,20 | 30 |
| 8 | 7 | 2,32 | 1,77 | 55 |
| 7 | 8 | 10,00 | 1,20 | 63 |
| 3 | 9 | 5,50 | 1,20 | 77 |
| 9 | 10 | 2,32 | 0,63 | 54 |
| 6 | 11 | 5,50 | 0,40 | 49 |
| 1 | 12 | 5,50 | 1,20 | 77 |
| 13 | 13 | 5,50 | 1,20 | 77 |



Şekil 7.2: KOİç veriminin H₂O₂ fonksiyonu olarak artan Fe (II) in artan konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 7.3: KOİç veriminin Fe (II) fonksiyonu olarak artan H₂O₂ in artan konsantrasyonu ile değişimi

En yüksek KOİç değeri 8 g/g H₂O₂ ve 1,80 g/g Fe (II) uygulamasında elde edilmiş olup, bu uygulamada KOİç değeri ham atıksuya oranla %83,96 oranında artmıştır. Regresyon katsayısı %94,89 olarak belirlenmiş olup, bu yüksek değer gözlenen ve beklenen değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermiştir. Elde edilen p değerleri modelin ve değişken parametrelerin anlamlı olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 7.3: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen deneylerde KOİç için yanıt yüzey tablosu (ANOVA).

| Kaynak | Karelerin Ortalaması | F-Değeri | p-Değeri |
|---------------------------------|----------------------|----------|----------|
| Model | 565,97 | 25,99 | 0,0002 |
| A-H ₂ O ₂ | 651,05 | 29,9 | 0,0009 |
| B-Fe (II) | 558,7 | 25,66 | 0,0015 |
| Kalan | 21,77 | | |
| R ² | 0,9489 | | |
| Düzeltilmiş R ² | 0,9124 | | |
| Uygun hassasiyet | 14,199 | | |

Süt ineği çiftliği atıksuları, için H₂O₂/Fe⁺² arıtım yöntemi kullanılarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi değerlendirilmiştir. % KOİç hesaplamalarında kullanılan formül aşağıda verilmektedir.

H_2O_2/Fe^{+2} formülü;

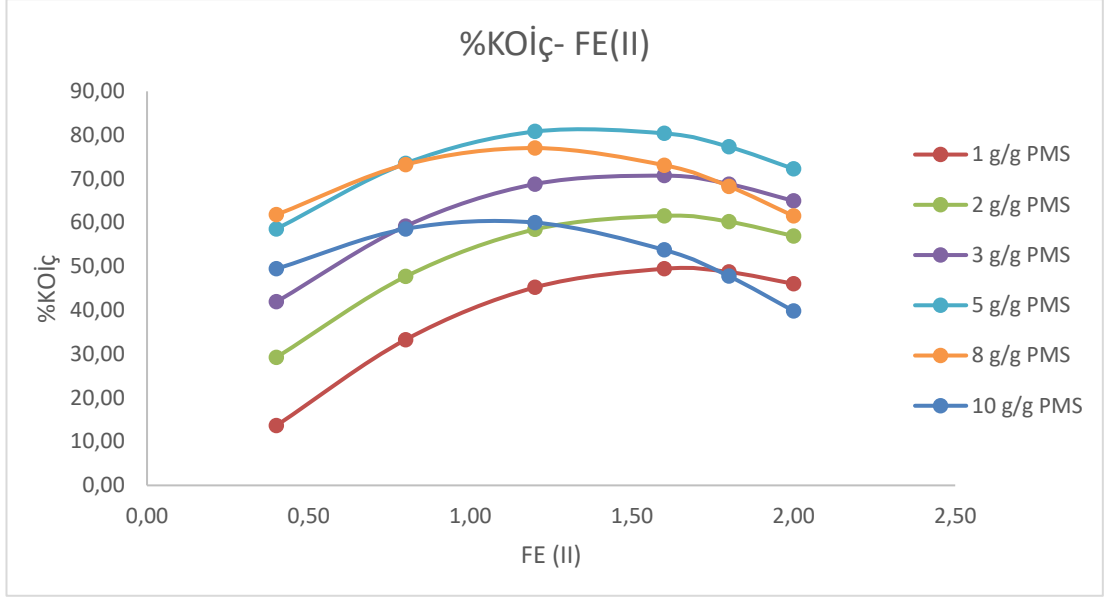
$$\%KOİ\check{c} = 3,15377 + 12,61902 \times H_2O_2 + 37,47274 \times Fe + 4,09722 \times Fe \times H_2O_2 - 1,33642 \times H_2O_2^2 - 18,84766 \times Fe^2 \quad (7.1)$$

