

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ULTRASES İLE
KOYU RENGİNİN GİDERİLMESİ**

Didem ILDIRAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Serap FINDIK**

**Aralık 2014
ÇORUM**

Didem ILDIRAR tarafından hazırlanan "Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Koyu Rengin Giderilmesi" adlı tez çalışması 23/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ümmühan DANIŞ

Yrd. Doç. Dr. Serap FINDIK

Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ

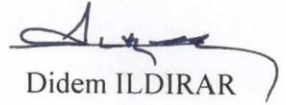
.....
.....
.....

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/12/2014.. tarih ve ..2014/02..sayılı kararı ile Didem ILDIRAR'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.

.....
.....
.....
Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü v.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.


Didem ILDIRAR

MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ULTRASES İLE KOYU RENGİNİN GİDERİLMESİ

Didem ILDIRAR

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2014

ÖZET

Ultrasonik parçalanma ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Ultrases ile atıksuda bulunan organik kirleticilerin daha az zararlı bileşiklere dönüşmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmada maya endüstrisi atıksuyunun ultrases ile arıtılması incelenmiştir. Atıksu Orta Karadeniz Bölgesi'nde bulunan bir maya fabrikasından sağlanmıştır. Ultrases kaynağı olarak 20 kHz frekansa sahip ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde ultrasonik güç, atıksu hacmi, seyreltme oranı ve vuruş döngüsü gibi işletme parametrelerinin renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimine etkisi incelenmiştir. İkinci bölümde NaCl, CaCl₂, Na₂CO₃ ve CaCO₃ gibi tuzların etkisi incelenmiştir. Çalışmanın son bölümünde ise SnO₂/TiO₂ ile hazırlanan katalizörler kullanılmıştır. Katalizör hazırlama yöntemi, SnO₂/TiO₂ mol oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve katalizör miktarının renk ve KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır. Ultrasonik prop kullanarak hazırlanan ve SnO₂/TiO₂ mol oranı 4:1 olan, 800°C'de 60 dk kalsine edilen katalizör ile en yüksek renk giderimi sağlanmıştır. Çalışılan koşullarda optimum katalizör miktarı 0,2 g/l'dir.

Anahtar Kelimeler: Ultrases, Maya Endüstrisi Atıksuyu, Renk Giderimi, Kaviteasyon, Sonokatalitik, KOİ.

DECOLORIZATION OF BAKER'S YEAST EFFLUENT WITH ULTRASOUND

Didem ILDIRAR

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
December 2014

ABSTRACT

Ultrasonic irradiation is one of the advanced oxidation processes. By using ultrasound, organic pollutants in wastewater degrade into less harmful compounds. In this study, treatment of baker's yeast effluent was investigated. Wastewater was obtained from a baker's yeast factory located in the north of Turkey. An ultrasonic homogenizer with 20 kHz frequency was used as a source of ultrasound.

In the first part of study, effect of operational parameters, such as ultrasonic power, wastewater volume, dilution ratio and pulsed cycle on the removal of color and chemical oxygen demand (COD) was investigated. In the second part, effect of several salts such as NaCl, CaCl₂, Na₂CO₃ and CaCO₃ was examined. In the last section of study, catalysts prepared with SnO₂/TiO₂ were used. Effect of catalyst preparation method, molar ratio of SnO₂/TiO₂, calcination temperature, calcination time and catalyst amount on decolorization and COD removal were investigated. Catalyst prepared using ultrasonic probe with 4:1 SnO₂/TiO₂ molar ratio, calcined at 800°C for 60 min supplied highest decolorization. Optimum catalyst amount was 0,2 g/l at the studied conditions.

Keywords: Ultrasound, Baker's Yeast Industry Effluent, Decolorization, Cavitation, Sonocatalytic, COD.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş olduğu anlayış, sabır ve desteğinden dolayı değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Serap FINDIK'a teşekkürlerimi sunarım. Yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ'a, çalışmalar süresince kullanılan atıksuyun temin edildiği ÖZMAYA SANAYİ A.Ş. fabrika müdürü, mühendisleri, çalışanları ve özellikle Türev Ürünler İşletme Şefi Ayhan ÇELİK'e teşekkür ederim.

Bu çalışma Hitit Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje no: MUH.03.13.002. Proje ile sağlanan finansal destek için Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen dostlarım Emine YILMAZ ve Emel ÇALIŞKAN'a teşekkür ederim.

Bugünlerime gelmemde her türlü desteği sağlayan annem Ayşe IŞIK ve babam Ergün IŞIK'a; ilgi ve desteğiyle her zaman yanımda olan eşim Faruk ILDIRAR'a; kardeşim İ. Eray IŞIK'a, annem Satı ILDIRAR'a ve amcam Hüseyin IŞIK'a göstermiş oldukları desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tezimi çok sevgili kızlarım Sude Bilge ILDIRAR ve Aslı Gizem ILDIRAR'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	4
2. ATIKSU.....	4
2.1. Atıksu Kirlilik Parametreleri.....	4
2.1.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ).....	4
2.1.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	4
2.1.3. Toplam organik karbon (TOK).....	4
2.1.4. Toplam oksijen ihtiyacı (TOİ).....	5
2.1.5. Teorik oksijen ihtiyacı (TeOİ).....	5
2.1.6. Azot-Fosfor.....	5
2.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri.....	5
2.2.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	5
2.2.2. Biyolojik arıtma yöntemleri.....	6

	Sayfa
2.2.3. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	6
2.2.4. İleri arıtma yöntemleri.....	6
2.2.5. İleri oksidasyon yöntemleri.....	8
2.2.6. İOP verimini etkileyen su kalitesi parametreleri.....	10
2.2.7. İOP'lerin sınıflandırılması.....	11
2.3. Ultrases ile Atıksu Arıtımı.....	16
2.3.1. Ultrases.....	16
2.3.2. Ultrasesin etkileri.....	17
2.3.3. Ultrasesin kullanım alanları.....	18
2.4. Ultrases Dalgaları.....	20
2.4.1. Boyuna dalga.....	21
2.4.2. Enine dalga.....	21
2.4.3. Yüzey dalgası.....	21
2.4.4. Ultrases dalgalarının elde edilmesi.....	21
2.4.5. Ultrases prosesinin mekanizması.....	24
2.4.6. Ultrases prosesinin atıksu arıtımında gerçekleştirdiği reaksiyonlar.....	29
2.5. Maya Endüstrisi Atıksuyu ve Arıtım Teknolojileri.....	32
2.5.1. Maya	32
2.5.2. Maya üretim prosesi.....	33
2.5.3. Maya üretimi sırasında oluşan atıksularının özellikleri.....	35

Sayfa

2.5.4. Maya endüstrisi atıksuyu ve çeşitli kirleticilerle ilgili yapılan çalışmalar.....	38
3. MATERYAL VE METOD.....	46
3.1. Malzemeler.....	46
3.2. Cihazlar.....	46
3.3. Katalizör Hazırlanması.....	47
3.4. Deneysel Çalışma.....	47
3.5. Renk Giderim Yüzdesinin Hesaplanması.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Artılmasında İşletme Parametrelerinin Etkisi.....	51
4.1.1. Güç etkisi.....	51
4.1.2. Hacim etkisi.....	55
4.1.3. Seyreltme oranı etkisi.....	57
4.1.4. Vuruş döngüsü etkisi.....	59
4.2. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Artılmasında Çeşitli Tuzların Etkisi.....	61
4.2.1. CaCl_2 etkisi.....	61
4.2.2. NaCl etkisi.....	63
4.2.3. Na_2CO_3 etkisi.....	64
4.2.4. CaCO_3 etkisi.....	65
4.2.5. Çeşitli tuzların KOI giderimine etkisi.....	66

Sayfa

4.3. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Arıtılmasında Katalizör Etkisi.....	67
4.3.1. SnO ₂ / TiO ₂ karışım oranının etkisi.....	68
4.3.2. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakılma süresinin etkisi.....	74
4.3.3.Kalsinasyon sıcaklığı etkisi.....	75
4.3.4.Kalsinasyon süresi etkisi.....	83
4.3.5.Katalizör miktarı etkisi.....	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İleri oksidasyon proseslerinin oksidasyon potansiyelleri.....	9
Çizelge 2.2. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmalar.....	12
Çizelge 2.3. Maya atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler.....	36
Çizelge 2.4 Maya üretimi atıksuyu özellikleri.....	37
Çizelge 2.5. Maya üretimi atıksuyu karakteristik özellikleri	37
Çizelge 2.6. Maya üretimi atıksuyu deşarj limitleri.....	38
Çizelge 3.1. Maya üretimi atıksuyu özellikleri.....	46
Çizelge 4.1. Ultrasonik homojenizatör vuruş döngüsü (aktif –pasif süreleri).....	59
Çizelge 4.2. US banyo ve US prop ile hazırlanan SnO ₂ /TiO ₂ katalizör karışımının yüzey alanı ve gözenek alanı ölçüm değerleri.....	74
Çizelge 4.3. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve porozite ölçüm değerleri.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İOP sınıflandırılması	13
Şekil 2.2. Tranduser şekli	22
Şekil 2.3. a) Boynuz tipi ultrason reaktörü b) Durağan dalga tipi ultrason Reaktör.....	24
Şekil 2.4. Kavitasyon olayının etkisi	25
Şekil 2.5. Kavitasyon şekilleri	29
Şekil 2.6. Kavitasyon oyuğu içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar	31
Şekil 2.7. Maya üretim prosesi	35
Şekil 3.1. Ultrasonik homojenizator şematik görünümü.....	48
Şekil 4.1. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde güç etkisi (hacim = 500 ml, seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, vuruş döngüsü=%30).....	52
Şekil 4.2. Maya endüstrisi atıksuyunun KOİ gideriminde güç etkisi (hacim= 500ml, seyreltme oranı= $\frac{1}{4}$, vuruş döngüsü=%30).....	54
Şekil 4.3. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde hacim etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, vuruş döngüsü=%30)....	55
Şekil 4.4. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde seyreltme oranının etkisi (hacim = 500ml, güç = 80 W, vuruş döngüsü=%30).....	57
Şekil 4.5. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde vuruş döngüsünün etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml).....	60
Şekil 4.6. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde CaCl ₂ etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü=%30).....	62
Şekil 4.7. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde NaCl etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü=%30).....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde Na_2CO_3 etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml,vuruş döngüsü=%30).....	64
Şekil4.9. Maya endüstrisi atıksuyunun KOİ gideriminde çeşitli tuzların etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, tuz miktarı= 1g/l).....	66
Şekil 4.10. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanan $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizör karışım oranı etkisi (kalsinasyon sıcaklığı=500°C, kalsinasyon süresi =60dk, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	68
Şekil 4.11. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde ultrasonik prop kullanılarak hazırlanan $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ karışım oranı etkisi (kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2g/l)	70
Şekil 4.12. US banyo ve US propla farklı mol oranlarında hazırlanan $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörünün 60 dk sonunda ultrasonik renk giderimine etkisi (karışım süresi= 6 dk, kalsinasyon sıcaklığı=500°C, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	71
Şekil 4.13. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakma süresinin renk giderimine etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı =500°C, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	75
Şekil 4.14. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	76
Şekil 4.15. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	83
Şekil 4.16. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine kalsine süresinin etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı =800°C, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	84
Şekil 4.17. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsine süresinin etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı=800°C, katalizör miktarı=0,2 g/l).....	86
Şekil 4.18. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı= 800 °C, kalsinasyon süresi=60 dakika).....	87

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı=800 °C, kalsinasyon süresi=60 dakika).....	89

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Ultrasonik homojenizator.....	49
Resim 4.1. 4:1 karışım oranına sahip SnO ₂ / TiO ₂ katalizörlerin SEM görüntüleri a) 500°C (ultrasonik banyo kullanıldı) b) 500°C (ultrasonik prop kullanıldı).....	72
Resim 4.2. 4:1 karışım oranına sahip SnO ₂ / TiO ₂ katalizörlerin SEM görüntüleri a) 300 °C b) 500 °C c) 800 °C.....	78

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
OH·	Hidroksil radikali
e	Elektron
h	Değerlik band boşluğu
Kısaltmalar	Açıklama
İOP	İleri oksidasyon prosesi
US	Ultrases
UV	Ultraviole
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
DOM	Doğal organik madde
THM	Trihalometanlar
AKM	Askıda katı madde
TOK	Toplam organik karbon
TOİ	Toplam oksijen ihtiyacı
TeOİ	Teorik oksijen ihtiyacı
EC	Elektrokoagülasyon
DOC	Çözünmüş organik karbon
PAM	Katyonik poliakrilamid
MTBE	Metil bütül eter
BA	Bütrik asit
CV	Kristal violet
RhB	Rhodamine B
RBB	Reaktive Black 5

Kısaltmalar**Açıklama****SEM**

Taramalı elektron mikroskopu

OFX

Ofloksazin

1. GİRİŞ

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durumu ortaya çıkarır. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde olur.

Su kirliliğine etki eden ana unsurların başında sanayi tesislerinin sıvı atıkları gelmektedir. Petrol rafinerileri, otomobil fabrikaları, elektrik üretim santralleri, çimento fabrikaları, tekstil fabrikaları vb. yerlerde fazla miktarda atıksu üretilir. Doğru değerlendirilip arıtılmadığında atıksular çevre ve kişi sağlığı açısından tehlike oluşturur. Bu atık fenol, arsenik, siyanür, krom, kadmiyum gibi toksik maddeler, sentetik deterjanların içerdikleri fosfatlar, radyoaktif kirleticiler, yapay organik kimyasal maddeler ve gübrelerin içerdiği azot ve fosfor gibi çeşitli kirleticiler içermektedir.

Birleşmiş Milletler (BM) istatistik verilerine göre, dünya nüfusunun 9,3 milyara ulaşması beklenen 2050 yılına gelindiğinde iklim değişiklikleri nedeniyle 60 ülkedeki 7 milyar kişi su kıtlığı ile karşı karşıya gelecektir. Son yüzyılda dünya nüfusu iki kat, su tüketimi ise 6 kat artmıştır. Bu rakamlar “temiz su” yun önümüzdeki yıllarda dünyanın gündemini meşgul edecek en önemli meselelerden birisi olduğunu göstermektedir (Anonim, 2005).

Türkiye’de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu’nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur.

Atıksuların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması önemli bir konu olup günden güne deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar katı hale gelmektedir. Atıksuların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (İOP'leri) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır (Vandervivere ve ark., 1998; Azbar ve ark., 2004). İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan (başlıca HO₂, OH), su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir (Huang ve ark., 1993). O₃, O₃/H₂O₂, Vakum-UV, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrases/H₂O₂, Ultrases/O₃ vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan proseslerdir.

Türkiye'de biyoteknoloji alanının önemli bir dalı olan Maya Endüstrisi toplam endüstriyel üretimin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Yüksek su tüketiminin yanı sıra atıksuyun yüksek organik içerikli ve dirençli karakteri sebebi ile arıtım teknolojilerinin uygulanabilirliği ve verimliliği çok önemlidir. Özellikle yapısında yüksek organik madde olmasından dolayı, bu türden atıklar doğrudan çevreye verildiğinde kolayca fakültatif, aerobik ve anaerobik fermantasyona yol açmakta, yoğun bir kötü kokunun yanı sıra her türlü hastalık ve zararlılara da kaynak oluşturabilmektedir.

Bu endüstrinin atıksularının anaerobik-aerobik arıtma kombinasyonu sonrasında proses suyundaki KOİ giderimi büyük ölçüde sağlanmış olsa bile atıksudaki renk ve koku giderilmiş olmamaktadır. Bu koyu renk, maya üretiminin hammaddesi olan melastan kaynaklanmaktadır. Yeterli renk ve koku giderimi sağlanmadığı durumlarda, maya atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik görünümü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır.

Maya endüstrisi'ndeki çıkış proses atıksuları evsel atıksu karakterinde olmakla birlikte yüksek organik yüke sahip olduğundan biyolojik arıtma (anaerobik-aerobik)

teknolojileri ile arıtılmaktadır. Bu atıksular, nitrifikasyon ve denitrifikasyona tabi tutulmaktadır (Delipinar, 2007).

Literatürde maya atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda bir çok yöntem geliştirilmiştir. Daha önce denenmiş olan biyolojik-mekanik arıtma, biyolojik-kimyasal proseslerin kombinasyonu, kimyasal çöktürme, membran prosesler, Fenton oksidasyonu vb. gibi proseslere alternatif olarak sonokimyasal ve yarı iletken katalizörlerin beraber kullanılması da araştırılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı maya endüstrisi atıksuyunun ultrases ile renk ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) giderilmesidir. Atıksu Orta Karadeniz’de bulunan bir maya fabrikasından temin edilmiştir. Çalışmada ultrasonik renk ve KOİ giderimine etki eden parametreler incelenmiştir.

2. ATIKSU

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara atıksu denir.

2.1. Atıksu Kirlilik Parametreleri

2.1.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)

Atıksulardaki organik maddenin ölçüsü olarak, biyokimyasal oksidasyon (karbonlu maddelerin oksitlenmesi) sırasında harcanan oksijen miktarıdır ve bu değer de BOİ olarak adlandırılır. Organik maddenin biyokimyasal oksidasyonu için mikroorganizmalar tarafından kullanılan çözülmüş oksijen miktarının ölçüsüdür. Biyokimyasal oksidasyon, su içinde bir yanma olayıdır. Bu yanma esnasında suda çözülmüş (erimiş) oksijen kullanılır. Sarf edilen oksijen miktarı sudaki organik madde miktarı ile doğru orantılıdır.

2.1.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Kimyasal olarak oksitlenebilen organik maddelerin oksijen ihtiyacı KOİ ile ifade edilir. KOİ organik karbonun CO_2 , H_2O ve amonyağa kadar tamamen okside edilmesi için gereken oksijen miktarıdır. KOİ asit ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyici (potasyum dikromat gibi) vasıtasıyla ölçülür.

2.1.3. Toplam organik karbon (TOK)

Sudaki organik karbonun, çözülmüş veya askıda katı hallerinin toplamıdır. Toplam organik karbon içerisinde siyanat, elementel karbon ve tiyosiyanat da bulunabilir. Özellikle düşük organik madde konsantrasyonları için uygun bir parametredir.

2.1.4. Toplam oksijen ihtiyacı (TOİ)

Numune platinle katalizlenen bir yanma odasında kararlı son ürünlere çevrilir ve bu esnada sarf edilen oksijen miktarı toplam oksijen ihtiyacı olarak adlandırılır.

2.1.5. Teorik oksijen ihtiyacı (TeOİ)

Atıksularda bulunan karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve bunların ayrışma ürünleri genel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azottan meydana gelir. Numunenin kimyasal formülü biliniyorsa, içindeki karbonun oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarı bulunabilir. Bu değer KOİ ve BOİ'den daha büyüktür. Çünkü KOİ'de bile, kimyasal olarak oksitlenmeyen bir miktar karbonlu madde daima bulunur.

2.1.6. Azot-Fosfor

Azot ve fosfor elementleri, mikroorganizmaların büyümesi için çok gereklidir. Bunlara besi elementleri (nütrient) denir. Azot, proteinlerin sentezi için temel yapı taşı olduğundan, atıksuların biyolojik yollarla tasfiyesinde azot konsantrasyonunu bilmeye ihtiyaç vardır. Suyun azot miktarı az ise, tasfiye için dışarıdan azot ilavesi gerekebilir. Aksine, eğer, yüzeysel sulara verilen atıksu deşarjları sebebiyle oluşan alg ve yosunlarının kontrolü istenirse, alıcı ortamlara verilmeden önce, azotun uzaklaştırılmasına veya miktarının azaltılmasına ihtiyaç vardır (Muslu, 1996).

2.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri

2.2.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtma atıksu içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilen katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Bu amaçla kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Genel olarak biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında da fiziksel arıtma tesisleri kullanılır. Bu şekilde atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin bir kısmının giderilmesi mümkün olacaktır.

Kimyasal veya biyolojik arıtma tesislerin başında kurulan fiziksel arıtma tesisleri, ana arıtma sistemine gelecek kirlilik yükünü azaltacak, tesis içindeki boru, vana vb. ekipmanların zarar görmesini engelleyecek ve işletme maliyetini düşürecektir.

2.2.2. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma prosesleri aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılabilir. Aerobik arıtma havanın bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Aerobik arıtma uygulamaları; aktif çamur, biyofilm, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalı lagünlerdir. Anaerobik arıtma ise havasız ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları ise sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir. En yaygın aerobik biyolojik arıtma uygulaması, aktif çamur prosesidir. Aktif çamur prosesi; ön çöktürme havuzu, havalandırma havuzu, son çöktürme havuzu ve dezenfeksiyon ünitesinden oluşur.

2.2.3. Kimyasal arıtma yöntemleri

Suda çözünmüş halde ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesini ve sudan uzaklaştırılmasını sağlar. Kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atıksuya kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kimyasal arıtma proseslerinde çöktürme işlemini sağlayan bu kimyasal maddelere koagülant madde adı verilir. Kimyasal arıtma prosesinin üniteleri, atıksuyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon bölümü, atıksuyun çökmesini sağlayacak kimyasal maddelerin ilave edildiği koagülasyon bölümü ve koagülant ilave edilmiş atıksuyun uygun hızda karıştırılması ile flokların oluşmasını ve çökmesini sağlayan flokülasyon bölümüdür.

2.2.4. İleri arıtma yöntemleri

Azot Giderme

Atıksuyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon kademesinden önce nitrite sonra nitrate dönüştürülür. Daha sonra denitrifikasyon kademesinde anoksik şartlar altında azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır.

Fosfor Giderme

Fosfor bileşiklerini gidermek için kimyasal ve biyolojik metotlar ayrı ayrı veya birlikte kullanılır. Kimyasal arıtma işleminde kireç, alüm, demirklorür, veya sülfat gibi kimyasal maddeler kullanılarak yüksek pH değerlerinde fosfor, fosfat tuzları halinde çöktürülür. Biyolojik metotlarla fosfor arıtımı, biyolojik arıtma sırasında fosfatın mikroorganizmalarca alınması ile sağlanır.

Filtrasyon

Biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinde yeterince giderilemeyen askıda katı maddelerin ve kolloidlerin tutulması amacıyla uygulanır. Filtrelerde kum, çakıl, granit vb. dolgu malzemeleri kullanılır.

Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, suda çözülmüş maddelerin elverişli bir ara yüzeyde toplanması işlemidir. Arıtma tesisi çıkış suyunda istenen kalitenin sağlanabilmesi için su bir aktif karbon ortamından geçirilir.

İyon Değiştirme

Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan atıksu bünyesinde istenmeyen anyon ve kationların uygun bir anyon ve kation tipi iyon değiştirici kolonda tutulması işlemidir.

Ters Osmoz

Genellikle endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çözülmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanım amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

Ultrafiltrasyon

Yarı geçirgen membranların ters osmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur.

2.2.5. İleri oksidasyon yöntemleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca $\text{OH}\cdot$ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya $\text{O}(\text{I})$ olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir (Loraine ve Glaze, 1992). Çizelge 2.1'den görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\text{OH}\cdot$) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, vakum UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrases/ H_2O_2 , Ultrases/ O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan proseslere örnek verilebilir. (Legrini ve ark., 1993; Zhou ve ark., 2002; Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Yonar, 2005a).

Çizelge 2.1. İleri oksidasyon proseslerinin oksidasyon potansiyelleri (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008)

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ(eV)
(OH·)	2,80
O(1D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Perhidroksil Radikali	1,70
Permanganat Radikali	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

İleri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
2. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
3. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde çok azdır.
4. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha kısadır.
5. İleri oksidasyon proseslerinde diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyulması, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlamakta ve arıtma tesisi için yapılacak harcamalar daha az olmaktadır (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

İOP'nin su ve atıksu arıtımında uygulamaları

İOP'ler kentsel veya endüstriyel atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlar için kullanılabilir.

- 1) organik (KOİ) içeriğinin azaltımı
- 2) spesifik mikrokirletici giderimi
- 3) çamur arıtımı
- 4) kararlı organiklerin biyolojik parçalanabilirliğinin artırılması
- 5) renk ve koku giderimi

2.2.6. İOP verimini etkileyen su kalitesi parametreleri

Alkalinite

Hidroksil radikalleri seçici olmadıkları için hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikler de okside ederler. Hem karbonat hem de bikarbonat hidroksil radikallerini tüketerek karbonat radikallerini oluşturur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganikler ile reaksiyona girebilir ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür.

Doğal organik madde (DOM)

DOM, makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, OH \cdot radikalini tüketerek İOP verimini düşürür. Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan OH \cdot miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır. Sularda yüksek konsantrasyonlarda DOM bulunması halinde etkin olarak İOP uygulanabilmesi için daha yüksek oksidan dozu ve uzun temas süresi gereklidir.

Nitrat ve nitrit

Hidrojen peroksit ve UV foto-oksidasyonu sonucu $\text{OH}\cdot$ oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az $\text{OH}\cdot$ oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorplar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/L) halinde, UV tabanlı İOP'lerin verimini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Fosfat ve sülfat

Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlardadır ancak $\text{OH}\cdot$ tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. $\text{OH}\cdot$ ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/ H_2O_2 /UV sistemleri için bu iyonların etkisi ihmal edilebilir. Ancak TiO_2 katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmaktadır.

Bulanıklık

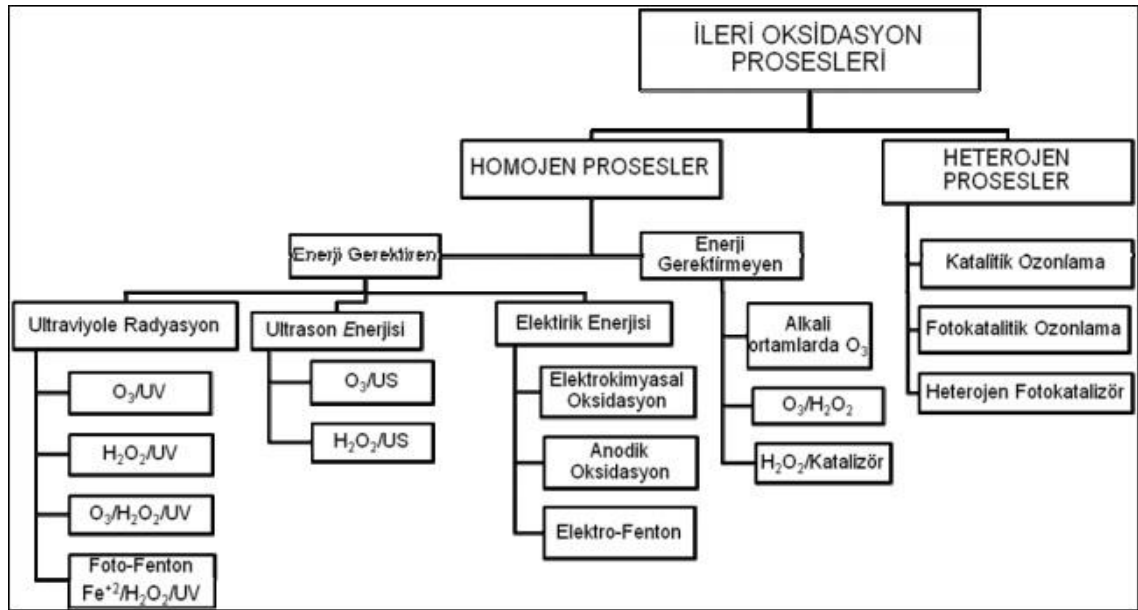
UV radyasyonu kullanılan İOP için suyun bulanıklığının artması oksidasyon verimini düşürür. Bulanıklık sudaki ışık geçirimsizliğini azalttığı için UV ışığının absorplanması azalacak ve UV tabanlı İOP'lerde daha az $\text{OH}\cdot$ üretilmesine sebep olacaktır.

2.2.7. İOP'lerin sınıflandırılması

İOP'ler genel olarak $\text{OH}\cdot$ üreten prosesler olarak tanımlanır. İOP'lerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Çizelge 2.2 ise bazı ileri oksidasyon proseslerinin reaksiyon mekanizmalarını göstermektedir.

Çizelge 2.2. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmaları
(Joseph ve ark., 2009)

İLERİ OKSİDASYON PROSESİ	REAKSİYON MEKANİZMASI
UV-Hidrojen peroksit-ozon	$O_3 + OH^- \rightarrow OH^\bullet$ $3O_3 + hv \rightarrow 2OH^\bullet$ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^\bullet$ $H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2OH^\bullet$ $H_2O_2 + O_3 + hv \rightarrow OH^\bullet$
Fenton Reaksiyonu	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$
Yarı iletken fotokataliz (TiO ₂ – yarı iletken)	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2^- + OH^\bullet$ (veya TiO_2^+) $TiO_2^- + O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O$ $TiO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O + OH^\bullet$ $TiO_2^- + 2H^+ \rightarrow TiO_2 + \bullet H$ $H^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$ $H^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$
Islak Oksidasyon	$RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$ $RH + HO_2^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O_2$ $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH^\bullet$ $RH + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ $R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$ $ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$
Sonoliz	$H_2O +))) \rightarrow OH^\bullet + OH^-$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
Sonofotokataliz (+ H ₂ O ₂)	
i. Su sonolizi	$H_2O +))) \rightarrow OH^\bullet + OH^-$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
ii. H atomuyla H ₂ O ₂ reaksiyonu	$H_2O_2 + H^\bullet \rightarrow H_2O + OH^\bullet$
iii. H ₂ O ₂ fotolitik bozunması	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^\bullet$
iv. Süperoksitlerle (TiO ₂ ile birlikte UV kullanımı) H ₂ O ₂ reaksiyonu	$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2$
v. Elektronlarla (UV+ yarı iletken katalizör)	$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\bullet + OH^-$



Şekil 2.1. İOP sınıflandırılması

Hidrojen Peroksit/Ozon (H_2O_2/O_3)

Ozon seçici ve güçlü bir oksidandır. Oksidasyon potansiyeli asidik koşullarda 2,07 V ve bazik koşullarda 1,24 V'dur. Ozon oksidasyonunda iki temel mekanizma rol oynar. Ozonlama sırasında ozonun bir kısmı doğrudan organik madde ile reaksiyona girerken, H_2O_2 , UV radyasyonu ve doğal organiklerin bulunması durumunda ozon, zincir reaksiyonlar sonucu reaktif serbest radikaller oluşturur. Hidrojen peroksitin katalizör olarak eklenmesi, ozonun parçalanmasını ve reaktif serbest radikallerin oluşumunu hızlandırır. Bu radikaller, süper oksit, ozonit radikali ve hidroksil radikallerdir. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO_2^-) dönüşür. H_2O_2 iyonları ozonla reaksiyonu yavaştır ancak hidroperoksit iyonunun reaksiyonu oldukça hızlıdır.