7.3 Sülfat Radikali Oksidasyonu (PMS) KOİ Giderimine Etkisi

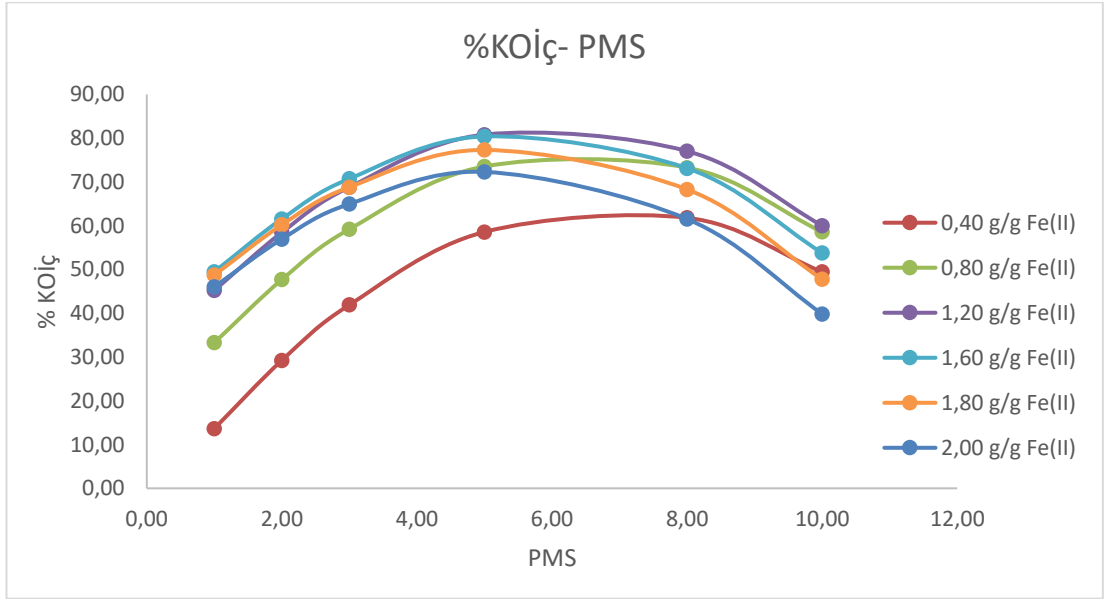
Potasyum peroksimonosülfatın Süt İneği çiftliği atıksularının arıtma mekanizması üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) yüzde verimi dikkate alınmıştır. Ulaşılan KOİ sonuçlarının yüksek mertebelerde olması ise atıksu arıtımının en yüksek verimli olduğunu göstermektedir. Buna istinaden çalışmada KOİ parametresi dikkate alınmıştır.

Tablo 7.4: PMS prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen Çözünmüş KOİ (%)- PMS

| Std | Run | Factor 1: PMS g/g | Factor 2: Fe (II) g/g | Response 1 COD % |
|-----|-----|----------------------|--------------------------|---------------------|
| 10 | 1 | 5,50 | 1,20 | 82 |
| 5 | 2 | 8,68 | 0,63 | 67 |
| 4 | 3 | 8,68 | 1,77 | 62 |
| 12 | 4 | 5,50 | 2,00 | 73 |
| 2 | 5 | 5,50 | 1,20 | 82 |
| 11 | 6 | 1,00 | 1,20 | 42 |
| 8 | 7 | 2,32 | 1,77 | 65 |
| 7 | 8 | 10,00 | 1,20 | 61 |
| 3 | 9 | 5,50 | 1,20 | 82 |
| 9 | 10 | 2,32 | 0,63 | 49 |
| 6 | 11 | 5,50 | 0,40 | 58 |
| 1 | 12 | 5,50 | 1,20 | 82 |
| 13 | 13 | 5,50 | 1,20 | 82 |



Şekil 7.4: KOİç veriminin PMS fonksiyonu olarak artan Fe (II) in artan konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 7.5: KOİç veriminin Fe (II) fonksiyonu olarak artan PMS in artan konsantrasyonu ile değişimi.