UV sistemleri

Fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerdir. Fotokatalitik oksidasyonda organik moleküllerin, hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidanlar ve kısa dalga boylu

UV ışığı radyasyonu ile okside olup minerilizasyonun gerçekleştiği proseslerdir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir.

Ozon/UV (O₃/UV)

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon, UV ışığını adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması; hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ve UV ışığı ile fotoliz yoluyla gerçekleşir. UV/O₃ kombinasyonu, doğal ve sentetik organik bileşiklerin gideriminde bu oksidanların tek başına uygulandıkları proseslere göre daha etkindir. UV/O₃ prosesi H₂O₂/UV prosesine göre daha fazla OH· üretir.

Hidrojen peroksit /UV (H₂O₂/UV)

H₂O₂, 290 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileşip ışıl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu tepkime pH'ya, H₂O₂ konsantrasyonuna, UV ışımaya süresi ve yoğunluğuna bağlıdır. Alkali koşullarda H₂O₂'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışımaya süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşması artmaktadır.

Katalizör /UV

Fotokatalitik oksidasyonda TiO₂, SnO₂, SnO, ZnO, ZnS gibi çok çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır. Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde genellikle, yarı iletken olarak metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir. Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar ve bu şekilde hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilirler. Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspanسیونlarda ışık etkisi ile OH· radikalleri oluşmaktadır. Pek çok durumda nano büyüklükte TiO₂ partikülleri kullanılır. Titanyum dioksit zehirsiz oluşu ve suda çözünmemesinden

dolayı tercih edilen bir katalizördür. Ayrıca TiO₂ ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşmaktadır. TiO₂ tabanlı fotokataliz reaksiyonlar, UV tabanlı diğer İOP'lere göre daha yüksek dalga boylarında (300-380 nm aralığında) tepkime verirler.

Fenton Tabanlı İOP

OH[·] kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ile üretilmektedir ve en yaygın kullanılan kimyasal proses Fenton prosesidir. 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilen ve daha sonra “Fenton Reagent” olarak adlandırılan Fenton prosesi 1960'lı yıllardan itibaren toksik organiklerin parçalanması amacıyla bir oksidasyon prosesi olarak uygulanmaya başlanmıştır. Fenton arıtımı, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimi sağlamaktadır. Oksidasyon ve koagülasyonu birleştiren Fenton arıtımı bu sebepten ötürü çift arıtım etkisine sahiptir. Fenton prosesi Fe²⁺ ve H₂O₂ karışımının varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon uygulamasıdır. Fenton prosesinde önce H₂O₂'in, Fe²⁺ katalizörlüğünde asidik bir ortam içerisinde OH[·] oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır ve bu şartlar altında aşağıdaki kompleks redoks reaksiyonları basamaklar halinde gerçekleşmektedir. Hidrojen peroksit, kısmen güçlü bir oksidandır. Bununla birlikte; uygun peroksit konsantrasyonlarında kinetik sınırlamalardan dolayı DOM veya belirli kararlı kirleticiler için tek başına kullanılması durumunda etkin değildir. Radikallerin oluşumu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır. Fe⁺² nin tüketimi sonucu hidroksil radikali üretilir. Fenton oksidasyonuna UV ışığı ilave edilirse Fe⁺³ den tekrar Fe⁺² üretilir ve Fe⁺² ve H₂O₂ den hidroksil radikal üretimi devam eder. Bu proses foto-fenton olarak adlandırılır.



Sonoliz

Ultrases prosesi bir kimyasal oksidasyon prosesidir. H, OH, OH₂, H₂O₂ radikallerinin oluşmasına dayalıdır. Sucul ortama verilen ses dalgalarıyla kavitasyon olayı gerçekleşir. Kabarcıklar oluşur ve patlar. Bu olayın sonucunda çok büyük bir enerji açığa çıkar. Bu bir akustik kavitasyon olayıdır. Akustik kavitasyonun fiziksel ve kimyasal etkileri ile zararlı organik maddelerin kararlı ve zararsız son ürünlere dönüşmesi gerçekleşmiş olur.

2.3. Ultrases ile Atıksu Arıtımı

2.3.1. Ultrases

Ses, iletken bir ortamda sıkışma ve gevşemeye neden olan sinüzoidal dalga şeklinde ilerleyen mekanik bir enerjidir. Yani ses iletken ortamda mekanik titreşimlere neden olur. Sesin frekans birimi Hertz'dir (Hz). Hertz saniyedeki dalga sayısıdır; saniyede 1 dalga 1 Hz, 1000 dalga 1 kiloHertz (KHz), 1 milyon dalga ise 1 megaHertz'dir (MHz). Bir ortam içinde oluşan mekanik titreşimlerin birim zaman (s) içindeki tekrarlama sayısı 16–20000 arasında olduğu zaman insan kulağı bu titreşimleri algılayabilir ve buna “ses” adı verilir. Titreşimlerin tekrarlama sayısı saniyede 20'den az olduğunda infrases, 20000'den fazla olduğunda ultrases adını alır. İnfrases ve ultrases insan kulağı tarafından duyulamaz.

Ultrasesin kimyasal reaksiyonlara etkisi ilk olarak 1927'de Richards ve Romire tarafından araştırılıp bir makale şeklinde yayınlanmıştır. Bu makaleden sonra bilim dünyası ultrasesin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini araştırmaya başlamış ve diğer konvansiyonel yöntemler ile ultrasesin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Dolayısıyla organik, inorganik, organometalik sentezlerde ultrasesin özel kullanımı olarak sonokimyasal çalışma alanı ortaya çıkmıştır. Ultrases prosesi; ses ile desteklenen ve geliştirilen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Son yıllarda önem kazanan ve çalışılan bir yöntem olan ses ile kimyasal oksidasyon yöntemi, güçlü ses

kullanımı sonucu atıksuda oluşan kimyasal reaksiyonların etkileri olarak özetlenebilmektedir. Bu yöntemdeki kimyasal reaksiyonlar uygun basınç ve sıcaklık koşulları altında hızlandırılarak, atıksudaki toksik maddelerin çeşitli az zararlı son ürünlere dönüşmesi amaçlanmaktadır. Sesin sıvıdaki hızı yaklaşık 1500 m/s olduğundan ultrases yaklaşık olarak 7,50-0,015 cm arasında bir akustik dalga boyuna sahiptir. Buna karşılık ultrases frekans aralığı 20kHz-10mHz arasında değişim göstermektedir. Ultrases frekans aralıklarını 3 ana gruba ayırmak mümkündür.

1. Düşük Frekans-Yüksek Güçlü Ultrases (Konvansiyonel Güçte Ultrases Aralığı) (20-100 kHz)
2. Orta Frekans-Düşük Güçlü Ultrases (Sonokimyasal Prosesi Ses Aralığı) (300kHz-1mHz)
3. Yüksek Frekans-Düşük Güçlü Ultrases (Diagnostik Ses Aralığı) (2-10 mHz)

20 kHz - 1 mHz arasındaki frekanslar sonokimyasal için kullanılırken, buna karşılık 1 mHz den büyük frekans değerleri ise tıbbi ve diagnostik çalışmalar için kullanılmaktadır.

2.3.2. Ultrasenin etkileri

Ultrasenin etkileri fiziksel etkiler, biyolojik etkiler ve kimyasal etkiler olarak incelenebilir. Fiziksel etkileri şunlardır; yeterince büyük şiddetli ultrases dalgaları sıvılarda kabarcıklanma yaratır. Bu yol ile sıvı içinde bulunan katı cisimciklerin ve bakterilerin parçalanması sağlanır. Farklı ortamlarda ve farklı ultrases dalgaları ile yapılan deneyler, ses titreşim enerjisinin ısı enerjisine dönüştüğünü ve ortamın ısındığını göstermiştir. Bu da fiziksel etkilerde ısı etkisini göstermektedir. Bir sıvı içinde ilerleyen şiddetli bir ultrases dalgası hava-sıvı sınırında yansıdığı zaman sıvı molekülleri püskürür ve sıvı yüzeyinde bir sis tabakası gözlenir. Böylelikle ultrasenin sis oluşumuna neden olduğu görülür. Bazı durumlarda da katı ve sıvı içinde çözülmüş bulunan gazların arıtılması gerekebilir. Bu amaçla gazdan arıtılmak istenen madde ultrasese tabi tutulur.

Biyolojik etkileri incelendiğinde ultrasese maruz kalmış bir organın sıcaklığının arttığı gözlemlenir. Bu biyolojik etkilerden ısı etkisini tanımlamaktadır. Ultrases bir organda yayılırken hücre grupları periyodik basınç değişimine maruz kalır. Bu olaya sesin mikro masaj etkisi denir. Ultrasesin elektriksel etkisi de bulunmaktadır. Bazı protein veya selüloz molekülleri gibi iri biyolojik moleküller piezoelektrik olayı gösterirler. Ultrasesin oluşturduğu basınç değişimi iri biyolojik parçacıkların elektriksel kutuplanmasına yol açar. Bu etkilerin yanı sıra ivme etkisi de görülmektedir. Ultrases titreşimini alan bir ortam parçacığı oldukça büyük mekanik ivme ile titreşir.

Kimyasal etkileri içinde de reaksiyon hızlanması, oksitlenme, bileşim bozulması, kristallenme, kaynama sıcaklığı değişmesi, molekül zincirlerinin parçalanması etkileri de sayılabilir. Sonikasyonun kimyasal reaktivite üzerine olan yararlı etkilerini aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Reaksiyonu hızlandırır
- Düşük basınç şartlarının kullanılmasına sebep olur.
- Ham reaktiflerin kullanımını kolaylaştırarak prosesi daha ekonomik yapar.
- Eski reaktanların reaktivitesini artırarak kullanılmayan sentez tekniklerini yeniden canlandırır.
- Reaksiyonlar için gereken adım sayısını azaltarak, tek bir reaktör kullanılmasını sağlar.
- İstenilen üretim periyodunu azaltır.
- Radikal reaksiyonları artırır.
- Katalizör verimini artırır.
- Zor reaksiyonları başlatır.

2.3.3. Ultrasesin kullanım alanları

Ultrason teknolojisinin başlıca kullanım alanlarına örnek verilecek olunursa;

1. Maden Bilimi ve Makine Teknolojisi

- Erimiş metalleri saf hale getirme
- Ultrasonik şekillendirme, yüzey temizleme

- Ultrasonik kaynak
- Kesme
- Gözenekli materyallerin sıvılarla emdirilmesi

2. Kimyasal ve Biyo-Kimyasal Teknolojilerde

- Ekstraksiyon, sorpsiyon, filtrasyon ve kurutma
- Emülsiyon-süspansiyon hale getirme, karıştırma, dispersiyon yapma, homojenizasyon
- Parçalama, çözme, flotasyon ve koagülasyon
- Gaz giderme, buharlaştırma
- Yüzey temizleme
- Polimerizasyon ve depolimerizasyon
- İlaçların hazırlanması
- Biyo-materyallerin sentezi

3. Çevre Teknolojisinde

- Su işletmeleri
- Kontamine katı materyallerin saflaştırılması
- Sigaradaki dumanın koagülasyonu

4. Yağ ve Gaz Endüstrisinde

- Petrol ve gazın üretiminde, işlenmesinde, taşınmasında

5. Gıda Endüstrisinde

- Meyve sularının ekstraksiyonu
- Süt tozlarının hazırlanması

6. Enerji Sanayinde;

- Akustik brülör
- Isı değıştiricilerin duvarlarındaki tortuların uzaklaştırılması

7.Tıp Sektöründe

- Tanısal amaçlı
- Tedavi amaçlı

Medikal alanda kullanımını ikiye ayırılır:

Ultrasesin tıpta tanısal alanda kullanılmaya başlaması 1950'lerden itibaren olmuştur.

Tanı amacıyla ultrases' i ilk kullanan kişi Avusturyalı araştırmacı Dr. Karl DUSSIK'

tir. Yumuşak dokuları da görüntüleyebilmesi ve röntgen ışınlarından çok daha zararsız olması gibi özellikleri ile ultrases; tanı tekniği açısından, diğer tekniklere göre büyük avantajlara sahiptir. Ayrıca iyonize etkisi de olmayan ultrases ile tanı sistemleri özellikle son 20 yıl içerisinde çok geliştirilmiş ve bilgisayarlarla donatılarak uygulamaya koyulmuştur.

Tedavi olarak kullanımında ise ultrases, 1929 yılından itibaren de ısı etkisinden yararlanılarak bir tür tedavi aracı olarak tıpta kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde cerrahi uygulamalarda, onkolojide de kanserli hücelere karşı kullanılmaktadır. Ayrıca ultrases; dişçilikte, fizik tedavide, göz hastalıklarında da kullanılmaktadır. Tıp sektöründe kullanımı diğer şu durumlarda da gerçekleşmektedir (Büyüktanır, 2010):

- Hamilelik boyunca çocuğun gelişimi ve sağlık takibi,
- Karaciğer hastalıkları,
- Boyun incelemesi(özellikle tiroid bezi hastalıkları)
- Safra kesesi taşı ve hastalıkları,
- Böbrek taşı ve hastalıkları,
- İdrar torbası hastalıklarında,
- Kadın üreme sistemi hastalıklarında,
- Erkek üreme sistemi hastalıklarında(prostat, penis skrotum),
- Bazı kanser türleri taraması,
- İnfeksiyon teşhisi,
- Kalp incelemesi.

2.4. Ultrases Dalgaları

Atomların titreşim doğrultusu ile enerjinin yayılım doğrultusu birbirinden farklıdır. Genlik-uzaklık eksen takımı ile hareketin dalgasal gösterilişinde yayılım doğrultusu bellidir ve uzaklık eksenidir. Fakat titreşim doğrultusu burada belli değildir. Titreşim ve yayılım doğrultularına göre ultrasonik dalgalar başlıca üç çeşittir.

1. Boyuna Dalga
2. Enine Dalga
3. Yüzey Dalgası

2.4.1. Boyuna dalga

Titreşim ve yayınım doğrultuları aynıdır. Buna aynı zamanda basınç dalgası adı da verilir. Normal (yüzeğe dik ışın veren) problemlerle muayene de bu dalga kullanılır. Katı, sıvı ve gaz her türlü maddesel ortamda yayınabilir. Günlük hayattan bildiğimiz ses dalgası bu çeşittir. Yayınma hızı diğer ultrasonik dalgalardan daha yüksektir.

2.4.2. Enine dalga

Titreşim ve yayınım doğrultuları birbirine diktir. Buna aynı zamanda kayma dalgası adı da verilir. Açıl problemlerle muayenede bu dalga kullanılır. Yalnız katı ortamlarda yayınabilir. Sıvı ve gazlarda yayınamaz. Yayınma hızı boyuna dalganın yaklaşık yarısı kadardır.

2.4.3. Yüzey dalgası

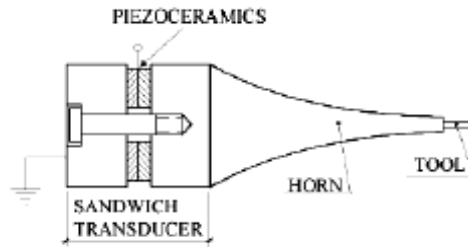
Titreşim hareketi yayınım doğrultusuna dik bir elipstir. Genlik değıştikçe elips büyür, küçülür veya sıfır olur. Yalnız yüzeğe yayındıkları ve malzeme derinliğine nüfuz etmedikleri için bu isim verilmiştir. Malzemenin takriben bir dalga boyu derinliğinde titreşim, yani ultrasonik enerji sıfırdır. Hızı enine dalgalardan biraz küçüktür.

2.4.4. Ultrases dalgalarının elde edilmesi

Ultrasonik frekansları, titreşim hareketi üretmek ve algılamak da titreşim enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü ile açıklanmaktadır. Ultrasonik titreşimler magnetik etki veya piezoelektrik etki sonucu elde edilir (Sweeney, 1957). Ultrases probu elektrik enerjisinin ultrases enerjisine dönüştüğü veya bunun tersinin yapıldığı yerdir.

Prob ultrases enerjisinin vericisi ve alıcısıdır. Ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümü sistemini özetleyecek olursak; önce elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde transdusere uygulanır, transduserde bu enerji mekanik enerjiye dönüştürülür, transduser tarafından yayılan ses dalgaları bir akustik enerji oluşturur ve son olarak da sıcaklık ve basınç şartlarıyla oluşan kaviteasyon baloncuklarının oluşturduğu kaviteasyon enerjisi ortama yayılır.

Magnetostriktiv olay düşük frekanslarda ultrasonik enerji üretiminde kullanılır. Bazı malzemeler, örneğin nikel, nikel alaşımları, çelik ve ferritler, magnetik etki ile boyut değiştirirler. Üzerinden alternatif akım geçen bir bobinin içine konan nikel çubuğun boyu akım yön değiştirdikçe uzar veya kısalır. Akım yüksek frekansa çıktığında çubuk aynı frekansla titreşir. 20-40 kHz frekanslar ve azalan verimle 100 kHz'e kadar olan frekanslar bu metotla üretilebilir. Magnetostriktiv problemler dış etkenlere dayanıklıdır. Bu nedenle betonun ve kayaların muayenesinde, denizaltı sonar sisteminde ve düşük ultrasonik frekanslar gerektiren diğer uygulama alanlarında örneğin ultrasesle temizleme için magnetostriktiv problemler tercih edilirler.

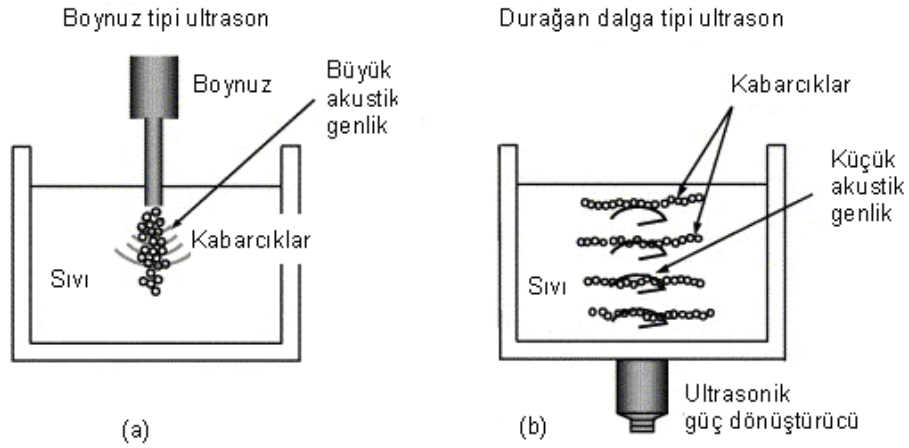


Şekil 2.2. Transduser şekli

Piezoelektrik olay ise bazı kristallerin mekanik baskı ve gerilime maruz kaldıklarında elektrik açığa çıkarmasıdır (Clarke, 1969). Elektriksel olarak yüksüz ve yapısal simetri merkezi bulunmayan bir kristale uygulanan basınç, artı yüklerin merkezi ile eksi yüklerin merkezinin birbirlerinden hafifçe ayrılmasına ve kristalin karşılıklı yüzeylerinde zıt yüklerin ortaya çıkmasına neden olur. Yüklerin bu şekilde ayrılması bir elektrik alanı yaratır ve kristalin karşılıklı yüzeyleri arasında ölçülebilir bir potansiyel farkı oluşur. Piezoelektrik etkiyi ifade eden bu sürecin terside geçerlidir. Ters piezoelektrik etkide, karşılıklı yüzeyleri arasına bir elektrik gerilimi uygulanan

bir kristalde boyutsal bir şekil değişimi oluşur ve dik olarak yüksek frekanslı ultrases dalgaları açığa çıkar. Piezoelektrik malzemeler kuvars ve turmalin gibi doğal olarak piezoelektrik etki gösteren kristaller ile kutuplanma sonrasında piezoelektrik etki gösteren ferroelektrik malzemeler olmak üzere başlıca iki malzeme grubundan oluşur. Doğada mevcut birçok kristal piezoelektrik olmasına rağmen kurşun – zirkonyum - titanat gibi sentetik seramik maddeler ultrases prosesinde en çok kullanılan maddelerdir.

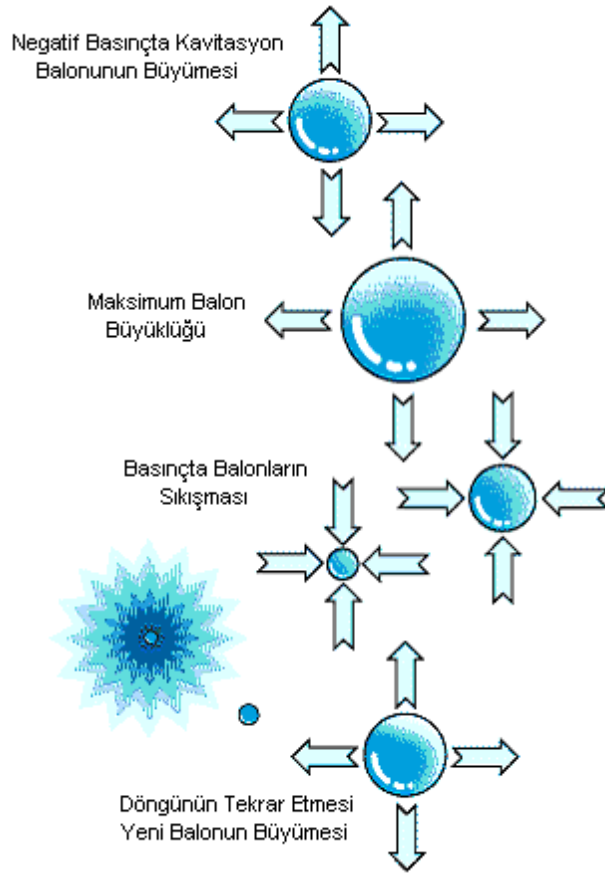
Ultrases ile ilgili yapılan çalışmalarda boynuz tipi ve durağan dalga tipi olmak üzere iki tip sonokimyasal reaktör kullanılmaktadır. Boynuz tipi sonokimyasal reaktörde ultrasonik bir boynuz sıvı içerisine daldırılır ve boynuz ucundan doğrudan bir ultrasonik dalga ile sıvı radyasyona maruz bırakılır. Boynuz ucuna yakın akustik genlik (ultrasonik dalganın basınç genliğidir), 10 atm'ye kadar yükselebilir. Ancak bir boynuzdan yayılan ultrasonik dalga yaklaşık olarak küresel bir dalgadır ve akustik genlik kısa sürede yok olur (boynuzun ucundan olan mesafe artarken). Durağan dalga türü sonokimyasal reaktörde ultrasonik bir enerji iletim sistemi sıvı kabının dış yüzeyine tutturulur ve sıvı, sıvı kabının dış yüzeyinden ultrasonik bir dalga ile radyasyona maruz bırakılır. Ultrasonik dalganın durağan dalgası sıvı içerisinde oluşur ve durağan dalga türü sonokimyasal reaktördeki tipik akustik genlik, boynuz tipi bir sonokimyasal reaktörden çok daha küçüktür. Ayrıca durağan dalga türü bir sonokimyasal reaktördeki kabarcıklar bir bölgede toplanır ki bu bölgede akustik genlik kritik değere yakın olur. Bjerknes kuvveti olarak adlandırılan durağan bir ultrasonik dalgadan gelen kabarcıklar üzerine etkiyen radyasyon kuvvetinin yönü bu kritik değerde ters döner. Ultrases frekansı 20 kHz olduğunda akustik genliğin kritik değeri 1,75 atm kadardır.



Şekil 2.3. a) Boynuz tipi ultrason reaktörü b) Durağan dalga tipi ultrason reaktör

2.4.5. Ultrases prosesinin mekanizması

Ultrases dalgaları sıkışıp – seyrelmeler şeklinde maddesel ortamlarda yayılan titreşim enerjisidir. Ultrases dalgalarının bu sıkışıp seyrelme şeklindeki belirgin özelliği ultrasesle temizlemeye neden olan kavitasyon için önemlidir. Kavitasyon kavramı altında bir sıvının içinde boşlukların oluşumu ve bunu takiben de patlaması anlaşılır.



Şekil 2.4. Kaviteasyon olayının etkisi

Kaviteasyon genellikle sıvılar içinde herhangi bir küçük basınçta oluşur. Kaviteasyon olayının oluş sırası şöyledir: Ultrases dalgalarının seyrelme fazında boşluk biçiminde bir kesilme olur. Bu boşluk ise verilen sıvının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır ve boşluk, çeperlerin üst yüzey geriliminin, artan basıncın etkisi ile düşmesi sonucu bozunur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde, saniyelik şok dalgaları oluşur. “Kaviteasyon” olarak adlandırılan bu olay sonucunda 1000 atm'nin üzerinde basınç ve büyük bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Ultrasoniğin temel prensibi de açığa çıkan bu yüksek ısı ve enerjinin kullanılabilirliği üzerinedir.

Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

a) Frekans: Yayınımın frekansı arttığında gerilme fazı kısılması ile sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayınımın gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir. Ultrasonik frekans MHz alanına yükseltirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.

b) Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozif kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olunca viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.

c) Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşliğinde azalmaya sebep olurlar.

d) Çözücü Buhar Basıncı: Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

e) Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini söndürür.

f) Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kavitasyonel yığının yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı

sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz. Bunlar;

-Sonikatörde kullanılan transduser, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.

-Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep verir.

-Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken birçok küçük kabarcıklar çıkar.

h) Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azaltılır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle gösterilebilir. 118 kHz deki ses suyu 1 km geçtikten sonra yoğunluğu yarısına azalır. 20kHz ses için aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır.

Sonokimya başlıca, sıvı bileşen içeren ve bu sıvı bileşenin içinde kavitasyonun meydana geldiği reaksiyonlarla ilgilenir. Ultrasonik yayınımla etkilenen kimyasal reaksiyonların bazı tipik sınıfları aşağıda verilmiştir.

- Homojen Reaksiyonlar
- Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonlar
- Heterojen Sıvı-Sıvı Reaksiyonlar

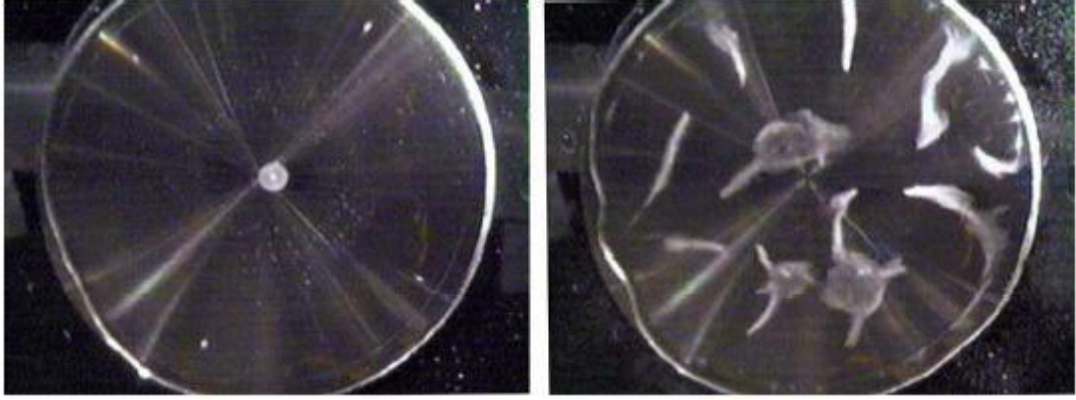
Genel olarak ultrases enerjisinin, kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılması ile bir çok yararlı etkilerin elde edilmesi mümkündür.

Ultrases prosesinde uygun sıcaklık ve basınçta sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde H, OH, H₂O₂ gibi radikaller oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller atıksudaki toksik ve organik bileşiklerin CO₂, N₂, NO₃, COOH gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır (Bremmer, 1990; Serpone ve ark., 1994).