En yüksek KOİç değeri 5 g/g H₂O₂ 1,20 g/g Fe uygulamasında elde edilmiş olup, bu uygulamada KOİç değeri ham atıksuya oranla %80,81 oranında artmıştır. Regresyon katsayısı %95 olarak belirlenmiş olup, bu yüksek değer gözlenen ve beklenen değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermiştir. Elde edilen p değerleri modelin ve değişken parametrelerin anlamlı olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 7.5: PMS kullanımındaki deneyde,KOİç için yanıt yüzey tablosu (ANOVA).

| Kaynak | Karelerin Ortalaması | F-Değeri | p-Değeri |
|----------------------------|----------------------|----------|----------|
| Model | 607,67 | 29,72 | 0,0001 |
| A-PMS | 316,96 | 15,5 | 0,0056 |
| B-Fe(II) | 2267,19 | 110,58 | <0,0001 |
| Kalan | 20,45 | | |
| R ² | 0,95 | | |
| Düzeltilmiş R ² | 0,9229 | | |
| Yeterli hassasiyet | 16,007 | | |

Süt ineği çiftliği atıksularının, için PMS /Fe⁺² arıtım yöntemi kullanılarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi değerlendirilmiştir. %KOİ hesaplamalarında kullanılan formüller aşağıdadır:

PMS/Fe⁺² formülü;

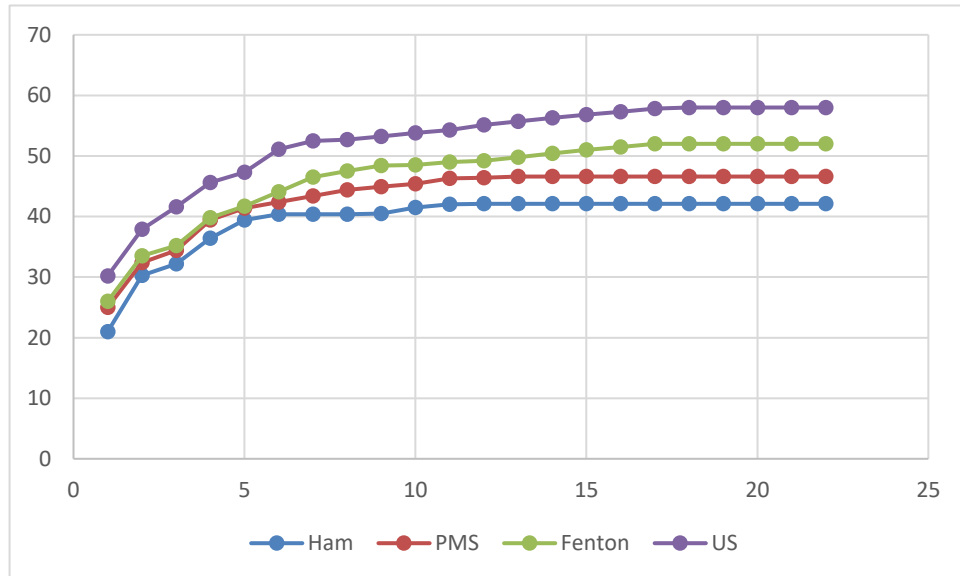
$$\%KOİç = -33,3132 + 21,1016 \times PMS + 80,8161 \times Fe - 2,91667 \times PMS \times Fe - 1,45062 \times PMS^2 - 24,02344 \times Fe^2 \quad (7.2)$$

7.4 Biyokimyasal Metan Potansiyeli Deney Sonuçları

Ham atıksu, Fenton prosesi, ultrasonik arıtma ve sülfat radikali oksidasyonu prosesi uygulanmış numunelerde anaerobik parçalanabilirlik ve metan gazı oluşumu açısından değerlendirilmesi amacıyla uygulanmış olan BMP testi sonuçları Şekil 7.6'da verilmiştir. BMP testinde kullanılan atıksu/ aşı oranına göre oluşan gaz miktarları Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: Kümülatif Metan Gazı oluşumu tablosu.