Ultrases dalgalarının (15 kHz ve 10 mHz dalga boyu sıklığı arasında) atıksuya verilmesinin hemen ardından sucul ortamda genleşme dalgaları (negatif basınç) ve sıkışma dalgaları (pozitif basınç) meydana gelmektedir. Homojen bir sıvı ortamında sıvı moleküllerinin basıncı sıvının buhar basıncından düşük olması sonucu sucul kavitasyon oluşmaktadır. Mekanik titreşim sonucu sucul ortama verilen ses dalgaları basınç ve basınçsız çevrimin çözeltide oluşmasını sağlamaktadır. Basınçsız çevrim sırasında, çözeltideki küçük kabarcıklar zayıf noktalar sayesinde hava ile dolarak, hemen yüzeyde hava kabarcıkları olarak ortaya çıkarlar. Bu kabarcıklar basınçlı ve basınçsız çevrim sırasında sırayla iyice küçülür veya büyür. Bir zaman sonra kabarcıklar, ultrases dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kabarcıkların yüzeyinde oluşan basıncın etrafındaki çözeltideki basıncına dayanamaz duruma gelir ve kabarcık boyutları kritik genişliğe ulaşır. Bunun sonucunda kabarcıklar jet hızı ile müthiş bir ışık patlaması (Sonoluminescence) oluşmaktadır. Bu patlama prosesi akustik kavitasyon olarak adlandırılmaktadır (Suslick ve ark., 1987). Kavitasyon sırasında, organik maddenin bulunduğu sucul ortamda, hızlı karıştırma ile kütle ve ısı enerjisi transferi gerçekleşmektedir (Contamine ve ark., 1994). Akustik kavitasyon; dayanıklı kavitasyon ve geçici kavitasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir.

Geçici kavitasyon; bir sıvıda kısa ömre sahip alçak basınçlı içi boş kabarcıkların oluşumu, birkaç akustik çevrim ile boyutlarının büyümesini ve daha sonrada bu kabarcıkların şiddetli bir çarpma ile içe doğru çökerek ortadan kaybolmasıdır.

Dayanıklı kavitasyonda ise; aynı ömre sahip ve sınırlı değişimi ile birçok kez salınım yapan kabarcıklar oluşmaktadır. Pratikte geçici ve kalıcı kavitasyonu ayırmak zordur. Çözeltide her ikisinde aynı anda oluşabilir. Dayanıklı kavitasyon görünümündeki bir kabarcık geçici kavitasyona dönüşebilir



Şekil 2.5. Kavitasyon şekilleri

Kavitasyonun gerçekleşmesini açıklayabilecek üç teori bulunmaktadır.

- Sıcak nokta teorisi
- Elektrik değişimi teorisi
- Dalga şoku teorisi

Bu teoriler arasında kavitasyon olayının en iyi açıklayan teori, sıcak nokta teorisidir. Sıcak nokta teorisi, ultrasesin sıvıdaki etkileri sonucu kavitasyon oluşmakta, bu olay yüksek basınç ve sıcaklık şartları ile gerçekleşmektedir. Ultrasesin homojen bir sıvıda oluşturduğu kavitasyon içi boş kabarcığın içerisinde, ara yüzeyinde ve sıvı ortamında olmak üzere üç farklı bölgede reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon bölgeleri sıcak nokta teorisi ile açıklanmaktadır.

2.4.6. Ultrases prosesinin atıksu arıtımında gerçekleştirdiği reaksiyonlar

Akustik kavitasyonun oluşumu; fiziksel, kimyasal, radikal etkilere neden olmaktadır. Akustik kavitasyon mekanizmasının kimyasal etkileri olarak ortaya çıkan hidroksil radikalleri de kirleticilerin parçalanmasını sağlayan kimyasal reaksiyonların hızını arttırmaktadır. Kimyasal ve mekanik reaksiyonlar için gerekli olan enerjiler, kavitasyon sırasında kabarcıkların sıkışma devresinde içe doğru çökmesi suretiyle elde edilmektedir. Sucul kavitasyon etkisinin istenilen koşullara ulaşması sonucu, atıksudaki organik kirleticilerin iki yolla parçalanabileceği belirtilmektedir.

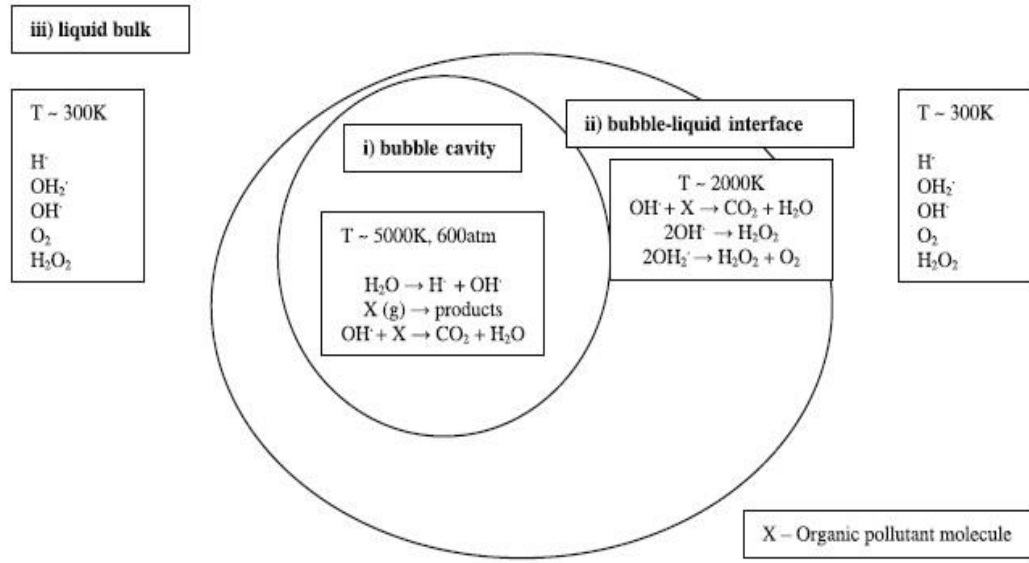
Bu yöntemler;

- OH radikalleri ile oksidasyon
- Piroliz yöntemidir.

Ultrases prosesinin uygun koşullarda yürütülmesinde gerçekleşen ilk mekanizma su moleküllerinin ‘hidrojen ve hidroksil’ radikallerine dönüşmesidir. Hidrojen radikallerinin oluşumu ile gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları, sadece kabarcıkların içerisindeki ya da kabarcık yüzeyindeki organik maddelerin bağlarının parçalanmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda en iyi sonolisis sonuçlarının yüksek ultrases frekanslarında (500-600 kHz) maksimum hidroksil radikallerinin üretimi ile elde edildiği belirtilmiştir (Mason, 2007).

Ultrases prosesinde gerçekleşen ikinci mekanizma ise ‘piroliz’dir. Piroliz işlemi oksijensiz ortamda, organik maddenin ısı parçalanması olarak tanımlanabilir. Piroliz aşamasında organik maddelerin parçalanması için istenilen sıcaklığa ulaşılabilmesi ve organik maddelerin yüksek buhar basıncı olması gerekmektedir. Böylece bileşikler kabarcıkların içerisinde yüksek konsantrasyona sahiptirler. Diğer bir deyişle; akustik kavitasyon konsantrasyonunun içerisinde kısa süreli mikro reaktör görevi gören sıcak noktaların ultrasonik enerjiye dönüşmesidir. Meydana gelen bu kimyasal reaksiyonlar yüksek enerjili üç bölgede meydana gelir;

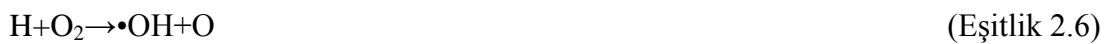
- i. Kavitasyon baloncuğunun içerisi (gaz bölgesi)- baloncuğunun içerisindeki yüksek sıcaklıktan dolayı uçucu ve hidrofobik moleküller pirolitik reaksiyonlar ile indirgenir. Oluşan OH \cdot radikalleri bu bölgede gerçekleşen reaksiyonlarda çok az görev alırlar.
- ii. Sıvı ara yüzeyi- baloncuk OH \cdot radikal reaksiyonlarının baskın olduğu bölgedir.
- iii. Sıvı faz- sıvı ara yüzeyinde bulunan serbest radikaller bu bölgeye göç ederler ve burada ikincil sonokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirirler (Apollo ve ark., 2013) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Kavitasyon oyuğu içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar

Ultrases ile oksidasyon sırasında gerçekleşen iki aşama sürekli beraber gerçekleşmek zorunda değildir. Giderilmek istenen organik maddelerin özelliğine göre baskın olan aşamalar farklılık göstermektedir. Piroлиз mekanizmasının yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde, buna karşılık hidroksil radikallerinin ise düşük konsantrasyonlu çözeltilerde baskın olduğu belirtilmiştir.

Hidroksil radikalleri su ya da oksijen moleküllerinden üretilebilir:



Ortamda organik maddeler mevcut olmadığında $\cdot\text{OH}$ radikalleri birleşerek H_2O_2 oluştururlar. Bu nedenle akustik kavitasyon sırasında H_2O_2 ölçümleri, çalışılan sonokimya koşullarında kabarcıklar tarafından serbest hale geçirilen $\text{OH}\cdot$ radikallerinin miktarını tahmin etmek için kullanılabilir.

2.5. Maya Endüstrisi Atıksuyu ve Arıtım Teknolojileri

2.5.1. Maya

Maya, mantarlar grubunda yer alan tek hücreli canlılardır. Çıplak gözle görülmeyecek kadar küçük, yuvarlak ve renksiz hücrelerden oluşur, sıcakla temas edince çoğalır. Bira mayası olarak da bilinen bu madde, başta ekme olmak üzere çeşitli unlu mamullerin, bira ve şarap gibi içkilerin üretiminde kullanılmaktadır. Piyasada toz (kuru) ya da kalıp (yaş) halde satılmaktadır.

Ekme Mayası üretimi; Türkiye’de ve dünyada önemli bir yere sahiptir. Ekmeğin tarihi 8 bin yıl öncesinden; insanların hububatı taşlar arasında kırıp ufaladığı, sonra da bunlara su katıp elde ettiği hamuru yassı bir kaya üzerine yayarak ateşte pişirdiği günlere kadar uzanmaktadır.

1835’te Caignard de Latour, Scwann ve Kutsing gibi bilim adamları tomurcuklanma yoluyla yeniden üretilebildiğini gördükleri mayanın canlı bir organizma olduğu sonucuna vardılar. 1838’de bira mayasına Meyer tarafından ‘*Saccharomyces cerevisia*’ adı verildi. 1859’da ünlü Fransız bilim adamı Louis Pasteur fermantasyona yol açan organizmanın maya olduğunu ortaya çıkarmıştır. Endüstriyel maya üretimi ise yine 19.yüzyılda Avusturya’da başlamış ve o günden bu yana teknolojide çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir (Anonim, 2012).

Genel olarak toplam üretimin yaklaşık %85’i yaş (krem) maya ve %15’i kuru mayadır. Yaş ve kuru maya benzer yollarla üretilir, ancak kuru maya farklı maya soyundan geliştirilir ve proses sonrasında kurutulur. Aktif ve instant olmak üzere iki çeşit kuru maya üretilir. Bu iki çeşit kuru maya arasındaki ana fark; aktif kuru maya ılık suda çözünürken instant kuru mayanın çözünmemesidir.

2.5.2. Maya üretim prosesi

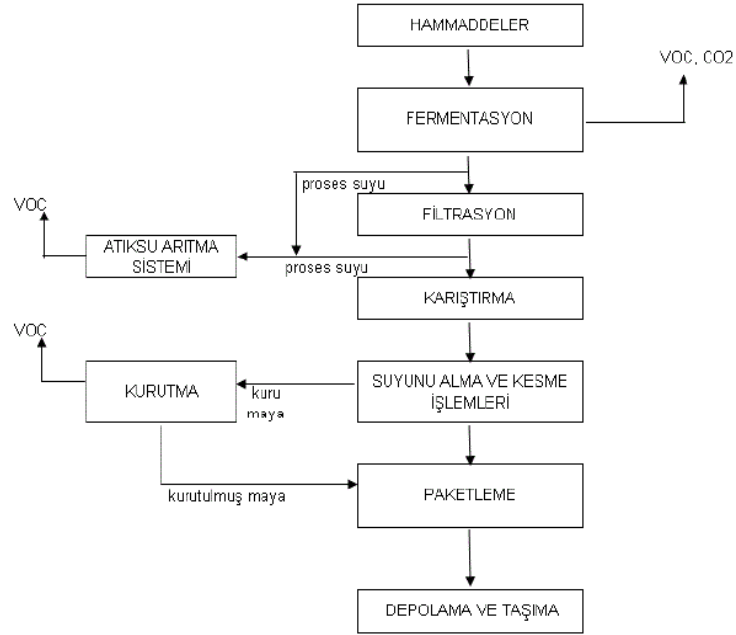
Ekmek mayası üretiminde hammadde olarak saf maya kültürü ve melas kullanılır. Maya olarak "*Saccharomyces cerevisiae*" kullanılır. Şeker kamışı ve şeker pancarı mayanın üremesi için gerekli temel karbon kaynakları olarak kullanılır. Melas %45-55 oranlarında sukroz, glikoz ve fruktoz formunda fermente edilebilir şeker içermektedir. Şeker kamışı ve şeker pancarı kullanımı üzerinde elde edilebilirlik, fiyat, inhibitör ve toksin içerikleri rol oynar. Genellikle her iki melas karışım olarak da maya üretiminde kullanılabilir. Öncelikle melas karışımı blender işlemi ile parçalanır. pH değeri bakteri üremesini engellemek için 4,5-5,0 değerine ayarlanır. Bakteri tehlikesini gözlemlemek için pH'nın takibi son derece önemlidir. Melas karışımı daha sonra tortular uzaklaştırılarak temizlenir ve yüksek basınçlı buhar altında sterilize edilir. Sterilizasyondan sonra su ile seyreltilir ve depo tanklarına alınarak fermantasyon işlemine kadar bekletilir.

Maya üretiminde gerekli olan bazı besin elementleri ve vitaminler de vardır. Besin ve mineral gereksinimleri azot, potasyum, fosfat, magnezyum ve kalsiyum, ayrıca iz miktarda demir, bakır, mangan ve molibdendir. Normal şartlar altında azot ihtiyacı amonyum tuzları, amonyak çözeltisi veya susuz amonyağın hammaddeye ilavesi ile karşılanır. Fosfat ve magnezyum ise fosforik asit veya fosfat tuzları ile magnezyum tuzları formunda ilave edilir. Vitaminler de maya üretimi için gereklidir (biotin, inositol, pantotenik asit ve tiamin). Tiamin genellikle hammaddeye ilave edilir. Diğer vitaminleri ise ilave etmeye gerek yoktur melas içinde gerekli miktarda bulunur.

Ekmek mayasının üretiminin ilk basamağı saf mayanın bir seri fermantasyon kabında üretilmesidir. Fermantasyon işlemi mayaların bir seri tankın içinde aerobik koşullara tabi tutulmasıyla gerçekleşir (serbest oksijen veya hava verilir). Çünkü anaerobik koşullar altında maya fermente edilebilir şekerleri kullanarak etanol ve karbondioksit üretirken maya üretimi çok düşük oranda kalır. Maya üretiminin ilk basamağı laboratuvarında yapılır. Bir parça saf kültür melas maltı ile erlende karıştırılır ve 2-4 gün boyunca inkübe edilerek mayanın çoğalması sağlanır. Bir sonraki basamakta laboratuvar koşullarında çoğaltılan maya kültürü ile ilk fermantöre aşılama yapılır.

Üreme için 13-24 saat beklenir. Erlende yapılan üretimin devamı niteliğinde olup farklı olarak ortama steril hava verilir ve aseptik koşullar uygulanır. Bu basamakta kesikli fermantasyon uygulanmaktadır. Üretilen saf maya kültürü bir sonraki orta fermentöre aşılır. Burada kesikli veya kesikli beslemeli yöntem uygulanabilir. Şekil 2.7 maya üretim prosesini göstermektedir.

Orta fermentörde elde edilen ürün bir sonraki basamakta stok fermentöre pompalanır. İşlem bittikten sonra santrifüjle fermantasyon ortamdan ayrılacak ve diğer işlemlere geçilecektir. Sonraki aşama ara fermentörde gerçekleşir. Bu fermentörde güçlü bir şekilde havalandırma yapılır ve besin elementleri ve melas ortama adım adım verilir. Elde edilen maya santrifüj edilerek son fermentöre iletinceye kadar depolanır veya son fermentörde maya üretimini başlatmak için parça parça ilave edilir. Son fermentör ticari ölçekte olup yüksek oranda havalandırma melas ve diğer besin elementlerinin ilavesi için gerekli donanıma sahiptir. İşlem süresi 11- 15 saattir. Gerekli melas ilavesinden sonra 0,5- 1,5 saat ilave havalandırma yapılarak mayaların depo stabilitesi artırılır. En son fermentörden santrifüjle kazanılan maya dönerli vakum filtrelerden geçirilerek konsantre edilir. Elde edilen konsantre maya bir sonraki aşamada az miktar su, emülsifiye edici madde ile karıştırılarak blender işleminden geçirilir. Bu işlemden sonra maya ekstruderden geçirilir. Boyutu ayarlanarak ambalajlanır. Eğer kurutma işlemi yapılacaksa bu basamakta yapılır.



Şekil 2.7. Maya üretim süreci

2.5.3. Maya üretimi sırasında oluşan atıksularının özellikleri

Maya üretimi süresince hammadde olarak kullanılan melasın temizlenmesinde, sterilize edilmesinde, fermentasyon sürecinin her aşamasında ve sonrasında, filtreleme, karıştırma, ekstrüzyon-kesme aşamalarında ve üretim alanlarının, donanımın temizliğinde önemli ölçüde ve yüksek kalitede su kullanılmaktadır. Dolayısıyla, büyük miktarlarda su tüketimine bağlı olarak gıda ve içecek endüstrilerinde özellikle de maya endüstrisinde büyük miktarlarda atıksu oluşmaktadır (Delipınar, 2007).

Maya üretimi yapan fabrikalar yüksek ve düşük kirlilik yüküne sahip iki tipte atıksu üretmektedir. Yüksek kirlilik yüküne sahip olan atıksudaki başlıca kirlilik bileşenleri KOİ ve renktir (Mutlu ve ark., 2002).

Maya endüstrisinde hammadde olarak kullanılan şeker pancarı melasları yüksek molekül ağırlıklı, melanoidin adı verilen, koyu kahverengi renkli, biyolojik olarak zor parçalanabilir organikleri içermektedir. Melanoidin pigmenti alkol damıtma veya

ticari maya üretimi sonucunda çıkan karmaşık yapıda bir biyopolimerdir. Melanoidin bileşikleri maya endüstrisinde hammadde olarak kullanılan şeker pancarı melasından, üretimdeki çeşitli işlemler sonucunda atıksuya geçmektedir (Mutlu ve ark., 2002). Melanoidinler doğal olarak gıda ve içeceklerde de yaygın olarak bulunmaktadır (Painter, 1998). Organik maddelerde bulunan amino ve karbonil grupları arasındaki maillard reaksiyonlarının sonucunda oluşur. Yüksek oranda renkli bileşik içeren atıksular göl, nehir, deniz gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde, alıcı ortamların bulanıklılığını artırarak, güneş ışığının suyun içerisine girişini azaltırlar. Bunun sonucunda sudaki yaşam, fotosentez aktivitesi ve buna bağlı olarak çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalması nedeniyle zarar görmektedir.

Maya endüstrisinde temel kirletici parametreler; KOİ, BOİ, AKM (askıda katı madde), türbidite, yağ ve gres, toplam azot, toplam fosfordur. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Çizelge 2.3'te verilmiştir (Tünay, 1996).

Çizelge 2.3. Maya atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler

Fiziksel Parametreler	Renk, Koku, Radyoaktivite, Sıcaklık, Askıda katı madde, Çözünmüş oksijen, Köpük, Korozyon, Bulanıklık
Kimyasal Parametreler	pH, KOİ, TOK, İnorganik bileşikler, Klor ihtiyacı, Yağ ve hidrokarbonlar, Fenol, Toplam çözünmüş tuzlar, Sülfatlar, Azot ve fosfor, Sertlik ve klor iyonu
Biyolojik Parametreler	BOİ, Toksikite, Patojenik mikroorganizmalar

Çizelge 2.4. Maya üretimi atıksuyu özellikleri

Parametreler	Proses Çıkış Suları (Anaerobik Girişi)	Anaerobik Çıkışı (Aerobik Girişi)	Aerobik Çıkışı
pH	5,9-6,12	7,6-8	7,6-8
KOİ (mg/l)	20100-22122	3746-4400	601-899
BOİ (mg/l)	14120-15420	2250-3004	90-148
Yağ ve Gres(mg/l)	9-10	9-10	9-10

Maya endüstrisi atıksuları kolaylıkla asitlendirilemeyen yüksek konsantrasyonlu organik maddeler içermektedir. Çizelge 2.5’de yüksek dirençli proses suyunun karakteristik değerleri verilmiştir (Deveci ve ark., 2001).

Çizelge 2.5. Maya üretimi atıksuyu karakteristik özellikleri

Parametreler	Değer Aralıkları
pH	5-6
Sıcaklık(°C)	20-28
KOİ(mg/l)	10000-30000(ort.20000)
BOİ ₅ (mg/l)	7000-21000(ort. 20000)
Süspanse Katılar(mg/l)	50-1200
Sülfatlar(mg/l)	1300-2700
Toplam Azot(mg/l)	250-1200
Toplam Fosfor(mg/l)	27
Su Akış Hızı(m ³ /ton)	7,8

Maya atıksuları deşarj limitleri

Maya endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde maya atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOİ₅, KOİ, toplam askıda katı madde, yağ ve gres parametreleridir. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde sektör

bazında maya endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.6'da verilmiştir. Bu Yönetmelik, 4 Eylül 1988 tarihli ve 19919 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanmıştır (Delipınar, 2007).

Çizelge 2.6. Maya üretimi atıksuyu deşarj limitleri

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit numune (24 saatlik)
BOİ ₅	(mg/l)	300	250
KOİ	(mg/l)	1200	1000
AKM	(mg/l)	200	100
Yağ-gres	(mg/l)	60	30
pH		6-9	6-9

2.5.4. Maya endüstrisi atıksuyu ve çeşitli kirleticilerle ilgili yapılan çalışmalar

Sangave ve arkadaşları (2006)'na göre damıtma atıksuyunda farklı teknikler bir arada kullanılarak arıtma veriminin artırılması amaçlanmıştır. Başlangıçta atıksu örnekleri termal ve anaerobik ön işleme tabi tutulmuştur. KOİ azalmasını sağlamak için US ve ozon ileri oksidasyon teknikleri kullanılmıştır. Bunları takiben de aerobik oksidasyon yapılmıştır. Termal ön işlemeyle US ve ozon arıtması sonraki aerobik oksidasyon hızını etkilemiştir. US örneği için 48 saatlik aerobik oksidasyon sonunda maksimum %13 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ozon işleminde KOİ giderimi %45,6 elde edilmiştir. Anaerobik arıtılmış atıksu aerobik olarak başarıyla arıtılabilir. Aynı deneyler anaerobik olarak denendiğinde yararlı sonuçlara ulaşılamamıştır. US ve ozon aerobik oksidasyon hızını çok az etkilemiştir. KOİ analizinde çalışılan iki uygulama incelendiğinde ozon US'ye üstün gelmiştir.

Seymoure ve Gupta (1997) çalışmalarında klorobenzen, p-etilfenol ve fenol gibi sudaki kirliliklerin bozunma hızını arttırmak için NaCl ve NaNO₂ kullanmışlardır. Atıksu sadece ultrasonik enerjiye maruz bırakıldığında ultrasonik yayılım ana

reaksiyon alanı gaz-sıvı ara yüzey kavitasyon kabarcıkları içinde kalmış ve toplu kirleticiler bundan etkilenmemiştir. NaCl ve NaNO₂ gibi tuzların varlığı bölünme katsayısı değişimiyle sulu ve organik fazdaki dağılımını değiştirdiği belirlenmiştir. Bu tuzlar gaz-sıvı ara yüzeyini arttırarak parçalanma oranlarında artış oluşturur. Tuzların varlığı ortamın buhar basıncını azaltarak yüzey geriliminin artmasına kabarcıkların daha şiddetli çökmesine neden olur. Bu iki fiziksel özellikteki değişikliğe %10 konsantrasyondan daha az konsantrasyonlarda çalışıldığında rastlamışlardır.

Verma ve arkadaşları (2011) melas esaslı endüstriyel atıksuyun arıtılmasında üç adımlı yeni teknoloji ile renk, KOİ ve bulanık değişimini incelemişlerdir. Bu adımlar sırasıyla; 1) atığın sonikasyona tabii tutulması, 2) ligninolitik deniz mantarı ile tam arıtım ve 3) ısı ile etkisizleştirilmiş aynı mantarın biyokütlesi ile artık renginin biyosorpsiyonudur. Sonikasyon işlemi 30 kHz frekans, 2 mm çapa sahip ultrasonik prob kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sonikasyon sonrasında atık; bulanıklık, renk, KOİ, toplam fenolik ve toksisite miktarını belirlemek için analiz edilmiştir. Akustik radyasyon sonrası kötü koku önemli derecede azalmış, bulanıklıkta da %10-40 arası azalma görülmüştür. Ancak, KOİ, renk ve toksisite de azalma meydana gelmemiştir. Düşük frekanslı ultrases ile arıtım tek başına (sonifikasyon) kirleticileri mineralleştirmemekte ve zaman-ölçek ve enerji gereksinimi fazla olduğu için kullanışsız olduğu tespit edilmiştir. Ancak, diğer bilinen oksidasyon yöntemleri ile sonikasyon birlikte kullanılarak atıksu arıtımı önerilmektedir. Sonikasyon ile fermantasyon atıksuyunun ön arıtıma tabii tutulması, geleneksel aerobik oksidasyon sırasında biyolojik bozunabilirliği arttırmaktadır. Yapılan çalışmada ise ancak üçüncü aşamadan sonra renkte % 60-80 azalma ve KOİ de toplam % 50-70 azalma meydana gelmiştir.

Sangave ve Pandit (2004, 2006a, 2006b) damıtma tesisi prosesinden çıkan atık su üzerinde ön arıtım olarak US banyosunun etkilerini incelemişlerdir. Deneyler sistemden yeni çıkan ve belli bir süre depolanmış atıksular üzerinde gerçekleştirilmiştir. US'nin biyobozunurluğa etkisi araştırılmıştır. Ön-oksitleme basamağında kavitasyonun etkisi incelendiğinde KOİ değişiminde ihmal edilebilir

bir azalma gözlenmiştir. Buda US'nin moleküller üzerinde yeniden yapılanma gibi bir etkisi olduğunu göstermektedir. KOİ giderimi en basit yöntem olan depolama ile gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Depolama etkisinin 4 aylık süreden sonra etkili olduğu görülmüştür. Fakat bu etki; depolama koşullarına ve atıksu bileşimine bağlı olduğu için tam olarak açıklanamamıştır. US prosesinin etkisi depolanmış ve prosesten yeni alınmış atıksu ile kıyaslanmıştır. Depolanan atıksuyun % KOİ verimi prosesten yeni alınmış atıksuyun % KOİ veriminden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Zeng ve arkadaşları (2009) melas fermantasyonu atıksuyunu ozon varlığında SnO₂ katalizörü kullanarak renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar SnO₂ katalizörü varlığının ozon oksidasyonu reaksiyonunu hızlandırdığı ve rengin açılmasını sağladığını göstermiştir. Melas fermantasyon atıksuyu oksidatif renk giderimini etkileyen başlıca faktörler atıksu konsantrasyonu, O₃ konsantrasyonu, pH değeri ve katalizörün miktarıdır. Atıksu seyreltme oranı, ozon konsantrasyonu ve katalizör miktarının artırılması atıksudaki renk giderimini geliştirmiştir. Renk gideriminde OH⁻ iyonlarının aktivitesi düşük konsantrasyon ve az miktarda katalizörde daha iyi sonuçlar vermektedir. SnO₂ katalizörü varlığında ozonlama yöntemi ile renk giderimi araştırılır iken oda sıcaklığında pH etkisi incelenmiştir. pH aralığı 3-13 arasında değiştirilmiştir. Asidik ortam koşullarında partiküller ve ozon molekülleri arasında direk reaksiyon mekanizması kurulduğu belirlenmiştir. Alkali ortamda ise seçicilik artarak renk giderimi azalmıştır. KOİ giderimi ve renk gideriminde de en iyi sonuç pH 4,2 değerinde elde edilmiştir.

Atıksularla yapılan diğer bir çalışmada biyolojik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş maya endüstrisi atık suyundaki renk ve KOİ giderimi için Fenton oksidasyonu ile kimyasal oksidasyonun etkisini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada %86 oranında KOİ ve %92 oranında renk giderim verimi elde etmişlerdir (Altınbaş ve ark., 2003).

Diğer bir çalışmada ise biyolojik olarak ön arıtılmış melaslı fermentasyon atıksuyunun ozon ile kimyasal oksidasyonu araştırılmıştır. 20 dakikalık reaksiyon süresiyle 4,2 g/saat'ten daha yüksek ozon beslemelerinde %80'in üzerinde renk giderimi sağlamışlardır. Aynı çalışmada reaksiyon süresinin 30 dakikaya

çıkarılmasıyla renk giderim verimi %80'den %90'a yükselmiştir (Coca ve ark., 2003).

Koby ve Delipinar (2008) bir kesikli reaktörde elektrokoagülasyon (EC) yöntemiyle ekmek mayası atıksuyunun arıtılmasını araştırmışlardır. Çalışmada Al ve Fe elektrotları kullanılarak pH, akım yoğunluğu ve işlem süresi gibi proses değişkenlerinin KOİ, TOK, bulanıklık giderimi ve işletme maliyeti üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal proseslerin performansını etkileyen en önemli parametre pH'dır. Ortalama 3-9 pH aralığında çalışılmıştır. Fe ve Al elektrot ile KOİ, TOK ve bulanıklık gideriminin başlangıç pH'ına bağlı olduğu görülmüştür. Maksimum KOİ, TOK ve bulanıklık giderimi optimum şartlar Al elektrot için pH 6,5 demir elektrot için pH 7, akım yoğunluğu 70 A /m^2 ve işlem süresi 50 dk olarak belirlenmiştir. Al elektrotta sırasıyla KOİ, TOK ve bulanıklık giderimi % 71, 53, 90 olarak bulunmuştur. Fe elektrotta KOİ, TOK ve bulanıklık giderimi % 69, 52 ve 56 olarak saptanmıştır.