| Kümülatif metan gazı Hacmi (ml) | | | | |
|---------------------------------|------------|----------------|-----------------|-------------------|
| ZAMAN | Ham atıksu | Fenton prosesi | PMS oksidasyonu | Ultrasonik arıtma |
| 1. GÜN | 21 | 25 | 26 | 30,2 |
| 2. GÜN | 30,3 | 32,4 | 33,5 | 37,9 |
| 3. GÜN | 32,2 | 34,4 | 35,2 | 41,6 |
| 4. GÜN | 36,4 | 39,4 | 39,8 | 45,6 |
| 5. GÜN | 39,4 | 41,4 | 41,7 | 47,3 |
| 6. GÜN | 40,4 | 42,4 | 44,1 | 51,1 |
| 7. GÜN | 40,4 | 43,4 | 46,5 | 52,5 |
| 8. GÜN | 40,4 | 44,4 | 47,5 | 52,7 |
| 9. GÜN | 40,5 | 44,9 | 48,4 | 53,2 |
| 10. GÜN | 41,5 | 45,4 | 48,5 | 53,8 |
| 11. GÜN | 42 | 46,3 | 49 | 54,3 |
| 12. GÜN | 42,1 | 46,4 | 49,2 | 55,1 |
| 13. GÜN | 42,1 | 46,6 | 49,8 | 55,7 |
| 14. GÜN | 42,1 | 46,6 | 50,4 | 56,3 |
| 15. GÜN | 42,1 | 46,6 | 51 | 56,8 |
| 16. GÜN | 42,1 | 46,6 | 51,5 | 57,3 |
| 17. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 57,8 |
| 18. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 58 |
| 19. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 58 |
| 20. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 58 |
| 21. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 58 |
| 22. GÜN | 42,1 | 46,6 | 52 | 58 |



Şekil 7.6: BMP testi sonuçları.

BMP Testi sonuçları incelendiğinde en yüksek metan gazı hacminin (58 mL) ultrasonik arıtma uygulamasında elde edildiği belirlenmiştir. Bu uygulamada ham atıksuya oranla %37,8 daha fazla metan gazı elde edilmiştir. PMS ile oksidasyon uygulamasında ve Fenton Prosesi uygulamasında bu artış oranı sırasıyla %10,68 ve %23,5 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen diğer bir sonuç, ham atıksu örneğinde gaz çıkışı 12. günde sonlanmıştır. Fenton Prosesi uygulamasında gaz çıkışı ham atıksuya benzer şekilde 13. günde sona ermiştir. PMS oksidasyonu ve ultrasonik arıtma uygulamalarında ise gaz çıkışı sırasıyla 17. ve 18. günlerde sona ermiştir.

Hem elde edilen gaz miktarları hem de gaz çıkışının sonlandığı günler, PMS oksidasyonu ve ultrasonik ön arıtımının atıksuyun anaerobik olarak parçalanabilirliğini etkilediğini göstermiştir.

Ön denemelerde elde edilen çözünmüş KOİ artışı değerleri BMP testi ile elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bu sonuç tablo 7.7' de özetlenmiştir.

Tablo 7.7: KOİç artış değerleri ile BMP testi sonuçları.

| Uygulanan Yöntem | Optimum Koşullar | % KOİç artışı | BMP testi Metan gazı artışı |
|--------------------------|---|----------------------|------------------------------------|
| Ultrasonik arıtma | 20 dakika | 231 | %37,8 |
| Fenton Prosesi | 8 g/g H ₂ O ₂ 1,80 g/g Fe (II) | 83,96 | %23,5 |
| PMS oksidasyonu | 5 g/g H ₂ O ₂ 1,20 g/g Fe (II) | 80,81 | %10,68 |

8. EKONOMİK ANALİZ

Yapılan tez çalışmasında ultrasonik arıtma, Fenton prosesi ve peroksidisülfat oksidasyonu yöntemleri ile süt ineği çiftliğinde oluşan atıksulara ön arıtma işlemleri uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda çözünmüş KOİ değerlerinde en yüksek değerler göz önüne alınarak ekonomik analiz yapılmıştır.

Tablo 8.1: Ekonomik analiz tablosu.

| Kimyasal Çözeltileri | Fiyat (TL) | En Yüksek Giderim Konsantrasyonu | Süt İneği Çiftliği Atıksu Debisi (m³/gün) | Maliyet (TL/m³) |
|----------------------------------|-------------------|---|---|-----------------------------------|
| Ultrasonik Arıtma | 2,06 TL/ kWh | 20 dk | 3000 | 274,67 |
| Toplam (TL/m³) | | | | 274,67 |
| Hidrojen Peroksit | 50 TL/ 1L | 8,00 | 3000 | 3553,00 |
| Demir (II) Sülfat | 74 TL/ 1KG | 1,80 | 3000 | 118,85 |
| Toplam (TL/m³) | | | | 3671,85 |
| Potasyum Persülfat | 1913,32 TL/ 1KG | 5,00 | 3000 | 27704,88 |
| Demir (II) Sülfat | 74 TL/ 1KG | 1,20 | 3000 | 79,40 |
| Toplam (TL/m³) | | | | 27784,28 |