Zhou ve arkadaşları (2008)'nin yaptığı çalışmada da alüminyum sülfat tuzu kullanarak yapılan koagülasyonun maya atıksularında renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmada atıksuların biyolojik arıtılması için bir ileri arıtma tekniği olan alüminyum sülfat kullanarak koagülasyon yapılmıştır. Deneylerde KOİ ve renk gideriminin verimi üzerine pH'ın, pıhtılaştırıcı dozajının, koagülasyon yardımcılarının ve karıştırma koşulları gibi faktörlerin etkileri de incelenmiştir. Koagülasyon alüminyum sülfat yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki optimum koagülasyon dozajı ilk pH'ın artmasıyla artmıştır. pH aralık testinde renklendiriciyi etkin bir biçimde ortadan kaldırmak için uygun başlangıç pH'ı 7'den yüksek olmamalıdır. Katyonik poliakrilamid (PAM) önemli ölçüde bulanıklık yapmaktadır. Bundan dolayı arıtma verimini düşürür. Karıştırma koşulları özellikle karıştırma oranı koagülasyon verimi üzerinde bazı etkileri vardır. Uygun oran 300-500 rpm arasında olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullar altında KOİ ve renk giderimi, %72 ve %92 olarak saptanmıştır. Katyonik polielektrolit koagülanta yardımcı olarak eklendiğinde bulanıklığı azaltabilir ve KOİ ile renk giderim

yüzdesini daha da geliştirebilir. Örneğin 2 mg/lit PAM eklendiğinde KOİ yüzdesi %67'den %72'ye; renk giderim yüzdesini %89'dan %90'a çıkarmıştır.

Coca ve arkadaşları (2005) melas fermantasyonundan oluşan atıksuda ileri oksidasyon prosesi olan ozonlama yöntemini kullanarak renk ve organik bileşik giderimini araştırmışlardır. pH, bikarbonat iyonu, sıcaklık, karıştırma hızı gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Yüksek alkali durumunda ozonlama yaparak renk ve KOİ gideriminin arttığı görülmüştür fakat atıksuyun sahip olduğu pH'da maksimum verim elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak da hidroksil radikallerinin direk oksitleme özelliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Melas atıksuyu çok fazla kompleks bileşikler içermektedir. İçerisinde bulunan her bileşiğin farklı özellikleri ve hidroksil radikalleri ile farklı etkileşimleri vardır. Ozonlama sırasında sadece melas bileşiğine etki edilememektedir bu da bileşiklerin rekabet halinde olmasını sağlamaktadır. Genellikle sulu çözeltilerde ozonun ayrışması sırasında üretilen hidroksil radikalleri melas atıksu içindeki bikarbonat iyonları tarafından tutulmaktadır ve bu da yüzde KOİ giderim oranını düşürmektedir. Sıcaklığın ise renk ve KOİ gideriminde çok az etkisi olduğu görülmüştür.

Zhou ve arkadaşları (2008) düşük maliyet ve yüksek şeker oranından dolayı maya ve etanol üretim tesislerinde hammadde olarak kullanılan melasın atıksu içerisinde renk ve KOİ değerlerinin azaltılmasını araştırmışlardır. Bunun için kimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan koagülasyon yöntemini kullanmışlardır. Literatürde genellikle koagülant madde olarak kullanılan alüminyum tuzlarının yerine deniz tuzlarının etkilerini incelemişlerdir. Koagülant maddenin etkisi incelenir iken koagülant dozu ve farklı pH' larda renk ve KOİ değerleri incelenmiştir. Demir tuzları kullanarak yapılan koagülasyon prosesinde farklı pH değerlerinde çalışılmıştır. pH eğiliminin asidik olduğu durumlarda redoks reaksiyonlarının arttığı belirlenmiştir. pH 6'da ise minimum koagülant dozu ile KOİ ve renk giderimi elde edilmiştir.

Pala ve Erden (2005) biyolojik ön arıtmaya tabii tutulmuş maya endüstrisi atık suyuna Fenton prosesi uygulayarak KOİ, çözünmüş organik karbon, özgün absorbans parametrelerini araştırmışlardır. Jar testi uygulayarak en uygun koşulları

belirlemişlerdir. 600 mg/l H_2O_2 ve 600 mg/l Fe^{2+} sabit konsantrasyonda pH 3-6 arasında değiştirilerek çözünmüş organik karbon, KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bütün temel parametreler için en iyi sonuç veren pH değeri 4'tür. pH 4'de maksimum KOİ ve çözünmüş organik karbon giderim verimi her ikisi için %78'dir. pH ile renk giderimi arasındaki ilişkilerde araştırılmış ve pH 4'te Pt-Co yöntemine göre %97 renk giderimi sağlanmıştır.

Vineetha ve arkadaşları (2013) güneş ışınları yardımıyla fotobozunma prosesini araştırmışlardır. Araştırmalarında distilasyon atığında KOİ ve renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Fotobozunma prosesinde H_2O_2 konsantrasyonu, pH, TiO_2 miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. H_2O_2 konsantrasyon miktarı 0,3 M H_2O_2 'e kadar renk ve KOİ giderimi artmış, daha sonra ise renk giderimi azalmıştır. H_2O_2 ile birlikte TiO_2 katalizörünün kullanılması ise renk ve KOİ giderimini arttırdığı belirlenmiştir. pH etkisi incelenir iken H_2SO_4 ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. pH 2-10 arasında değiştirilmiştir. En iyi sonuç pH 6'da alınmıştır. pH 6'dan sonra ise KOİ ve renk gideriminde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni olarak da yüksek pH değerinde $OH\cdot$ radikallerinin ve H_2O_2 moleküllerinin hızlı ayrışması olduğu tespit edilmiştir.

Santal ve arkadaşları (2011) distilasyon atıklarında anaerobik arıtım sonrası organik kirliliğe ve koyu renge neden olan melanoidini laboratuvar koşullarında hazırlamışlardır. Çeşitli bakterilerin pH, sıcaklık ve renk gibi parametreler üzerindeki etkilerini incelemek için izole hale getirmiştir. Sıcaklık 25-55°C, pH 5-9 arasında değiştirilmiştir. Renk gideriminde optimum sıcaklık 37°C olarak belirlenmiş ve 10 günlük izolasyon sonunda %60 renk giderimi sağlanmıştır. Optimum pH 7,5 değerinde olduğu görülmüştür.

Liang ve arkadaşları (2008) koagülasyon/flokülasyon arıtım yöntemlerini melas içeren atıksuda uygulamışlardır. Koagülant tipi ve dozu, solüsyon pH'ı, hızlı karıştırma koşullarının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk, bulanıklık giderimi ve yumakların çökme özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlarda demir klorür ile % 89 KOİ ve % 98 renk giderimi elde edilmiştir. Bu da kullanılan

genel koagülantlar arasında en etkili olduğunu göstermektedir. Alüminyum sülfat kullanıldığında % 66 KOİ ve % 86 renk giderimi vererek, en az etkili koagülant olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre metal tuzlarında bulunan Cl^- iyonlarının sülfat iyonlarından optimum koagülasyon dozajında daha etkili olduğunu göstermektedir. Koagülasyon işleminde en önemli parametre olan pH 4-8 arasında değiştirilerek optimum pH 4-5 arasında olduğu belirlenmiştir.

Ojijo ve arkadaşları (2010) kömür uçucu külü kullanarak zor parçalanan melanoidin bileşiğinin absorblanmasını araştırmışlardır. Renk giderim etkinliğinin çeşitli değişkenlere bağlı olduğu saptanıp en etkili parametrenin pH olduğu belirlenmiştir. pH değişim etkinliği araştırılırken atıksu pH 2-12 arasında değiştirilmiştir. Maksimum %54 renk giderimi 298 K'de pH 6 civarlarında olduğu belirlenmiştir. pH 2 ve 6 arası renk gideriminde artış gözlenir iken pH 6-12 arasında renk gideriminde azalma meydana gelmiştir. Atıksu derişimi arttıkça renk giderimi yüzdesinin arttığı da görülmüştür. Kömür uçucu külünün parçacık boyutunun renk giderimine etkisi incelendiğinde ise boyut değişiminin renk gideriminde ihmal edilebilir olduğu görülmüştür.

Wu ve Yu (2009) reaktif kırmızı (RR2) nın renk giderimini ultrases (US), US/TiO₂, ultraviyole (UV), (UV)/ TiO₂, US/ UV/ TiO₂ sistemlerinde açıklamışlardır. US/UV/ TiO₂ sisteminde TiO₂ miktarı, pH ve sıcaklığın RR2 giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. US/ UV/ TiO₂ sisteminde TiO₂ miktarı 0,5; 1 ve 2 g/l eklenmiş olup renk giderim hızı sırasıyla 0,45; 0,57; 0,94 saat⁻¹ tespit edilmiştir. US/ UV/ TiO₂ sistemde RR2 renk giderimi hızı pH arttıkça azalmakta ve sıcaklık arttıkça artmaktadır. pH 7'de renk giderim hızı şöyle gerçekleşmektedir: US/ UV/ TiO₂ (0,94 saat⁻¹) > (UV)/ TiO₂ (0,85 saat⁻¹) > US/TiO₂ (0,25 saat⁻¹) > US.

Dükkancı ve Gündüz (2013) 850 kHz dalga boyunda ultrasonik reaktörde bütirik asidin bozulmasını araştırmışlardır. Çalışmada bütirik asidin başlangıç konsantrasyonu, ultrasonik güç ve H₂O₂ ilavesinin etkileri incelenmiştir. Bütirik asit sonikasyonunda en yüksek %31,5 verimi 31 W güç; 2,8 mM başlangıç bütirik asit konsantrasyonu ve 0,34 M H₂O₂ ilavesiyle 5 saat sonikasyon sonucu elde etmişlerdir.

Bütrik asit bozunma reaksiyonu birinci dereceden kinetiđi izlemektedir.

Kang ve Hoffmann (1998) metil bütil eter (MTBE) in ozon varlığında 500 ml cam reaktörde 205 kHz frekans yayınımla sonolitik bozunmasını araştırmışlardır. MBTE konsantrasyonu arttıka birinci derece hız sabiti azalmaktadır. Temizleyici radikaller (HCO_3^-)in eklenmesi MTBE bozunmasını etkilememektedir. Ana reaksiyon yeri sulu faz olmayıp, kavitasyon kabarcıklarının buhar fazında bozunma gerçeekleşmektedir. MTBE bozunması için çok fazla kavitasyon kabarcıkları bununla birlikte kirlilik çeşidinin güçlü etkisi reaksiyon koşullarının uygunluğunu belirler.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan atıksu Orta Karadeniz Bölgesi'nde bulunan bir maya fabrikasından temin edilmiştir. Biyolojik arıtma girişinden alınan atıksu +4°C'de saklanmıştır. Atıksuyun özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneyleerde tuz olarak Emir Kimya tarafından temin edilen CaCl₂ ve CaCO₃, sofratuz, British Drugs Houses firması tarafından temin edilen Na₂CO₃ kullanılmıştır.

Deneyleerde; Merck Millipore firmasından temin edilen % 98-100 saflıkta TiO₂ ve Aldrich Chemistry firmasından temin edilen % 99 saflıkta SnO₂ kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Maya üretimi atıksuyu özellikleri

Parametreler	Proses Çıkış Suları(Anaerobik girişi)	Biyolojik Arıtma Çıkışı
pH	5,0-6,5	6,5-8,0
KOİ (mg/l)	4000-6000	50-100
Renk (Pt-Co)	200-900	100-200

3.2. Cihazlar

Ultrases kaynağı olarak Bandelin firmasından temin edilen 20 kHz frekans ve 200 W güçte HD 2200 kodlu Ultrasonik Homojenizator, 12,7 mm çap ve 130 mm boyuna sahip VS 70 T titanyum ultrases probu kullanılmıştır.

Alınan örneklerin absorbans ve KOİ değerlerinin ölçümü 400-880 nm dalga boyuna sahip HACH DR-2400 spektrofotometrede yapılmıştır.

KOİ reaktörü olarak HACH DRB 200 cihazı kullanılmıştır.

Alınan örneklerin santrifüjü için CN 090 kodlu cihaz kullanılmıştır.

Katalizör hazırlama aşamasında 42 kHz frekans ve 60 W güçte D SA50-SK1 kodlu ultrasonik banyo ve Bandelin firmasından temin edilen 20 kHz frekans ve 200 W güçte HD 2200 kodlu Ultrasonik Homojenizatör kullanılmıştır.

3.3. Katalizör Hazırlanması

Çalışmada farklı mol oranlarında TiO_2 ve SnO_2 'den oluşan katalizörler iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Bunlar;

a. Ultrases banyosu kullanarak

Belirlenen mol oranlarında SnO_2/TiO_2 karışımı bir beherin içerisine konularak ıslatacak kadar distile su eklenmiş ve spatul yardımıyla karışması sağlanmıştır. Daha sonra 42 kHz frekansa sahip ultrasonik banyoda belirlenen sürede ultrasese maruz bırakılmıştır.

b. Ultrases probu kullanarak

Belirlenen mol oranlarında SnO_2/TiO_2 karışımı bir beherin içerisine konularak ıslatacak kadar distile su eklenmiş ve spatul yardımıyla karışması sağlanmıştır. Daha sonra ultrases probu içine daldırılarak belirlenen sürede ultrasese maruz bırakılmıştır.

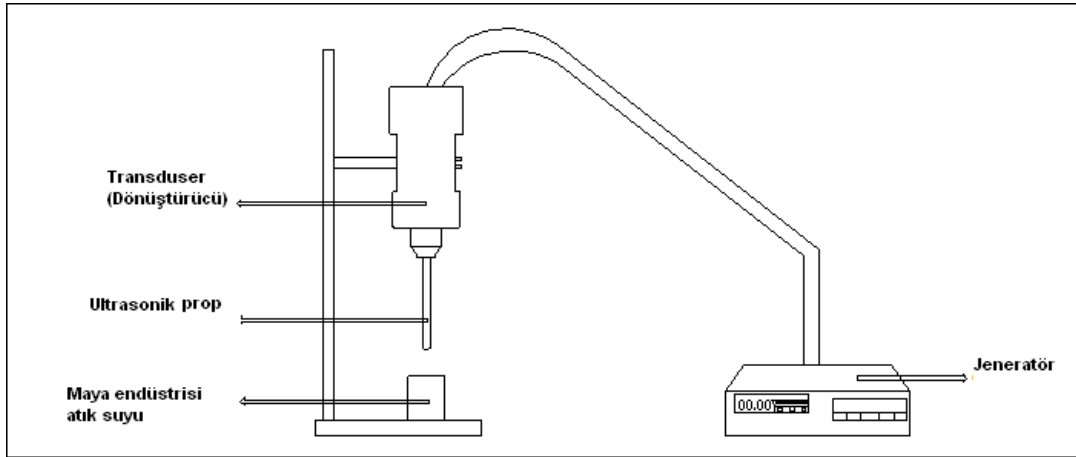
Her iki yöntemle hazırlanan SnO_2/TiO_2 karışımı porselen kroze içerisine konularak $100^\circ C$ 'de 10 saat etüvde bekletilmiştir. Daha sonra belirlenen sıcaklıklarda ve sürede ön ısıtma yapılmış fırında kalsine edilmiştir.

3.4. Deneysel Çalışma

Ultrasonik homojenizator (Şekil 3.1) kullanılarak yapılan deneyler 500 ml hacimli, 12 cm yüksekliğe ve 10 cm çapa sahip cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Maya işletmesinden alınan biyolojik arıtma giriş suyu önce küçük gözeneklere sahip

mavi filtre kağıdında süzülmüştür. Seyreltme oranının incelendiği deneyler hariç diğer deneylerde atıksu $\frac{1}{4}$ oranında saf su ile seyreltilmiştir. Hacim etkisinin incelendiği deneyler hariç diğer tüm deneylerde 500 ml seyreltilmiş atıksu kullanılmıştır. Deneyler katalizörsüz ve belirlenen miktarlarda tuz ya da katalizör eklenerek yapılmıştır. Ultrases probu tabandan 3 cm'lik boşluk kalacak şekilde cam reaktör içerisine daldırılmıştır. Deney süresi 1 saat olarak belirlenmiştir ve 15 dakika aralıkla örnekler alınmıştır. Deneyler en az 3, en fazla 5 defa tekrarlanmıştır.

Ultrasonik homojenizator ile yapılan çalışmalarda; güç ortalama 80W olarak ve atık su içerisine ultrases vuruş döngüsü %30 olarak belirlenmiştir. Cihaz şartlarının incelendiği deneyler hariç diğer tüm deneyler bu şartlar altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Ultrasonik homojenizator şematik görünümü



Resim 3.1. Ultrasonik homojenizator

15 dakika aralıklarla alınan numune 10 dakika boyunca 4000 devirde santrifüj edilmiştir.

Renk ve KOİ analizi için HACH DR-2400 spektrofotometresi kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri farklı dalga boylarında yapılmıştır. En yüksek absorbans değeri 400 nm'de ölçülmüştür. Bu nedenle örneklerin absorbans ölçümleri 400 nm dalga boyunda yapılmıştır.

KOİ ölçümleri için belirli aralıklarla alınan ve santrifüj yapılan örnekten 2 ml alınarak 0-1500 ppm aralığına sahip KOİ kitlerine konmuştur. Kit içerisindeki kimyasal ve atıksu örneğinin birbirine karışması için kitler çalkalanmıştır. KOİ kitleri, KOİ reaktörüne konularak 150°C'de 2 saat bekletilerek reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra HACH-DR 2400 spektrofotometresi cihazında 0-1500 ppm aralığında KOİ ölçümü yapılmıştır.

Deneyle ortam sıcaklığında başlatılmış ve sıcaklık kontrolü olmadan gerçekleştirilmiştir. Dene sırasında yaklaşık 20°C'lik sıcaklık artışının olduğu gözlenmiştir.

3.5. Renk Giderim Yüzdesinin Hesaplanması

Maya endüstrisi atıksuyunda renk giderimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ renk giderimi} = (A_0 - A) / A_0 * 100 \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

A_0 : Numunenin başlangıçta absorbands değeri

A : Belirli sürede alınan numunenin absorbands değeri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Arıtılmasında İşletme Parametrelerinin Etkisi

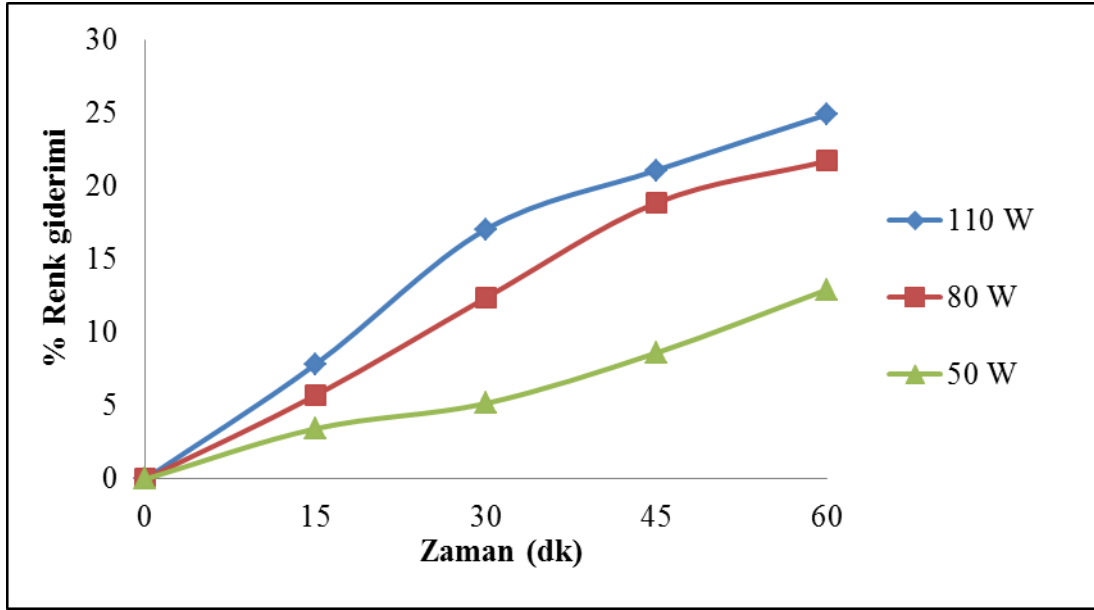
Biyolojik arıtma girişinden alınan maya endüstrisi atıksuyu $\frac{1}{4}$ oranında saf su ile seyreltikten sonra 1 saat süre ile ultrasese maruz bırakılmıştır. Deneyle ortam sıcaklığında başlatılmış olup 1 saatlik süre sonunda yaklaşık 20°C sıcaklık artışının olduğu görülmüştür.

Ultrasesin kullanımı sonucunda kavitasyon olayı gerçekleşmektedir. Oyuk ya da kabarcıklar çok kısa zaman aralığında oluşur, büyür ve büyük miktarda enerji vererek çöker. Bu da reaksiyon sıcaklığının artmasına neden olmaktadır.

Yılmaz (2014) yaptığı çalışmada maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine sıcaklık etkisini incelemiştir. Kontrolsüz sıcaklık, 17 ve 28°C sabit sıcaklıklarda çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kontrolsüz sıcaklık koşullarında 20°C sıcaklık artışının olduğu görülmektedir. Ayrıca çalışılan 17 ve 28°C sabit sıcaklıklarda kontrolsüz sıcaklığa göre daha düşük renk gideriminin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alınarak çalışmadaki deneylerin tamamı kontrolsüz sıcaklıkta yapılmıştır.

4.1.1. Güç etkisi

Biyolojik arıtma girişinden alınan maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde güç etkisi incelenmiştir. 50 , 80 , 110 W olmak üzere üç farklı güç değerlerinde çalışılmıştır. Şekil 4.1 renk gideriminde gücün etkisini göstermektedir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi ultrasonik homojenizatör gücü arttıkça renk giderim oranı artmaktadır. 50 , 80 , 110 W güç için 60 dk sonunda ultrasonik renk giderim yüzdeleri sırasıyla $\%12,9$, $\%21,7$, $\%24,9$ 'dur.



Şekil 4.1. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde güç etkisi (hacim = 500 ml, seyreltme oranı = 1/4, vuruş döngüsü=%30)

Gücün artmasıyla güç şiddeti artmaktadır. Güç şiddeti birim alanda uygulanan güç miktarı (W/m^2) olarak tanımlanmaktadır. Güç şiddeti arttığında reaktör içinde ultrasonik enerjinin yayılımı artmaktadır (Sutkar ve Gogate, 2004). Bu enerji nedeniyle titreşim ve oyukların çökmesi daha hızlı olur, oluşan oyuk sayısı artar ve sulu çözeltide daha yüksek konsantrasyonda $OH\cdot$ radikalleri elde edilir. OH radikalleri çözeltideki kirleticilerle reaksiyona girer (Jiang ve ark., 2002).

Literatürde ultrasonik güç etkisiyle ilgili çalışmalara bakıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Merouani ve arkadaşları (2010) Rhodamine B'nin ultrasonik parçalanmasında frekansı 300kHz olan ultrasonik reaktör kullanarak güç etkisini incelemiştir. Çalışma 20, 40, 60 W güçte yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ultrasonik güç arttıkça Rhodamine B'nin parçalanması artmaktadır. Ultrasonik gücün artmasıyla oyuk sayısı artmaktadır. Ayrıca güç arttığında reaktörde iletilen ultrasonik enerjide artmaktadır.

Sivakumar ve Pandit (2001) yaptıkları çalışmada Rhodamine B içeren atıksuyun ultrases etkisiyle bozunmasını araştırmışlardır. Çalışmada çeşitli ultrasonik cihazlar kullanılarak bozunma üzerine güç etkisi incelenmiştir. 22,5 kHz frekans ve 600 W

güçte ultrasonik prop kullanılarak yapılan çalışmada güç şiddeti arttıkça parçalanma artmaktadır. 15 W/cm^2 'de maksimum değere ulaşmakta daha sonra azalmaktadır. Güç şiddeti arttıkça bir oyuğun çökme basıncı azalmaktadır. Aynı zamanda oluşan oyuk sayısı artmakta sonucunda da oyukların çökmesi sırasında açığa çıkan enerji artmaktadır. Optimum güç şiddetinden sonra çözeltide çok sayıda oyuk oluşumu ses dalgalarının reaksiyon kabının duvarına doğru saçılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle sıvı içinde daha az enerji yayılmaktadır.

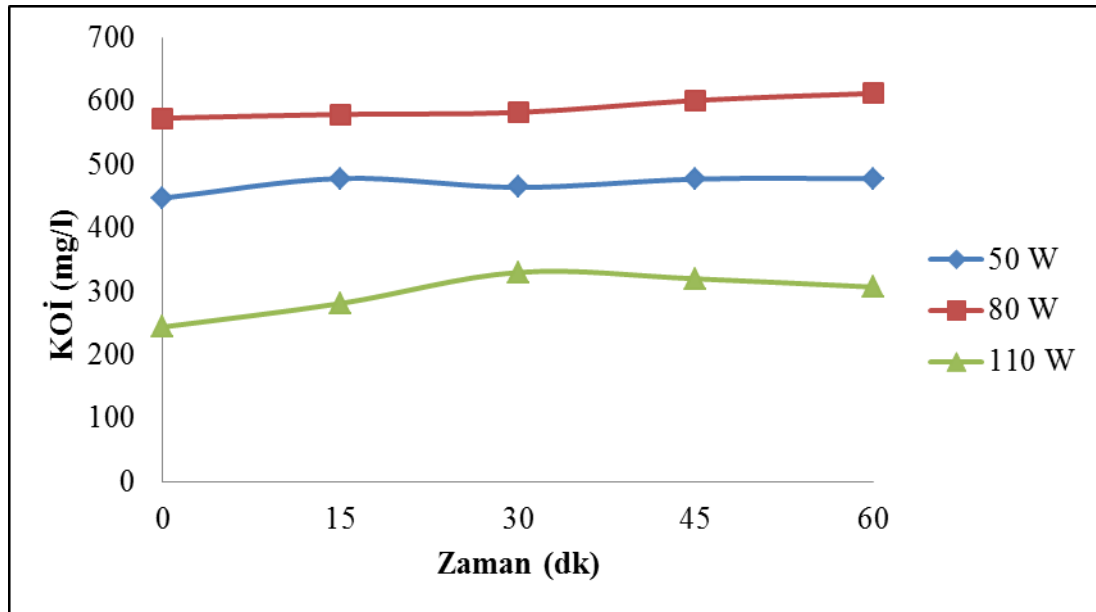
Dükkancı ve Gündüz (2013) bütrik asidin (BA) ultrasonik bozunmasında frekansı 850kHz, gücü 31 W olan ultrasonik reaktör kullanarak 4, 8, 31 W 'da güç etkisini araştırmışlardır. Güç arttıkça BA için parçalanmanın da arttığını görmüşlerdir. Bunun nedenleri reaktördeki titreşim ve baloncukların çökmesinin çok hızlı olması, kavitasyon baloncuklarının sayısının artması ve OH radikallerinin organik kirlilik yüklü suda yüksek konsantrasyonda elde edilmesidir. Elde edilen bu hidroksil radikalleri çözeltideki kirleticilerle reaksiyona girmektedir.

Literatürde benzer diğer bir çalışmada Guzman-Duque ve arkadaşları (2011) sudaki kristal violet (CV) parçalanması üzerinde ultrasonik gücün etkisini incelemişlerdir. Deneyler 800 kHz frekansta 250ml hacimde 20°C sıcaklıkta 20, 40, 60 ve 80 W ultrasonik güç ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında ultrasonik güç arttıkça CV parçalanmasının da arttığı görülmüştür. Güce bağlı olarak kavitasyon aktivitesinin ve çöken kavitasyon kabarcıklarının sayısının arttığı tespit edilmiştir.

Sun ve arkadaşları (2010) ultrasonik şiddetin diklorometandaki trans beta karoten üzerine etkisini incelemişlerdir. Ultrasonik şiddet $60,51 - 302,55 \text{ W/cm}^2$ arasında arttıkça beta karoten konsantrasyonu azalmış, ultrasonik şiddet $302,55 - 786,62 \text{ W/cm}^2$ arasında arttıkça beta karoten konsantrasyonu artmıştır. $786,62 - 1028,86 \text{ W/cm}^2$ aralığında ise önemli değişiklik olmamıştır. Ultrasonik şiddet $60,51 - 302,55 \text{ W/cm}^2$ arasında arttıkça kavitasyon kabarcıklarının oluşumu ve çökmesi şiddetlenmektedir. Ultrasonik şiddet $302,55 - 786,62 \text{ W/cm}^2$ aralıyken kavitasyon kabarcıkları daha büyük olmakta ve çökme daha zayıf olmaktadır. Aynı zamanda oluşan kabarcıklar ultrasonik dalganın yayılmasına engel olmaktadır.

786,62- 1028,86 W/cm² aralığında ise kavitasyon etkisinin azalması ve ısının absorpsiyonu nedeniyle karoten konsantrasyonunda önemli değişiklik olmamaktadır. Ultrasonik güç şiddeti 786,62 W/cm²'den büyük olduğunda ultrases ile oluşan enerji kısa sürede tamamıyla yayılmamaktadır.

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik arıtılmasında gücün KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi çalışılan güç değerlerinde KOİ giderimi sağlanamamıştır.



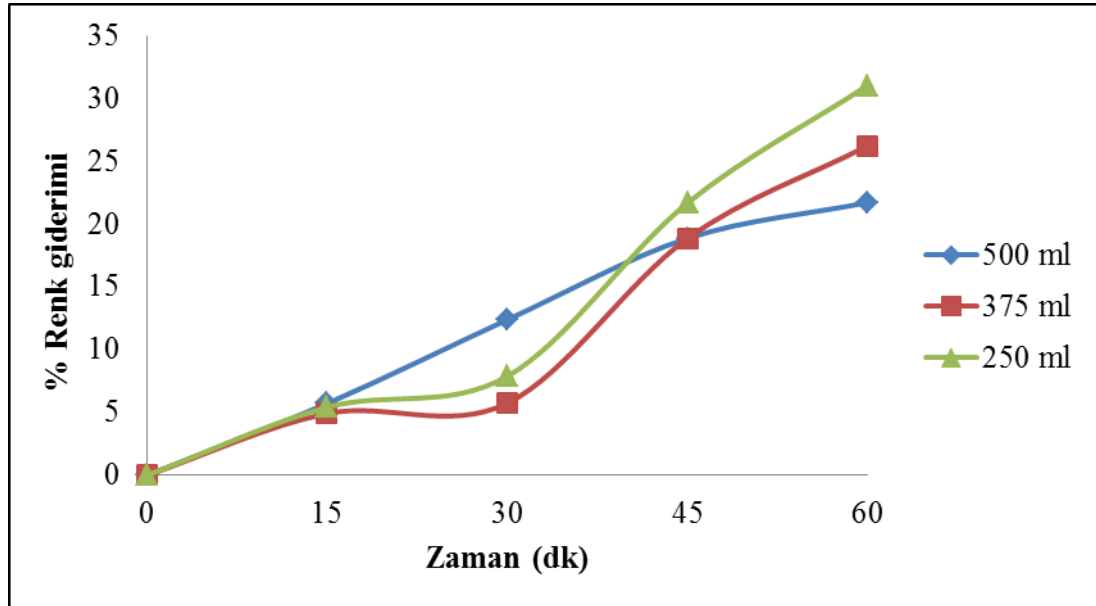
Şekil 4.2. Maya endüstrisi atıksuyunun KOİ gideriminde güç etkisi (hacim= 500ml, seyreltme oranı= ¼ , vuruş döngüsü=%30)

Literatürde benzer çalışmalara rastlanmıştır. Damıtma atıksuyunun içindeki kirleticilerin arıtılması için ön arıtma tekniği olarak ultrasonik ışın kullanılan bir çalışmada KOİ giderimi incelenmiştir. Atıksu ultrasese 30 dk, 1 saat, 2 saat ve 3 saat sürelerde maruz bırakılmış ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlere göre ultrasonik sesin atıksudaki KOİ giderimi üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Ultrases dalgaları atıksu içerisindeki moleküllerin oksidasyonunun tamamlanmasından daha çok moleküllerin yeniden yapılanmasına neden olmaktadır (Sangave ve Pandit, 2004, 2006).

Sangave ve arkadaşları (2007) damıtma atıksuyunda çeşitli ileri oksidasyon tekniklerini uygulayarak KOİ giderimini incelemişlerdir. Sadece ultrasese maruz bırakılan atıksuda KOİ gideriminin sağlanamadığını görmüşlerdir. Bunun nedeni ultrasonik etkiyle kompleks organik moleküller daha küçük karbon moleküllerine parçalanmaktadır. Bu parçalanmış organik moleküller yeniden birleşir bu sebeple KOİ giderimi ihmal edilebilir.

4.1.2. Hacim etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine hacim etkisini incelemek için $\frac{1}{4}$ oranında seyreltilen 250 ml, 375 ml, 500 ml atıksu 1 saat süreyle ultrasese maruz bırakılmıştır. Şekil 4.3 ultrasonik renk gideriminde atıksu hacminin etkisini göstermektedir.



Şekil 4.3. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde hacim etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, vuruş döngüsü=%30)

Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi 60 dk sonunda 250ml, 375ml, 500ml atıksu hacmi için renk giderim yüzdeleri sırasıyla %31, %26 ve %21,7 olarak tespit edilmiştir. En yüksek renk giderim yüzdesi 250ml hacimle çalışıldığında sağlanmıştır. Sıvı hacmi arttığında güç yoğunluğu azalmaktadır. Güç yoğunluğu birim hacimde yayılan güç

miktarı olarak tanımlanmaktadır. Güç yoğunluğunun artmasıyla daha şiddetli kavitasyon oluşmakta, sonucunda daha yüksek parçalanma sağlanmaktadır.

Literatürde de benzer sonuç elde edilmiştir. Sivakumar ve Pandit (2001) boya atıksuyunda ultrasonik etkiyle Rhodamine B (RhB)'nin parçalanmasını incelemiştir. Farklı ultrasonik ekipmanlar kullanarak güç yoğunluğunun parçalanma üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada görülmüştür ki cm^2 alan başına düşen güç arttıkça parçalanma yüzdesi de artmaktadır. Bu aynı zamanda hacmin azalmasının parçalanmayı olumlu etkilediği anlamına gelmektedir. Bunun nedeni daha az hacimde çözelti içinde dağılan enerji miktarının yüksek olmasıdır.

Mikrotip tüp içinde ultrasonik prob kullanarak diklorometanın içinde trans beta karoten konsantrasyonu üzerinde sıvı yüksekliğinin etkisi incelenmiştir. Sıvı yüksekliği 2 ile 6 cm arasında iken beta karoten konsantrasyonu sıvı yüksekliği arttıkça azalmıştır. Sıvı yüksekliği 6-12 cm arasındayken ise konsantrasyon artmıştır. Bu sonuçlar ultrasenin yayılma, azalma ve yansıma özelliklerinin birleşimine dayandırılabilir. Sıvı yüksekliği 2-6 cm arasında iken sürekli dalga oranı yükseklikle azalmaktadır. Yükseklik 6 cm olduğunda ultrasenin sürekli dalga oranı tüpün tabanında sıfıra azalmaktadır ve yansıma oluşmamaktadır. Sonraki 6 ile 12 cm arasında ultrasonik dalgaların sıvıya olan etkisi azalmaktadır. En yüksek bozunma hızı 6 cm yüksekliğinde elde edilmiştir (Sun ve ark., 2010).

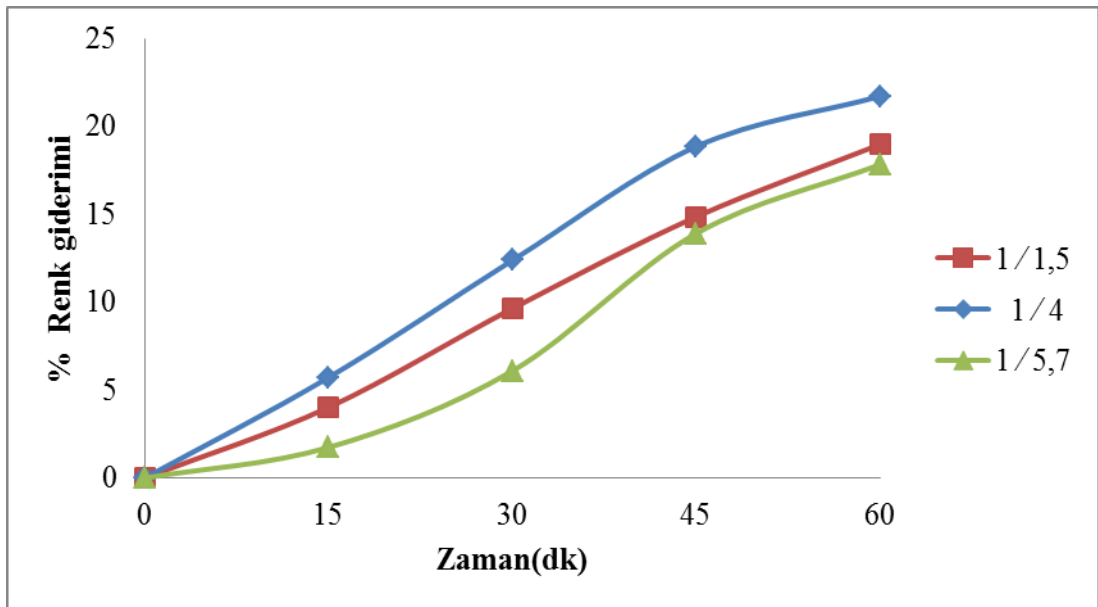
Kang ve arkadaşları (1999) metil tert-bütül eter (MTBE)'in bozunmasını farklı frekans ve farklı güç yoğunluğunda incelemiştir. 205 kHz frekans şiddetinde MTBE konsantrasyonu 1mM olarak, 358 kHz frekans şiddetinde MTBE konsantrasyonu 0,05mM olacak şekilde deneyler yapılmıştır. 2 farklı frekans değerinde de güç yoğunluğu (W/l) arttıkça parçalanma hızının arttığı görülmüştür. Bunun nedeni güç yoğunluğunun artması kavitasyon kabarcıklarının daha hızlı çökmesine neden olmasıdır.

Zhang ve arkadaşları (2009) C.I. Acid Orange 7'nin renk gideriminde farklı güç yoğunluklarının etkisini araştırmışlardır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 5 mM,

0,5 g/l demir tozu varlığında ve pH 3 değerinde deneyler yapılmıştır. Güç yoğunluğu arttıkça renk giderim hızında arttığı görülmüştür. Metal yüzeyine tutunan hidrojen peroksit daha fazla hidroksil radikalleriyle birleşerek fenton reaksiyonlarını homojenleştirmiştir. Ultrasonik yayınımda demir parçalarını etkileyerek kavitasyon etkisini artırmıştır. Ultrasonik gücün yoğunluğunun artmasıyla demir parçalarının korozyon etkisi daha da artmıştır.

4.1.3. Seyreltme oranı etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde seyreltme oranının etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4 renk gideriminde seyreltme oranının etkisini göstermektedir. Reaktördeki atıksu/saf su $1/4$, $1/1,5$, $1/5,7$ oranlarında çalışılmış renk giderim yüzdeleri sırasıyla %21,7, %19 ve %17,8 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi en yüksek renk giderim yüzdesi $1/4$ derişim oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde seyreltme oranının etkisi (hacim = 500ml, güç = 80 W, vuruş döngüsü=%30)

Merouani ve arkadaşları (2010) 300 kHz ve 60 W ultrasonik reaktör ile Rhodamine B (Rh B) parçalanmasını incelemişlerdir. Başlangıç parçalanma hızı 300 mg/l' ye kadar artan konsantrasyon ile artmış, daha yüksek konsantrasyonlarda hemen hemen

aynı kalmıştır. Konsantrasyon ile parçalanmanın artması, yüksek konsantrasyonda parçalanmanın sadece yığın fazda değil oyuk-sıvı ara yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Başlangıç parçalanma hızı üretilen OH· konsantrasyonuna ve oyuk arayüzeyinde boya konsantrasyonuna bağlıdır. Çöken oyuk yüzeyinde OH· konsantrasyonu yüksektir. Düşük boya konsantrasyonunda OH· radikalleri bileşerek H₂O₂ oluşturur. Parçalanma düşük konsantrasyonda OH· radikallerinin olduğu yığın fazda gerçekleşir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla OH· radikallerinin boya moleküllerini yakalama olasılığı artar, böylece parçalanma oranı artar. Bununla beraber daha yüksek boya konsantrasyonunda boya molekülleri oyuk yüzeyinde doygunluk sınırına ulaşır ve parçalanma hızı hemen hemen aynı kalır.

Dükkancı ve Gündüz (2013) 31W güçle, 0,35 dm³ hacimde bütrik asidin (BA) farklı konsantrasyonlarında bozunma hızını incelemişlerdir. 5 saat sonunda başlangıç BA konsantrasyonu arttıkça bozunma hızının azaldığını görmüşlerdir. Uçucu bileşik konsantrasyonunun artmasıyla gaz karışımının sabit basınç ve sabit hacimde ısı kapasitelerinin oranı azalmaktadır. Bu da kavitasyon oyuklarının içinde sıcaklık ve basıncı azaltır. Sonucunda uçucu bileşiklerin sonokimyasal parçalanmasının azalmasına neden olmaktadır.

İnce ve Tezcanlı (2001) C.I. Reaktive Black 5 (RBB) kullanarak ultrases ve ozon kombinasyonu yöntemiyle boya bozunmasını araştırmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisini incelemek için RBB'nin çeşitli konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Sadece ozon kullanıldığında da, ozon ve ultrases yöntemleri birlikte kullanıldığında da boya konsantrasyonu arttıkça parçalanma hızı yavaşça azalmaktadır. Kombine sistemde sadece ozon kullanılan sisteme göre parçalanma hızının daha yüksek hızdan başlayarak yavaşladığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yüksek konsantrasyonlarda boya parçalanma hızı yavaştır.

Okitsu ve arkadaşları (2009) farklı düşük bütrik asit konsantrasyonlarında 200 kHz frekanstaki ultrases altında reaksiyon kinetiklerini ve kavitasyon davranışlarını incelemişlerdir. Bütrik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitinin de arttığı görülmüştür.

Wang ve arkadaşları (2008) reaktif brilliant red'in ultrasonik parçalanmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. 20 kHz frekansta ultrasonik reaktörde, 25°C ve pH 5,5'de çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça parçalanmanın azaldığı görülmektedir.

Gogate ve arkadaşları (2006) 390 kHz ve 50 W güçte ultrasonik reaktör kullanarak formik asidin parçalanmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar 100-1000 mg/l aralığında ve 45 dk sürede formik asit parçalanmasının başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu göstermiştir.

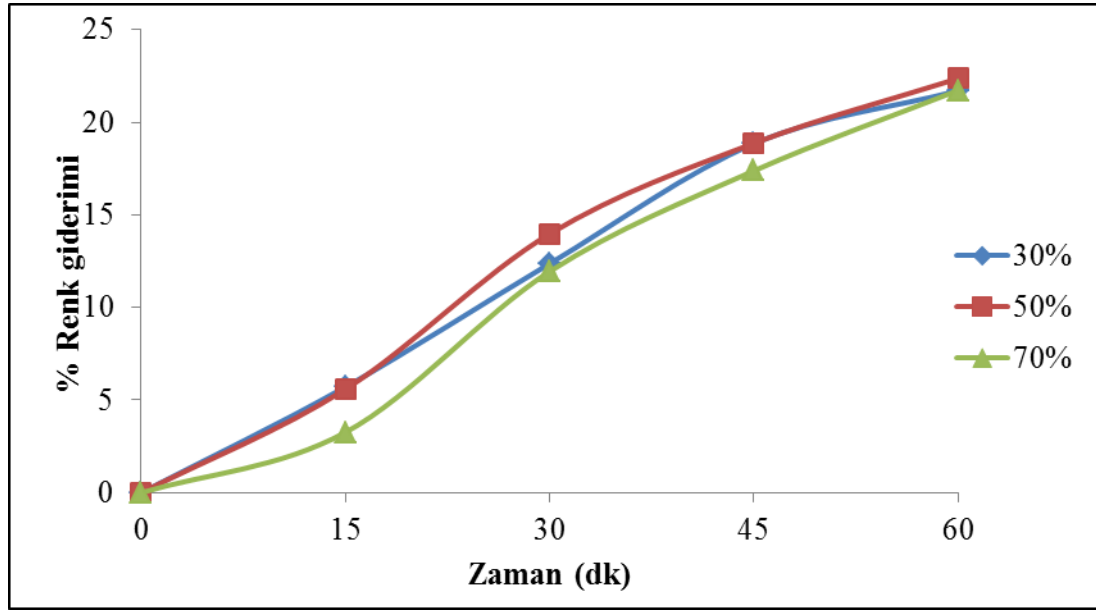
4.1.4. Vuruş döngüsü etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde vuruş döngüsü etkisi incelenmiştir. Vuruş döngüsü titreşim modunu göstermektedir. Bu aktif ve pasif süreyi ayırmaktadır. Çizelge 4.1'de saniyedeki ultrasonik enerji yayılımının pasif ve aktif sürelerini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Ultrasonik homojenizatör vuruş döngüsü (aktif –pasif süreleri)

Titreşim döngüsü	Aktif süre (saniye)	Pasif süre (saniye)
1	0,1	0,9
2	0,2	0,8
3	0,3	0,7
4	0,4	0,6
5	0,5	0,5
6	0,6	0,4
7	0,7	0,3
8	0,8	0,2
9	0,9	0,1
-	1	0

Çizelge 4.1'den de anlaşıldığı gibi titreşim döngüsü 1 saniyeyi verilen değer üzerinde aktif ve pasif süreler böler. Örneğin titreşim döngüsü 4 olarak ayarlandığında saniyenin %40'ı aktif, titreşimin gerçekleştiği süreyi; %60'ı pasif, titreşimin durduğu süreyi belirtmektedir.



Şekil 4.5. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde vuruş döngüsünün etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml)

Şekil 4.5 renk gideriminde vuruş döngüsü etkisini göstermektedir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi atıksu ultrasonik homojenizatörün vuruş döngüsü %30, %50, %70 olacak şekilde çalışılmış renk giderim yüzdeleri her bir döngüde 60 dk sonunda yaklaşık %22 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde 1 saat sonunda vuruş döngüsünün önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Literatür araştırıldığında bu sonuçları destekleyen çalışmalara ulaşılmıştır. Zhang ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada elma pektininin molekül ağırlığı üzerine ultrasesin etkilerini incelemişlerdir. Ultrases etkisinden sonra elma pektininin moleküler ağırlığı azalmıştır. Elma pektininin moleküler ağırlığı üzerine vuruş döngüsünün etkisini incelediklerinde vuruş döngüsünün artmasıyla elma pektininin moleküler ağırlığının yine aynı oranlarda azaldığını görmüşlerdir. Döngü %33'ten

%90'a kadar artırılmış olmasına rağmen her vuruş döngüsünde molekül ağırlığının yaklaşık olarak hep aynı oranda azaldığı tespit edilmiştir.

Luque-Garcia ve Luque de Castro (2004) yağlı tohumlardan toplam yağ ekstraksiyonunda vuruş döngüsü değeri değişiminin etkisinin olmadığını görmüştür.

Literatürde farklı sonuçların da elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Sun ve arkadaşları (2010) diklorometandaki trans beta karotenin parçalanması üzerine vuruş döngüsünün etkisini araştırmışlardır. Vuruş döngüsünün %33,3'den %66,7'ye kadar artmasıyla trans beta karoten konsantrasyonunda önemli azalma görülmüştür. Bununla birlikte %66,7'den %100'e kadar artan döngüyle konsantrasyonda önemli artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar için net bir açıklama yapılamamıştır.

Xu ve Pan (2013) kırmızı greyfurdan trans likopenin ekstraksiyonunda ultrasonik işlemdeki çeşitli faktörlerin etkisini incelemişlerdir. Bu faktörlerden vuruş döngüsü etkisi incelendiğinde %66,7 değerine kadar vuruş döngüsü arttıkça ekstraksiyon veriminde arttığı, %66,7'den %100'e kadar olan vuruş döngüsü değerinde verimin azaldığı görülmüştür.

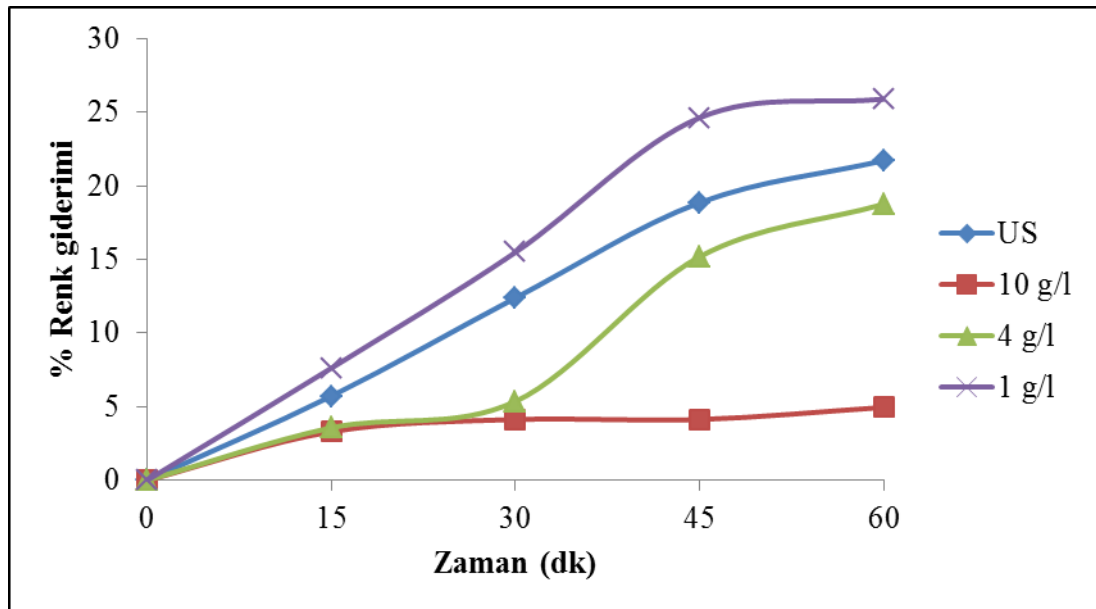
4.2. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Arıtılmasında Çeşitli Tuzların Etkisi

Tuz etkisinin incelendiği deneylerde ultrasonik homojenizator gücü 80 W ve vuruş döngüsü %30 olarak belirlenmiştir. ¼ oranında seyreltilen 500 ml atıksu içerisine belirlenen miktarda tuz eklenerek deneyler yapılmıştır. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik arıtımında CaCl₂, NaCl, Na₂CO₃ ve CaCO₃ gibi çeşitli tuzların renk ve KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır.

4.2.1 CaCl₂ etkisi

Şekil 4.6 maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde CaCl₂ etkisini göstermektedir. Sırasıyla 10 g/l, 4 g/l, 1 g/l CaCl₂ varlığında 60 dk sonunda renk

giderim yüzdeleri %5, %18,8, %25,9 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi CaCl_2 miktarı arttıkça renk giderim oranı azalmaktadır. 1g/l CaCl_2 ile 60dk sonunda % 25,9 renk giderimi sağlanırken artan CaCl_2 miktarları için sadece ultrasese göre daha düşük renk giderimi sağlanmıştır. 1g/l CaCl_2 ile oyuk oluşumu artmakta ve tuz ilavesinin pozitif etkisi görülmektedir. Artan klor iyonları oksitleyici radikalleri yakalayarak ultrasonik parçalanmayı bastırmaktadır. Benzer sonuç çeşitli kirleticilerin ultrasonik parçalanmasında da görülmektedir. Anju ve arkadaşları (2012) fenolün ultrasonik parçalanmasında, Shimizu ve arkadaşları (2007) ise metilen mavinin ultrasonik parçalanmasında tuzun negatif etkisini elde etmişlerdir.



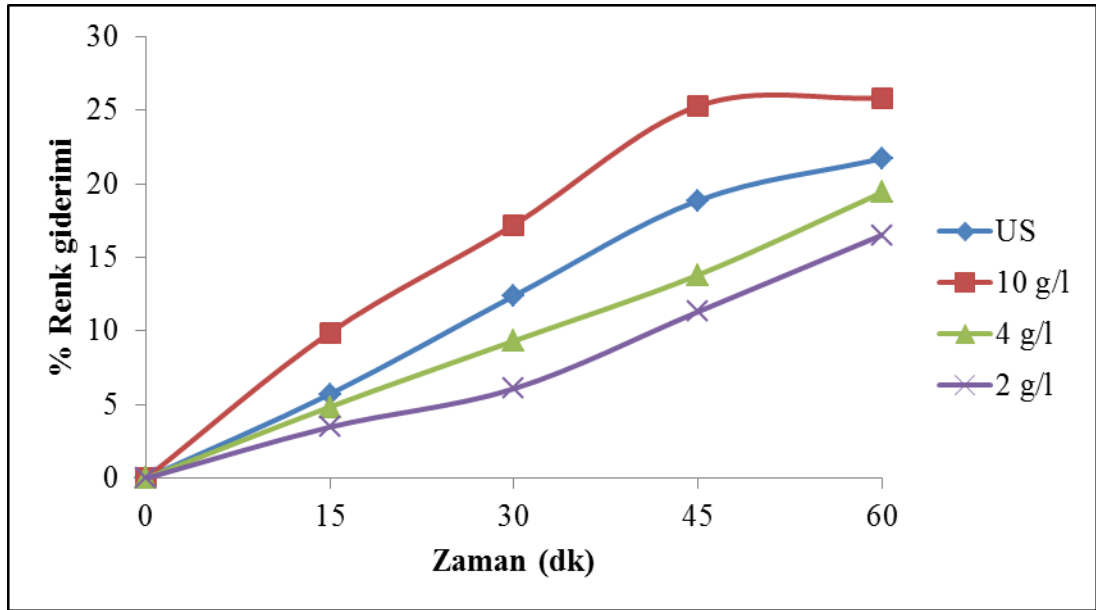
Şekil 4.6. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde CaCl_2 etkisi (seyreltme oran = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü=%30)

Tuzun varlığı ayrılma katsayısını değiştirerek sulu ve organik fazın dağılımını değiştirebilir. Sonucunda gaz sıvı arayüzeyinde organik kirletici konsantrasyonunu artırarak parçalanma hızını artırabilir. Tuzun eklenmesi buhar basıncını düşürür fakat organik kirleticinin hidrofiliğini, yüzey gerilimini ve sulu fazın iyonik dağılımını artırabilir. Fizikokimyasal özelliklerin değişmesi ile oyuk oluşumu kolaylaşır ve oyuklar daha şiddetli çöker. Organik kirletici sulu fazdan oyuk içine doğru hareket eder ve $\text{OH}\cdot$ radikallerinin yakalanma olasılığı artar. Sonucunda ultrasonik

parçalanma artar. Öte yandan tuz kullanımı ultrasonik parçalanmayı bastırabilir (Seymour ve Gupta, 1997; Pang ve ark., 2011; Gogate ve Katekhaye, 2012)

4.2.2. NaCl etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde NaCl etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7 NaCl ilavesinin etkisini göstermektedir. Şekil 4.7’den görüldüğü gibi NaCl miktarı arttıkça renk giderim oranı artmaktadır. Ancak düşük miktarlarda NaCl için sadece ultrases ile yapılan deneylere göre daha düşük renk giderimi sağlanmıştır. Yalnız ultrases ile 60dk reaksiyon sonunda %21,7 renk giderimi sağlanırken 10g/l NaCl ilavesi ile 60dk sonunda %25,8; 4 g/l NaCl ilavesiyle %19 ve 1 g/l NaCl ilavesiyle %16,5 renk giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.7. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde NaCl etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü =%30)

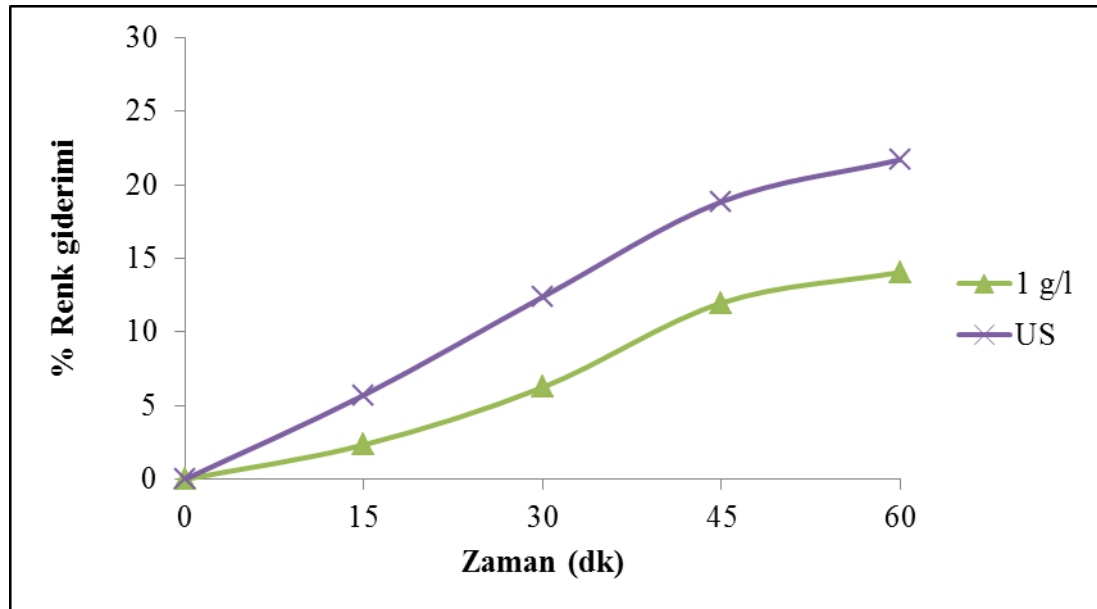
Çeşitli kirleticilerin NaCl ilave edilerek ultrasonik parçalanmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Gogate ve arkadaşları (2006) formik asitin ultrasonik parçalanmasında NaCl etkisini incelemişlerdir. Optimum tuz miktarına kadar tuz miktarı arttıkça parçalanma artmıştır.