Deneysel çalışmalar sonuçlar elde edilen yüksek çözünmüş KOİ değerlerine göre yapılan maliyet analizi Tablo 8.1’de verilmiştir. Bu tabloya göre maliyet olarak bakıldığında uygun olan ön arıtma yöntemi ultrasonik arıtmadır.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yürütülen tez çalışması kapsamında süt ineği çiftliği atıksuları ileri oksidasyon yöntemleri olan ultrasonik arıtma, fenton oksidasyonu ve peroksimonosülfat kullanılarak ön arıtılmıştır. Çalışmada ilk olarak organik çözünürlüğünün göstergesi olan çözünmüş KOİ artışı verim olarak dikkate alınarak yöntem optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda ön arıtılan atıksular anaerobik çürüme işlemindeki performanslarının değerlendirilmesi amacıyla Biyokimyasak Metan Potansiyeli testine tabi tutulmuştur.

Elde edilen sonuçlar uygulanan ön arıtma yöntemlerinin atıksudaki organik madde çözünürlüğünü arttırdığını ve anaerobik arıtma uygulamasında metan gazı oluşumunda artışa neden olduğunu göstermiştir.

Uygulamalar arasında en etkili ön arıtma yönteminin ultrasonik arıtma olduğu, bu uygulamada çözünmüş KOİ artışının %232 olduğu belirlenmiştir. Ultrasonik arıtma ile yürütülen BMP testi sonucunda ham atıksuya oranla %37,8 daha fazla metan gazı elde edilmiştir.

Uygulamalar sonrasında yapılan ekonomik analiz sonuçları en pahalı yöntemin PMS oksidasyonu ve en ekonomik yöntemin ultrasonik arıtma olduğu belirlenmiştir.

Tez sonucunda süt ineği çiftliği atıksularında anaerobik arıtma öncesinde ultrasonik yöntemle ön arıtma uygulamasının iyi bir alternatif olacağı sonucuna varılmıştır.

10. KAYNAKLAR

Ayers, R.S., Westcot, D.W. Water Quality for Agriculture. FAO Irrigation And Drainage Paper, 29 Rev 1, Roma, (1994).

Akyol, A., Bayramoğlu, M., “Photocatalytic Degradation of Remazol Red F3B Using ZnO Catalyst, Journal of Hazardous Materials B124, 241-246, 2005.

Anisuzzaman, S.M., Joseph, C.G., Taufiq-Yap, Y.H., Krishnaiah, D., Tay, V.V. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. Journal of King Saud University-Science, 27:318-330, (2015).

Arslan, I., Balcioglu, I.A.,” Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Containing Dyehouse Effluents”, Desalination, 130, 61-71, (2000).

Bahadır, E.B., “Tekstil Endüstrisi Artılmış Atıksularda Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2012).

Baş D, Boyacı İH. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. J Food Eng, 78: 836-845 (2007).

Bello A.R.C., Angelis D.F., Domingos R.N., Ultrasound Efficiency in Relation to Sodium Hypochlorite and Filtration Adsorption in Microbial Elimination in a Water Treatment Plant. Brazilian Archives of Biology and Technology, 48: 739-745 (2005).

Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, M.A. and Escaleira, L.A., “Response Surface Methodology (RSM) As A Tool For Optimization In Analytical Chemistry”, Talanta, 76, 965-977, (2008).

Buxton, G.V., Bydder, M., and Salmon, G.A., The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part II. The equilibrium $SO_4^- + Cl^- \rightleftharpoons ClO_2^- + SO_4^{2-}$, Physical Chemistry Chemical Physics, 1, pp. 269- 273 (1999).

Carrère, H., Sialve, B., and Bernet, N. Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology*, 100(15), 3690–3694, (2009).

Chua S.Y., Adul Latif P., Ibrahim S., 2, Effect of ultrasonic irradiation on COD and TSS in raw rubber mill effluent. *Environment Asia*, 3(special issue): 32-35 (2010).

Cuna, S.G., Mayer, J.G., Ordaz, N.R., Murugesan, S., Escobedo, A.P., Mena, J. G., Martinez, E. L., Tepole, F.S. Aerobic biofilm reactor for treating a commercial formulation of the herbicides 2,4-D and dicamba: Biodegradation kinetics and biofilm bacterial diversity. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 107:123-131, (2016).

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Photooxidative Degradation of Acid Red 27 in Tubular Continuous-flow Photoreactor: Influence of Operational Parameters and Mineralization Products, 155-160, (2005).