Mahamuni ve Pandit (2006) fenolün parçalanmasında NaCl etkisini incelemiştir. %8 NaCl ile %2 NaCl'ye göre daha yüksek parçalanma sağlanmıştır. Yüksek miktarda NaCl ara fazda fenol konsantrasyonunu artırmıştır. 2-4 dinitrofenol, reaktif parlak kırmızı, potasyum iyodür, formik asit gibi bileşiklerin ultrasonik parçalanmasında da artan NaCl miktarının parçalanmayı artırıcı etkisi görülmüştür (Fındık ve Gündüz, 2007; Guo ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008; Gogate ve Katekhaye, 2012).

Öte yandan metilen mavi'nin ultrasonik parçalanmasında NaCl ilavesinin parçalanmayı azalttığı görülmektedir. Klor iyonları oksitleyici radikalleri yakalayarak ultrasonik parçalanmayı bastırmaktadır (Shimizu ve ark., 2007).

4.2.3. Na₂CO₃ etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde Na₂CO₃ etkisi incelenmiştir. Çalışmada 1; 4 ve 10g/l Na₂CO₃ kullanılmıştır.



Şekil 4.8. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde Na₂CO₃ etkisi (seyreltme oranı = ¼, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü=%30)

4 ve 10g/l Na₂CO₃ ile renk giderimi sağlanamamıştır. 1g/l Na₂CO₃ ile elde edilen renk giderimi Şekil 4.8'de görülmektedir. Şekil 4.8'den görüldüğü gibi Na₂CO₃ ile

60dk reaksiyon sonunda sadece ultrasese göre daha düşük renk giderimi elde edilmiştir. Na_2CO_3 ilavesi renk giderimini azaltmakta, artan Na_2CO_3 miktarlarında ise renk giderimini engellemektedir. Na_2CO_3 'ün sulu faza eklenmesi ile HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları oluşmaktadır. Bu iyonlar $\text{OH}\cdot$ radikalleri ile kolayca reaksiyona girmektedir. Sonucunda ise $\text{OH}\cdot$ radikallerinin konsantrasyonu azalmaktadır. Guo ve ark. (2008) 2,4-dinitrofenolun ultrasonik parçalanmasında benzer sonucu elde etmişlerdir. Shimizu ve ark. (2007) metilen mavinin ultrasonik parçalanmasında Na_2CO_3 ilavesinin ultrasonik parçalanmayı azalttığını ve elde ettikleri bu sonuç ile $\text{OH}\cdot$ radikallerinin parçalanma reaksiyonunda önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Merouani ve ark. (2010a) boyar madde Rhodamin B'nin ultrasonik parçalanmasında karbonat ve bikarbonat iyonlarının etkisini incelemiştir. Konsantrasyonu 3 ve 5 mg/l olan Rhodamin B sulu çözeltisinin ultrasonik parçalanmasında bikarbonat ve karbonat iyonlarının negatif etkisi olmaktadır.

Moumeni ve arkadaşları (2012) malacite yeşilin brom iyonları ile ultrasonik parçalanmasında karbonat iyonlarının etkisini incelemiştir. Bikarbonat iyonları oyuk yüzeyindeki $\text{OH}\cdot$ radikallerini yakalayarak negatif etki yapmaktadır.

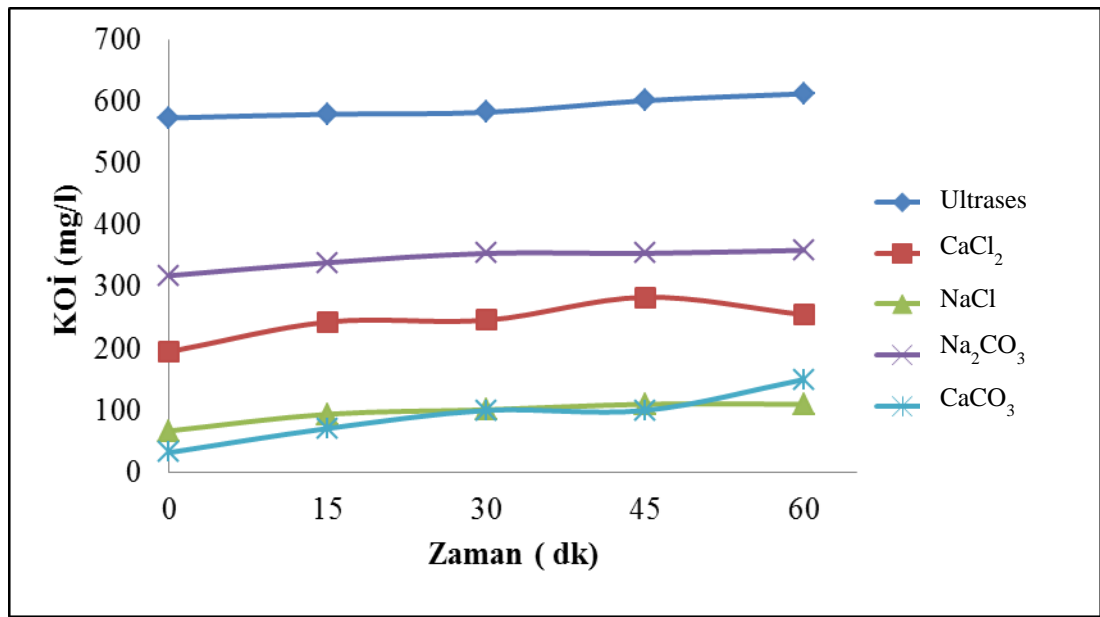
Bir başka çalışmada ise kristal mor içeren sulu çözeltinin ultrasonik parçalanmasında bikarbonat iyonlarının etkisi incelenmiştir. Yüksek konsantrasyonda karbonat iyonları ultrasonik parçalanmayı negatif etkilemektedir (Guzman-Duque ve ark., 2011).

4.2.4. CaCO_3 etkisi

Çalışmada maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine CaCO_3 etkisi incelenmiştir. 1, 4 ve 10 g/l CaCO_3 kullanılarak deneyler yapılmıştır. CaCO_3 tuzunun suda çözünmesi ve ilave edilen CaCO_3 değerlerinde renk giderimi sağlanamamıştır. CaCO_3 ilavesinin renk giderimini bastırdığı görülmüştür. Yukarıda bahsedildiği gibi CO_3^{2-} iyonları OH radikallerini yakalayarak ultrasonik parçalanmayı bastırmaktadır.

4.2.5. Çeşitli tuzların KOİ giderimine etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine, CaCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 ve CaCO_3 tuzlarının etkisi incelenmiştir. Çalışma 1 g/l tuz kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.9 CaCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 ve CaCO_3 tuzlarının KOİ gideriminde etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.9. Maya endüstrisi atıksuyunun KOİ gideriminde çeşitli tuzların etkisi (seyreltme oranı = $\frac{1}{4}$, güç = 80 W, hacim=500 ml, vuruş döngüsü= %30 tuz miktarı= 1g/l)

Kullanılan tuzların maya endüstrisi atıksuyunda KOİ gideriminde etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ultrasonik etkiyle kompleks organik moleküller daha küçük karbon moleküllerine parçalanmaktadır. Bu parçalanmış organik moleküller yeniden birleşir bu sebeple KOİ giderimi ihmal edilebilir (Sangave ve ark., 2007).

Literatürde KOİ giderimiyle ilgili inceleme yapıldığında Merouani ve arkadaşları (2010a) ultrasonik işleme başlangıç konsantrasyonu 5 mg/l olan Rhodamine B (RhB) çözeltisinde RhB ve KOİ giderimini araştırmıştır. 140 dk ultrases etkisinden sonra renk giderimi sağlanmış fakat KOİ gideriminin bu kadar hızlı olmadığı görülmüştür. 120 ve 240 dk ultrases etkisinden sonra KOİ giderimi sırasıyla %45 ve 58 olarak tespit edilmiştir. Uzun reaksiyon süresine rağmen tamamen KOİ giderimi

sağlanamamıştır. Bu sonuç RhB'nin parçalanma ürünlerinin sonokimyasal parçalanmaya dirençli olduğunu göstermektedir. Çoğunlukla oyuk arayüzeyinde reaksiyona giren OH radikalleri ile ara ürünlerin temas etme olasılığı düşüktür. Sonokimyasal etki ürünlerin hidroksil radikallerine dayanımını artırarak KOİ gideriminin düşük olmasına neden olmaktadır.

Merouani ve arkadaşları (2010b) yaptıkları diğer bir çalışmada karbonat iyonlarının KOİ giderimine olumlu etkisini gözlemlemiştir. Çalışmada 0,5 mg/l RhB çözeltisinin 300 kHz ve 60 W güçte, 3 g/l karbonat ve 10 g/l bikarbonat ile sonikasyonunda KOİ etkisini incelemiştir. Sadece ultrases ile KOİ giderimi oldukça yavaştır. 3 g/l karbonat eklenmesiyle 60 dk sonunda, 10 g/l bikarbonat eklenmesiyle 40 dk sonunda KOİ giderimi tamamlanmaktadır. Karbonat ve bikarbonat içeren RhB çözeltisinde gözlenen oksidasyon hızındaki artış kavitasyon oyuklarında oluşan OH radikallerinin karbonat ve bikarbonat iyonları ile reaksiyonu sonucunda karbonat radikallerinin oluşması nedeniyledir. Oluşan karbonat radikalleri kavitasyon oyuğundan çözelti içine göçer ve RhB gibi organik boyanın parçalanmasını sağlar. Karbonat radikalleri OH radikallerinden daha fazla reaktivite gösterir.

Dükkancı ve Gündüz (2013) yaptıkları çalışmada bütrik asitin (BA) ultrasonik parçalanmasını incelemiştir ve çalışılan başlangıç konsantrasyonlarında KOİ gideriminin olmadığını tespit etmişlerdir. BA daha küçük molekül ağırlıklı oksalik asit, asetik asit ve propionik asit gibi karboksilli asitlere oksitlenmektedir. Bu sonuçlar BA'nın kısmen oksitlendiğini, oksitlenmenin tamamlanmadığını göstermektedir.

4.3. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Arıtılmasında Katalizör Etkisi

Katalizör etkisinin incelendiği deneylerde ultrasonik homojenizator gücü 80 W ve vuruş döngüsü % 30 olarak belirlenmiştir. ¼ oranında seyreltilen 500 ml atıksu içerisine belirlenen miktarda katalizör eklenerek renk ve KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır.

4.3.1. SnO₂/ TiO₂ karışım oranının etkisi

Çözeltideki organik yükü azaltmak için ultrasonik yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu prosesteki enerji ve zaman tasarrufu için ultrasonik reaksiyona aktivasyon enerjisini düşürecek katalizörler eklenebilir. TiO₂ ve bileşikleri ultrasonik katalizör olarak kullanılmaktadır (Song ve ark., 2011).

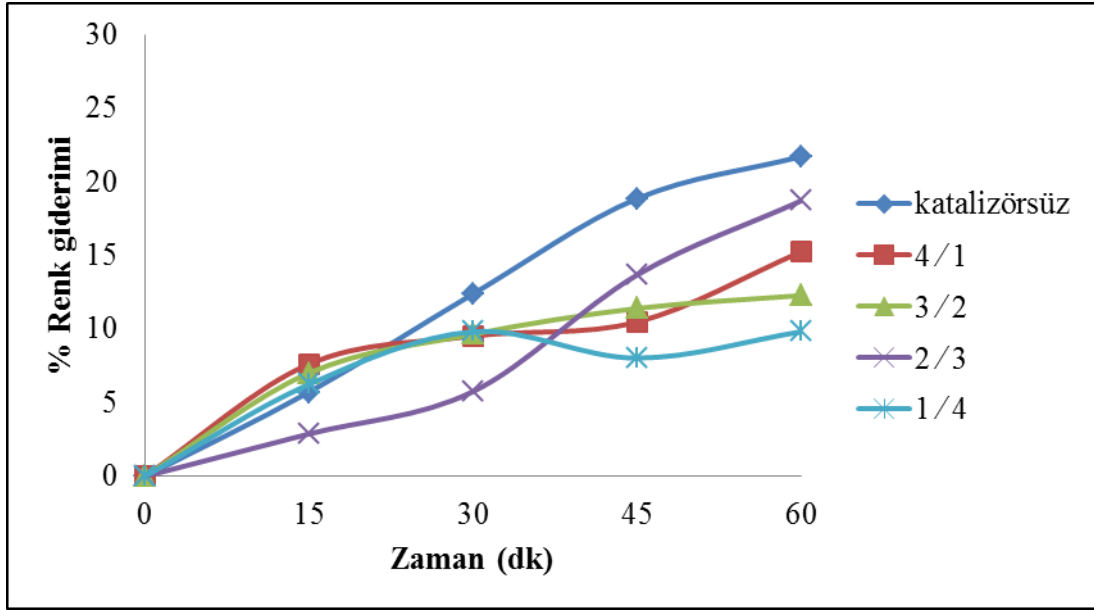
TiO₂ biyolojik ve kimyasal olarak mükemmel bir kararlılığa sahip ve toksik olmamasıyla en iyi yarı iletken katalizördür. Bununla birlikte bazı sakıncaları da vardır. Ara yüzeyi gerilimini düşürür ve h⁺/e⁻ elektron çiftiyle kolaylıkla yeniden birleşir (Zhang ve ark., 2010).

Çoğu araştırmacı çalışmalarında sulu çözeltideki organik yükü azaltmak için TiO₂ ve ZnO, CuO gibi diğer sonokatalizörler üzerine odaklanmışlardır. TiO₂ geniş yüzey alanı ve yüksek katalizör aktivitesi ile bozunma verimi üzerinde yüksek etkiye sahiptir. Band boşluğu yaklaşık 3,5 eV'dur (Pang ve ark., 2012).

Çalışmada renk ve KOİ giderimini artırmak için SnO₂ ve TiO₂'den oluşan katalizörler hazırlanmıştır.

SnO₂/TiO₂ karışım oranının etkisini incelemek için farklı mol oranlarında iki yöntemle katalizör hazırlanmıştır. Belirlenen oranlarda SnO₂/TiO₂ karışımı birinci yöntemde ultrasonik banyoda, ultrasese maruz bırakılmıştır. İkinci yöntemde ise ultrasonik homojenizatörle ultrasese maruz bırakılmıştır. Daha sonra belirlenen süre ve sıcaklıklarda kurutulmuş ve kalsine edilmiştir.

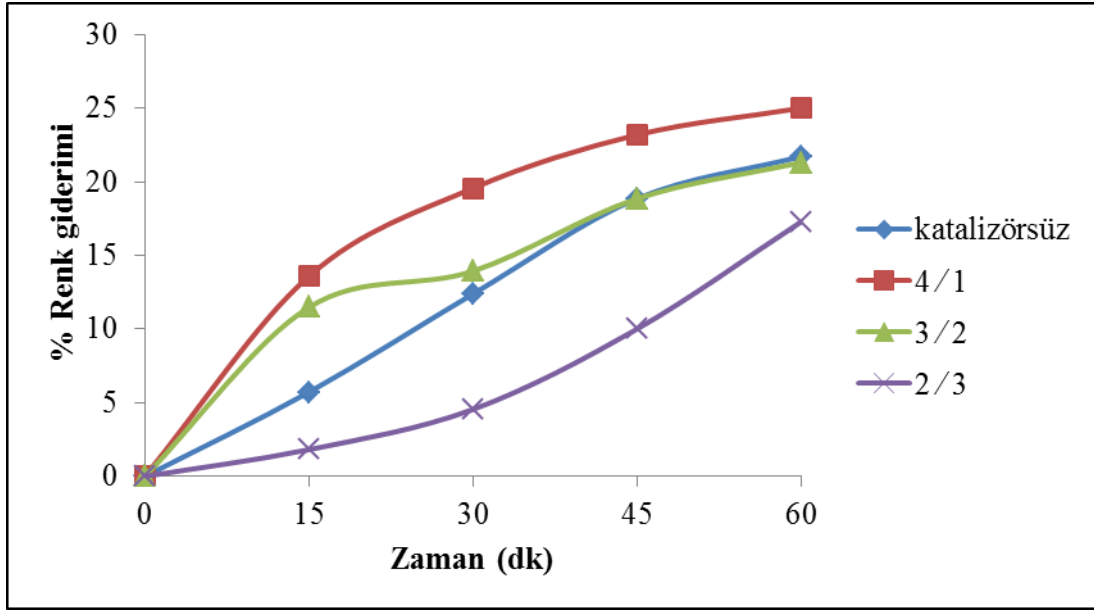
Ultrasonik banyoda 6 dk sese maruz bırakılarak farklı mol oranlarında hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizörlerinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.10 farklı mol oranlarında SnO₂/TiO₂ katalizörünün renk giderimi üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.10. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizör karışım oranının etkisi (kalsinasyon sıcaklığı=500°C, kalsinasyon süresi=60dk, katalizör miktarı=0,2 g/l)

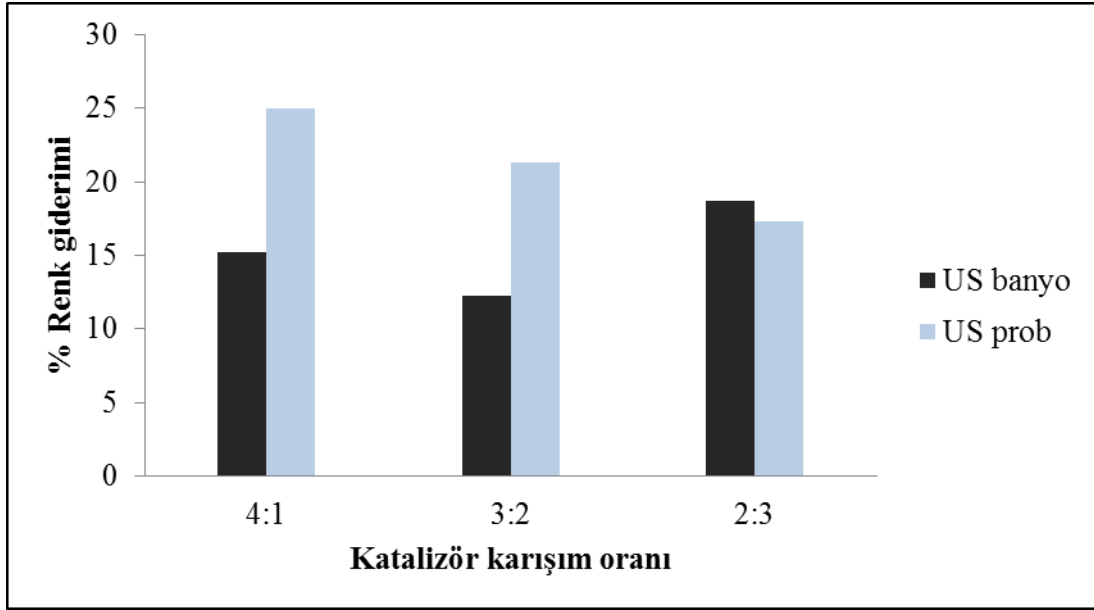
Şekil 4.10’da görüldüğü gibi ultrasonik banyoda hazırlanan katalizörler ile elde edilen renk gideriminin katalizörsüz elde edilen renk gideriminden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin SnO₂/TiO₂ katalizörlerinin ultrasonik banyoda karışımının iyi sağlanamamış olmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

Ultrasonik banyoda hazırlanan katalizörler ile renk gideriminin düşük olması nedeniyle ultrasonik prop kullanılarak farklı mol oranlarında SnO₂/TiO₂ katalizörleri hazırlanmıştır. SnO₂/TiO₂ karışımı 6 dk ultrasese maruz bırakılmıştır.



Şekil 4.11. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde ultrasonik prop kullanılarak hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizör karışım oranı etkisi (kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l)

Farklı mol oranlarında hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizör karışımının atıksudaki renk giderimine etkisi Şekil 4.11’de verilmiştir. En yüksek verim 4/1 mol oranında % 25 olarak elde edilmiştir. TiO₂ oranı arttıkça sonokatalitik aktivite azalmaktadır. Wang ve arkadaşları (2010) atıksudaki Acid Red B’nin ¼ oranında hazırlanan CeO₂/TiO₂, SnO₂/TiO₂ ve ZrO₂/TiO₂ ile ultrasonik bozunmasını incelemişlerdir. CeO₂/TiO₂ ve SnO₂/TiO₂ katalizörlerinin etkisinin TiO₂ katalizöründen daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Katalizörlerin kombinasyonu ile sonolitik bozunmanın daha güçlü olduğu görülmüştür.



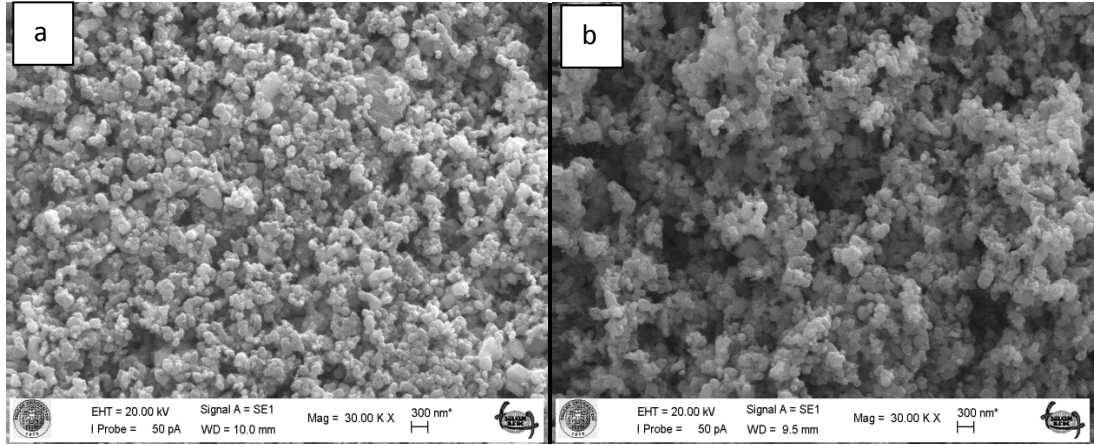
Şekil 4.12. US banyo ve US propla farklı mol oranlarında hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizörünün 60 dk sonunda ultrasonik renk giderimine etkisi (karışım süresi= 6 dk, kalsinasyon sıcaklığı=500°C, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l)

Ultrasonik yayınımda çeşitli reaktörler kullanılmaktadır. Bunlar ultrasonik banyo, direk kaynağı içine sokulan ultrasonik prob ve transduser olabilir (Vinodgopal ve Peller, 2003). Ultrasonik banyo en yaygın kullanılan ve en ucuz ultrasonik enerji kaynağıdır fakat ultrasonik prob tipten daha iyi sonokimyasal enerji üretmez (Goel ve ark., 2004). Ultrasonik probun kavitasyonel aktivitesi daha geniş aralıktadır ve daha yüksek yayınım gücü sağlar (Eren, 2012). Şekil 4.12'den görüldüğü gibi renk giderim verimi ultrases propla hazırlanan 4/1; 3/2 mol oranına sahip katalizörlerde daha yüksektir. Ultrasonik probun yayınım gücünün daha fazla olması nedeniyle katalizör karışımını hazırlamada ultrasonik probun ultrasonik banyodan daha etkili olduğu sonucuna varabiliriz. US prop ile TiO₂ ve SnO₂ partiküllerinin etkileşimi daha kuvvetli olmaktadır.

Literatürde diğer çalışmalar incelendiğinde Wang ve arkadaşları (2009) Asit Red B'nin ultrasonik yöntemle parçalanmasında katalizör kullanmanın etkisini incelemişlerdir. TiO₂/ZnO katalizörleri 45 kHz frekanstaki ultrasonik banyoda 6 dk ultrasese maruz bırakılarak 1/0, 0,8/0,2, 0,6/0,4, 0,4/0,6, 0,2/0,8 ve 0/1 oranlarında hazırlanmıştır. Asit Red B'nin en yüksek parçalanması 1/0 oranında elde edilmiştir.

Gao ve arkadaşları (2011a) $\text{Er}^{3+}\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ katalizör bileşiminin sonokatalitik azo boya giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Katalizörden 9/1; 7/3; 1/1; 3/7 ve 1/9 oranlarında TiO_2/ZnO katalizör karışımı hazırlanmış ve 150 dakika ultrasese maruz bırakılmıştır. Sonokatalitik aktivitenin TiO_2/ZnO mol oranının azalması ile hızlıca arttığı görülmüştür. 1/1 katalizör mol oranında %78,06 giderim ile en yüksek verim elde edilmiştir. TiO_2/ZnO mol oranının daha da azalması sonokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. 1/1 mol oranı dışında farklı oranlar için giderim %23,65 ve %58,13 arasında değişmektedir. $\text{Er}^{3+}\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ bileşiminde sonokatalitik aktivitenin mol oranı ile değişmesi TiO_2 parçacık yüzeyinde bulunan ZnO ile ilgilidir.

$\text{Er}^{3+}\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşim katalizörünün Acid Red B giderimi üzerine sonokatalitik etkisi incelenmiştir. Ti/Fe sonokatalitik etkisi için farklı molar oranlarında (9/1; 7/3; 1/1; 3/7 ve 1/9) ölçümler yapılmıştır. 150 dk ultrasese maruz bırakıldığında Ti/Fe oranı azaldıkça Acid Red B'nin bozunmasının arttığı görülmüştür. Ti/Fe molar oranı 1/1 iken sonokatalitik aktivite en yüksek verimdedir. Bu oranda parçalanma oranı %65,06'dır. Bu noktadan sonra Ti/Fe oranı azaldıkça sonokatalitik aktivite derece derece azalmaktadır, verim %43,65 ile % 61,73 arasında değişmektedir. $\text{Er}^{3+}\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörünün sonokatalitik etkisi burada Fe_2O_3 ve TiO_2 parçacıklarına bağlıdır. Fe_2O_3 'ün bant boşluğu kısıtlıdır TiO_2 katalizörü bu alanı biraz genişletmektedir. Diğer bir açıdan bakıldığında ise elektronların yakalanması için uygun miktarda Fe_2O_3 kullanılmalıdır (Gao ve ark., 2011b).



Resim 4.1. 4:1 karışım oranına sahip SnO₂/TiO₂ katalizörlerin SEM görüntüleri
a) ultrasonik banyo ile hazırlanan **b)** ultrasonik prop ile hazırlanan
(kalsinasyon sıcaklığı=500°C, kalsinasyon süresi=60 dk)

4:1 karışım oranına sahip SnO₂/TiO₂ katalizör karışımı ultrasonik banyo ve ultrasonik prop kullanarak iki farklı yöntemle karışması sağlanmıştır. Ardından 500°C de 60 dakika süre ile kalsine edilmiştir. Resim 4.1’de görüldüğü gibi ultrasonik prop kullanılarak hazırlanan katalizör karışımlarında parçacıklar birbirine daha fazla yaklaşmış, ara boşluklar azalmış ve gözeneklilik artmıştır (Bkz. Bölüm 4.3.3).

Ultrasonik banyo ve ultrasonik prop kullanılarak hazırlanan 500°C sıcaklıkta kalsine edilen 4:1 karışım oranına sahip SnO₂/TiO₂ katalizör karışımının yüzey alanı ve porozite ölçüm sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.2. US banyo ve US prop ile hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizör karışımının yüzey alanı ve gözenek alanı ölçüm değerleri

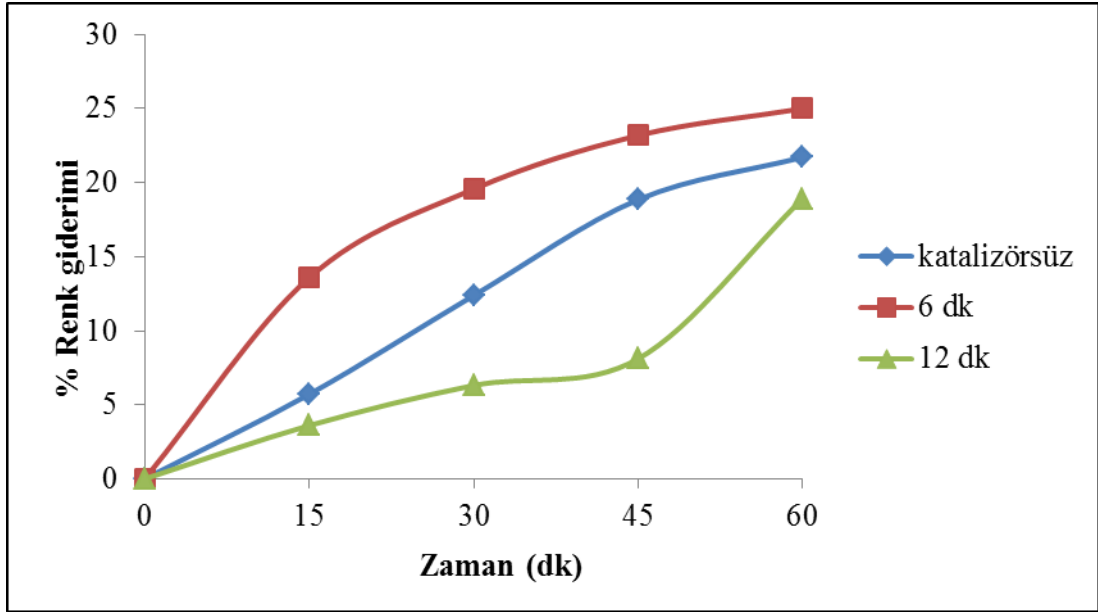
	US banyo ile hazırlanan katalizör	US prop ile hazırlanan katalizör
BET yüzey alanı (m ² /g)	8,6586	7,9281
Gözenek genişliği (nm)	6,4793	8,777
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,014489	0,014994

Ölçüm değerleri incelendiğinde US banyo ile hazırlanan katalizörün yüzey alanı US prop ile hazırlanan katalizörün yüzey alanından büyüktür. Buna karşın US prop ile hazırlanan katalizörün gözenek hacmi ve genişliği daha yüksektir. Yüksek BET (Brunaur, Emmett ve Teller) yüzey alanı katalizörün yüksek sonokatalitik performansı için temel unsur değildir. BET yüzey alanı, uygun karışım oranı ve kristal yapı arasındaki denge sonokatalitik etkiyi belirleyen önemli faktörlerdir (Jamuluddin ve Abdullah, 2011).

Yapılan deneyler sonucunda farklı mol oranlarında hazırlanan katalizörlerin maya endüstrisi atıksuyundaki renk giderim yüzdeleri incelenmiştir. En yüksek verim 4:1 mol oranına sahip ultrasonik propa hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizörü ile sağlanmıştır. 60 dk reaksiyon sonunda %25 renk giderimi elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında 4:1 mol oranı ile hazırlanan katalizörler kullanılmıştır.

4.3.2. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakılma süresinin etkisi

US prop ile katalizör hazırlanmasında US'ye maruz bırakma süresinin etkisini incelemek için 4:1 mol oranında SnO₂/TiO₂ karışımı 6 ve 12 dk ultrasese maruz bırakılmıştır.



Şekil 4.13. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakma süresinin renk giderimine etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı= 500°C , kalsinasyon süresi= 60 dk, katalizör miktarı= $0,2$ g/l)

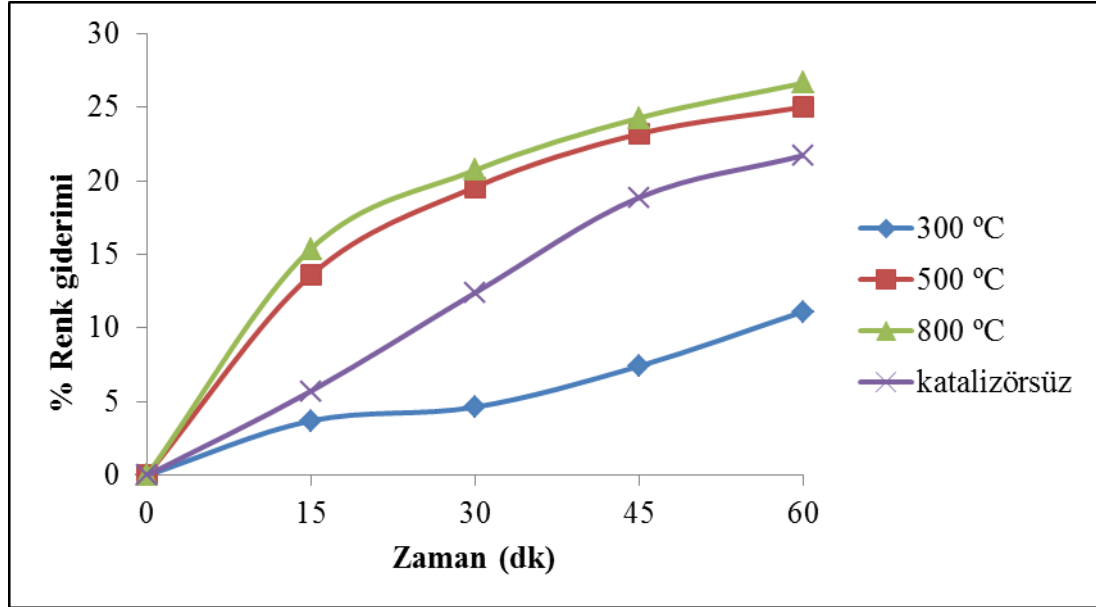
Şekil 4.13’de görüldüğü gibi 60 dk reaksiyon süresi sonunda 6 dk ultrasese maruz kalan katalizör ile % 25; 12 dk ultrasese maruz kalan katalizör ile %18,9 renk giderimi sağlanmıştır. 6 dk ultrases ile katalizör aktifliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Sonuçlar dikkate alındığında 6 dk ultrasese maruz bırakılan katalizör ile bundan sonraki deneylere devam edilmiştir.

Yılmaz (2014) maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde US banyo ile 4:1 oranında hazırlanan TiO_2/ZnO katalizöründe maruz bırakma süresinin etkisini incelemiştir. 4:1 karışım oranına sahip TiO_2/ZnO karışımı 3, 6 ve 12 dakika ultrasese maruz bırakılarak hazırlanmıştır. 60 dakika reaksiyon sonunda sırasıyla %10, %19 ve %17,8 renk giderimi elde edilmiştir. En yüksek renk giderimi 6 dk ultrasese maruz bırakılarak hazırlanan 4:1 karışım oranına sahip TiO_2/ZnO katalizörü ile elde edilmiştir.

4.3.3. Kalsinasyon sıcaklığı etkisi

Renk giderim verimini etkileyen diğer bir parametrede kalsinasyon sıcaklığı etkisidir. 4:1 mol oranında, ultrasonik prop ile 6 dk ultrasese maruz bırakılarak

hazırlanan SnO₂/TiO₂ karışımı önceden ısıtılmış fırında 300, 500 ve 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Şekil 4.14 maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisini göstermektedir.



Şekil 4.14. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi (SnO₂/TiO₂=4:1, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l)

SnO₂/TiO₂ katalizör karışımının 300, 500 ve 800°C sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonu sonucunda maya atıksuyu renk giderim verimi sırasıyla %11, %25 ve %26,6 olarak tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörün ara boşluklarının azaldığı ve katalizör tozlarının birleşerek daha büyük parçacıklar oluşturduğu düşünülmüş bu nedenlerden dolayı yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında renk giderim veriminin yüksek olduğu kararına varılmıştır. En yüksek verim 800°C sıcaklıkta elde edildiğinden dolayı devam eden deneylerde 800°C sıcaklıkta kalsine edilen katalizör kullanılmıştır.

Literatürdeki benzer çalışmalara bakıldığında Abdullah ve Ling (2010) sonokatalitik yöntemle kongo kırmızı, metilen mavi ve metil turuncunun gideriminde TiO₂ katalizörünün etkisini incelemişlerdir. TiO₂ katalizörünün 400°C, 600°C, 800°C (2 sa), 800°C (4 sa), 1000°C (2 sa), 1000°C (4 sa) sıcaklıklarda kalsinasyonu sağlanmıştır. Boyar madde konsantrasyonu 20 mg/l, katalizör miktarı 2 g/l olan

çözelti 75 dk ultrasese maruz bırakılmıştır. Çalışılan boyar maddeler için en yüksek renk giderim yüzdesi 800°C (2 sa) sıcaklıkta kalsine edilen katalizörde sağlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizör tanecikleri daha pürüzsüz ve büyük parçacıklar oluşturmuştur. Ara boşluklar mikro ve mezogözenekler azalmıştır. Bu da ultrases etkisini artırmıştır.

Gao ve arkadaşları (2011a) farklı sıcaklıklarda kalsine edilen $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-ZnO$ bileşiminin sonokatalitik yöntemle azo boya renk giderimi üzerine etkisini incelemiştir. Kalsinasyon sıcaklıkları 350, 550 ve 750°C olarak belirlenmiştir. 150 dakikalık reaksiyon sonucu en iyi renk giderim verimi 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilmiştir. 350°C de $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-ZnO$ katalizör karışımı güçlü absorbanza sahiptir. Çünkü TiO_2 ve ZnO bileşimi sonlanmamıştır ve düşük kalsinasyon sıcaklığında kompozitin yapısı sıkı bağlanmamıştır. 750°C kalsinasyon sıcaklığında aktif olmayan Zn_2TiO_4 ve $ZnTiO_3$ fazlarının oluşumu nedeniyle katalitik aktivite düşüktür. Bu nedenler göz önünde bulundurulduğunda azo boyalarının renk giderimi üzerine sonokatalitik aktivitede $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-ZnO$ katalizörünün en uygun kalsinasyon sıcaklığı 550°C'dir.

Gao ve arkadaşları (2011b) $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-Fe_2O_3$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının Acid Red B'nin parçalanması üzerindeki etkisini incelemiştir. 150 dk ultrasese maruz bırakılan çözeltilerde 300, 500 ve 700°C sıcaklıklarda kalsine edilen katalizör kullanılmıştır, elde edilen bozunma verimi sırasıyla %56,85, %66,49 ve %62,73'dür. En yüksek verim 500°C'de kalsine edilen katalizörden elde edilmiştir. Düşük kalsinasyon sıcaklığında (300°C) hazırlanan katalizörün yapısının gevşek olması elektron ve boşluklarının birleşimini engellemektedir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığında (700°C) ise aktif yüzey alanı azaldığı için katalitik aktivitede azalmaktadır. 500°C'de aktif yüzey alanı 108 m²/g iken 700°C'de aktif yüzey alanı 81 m²/g'dir. Bu sebeplerden dolayı Acid Red B'nin en yüksek parçalanma verimi 500°C'de kalsine edilen $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-Fe_2O_3$ katalizöründe elde edilmiştir.

Jamalluddin ve Abdullah (2011) ultrasonik yöntem ile Fe(III)/ TiO_2 katalizör bileşiminin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesinin boyar madde giderimi üzerine

etkisini incelemişlerdir. Kalsine edilmemiş, 500, 700 ve 900°C’de kalsine edilmiş katalizörler ile 60 dk sonunda sırasıyla %30, %82, %33 ve %12 boyar madde giderimi sağlanmıştır. 500°C’de kalsine edilen katalizörün etkili olmasının nedeni anataz fazın yüksek miktarda olmasıdır. Anataz fazda katalitik etki amorf veya rutil faza göre daha yüksektir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında katalitik etkinin daha yüksek olmasının diğer bir nedeni ise Fe(III)-TiO₂ etkileşiminin daha güçlü olmasıdır. 700°C’de anataz fazdan rutil faza dönüşüm sonokatalitik etkinin azalmasına neden olmaktadır.

Song ve arkadaşları (2010) TiO₂ katkılı La³⁺ katalizörünün amaranth giderimi üzerine sonokatalitik etkisini incelemişlerdir. Kalsine sıcaklığı 400, 500 ve 600°C olmak üzere 2 saat kalsine edilmiştir. En yüksek verim 500°C’de elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça amanth giderimi olumsuz yönde etkilenmektedir. 400, 500 ve 600°C’de kalsine edilen katalizörlerin yüzey alanları sırası ile 13, 28 ve 20 m²/g’dir. Yüzey alanı arttıkça giderim artmaktadır. 600°C’de yüzey alanın azalması giderim verimini düşürmektedir.

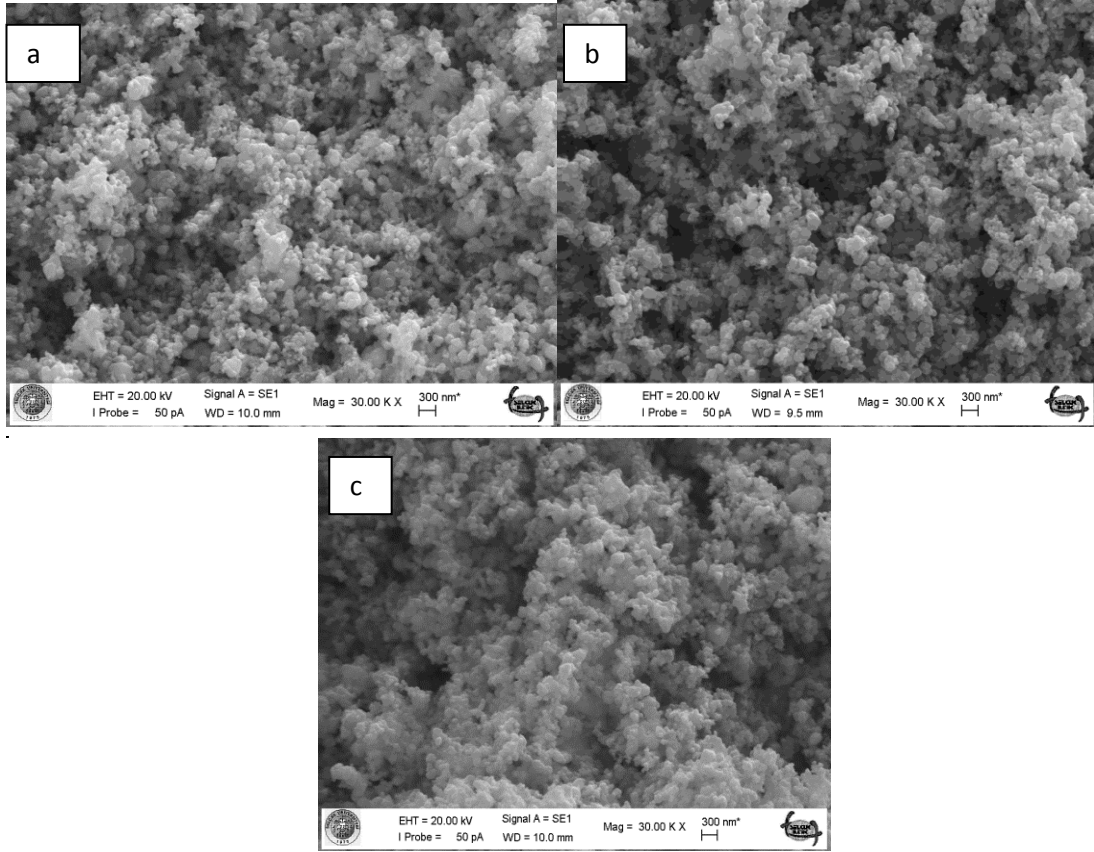
Toplam katalizör yüzey alanı genellikle, Brunaur, Emmett ve Teller (BET) yöntemi kullanılarak azot adsorpsiyonuyla ölçülür. Heterojen katalizörler hazırlanması sırasında ya da yüksek sıcaklığa maruz kalmasıyla yüzey alanında değişikliğe sebep olabilir. Katalizör ömrü boyunca meydana gelen değişimler katalizör yüzey alanı kaybına neden olabilir (Anonim, 2014).

Renk giderim verimine katalizör yüzey alanının ve porozitenin etkisini incelemek amacıyla 300, 500 ve 800°C kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan SnO₂/TiO₂ katalizörünün BET yöntemiyle analizi yapılmıştır. Ölçümler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve porozite ölçüm değerleri

	300°C	500°C	800°C
BET yüzey alanı (m ² /g)	7,4178	7,9281	6,8418
Gözenek genişliği (nm)	6,5057	6,8331	6,3757
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,013663	0,014994	0,012093

Çizelge 4.3 incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının 300°C'den 500°C'ye artmasıyla yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacminin arttığı görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 300°C'den 500°C'ye artmasının SnO₂/TiO₂'nin katalitik aktifliğine önemli etkisi olmuştur, renk giderimi %11'den %25'e yükselmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 500°C'den 800°C'ye artmasıyla yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacminin azaldığı görülmektedir. 800°C kalsinasyon sıcaklığında bir saat sonunda %26,6 renk giderimi sağlanmıştır. 500°C kalsinasyon sıcaklığı ile karşılaştırıldığında fazla artış olmadığı görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması katalizör yapısında değişikliklere neden olmuştur. Katalizör yapısının değişmesiyle 800°C kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacmi değerlerine artırıcı etkisi olmamıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile katalizörde faz değişimleri ve kristallerin oluşması az da olsa renk gideriminin artmasını sağlamış olabilir.



Resim 4.2. 4:1 karışım oranına sahip SnO₂/ TiO₂ katalizörlerin SEM görüntüleri
 a) 300 °C b) 500 °C c) 800 °C

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan 4:1 karışım oranına sahip SnO₂/TiO₂ katalizör karışımı yapısını incelemek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları çekilmiştir. SEM görüntüleri çekilirken 30.000x büyütme kapasitesinde çalışılmıştır. SEM analizleri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

Katalizörler nanoboyutta malzemeler oldukları için karakterizasyonları oldukça zor malzemelerdir. Karakterizasyon için kullanılabilen analiz teknikleri de oldukça sınırlıdır. Bu tekniklerin başında elektron mikroskopları gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyon tanımlaması yapılabilir. SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. SEM ikincil elektronların yardımı ile oluşturduğu görüntüye üç boyutlu bir görünüş

etkisi vermektedir. Kullanılan cihaza bağlı olarak örnekler SEM ile yaklaşık olarak 10-100000 kat, büyütülebilmektedir (Yağlıkçı, 2012).

Resim 4.2’de görüldüğü gibi 300, 500, 800°C arasında değişen kalsinasyon sıcaklığında hazırlanan katalizörlerin sıcaklık değişimiyle yapısının değiştiği görülmüştür. Sıcaklık artışı ile yumursu yapıdan çapraşık, süngerimsi-poröz ve küme-yığın yapıya doğru değişim olmuştur. Jamalluddin ve Abdullah (2011) Fe(III)/TiO₂ katalizörünün yapısını 500, 700 ve 900°C sıcaklıklarda SEM görüntülerini incelediklerinde kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizör yapısının homojenleştiğini görmüşlerdir. Yeterli gözenekliliğe sahip olmasıyla katalizörler pürüzlü bir yapıya sahip olmuştur. Bu özellikler bir çok reaksiyonda reaktantların adsorbsiyonunu artırır (Jamalluddin ve Abdullah, 2011).

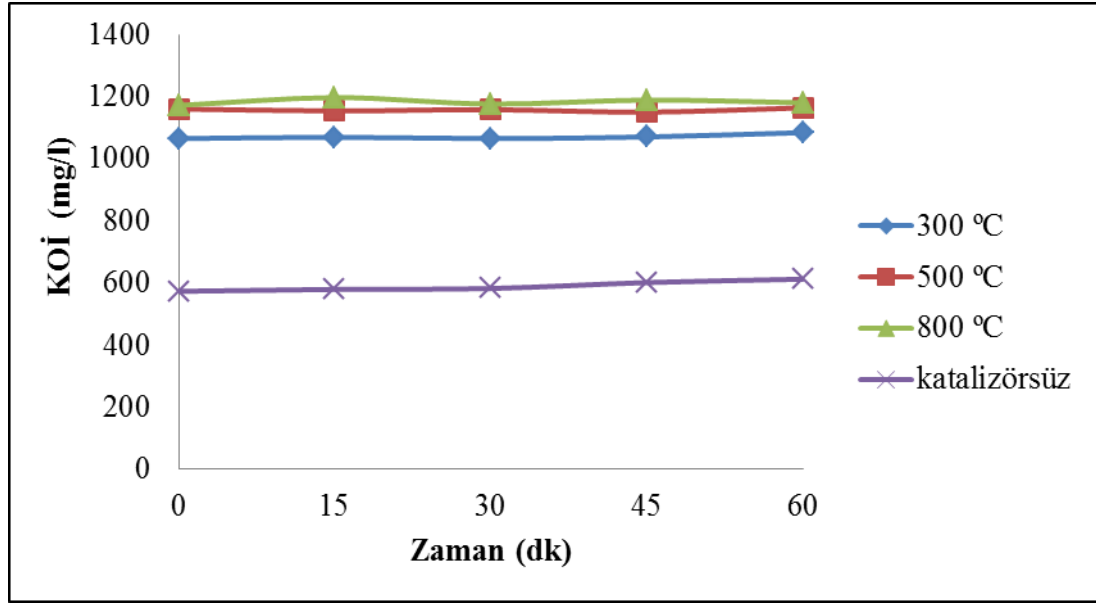
Gao ve arkadaşları (2011b) ultrases ve Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmışlardır. Er³⁺:YAlO₃/TiO₂, Er³⁺:YAlO₃/ Fe₂O₃ ve Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ kompozit karışımlarının SEM görüntülerini incelemişlerdir. Er³⁺:YAlO₃/TiO₂ katalizöründe anataz TiO₂’in büyük miktarda kare yapıda olduğunu ve Er³⁺:YAlO₃ partikülleriyle iyice karıştığını görmüşlerdir. Er³⁺:YAlO₃/ Fe₂O₃ SEM görüntüsünde birleşmelerin büyüdüğü ve Er³⁺:YAlO₃ partikülleri Fe₂O₃ partiküllerinin yüzeyini iyice örttüğü görülmüştür. Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃’de ise Fe₂O₃ partiküllerinin şekli TiO₂ varlığıyla değişmiştir. Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ komponentlerin karışımı iyice sağlanmışır.

Abdullah ve Ling (2010) TiO₂ katalizörünün karakterizasyonunu ve boyar maddeler üzerindeki sonokatalitik etkisini araştırmak için 400-800 °C sıcaklık aralığında ve farklı sürelerde kalsine edilen katalizörlerin SEM görüntülerini incelemişlerdir. 400-800°C arasında kalsine edilen katalizör ile kalsine edilmemiş katalizör görüntüleri karşılaştırıldığında topak boyutunda belirgin bir büyüme gözlemlenmemiştir. Bunlar, genel olarak küresel parçacıklar ve birçok mikro ve mezogözenek parçacıklardan oluşmaktadır. Kalsine sıcaklığı daha da arttıkça pürüzsüz bir yüzeye sahip daha geniş boyutlarda partikül şekilleri topaklanma oluşturmuştur. Bu küresel parçacıklar arasında önemli aglomerasyon sadece 2 saat boyunca 1000°C sıcaklıkta ve daha

belirgin olarak 4 saat boyunca 1000°C'de kalsine edilmiş TiO₂'de gözlemlenmiştir. Bu parçacıkların 1000°C'de aşırı kalsinasyon sonrasında ara boşlukları mikro ve mezogözeneklerinin önemli ölçüde azalmış olduğu görülmektedir.

Gao ve arkadaşları (2011a) ultrases ve Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-ZnO katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmak için Er³⁺:YAlO₃/TiO₂, Er³⁺:YAlO₃/ZnO ve Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-ZnO kompozit karışımlarının SEM görüntülerini incelemiştir. TiO₂, ZnO and Er³⁺:YAlO₃ karışımından Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-ZnO meydana gelmiştir. ZnO parçacık boyutlarında büyüme gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Ti⁴⁺ iyonları ve Zn²⁺ iyonu arasındaki iyonik yarıçaplarının uyumudur. TiO₂ reaktantıyla ZnO birlikteliğinde Zn²⁺ iyonun yerine geçmesiyle ZnO kafes yapısındaki çaprazlanmayı artırmıştır.

Song ve arkadaşları (2010) TiO₂ katkılı La³⁺ katalizörünün amaranth giderimi üzerine sonokatalitik etkisini incelemiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 2 saat olan katalizörün SEM görüntüsünü incelediklerinde TiO₂ katkılı olmayan katalizörün daha düzensiz bir yapıda olduğunu ve topaklanmanın daha düzensizce bir araya geldiğini gözlemlemiştir. TiO₂ yüklemesinde katalizör yapısında partiküllerin daha düzenli bir şekilde bir araya gelmekte olduğunu ve TiO₂ yüklemesinin düzensiz topaklanmayı engellediği görülmüştür.



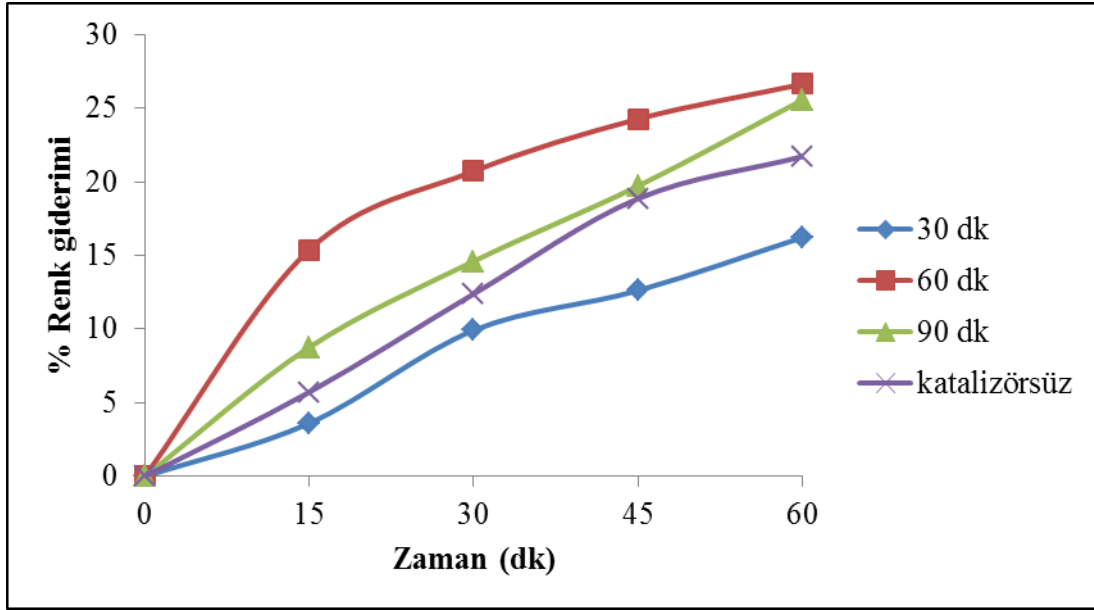
Şekil 4.15. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon süresi=60 dk, katalizör miktarı=0,2 g/l)

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde kalsine sıcaklığının etkisi incelenmiş, ölçülen KOİ değerleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekil 4.15’den de anlaşıldığı gibi farklı kalsinasyon sıcaklıklarında KOİ giderimi sağlanamamıştır.

Yılmaz (2014) maya endüstrisi atıksuyunun sonokatalitik yöntemle arıtılmasında kalsine sıcaklığının KOİ giderimi üzerine etkisini araştırmıştır. Kalsine sıcaklığı 300, 500 ve 700°C olarak belirlenmiştir. Farklı kalsine sıcaklığında hazırlanan katalizörlerin KOİ giderimine etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.3.4. Kalsinasyon süresi etkisi

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizör karışımı için incelenen bir diğer parametre kalsinasyon süresinin katalizör aktivitesine etkisidir. Şekil 4.16’da 800°C’de 30, 60 ve 90 dakika kalsine edilen 4:1 karışım oranına sahip $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörünün 1 saat sonunda renk giderimi üzerine etkisi görülmektedir. 30 dakika kalsinasyona maruz bırakılan katalizör karışımı diğer iki katalizöre göre düşük verim gösterir iken 1 saat sonunda en iyi sonucu 60 dakika kalsine edilen katalizör vermiştir.



Şekil 4.16. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine kalsine süresinin etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı= 800°C , katalizör miktarı= $0,2\text{ g/l}$)

30 dk, 60 dk ve 90 dk kalsine sürelerinde renk giderimi sırasıyla %16,2, %26,6 ve %25,5 olarak tespit edilmiştir. Benzer sonuç maya endüstrisi atıksuyunun sonokatalitik yöntemle renk gideriminin incelendiği çalışmada (Yılmaz, 2014) 700°C 'de kalsine edilen TiO_2/ZnO katalizörünün kalsine süresi 30,60 ve 90 dk olarak belirlenmiş ve en yüksek renk giderimi 60 dk kalsine süresinde elde edilmiştir.

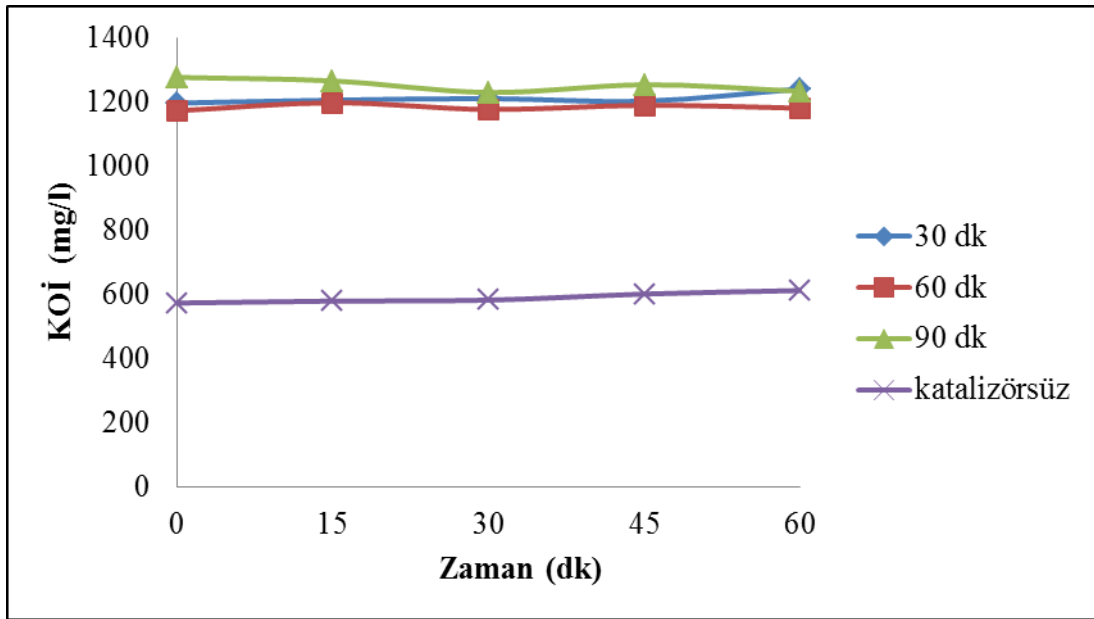
Abdullah ve Ling (2010) kongo kırmızı, metilen mavi ve metil turuncunun ultrasonik gideriminde TiO_2 katalizörünün kalsine süresinin etkisini incelemişlerdir. Katalizör 2 ve 4 saat kalsine edilmiştir, 2 saat kalsine edilen katalizörle daha yüksek renk giderimi sağlanmıştır. Nedeni kalsinasyon süresinin artması sonucu küresel yapıdaki parçacıkların ara boşluklarının, mikro ve mezogözeneklerinin önemli ölçüde azalmasıdır. Bu sebeplerden kalsine süresinin artması renk giderim verimini olumsuz etkilemiştir.