Devipriya, S., & Yesodharan, S. Photocatalytic Degradation of Pesticide Contaminants in Water Solar Energy Materials and Solar Cells, 86 (3), 309-348, (2005).

Eckenfelder Jr., W.W. *Industrial Water Pollution Control*, Singapore. McGraw-Hill, Singapore, (1989).

Eren İ., “Patateslerin osmotik dehidrasyonunun “response surface” metodu kullanılarak optimizasyonu.” Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir (2004).

Fung, P.C., Sin, K.M., Tsui, S.M. “Decolorization and degradation kinetics of reactive dye wastewater by a UV/ultrasonicperoxide system, *J.Soc.Dyes Colorist*”, 116, 170-173, (2000).

Gogate, P. R. and Pandit, A. B., A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551, (2004a).

Gogate, P. R. and Pandit, A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597, (2004b).

Gosavi Dinkar, V., Sharma, S., “A general review on various treatment methods for textile wastewater”, *Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology*, 3(1), 29-39, (2013).

HC Willer, XN Karamanlis, DD Schulte Potential of closed water systems in dairy farms *Water Science and Technology*, 39, s. 113 – 119 (1999).

Huang, K., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., “Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation.”, *Chemosphere*, 61, 551-60., (2005).

Irmak, S., “Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto-fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (2000).

İnce, N.H., Tezcanlı, G., Belen, R.K., Apikyan, I.G., Ultrasound as a Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: the State of the Art and Environmental Applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29,3, 167-176, (2001).

İnce, N.H., Tezcanlı, G., Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation, *Dyes and Pigments*, 49, 145, (2001).

Jung, B.K., Hasan, Z., Jhung, S.H. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic framework. *Chemical Engineering Journal*. 234:99-105, (2013).

Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).

Loraine, G.A. and W.H. Glaze, Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA, (1992).

MN Ribaud, N. Gollehon, M. Ailelery, J. Kaplan, R. Joahnsen, J. Agapoff, V. Christensen “Manure management for water quality: The cost to animal feeding operations of applying fertilizer nutrients to soil” USDA Economic Research Service, Report AER-824, Washington, DC, ABD (2003).

Mora, V.C., Rosso, J.A., Le Roux, G.C., Martire, D.O., Gonzalez, M.C., “Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants.”, *Chemosphere*, 75, 1405-09., (2009).

Myers RH, Montgomery DC. *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY (1995).

Oturan, M.A., Aaron, J.J., “Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review.”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2577-2641, (2014).

Özkütük, K., Karakök Göncü, S. Büyükbaş Hayvan Yetiştirme. Ç.Ü.Ziraat Fak. Ders Notu, (2007).

Quiroz, M.A., Bandala, E.R., and Martínez-Huitle, C.A. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN:978-953-307-532-7, (2011).

Parker, D.B. and Brown M.S. “Livestock and Poultry Production, Water Consumption for” *Encyclopedia of Water Science* Edited by B.A. Steward and Terry A. Howell. Dekker, Inc. Newyork-Basel, (2003).

Raposo, F.; Fernández-Cegrí, V.; de la Rubia, M.A.; Borja, R.; Béline, F.; Cavinato, C.; Demirer, G.; Fernández, B.; Fernández-Polanco, M.; Frigon, J.C.; et al. *Biochemical Methane Potential (BMP) of Solid Organic Substrates: Evaluation of Anaerobic Biodegradability Using Data from an International Interlaboratory Study*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 1088–1098, (2011).

Slokar, Y. M. and Le Marechal, A. M., “Methods of Decoloration of Textile Wastewaters”, *Dyes and Pigments*, 37 (4), 335-356, (1998).

Speece R.E., *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater, USA*, Archae Press, Nashville Tennessee, 1996.

Tchobanoglous, G., Burton, F., and Stensel, H. *Wastewater engineering*, Metcalf & Eddy Inc, New York (2003).

Thompson, D. *Response Surface Experimentation*. *J Food Process Preservation*, 6: 155, (1982).

Torley P., Bhesh B. *Ultrasound in food processing and preservation*. In: Rahman MS (ed) *Handbook of food preservation*, 2nd and. CRC Press, Boca Raton. 713–739, (2007).

Us E. and Perendeci N. A. *Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment*

process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 120–131, (2012).

Wu C-H and Chang C-L., Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3): 265-272 (2006).

Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioğlu, K. ve Azbar, N. Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes, *Coloration Technology*, 121, 258-264, (2005b).

Zhou, H. and Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264, (2002).