Wang ve arkadaşları (2010) TiO_2 , $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ve $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin Acid Red B üzerindeki sonokatalitik etkisini incelemişlerdir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında kalsinasyon süresi 20 ile 100 dk arasında incelenmiş ve en

yüksek verim 20 dk kalsine süresinde elde edilmiştir. 20 dk kalsine süresinde TiO_2 , $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ve $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörleri kristal şeklini tamamlamıştır.

Kalsine süresinin etkisini araştıran başka bir çalışmada Gao ve arkadaşları (2011a) ultrases ve $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ katalizörünün azo boya giderimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Katalizörler 30, 60 ve 90 dakika 550°C 'de kalsine edilmiştir. Elde edilen azo boya giderim verimi sırasıyla %50,06; %76,15 ve %56,38'dir. En yüksek verim 60 dk kalsinasyon sonunda elde edilmiştir. 30 dakikalık kalsinasyon süresi sonunda elektron boşluk çiftinin ara açıklığı sağlanamamış giderim verimi düşük tespit edilmiştir. 90 dakika kalsinasyon süresinde ise aktif olmayan fazlar içeren az miktarda Zn^{+2} 'un TiO_2 kafes yapısının içine girmeye başlaması giderimi olumsuz yönde etkilemiştir. Bu nedenlerden dolayı sonokatalizin aktivitesini arttırmanın en iyi yolu bileşimin uygun bir ısıl işlemde geçirilmesidir.

Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da vardır. Gao ve arkadaşları (2011b) $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörü ile organik boya giderimi için 20, 60 ve 100 dakika kalsinasyon süresinde araştırmalarını yapmışlardır. Giderim verimi sırasıyla %70,24; % 64,21 ve %51,63 olarak bulunmuştur. 20 dk kalsine süresi sonrasında katalizör yüzey alanı $126 \text{ m}^2/\text{g}$ iken 100 dk kalsine süresinde katalizör yüzey alanı $94 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Kalsine süresinin artmasıyla yüzey alanının azalması organik boya giderimini olumsuz etkilemiştir. En yüksek verim 20 dk kalsine süresinde sağlanmıştır.



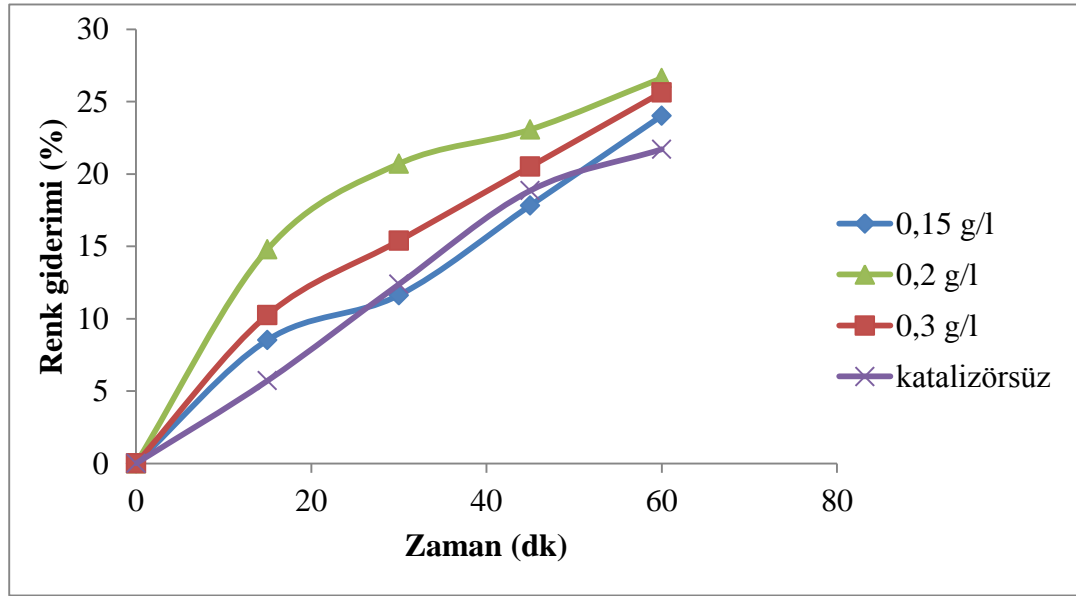
Şekil 4.17. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsine süresinin etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı= 800°C , katalizör miktarı = $0,2\text{ g/l}$)

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde farklı kalsinasyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Ölçülen KOİ değerleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Kalsinasyon süresinin KOİ giderimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.

Yılmaz (2014) maya endüstrisi atıksuyunun sonokatalitik yöntemle TiO_2/ZnO katalizörünün kalsinasyon süresinin KOİ giderimine etkisini incelemiş, çalışma sonunda kalsinasyon süresinin KOİ giderimine etkisi saptanamamıştır.

4.3.5. Katalizör miktarı etkisi

Yapılan deneyler sonucunda renk giderim veriminin en yüksek olduğu 4:1 mol oranında, 800°C kalsinasyon sıcaklığında, 60 dk kalsinasyonu sağlanan $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü seçilmiştir. Bu katalizör üzerinden renk giderim verimini etkileyen diğer bir parametre olan katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Katalizör miktarı 0,15; 0,2 ve 0,3 g/l olarak belirlenmiş ve seyreltilmiş atıksuya ilave edilerek renk giderim yüzdeleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=4:1$, kalsinasyon sıcaklığı=800 °C, kalsinasyon süresi=60 dakika)

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi en yüksek renk giderim verimi %26,6 ile 0,2 g/l katalizör eklenmesiyle tespit edilmiştir. 0,15 g ve 0,3 g/l katalizör ilavesinde sırasıyla renk giderim verimi %24 ve %25,6 olarak bulunmuştur. Katalizör miktarının 0,15 g/l’den 0,2 g/l’ye artması renk giderimini artırırken; 0,2 g/l’den 0,3 g/l’ye yükselmesi renk giderimini azaltmıştır. Katalizör miktarının 0,15 g/l’den 0,2 g/l’ye artması ile oluşan OH radikalleri artmıştır. Bu da renk gideriminin artmasını sağlamıştır. Katalizör miktarının 0,2 g/l’den 0,3 g/l’ye yükselmesi ile ultrasesin atıksu içinde yayılması engellendiği için renk giderimi azalmıştır.

Benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır. Hapeshi ve arkadaşları (2013) sonofotokatalitik yöntemi kullanarak ikincil arıtım ürünü olan ofloksazin (OFX) bileşiği giderim çalışmaları yapmışlardır. Başlangıç OFX konsantrasyonu 10 mg/l ile 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 ve 3 g/l TiO_2 katalizörü kullanılmıştır. Katalizör miktarının yarılanma süresine ve reaksiyon hız sabiti olan k değerine doğrudan etkisi olduğu belirlenmiştir. En yüksek giderim veriminin 1 g/l katalizör ilavesiyle sağlandığı görülmüştür. Yaptıkları çalışmada optimum katalizör miktarına kadar ofloksazin giderimi, yarılanma süresi ve k değerinde sürekli bir artış görülmüştür. Optimum 1g/l katalizör miktarından sonra ise değerlerde azalma gözlenmiştir. Yüksek katalizör

konsantrasyonunda yığılma olduğundan katalizör yüzey alanının azaldığı adsorpsiyonun olumsuz etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Jamalluddin ve Abdullah (2011) Fe(III)/TiO₂ katalizörünü farklı miktarlarda kullanarak ultrasonik boya giderimine etkisini araştırmışlardır. Katalizör miktarı 0,5 g/l ile 2 g/l arasında değiştirilmiştir. En yüksek verim 1,5 g/l katalizör miktarında elde edilmiş ve %90 giderim sağlanmıştır. Katalizör miktarının 0,5'den 1,5 g/l'e artması giderimi olumlu yönde etkilemiştir. Katalizör miktarı arttıkça toplam yüzey alanını arttırmakta böylece oluşan OH· radikallerinin üretimini şiddetlenmektedir. 2 g/l katalizör kullanımı ise giderimi olumsuz yönde etkilemiştir. Katalizör miktarının artması katalizör parçacıkları arasında perdeleme etkisi yapmaktadır. Ultrases etkisi katalizör yüzeyine ulaşamamakta, dolayısıyla aktif radikal üretiminin azalmasına neden olmaktadır.

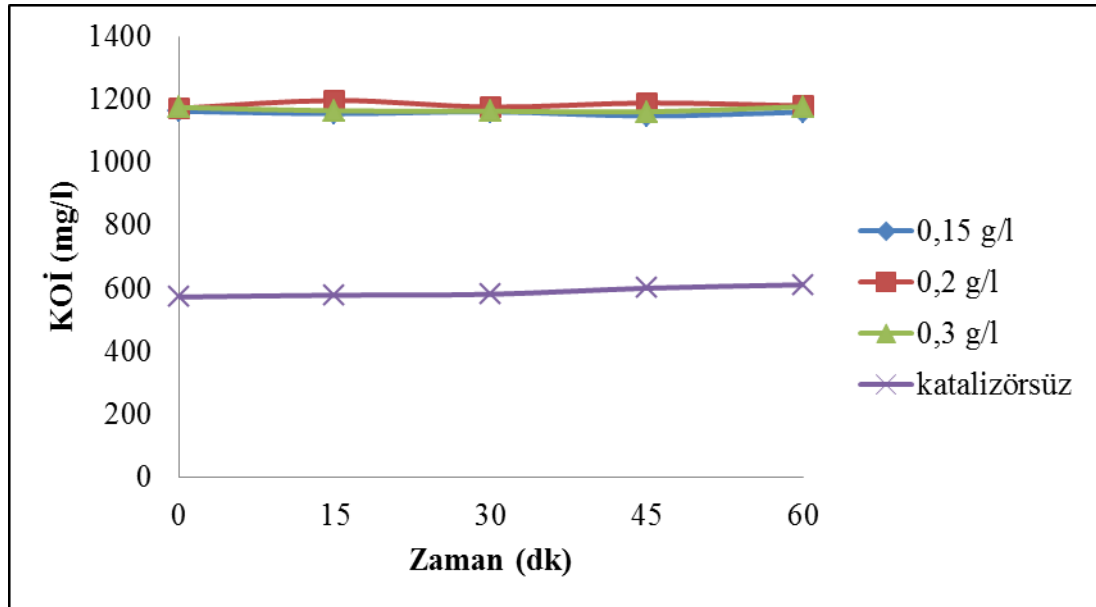
Abdullah ve Ling (2010) TiO₂ katalizör miktarının ultrasonik boyar madde giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Katalizör miktarı 1-3 g/l arasında belirlenmiştir. 1-1,5 g/l katalizör miktarı arasında giderimde artma görülmüştür. Bunun nedeni katalizör miktarının artmasıyla serbest radikal üretiminin artmasıdır. Daha sonra ise azalma meydana gelmiştir. 1,5-3 g/l arasında TiO₂ partiküllerinin artması OH· radikal üretim hızını etkileyerek giderim verimini azaltmaktadır.

Song ve arkadaşları (2010) TiO₂ katkılı La³⁺ katalizörünün miktarının amaranth giderimi üzerine sonokatalitik etkisini incelemişlerdir. Katalizör miktarı 0,001-0,004 mol arasındadır. Sonuçlara göre sonokatalitik aktivite şöyledir: 0,003 mol > 0,004 mol > 0,002 mol > 0,001 mol. En yüksek sonolitik bozunma 0,003 mol La³⁺ katalizöründe elde edilmiştir. Nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

Talebian ve arkadaşları (2013) azo boyalarının zararlı etkilerini azaltmak için ZnO katalizörü ile sonokataliz yöntemini araştırmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu 10 mg/l olarak, katalizör miktarı ise 0,1-0,7 g/l arasında belirlenmiştir. 0,5 g/l katalizör miktarına kadar katalizör miktarının artışı boya giderimini arttırmıştır. En yüksek verim 0,5 g/l'de elde edilmiştir. 0,5 g/l'den daha fazla katalizör kullanımı ile

azo boya gideriminde azalma görülmüştür. Bunun nedeni ise artan katalizör miktarının topaklanma yaratmasıdır.

Wu ve Yu (2009) reaktif kırmızı (RR2) nın renk giderimini ultrases (US), US/TiO₂, ultraviyole (UV), (UV)/TiO₂, US/UV/TiO₂ sistemlerinde açıklamışlardır. US/UV/TiO₂ sisteminde TiO₂ miktarı, pH ve sıcaklığın RR2 giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. US/UV/TiO₂ sisteminde TiO₂ miktarı 0,5; 1; 2 g/l eklenmiş olup renk giderim hızı sırasıyla 0,45; 0,57; 0,94 saat⁻¹ tespit edilmiştir. En yüksek renk giderim hızı 2 g/l katalizör ilavesiyle elde edilmiştir. Katalizör miktarının artması renk giderim verimini olumlu etkilemiştir.



Şekil 4.19. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2 = 4:1$, kalsinasyon sıcaklığı=800 °C, kalsinasyon süresi=60 dakika)

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Ölçülen KOİ değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19'dan da anlaşıldığı gibi farklı miktarlarda katalizör ile KOİ giderimi sağlanamamıştır.

Çalışmada kullanılan atıksu maya üretim fabrikasından temin edilen gerçek atıksu olduğu için içerisinde yüksek molekül ağırlığına sahip organik kirlilikler

bulunmaktadır. Ultrases dalgaları atıksu içerisindeki moleküllerin oksidasyonunun tamamlanmasından daha çok moleküllerin yeniden yapılanmasına, çok sayıda ürünün oluşmasına neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı KOİ giderimi sağlanamamıştır.

Damıtma atıksuyunun ultrasonik arıtımında KOİ gideriminin ihmal edilebilir olduğu görülmüştür (Sangave ve Pandit, 2004, 2006). Yılmaz (2014) yaptığı çalışmada maya endüstrisi atıksuyunda 4:1 karışım oranına sahip 700 °C'de 60 dakika kalsine edilen TiO₂:ZnO katalizörün 0,1; 0,15 ve 0,2 g/l olmak üzere üç farklı miktarının KOİ giderimine etkisini incelemiştir. Katalizör miktarının değişmesi KOİ giderimini etkilemediğini tespit etmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Orta Karadeniz Bölgesi'nde bulunan maya endüstrisinden temin edilen anaerobik arıtım giriş atıksuyunun sonoliz ve sonokataliz yöntemleriyle renk ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Çalışma üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde maya fabrikası atıksuyunun ultrasonik arıtımında işletme parametrelerinin etkisi, ikinci bölümde tuz etkisi, üçüncü bölümde ise katalizör etkisi incelenmiştir.

Birinci bölümde güç, atıksu hacmi, seyreltme oranı ve vuruş döngüsü gibi parametrelerin renk ve KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır. Ultrasonik homojenizator gücü 50, 80 ve 110 W güç değerlerinde çalışılmış en yüksek renk giderim verimi 110 W güç şiddetinde elde edilmiş, KOİ gideriminde gücün olumlu etkisinin olmadığı görülmüştür. Diğer bir parametre hacim etkisidir. $\frac{1}{4}$ oranında seyreltilen atıksu 80 W güçle, 250, 375 ve 500 ml hacimlerde ultrasese maruz bırakılmış 250 ml hacimde en yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Seyreltme oranının renk giderim verimine etkisini incelemek için 80 W güçle, 500 ml atıksu $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{1,5}$, $\frac{1}{5,7}$ oranlarında seyreltilmiş ve en yüksek verim $\frac{1}{4}$ seyreltme oranında elde edilmiştir. İşletme parametrelerinde son olarak vuruş döngüsünün atıksu renk gideriminde etkisi araştırıldığında vuruş döngüsü değerlerinin değişmesinin renk giderim verimi üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

İşletme parametrelerinin renk giderimine etkisi incelendikten sonra çeşitli tuzların maya atıksuyunda renk ve KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. CaCl_2 tuzunun az miktarlarında renk giderimi olumlu etkilenirken, NaCl tuzunun miktarının artması renk giderimini olumlu etkilemiştir. Na_2CO_3 ve CaCO_3 tuzlarının renk giderimine olumlu etkisi gözlemlenmemiştir. Renk giderimine etkisi incelenen tuzların KOİ giderimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.

Sonokatalik yöntemde ise katalizör olarak $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ karışımı kullanılmıştır. $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü karışımı ultrasonik banyo ve ultrasonik homojenizator ile hazırlanmıştır. $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ mol oranı, katalizör hazırlama yöntemi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı gibi parametrelerin renk ve KOİ giderimine

etkisi incelenmiştir. SnO₂/TiO₂ katalizör karışımı 4:1; 3:2; 2:3; 1:4 mol oranlarında ultrasonik banyoda hazırlandığında elde edilen verimler sadece ultrases kullanımıyla elde edilen verimden düşük bulunmuştur. SnO₂/TiO₂ katalizör karışımı 4:1; 3:2; 2:3 oranlarında ultrasonik homojenizatorde hazırlandığında en yüksek renk giderim verimi 4:1 mol oranında SnO₂/TiO₂ katalizör karışımında elde edilmiştir. Ultrasonik homojenizator kullanılarak hazırlanan katalizör aktivesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Katalizör karışımı 6 ve 12 dk ultrasese maruz bırakılmış, 6 dk karıştırma süresinde katalizör aktivesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının renk giderimine etkisini incelemek için 300, 500 ve 800°C'de katalizör kalsine edilmiş, en yüksek verim 800°C'de kalsine edilen katalizör tarafından sağlanmıştır. 800 °C'de kalsine edilen katalizör ile 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere üç farklı kalsinasyon süresinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. 60 dakika kalsine edilen katalizörle renk giderim oranının en yüksek olduğu belirlenmiştir. 4:1 karışım oranına sahip olan 800°C sıcaklıkta 60 dakika kalsine edilen SnO₂/TiO₂ katalizörü ile 0,15; 0,2 ve 0,3 g/l olmak üzere üç farklı miktarda çalışılmış ve maksimum verim 0,2 g/l'de katalizör miktarında elde edilmiştir. Kalsine sıcaklığının, kalsine süresinin ve katalizör miktarının KOİ giderimi üzerine olumlu etkisi tespit edilememiştir.

Arıtma verimini artırmak için:

- Sonoliz ve sonokatalitik yöntemler bir sonraki arıtım basamağının yükünü azaltmak için ön arıtım basamağı olarak kullanılabilir.
- Farklı katalizörler hazırlanabilir.
- Farklı tuzlar kullanılabilir.
- Sonoliz ve sonokataliz yöntemleri verimi artırmak için UV, ozonlama gibi diğer ileri oksidasyon yöntemleriyle birlikte kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, A.Z., Ling, P.Y., 2010. Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO₂ in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 159-167.
- Anju, S.G., Jyothi, K.P., Joseph, S., Suguna, Y., Yesodharan, E.P., 2012. Ultrasound assisted semiconductor mediated catalytic degradation of organic pollutants in water: Comparative efficacy of ZnO, TiO₂ and ZnO-TiO₂. *Research Journal of Recent Sciences*, 1, 191-201.
- Altınbas, M., Aydın, A.F., Sevimli, M.F., Öztürk İ., 2003. Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant COD and color removal. *Journal of Environmental Science and Health*, 38 (10), 2229-40.
- Anonim, 2005. Atıksu Nedir, Nasıl Ağartılır.
<http://www.aagaritma.com/hizmetler/atıksu-nedir-nasil-aritilir> (12.08.2014).
- Anonim, 2012. Maya nedir.
<http://www.pakmaya.com.tr/tr/PakmayadanTuketiciye#1-tab> (12.08.2014).
- Anonim, 2014. Catalyst Surface Area and Porosity.
<http://www.intertek.com/testing/catalyst/surface-area-porosity/> (27.11.2014)
- Apollo, S., Onyango, M.S., Ochieng, A., 2013. An integrated anaerobic digestion and UV photocatalytic treatment of distillery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 435-442.
- Bremer K., 1990. Combinable component consensus. *Cladistics*, 6(4), 369–372.
- Büyüktanır, A., 2010. Ultrases (Ultrasound). Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara.
- Clark, S.M., 1969. The ultrasonic dental unit : A guide for the clinical application of ultrasonics in dentistry and in dental hygiene. *Journal of Periodontol* 40, 621-629.
- Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G., 2005. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere*, 60, 1408-1415.
- Contamine, F., Faid F., Wilhem, A.M., Berlan, J., Delmas, J., 1994. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 5865–5873.
- Delipınar, Ş., 2007. Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- Deveci, N., Ciftci, G., 2001. A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. *Waste Management*, 21(1), 99-103.
- Dükkancı, M., Gündüz, G., 2013. Sonolytic degradation of butyric acid in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 129, 564-568.
- Eren, Z., 2012. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104, 127-141.
- Fındık, S., Gündüz, G. 2007. Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 157-162.
- Gao, J., Jinag, R., Wang, J., Kang, P., Wang, B., Li, Y., Li, K., Zhang, X., 2011a. The investigation of sonocatalytic activity of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ composite in azo dyes degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 541-548.
- Gao, J., Jinag, R., Wang, J., Kang, P., Wang, B., Li, Y., Li, K., Zhang, X., 2011b. Sonocatalytic performance of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in organic dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1041-1048.
- Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A.S., Ray, M.B., 2004. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds a comparative study. *Water Research*, 38(19), 4247-4261.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004b. Sonochemical reactors: scale up aspects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 105-117.
- Gogate, P.R., Katekhaye, S.N., 2012. A comparison of the degree of intensification due to the use of additives in ultrasonic horn and ultrasonic bath. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 61, 23-29.
- Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B., 2006. Cavitation: A technology on the horizon. *Current Science*, 91(1), 35-46.
- Guo, Z., Feng, R., Li, J., Zheng, Z., Zheng, Y., 2008. Degradation of 2, 4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 164-169.
- Guzman-Duque, F., Pétrier, C., Pulgarin, C., Peñuela, G., Ricardo, A., Torres-Palma, R.A., 2011. Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 440-446.

- Hapeshi, E., Fotiou, I., Kassinos, D.F., 2013. Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products. *Chemical Engineering Journal*, 224, 96-105.
- Hung, H., Hoffmann, M.R., 1999. Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of chlorinated hydrocarbons: Frequency effects. *Journal of Physical Chemistry*, 103, 2734-2739.
- Ince, N. H., Tezcanli, G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 49(3), 145-153.
- Jamalluddin, N.A., Abdullah, A.Z., 2011. Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 669-678.
- Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D., 2009. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 583-589.
- Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T.D., 2002. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 163-168.
- Ji, P., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., 2009. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3), 148-154.
- Kang, J.W., Hoffmann, M.R., 1998. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. *Environmental Science and Technology*, 32(20), 3194-3199.
- Kılıç, M.Y., Kestioglu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında İleri Oksidasyon Prosesleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.
- Kobya, M., Delipinar, S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1133-1140.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698
- Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., Wu, Z., 2009. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Separation and Purification Technology*, 68, 382-389.
- Loraine, G.A., Glaze W.H., 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, 11-13 May, Indiana, USA, 367-376.

- Luque-Garcia, J.L., Luque de Castro, M.D., 2004. Ultrasound-assisted soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography A*, 1034(1), 237-242.
- Mahamuni, N., Pandit, A.B., 2006. Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(2), 165-174.
- Mason, T.J., 2007. Developments in ultrasound-non-medical. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 93, 166-175.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., 2010. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, 158, 550-557.
- Moumeni, O., Hamdaoui, O., Pétrier, C., 2012. Sonochemical degradation of malachite green in water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62, 47-53.
- Muslu, Y., 1994. Atık suların Arıtılması, 1.Baskı, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Mutlu, S.H., Yetis, U., Gurkan, T., Yilmaz, L., 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research*, 36, 609-616.
- Ojijo, V.O., Onyango, M.S., Ochieng, A., Otieno, F.A.O., 2010. Decolourization of melanoidin containing wastewater using south african coal fly ash. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2(1), 17-23.
- Okitsu, K., Nanzai, B., Kawasaki, K., Takenaka, N., Bandow H., 2009. Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 155-162.
- Pang, Y.L., Bhatia, S., Abdullah, A. Z., 2011. Process behavior of TiO₂ nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 331-338.
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., 2012. Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 642-651.
- Painter, T.J., 1998. Carbohydrate polymers in food preservation: an integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in Sphagnum-dominated peat bogs. *Carbohydrate Polymers*, 36(4), 335-347.

- Pala, E., Erden, G., 2005. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 141-148.
- Safriet, B.J., 1994. Impediments to progress in health care workforce policy: license and practice laws. *Inquiry*, 310-317.
- Sangave, P.C., Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2007. Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater. *Chemosphere*, 68(1), 42-50.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2004. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrasonic Sonochemistry*, 11, 197-203.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2006a. Enhancement in biodegradability of distillery wastewater using enzymatic pretreatment. *Journal of Environmental Management*, 78, 77-85.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2006b. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 80, 36-46.
- Santal, A.R., Singh, N.P., Saharan, B.S., 2011. Biodegradation and detoxification of melanoidin from distillery effluent using an aerobic bacterial strain SAG₅ of *Alcaligenes faecalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 319-324.
- Serpone, N., Colarusso, P., 1994. Sonochemistry 1. effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Research on Chemical Intermediates*, 20(6), 635-679.
- Seymour, J.D., Gupta, R.B., 1997. Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt-induced enhancement. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3453-3457.
- Shimizu, N., Ogino, C., Dadjour, M.F., Murata, T., 2007. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 184-190.
- Sivakumar, M., Pandit, A.B., 2001. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 233-240.
- Song, L., Chen, C., Zhang, S., Wei, Q., 2011. Sonocatalytic degradation of amaranth catalyzed by La³⁺ doped TiO₂ under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1057-1061.
- Suslick, K.S., Choe, S., Cichowlas, A.A., Grinstaff, M., 1991. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature*, 353, 414 - 416

- Sun Y., Ma G., Ye X., Kakuda Y., Meng R., 2010. Stability of all-trans- β -carotene under ultrasound treatment in a model system: Effects of different factors kinetics and newly formed compounds. *Ultrasonic sonochemistry*, 17, 654-661
- Sweeney, W.T., 1957. Characteristics of ultrasonic vibrations. *Journal of American Dental Association*, 55, 819-822
- Talebian, N., Nilforoushan, M.N., Mogaddas, F.J., 2013. Comparative study on the sonophotocatalytic degradation of hazardous waste. *Ceramics International*, 39, 4913-4921.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G., Orhon, D., 1996. Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16.
- Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Wang, X., Xing, Z., Xu, R., Zhang, X., 2008. Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 768-774.
- Wang, J., Lv, Y., Zhang, L., Liu, B., Jiang, R., Han, G., Xu, R., Zhang, X., 2010a. Sonocatalytic degradation of organic dyes and comparison of catalytic activities of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ composites under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 642-648.
- Wang, J., Li, J., Xie, Y., Li, C., Han, G., Zhang, L., Xu, R., Zhang, X., 2010b. Investigation on solar photocatalytic degradation of various dyes in the presence of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ composite. *Journal of Environmental Management*, 91, 677-684.
- Wang, J., Xie, Y., Zhang, Z., Li, J., Chen, X., Zhang, L., Xu, R., Zhang, X., 2009. Photocatalytic degradation of organic dyes with $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}$ composite under solar light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 355-361.
- Verma, A.K., Raghukumar, C., Naik, C.G., 2011. A novel hybrid technology for remediation of molasses-based raw effluents. *Biosource Technology*, 102, 2411-2418.
- Vineetha, M.N., Matheswaran, M., Sheeba, K.N., 2013. Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. *Solar Energy*, 91, 368-373.
- Vinodgopal, K., Peller, J., 2003. Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7. *Research on Chemical Intermediates*, 29(3), 307-316.

- Wu, C.H., Yu, C.H., 2009. Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1179-1183.
- Wunkang, J., Minghung, H., Alin, A., Hoffman, M., 1999. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O₃, H₂O₂, frequency, and power density environ. *Science Technology*, 33, 3199-3205
- Xu, Y., Pan, S., 2013. Effects of various factors of ultrasonic treatment on the extraction yield of all-trans-lycopene from red grapefruit. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1026-1032.
- Yalılı Kılıç, M., Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 67-80.
- Yılmaz, E., 2014. Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ses Ötesi Dalgalarla Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Yonar, T., Kaplan Yonar G., Kestioğlu, K., Azbar, N., 2005. Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Technology*, 121(5), 258–264.
- Zeng, Y.F., Liu, Z.L., Qin, Z.Z., 2009. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 682-687.
- Zhang, L., Ye, X., Ding, T., Sun, X., Xu, Y., Liu, D., 2013. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 222-231.
- Zhang, Y., Tang, Z.R., Fu, X., Xu, Y.J., 2010. TiO₂- graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂- graphene truly different from other TiO₂- carbon composite materials. *ACS Nano*, 4(12), 7303-7314.
- Zhou, J.F., Chen, P., Zhou, Y.H., Zhang, L., Huai, H., Chen, H.H., 2003. 3,4-Methylenedioxymethamphetamine (MDMA) abuse may cause oxidative stress and potential free radical damage. *Free Radical Research*, 37(5), 491-497
- Zhou, Y., Liang, Z., Wang, Y., 2008. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 225, 301-311.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ILDIRAR, Didem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 28.01.1987 - Yalova
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (535) 8805380
e-mail : didemildirar@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2008
Lise	Yalova Şehit Osman Altinkuyu Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-halen	İrem Unlu Mamülleri	İşletme Mühendisi
2008-2010	Emiroğlu Gıda	Kalite Kontrol Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce