



PETROKİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ GÜNEŞ IŞIĞI İLE OKSİDASYONU

(*SOLAR OXIDATION OF PETROCHEMICAL INDUSTRY WASTEWATERS*)

Neval Baycan PARILTI

ÖZET/ABSTRACT

İzmir’de bulunan bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda organik madde giderimi üzerine ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fe(III)/TiO₂/Solar-UV prosesinin etkisi araştırılmıştır. Verimi etkileyen önemli parametrelerden olan atıksu debisi, oksidant madde ve katalizör konsantrasyonunu optimize etmek için Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Organik madde giderimi deney süresince gözlenmiştir. Maksimum TOK giderimi (% 49), 250mg/L TiO₂ ve 0.5mM Fe(III) 50L/s debide 8 saat güneş ışığı oksidasyonu sonunda elde edilmiştir.

As an advanced oxidation treatment, the Fe(III)/TiO₂/Solar-UV process was applied to a petrochemical refinery wastewater in İzmir. The Box–Wilson experimental design method was employed to optimize the wastewater flowrate, oxidant and catalyst concentrations as significant factors for maximum organic matter removal. Organic matter removal was monitored throughout the operation period. The maximum reduction in the TOC concentration was 49% with the addition of 250mg/L TiO₂ and 0.5mM Fe(III) at a 50L/h flowrate after 8 hours of exposure to solar irradiation.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

Box-Wilson, Fe(III)/TiO₂/Solar-UV prosesi, Petrokimya endüstrisi, Güneş ışığı oksidasyonu, TOK giderimi

Box-Wilson, Fe(III)/TiO₂/Solar-UV process, Petrochemical industry, Solar oxidation, TOC degradation

1. GİRİŞ

Rafinerilerden gelen atıklar ham petrolün kalitesine, prosese ve kullanılan teçhizata bağlı olarak değişik özellikler taşır. Rafineri çıkış sularındaki esas kirleticiler, petrol ve onun bileşenleridir. Askıda mineral katılar (kum, kil gibi), anorganik asitler başlıca kirleticilerdir. Bu kirleticilerin özellikleri sadece rafineri prosesine ve kullanılan teçhizata bağlı değil, aynı zamanda ham petrolün kalitesine de bağlıdır. Bu kirleticiler, büyük hacimde askıda ve çözünmüş katı madde, yağ, mum, sülfidler, klorürler, merkaptanlar, fenolik bileşikler, kretilatlar ve bazen büyük miktarda çözünmüş demir ihtiva ederler. (Çevre atlası, 2004).

Petrokimya sanayindeki gelişmeler kara, hava ve denizlerde kirlilik miktar ve çeşidini artırmıştır. Bunun sonucu olarak da yer yer doğal kaynaklardan faydalanma olanağı azalmış veya yok olmuştur. Ancak son teknolojilerin uygulandığı modern arıtma tesislerinin kurulması ve doğru işletilmesi halinde her türlü kirleticilerin miktarı en alt seviyeye düşürülebilmektedir. Petrokimya sanayi, nafta, LPG, gaz-yağ gibi petrol ürünleri veya doğal gazla dayalı temel girdileri kullanarak plastikler, lastik ve elyaf hammaddeleri ve diğer organik ara malları üreten ve ambalaj, elektronik, otomotiv, inşaat, tekstil ve tarım gibi birçok sektöre girdi sağlayan bir sanayi koludur (Gök vd., 2007). Petrokimya sanayinin en önemli kirletici maddelerinden biride kalıcı organik kirleticilerdir. Bu maddeler, fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermeleri nedeni ile doğaya bırakıldıklarında uzun süre ayrışmadan kalabilmektedir.

Petrokimya sanayi atıksularının arıtımı son zamanlarda üzerinde oldukça çalışılan konulardan bir tanesidir (Wise vd., 1981; Sponza, 2003; Akbulut vd., 2003). İleri arıtma tekniklerinden olan UV, kimya ve petrokimya atıksuları için de kullanılmaktadır. Fotooksidasyon ile biyolojik parçalanabilirliğin arttığı, dolayısıyla aralarında oldukça iyi bir korelasyon gözlenmiştir (Castillo vd., 1999). UV/ H₂O₂ prosesi, petrokimya atıksularına ön arıtım olarak uygulandığında ham atıksuda bulunan çok zor ayrışabilen bileşiklerin parçalanabildiği ve bu bileşiklerin biyokültüre olan inhibisyon etkisinin azaldığı gözlenmiştir (Juang vd., 1997). İleri Oksidasyon Yöntemlerinden (İOY) den biri olan, güneş ışığı (solar) oksidasyon yönteminin bazı endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça verimli olduğu belirtilmiştir (Baycan Pariltı vd., 2010). Bu sistemde güneş ışığı radyasyonu hidroksil radikali (•OH) oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu proses için ayrıca katalizör maddeye ihtiyaç vardır, bunlar demir, hidrojen peroksit, titanyum dioksit olabilir (Baycan Pariltı, 2010).

TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Yiğit vd., 2007). TiO₂'in tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır. TiO₂ anataz, rutil ve broksit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar. Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Titanyum dioksitin pozitif boşluklarının güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturur. Aynı zamanda, doğrudan organik maddeyi ve oksijeni oksitleyebilir. TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji (hv) ile TiO₂ yüzeyinde elektron (e⁻) ve boşluk (h⁺) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesine dayanmaktadır. TiO₂ içerisinde bir çift halde bulunan boşluk (h⁺) ve elektronlar (e⁻) TiO₂ yüzeyi solar enerjiye (hv) maruz kaldığında elektron (e⁻) iletken (conduction) banta geçer ve boşluk valans bantta kalır. İletken banttaki elektron ve iletken bantta serbest kalan boşluklar, katalizör yüzeyinde hidroksil radikali (•OH) oluşturabilirler (Oppenländer, 2003). Titanyum dioksit bünyesinde gerçekleşen

olaylar Denklem 1-5'te ifade edilmiştir. Fotokatalitik sistemler, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü olarak tanımlanabilir. Bu dönüşüm sırasında hidroksil radikali oluşur. Bu radikal çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik kirletici maddelerle reaksiyona girerek organik maddelerin CO₂'e oksidasyonunda önemli rol oynar (Bekbölet vd.,1996). Buna karşın süspansiyon haldeki TiO₂'in sudan ayrılmasının zor olması ve solar enerjinin maksimum %10'unun TiO₂'in yüzeyinde absorblanması, TiO₂ bazlı fotokatalitik arıtma sistemlerinin dezavantajlarıdır (Palmer vd., 2002; Shaphard vd., 2002).

Geçmişte yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, bu çalışmada petrokimya endüstrisi atıksularının güneş ışığı ile oksidasyonunun araştırılmasına karar verilmiştir. Petrokimya endüstrisi, toksik ve parçalanabilirliği zor organik madde grupları içerdiği için tercih edilmiştir.

Bu çalışmada, Fe(III)/TiO₂/Güneş ışığı oksidasyonu prosesinin petrokimya endüstrisi atıksularına uygulanması planlanmıştır. TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimi için prosesi etkileyen parametrelerin optimizasyonu sağlamak amacıyla Box-Wilson istatistiksel tasarım metodu kullanılmıştır. Bağımlı değişkenler ve bunlara bağlı olarak sonuç veren bağımsız değişkenler belirlenerek sistem performansı üzerine etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, seçilen değişkenlere bağlı olarak değişim gösteren model eşitliği çıkarılarak, bu modelden maksimum giderim değeri ve bu değere karşılık gelen optimum koşullar belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Atıksu Karakterizasyonu

Petrokimya endüstrisi atıksu numunesi, İzmir'in Aliağa İlçesinde yer alan bir petrokimya endüstrisinin atıksu arıtma tesisinin ön arıtma ünitesinden sonra, biyolojik arıtmaya girmeden önce alınmıştır. Ön arıtmadan geçmiş olmasının nedeni, atıksu arıtma tesisine gelen atıksuyun aşırı derece yağ içermesidir. Bu nedenle Lamella separatörlerden geçmiş ve yağı giderilmiş olan atıksu numunesi alınmıştır. Her numune alındığında, deneysel çalışmalardan önce atıksu karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Atıksuyun pH değerleri 8.12 ile 8.75 arasında değişim göstermiştir. KOİ konsantrasyonu 1200 mg/L ile 2800 mg/L, BOİ konsantrasyonu 800 mg/L ile 1400 mg/L ve TOK konsantrasyonu 820 mg/L ile 1385 mg/L arasında değişmiştir.

2.2. Materyal

Foto-Fenton prosesleri için ortamda bulunması gerekli olan katalizör olarak Fe(III), demir sülfattan (Fe₂(SO₄)₃.7H₂O, Merck) sağlanmıştır. Oksidant madde olarak TiO₂ (Degussa P25) kullanılmıştır. 10 mg/L stok Fe(III) çözeltisi hazırlanarak, deneylerde gereken miktar bu çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Fe(III) stok çözeltisi bozulmaması için kahverengi şişede ve karanlık ortamda saklanmıştır. Alınan numunelerde aşırı H₂O₂ bulunması oksidasyonun devam etmesine neden olacağı için, aşırı H₂O₂'i gidermek için numuneye MnO₂ eklenmiştir. Bütün deneylerde sentetik su hazırlanmasında ve temizlik aşamalarında destile su kullanılmıştır.

2.3. Fotokatalitik reaktör

Çalışmalarda kullanılan güneş enerjisi ünitesi; güneş kolektörü, su hazırlama reaktörü, sirkülasyon pompası ve kontrol panosundan oluşmaktadır. Güneş kolektörü, 100x3 cm ebatlarında borosilikat cam tüplerden yapılmıştır. Kolektör, yatayla 37° açı yapacak şekilde bir taşıyıcı ayak üzerine yerleştirilmiştir ve ayaklar rahat hareketin sağlanabilmesi için

tekerlekli. Borosilikat cam tüpler birbirine plastik rekorlar ile seri şekilde bağlanmıştır. Cam tüplerin çevresine üstü açıkta kalacak şekilde alüminyum perdeler yerleştirilerek güneş ışınlarının yansıtılması sağlanmıştır. Su hazırlama tankı (reaktör) paslanmaz çelikten (krom-nikel), çift kat olarak imal edilmiştir. İki tabaka arasından soğutma suyu geçirilerek su sıcaklığının sabit kalması (≤ 30 °C) sağlanmaktadır. Reaktör, silindir şeklinde olup, iç çapı 40 cm, dış çapı 46 cm ve yüksekliği 53 cm'dir. Numunelerin hazırlanabilmesi ve oksidant maddelerin dozlanabilmesi için reaktörün kapağı açılabilir. Reaktörün içinde, sıcaklık değişimini ölçen bir termometre ve homojen karışımın sağlanması için mekanik bir karıştırıcı bulunmaktadır. Reaktör ile güneş kolektörü arasında su sirkülasyonunun sağlanması için, maksimum kapasitesi 500 L/saat olan bir sirkülasyon pompası mevcuttur ve akım hızı sisteme entegre bir debimetre ile ölçülmektedir. Tüm sistem bir kontrol panosuna bağlıdır, sıcaklık, su debisi, ve sistemin çalışma süresi hem el ile hem de otomatik olarak kontrol edilebilmektedir (Şekil 1a, 1b).



Şekil 1. (a) Güneş Enerjisi Ünitesinin önden görünümü
(b) Güneş Enerjisi Ünitesinin arkadan görünümü

2.4. Deney Prosedürü ve Analiz Yöntemleri

Deneylerde, 15 L atıksu numunesi kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce güneş ışığı kolektörünün üzeri bir örtü ile örtülmüştür. Daha sonra gereken konsantrasyonlarda Fe(III) ve TiO₂ reaktöre ilave edilmiştir. Reaktör karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra sirkülasyon pompası çalıştırılmış ve güneş kolektöründeki bütün tüplerin atıksu ile dolması sağlanmıştır. Örtü açılarak, kolektörün güneş ile temasına izin verilmiş ve bu an deneyinbaşlangıç anı olarak kabul edilmiştir. Numuneler başlangıçta ve birer saatlik aralar ile alınarak gerekli analizler anında yapılmıştır. Toplam reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir.

Deneyler sırasında atıksularda ölçülen parametreler; Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ, mg/L), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ₅, mg/L) Toplam Organik Karbon (TOK, mg/L), ve Güneş ışığı radyasyonu (W/m²)'dur. KOİ ve BOİ₅ ölçümleri Standart Metotlar'a göre yapılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 2005). TOK ölçümleri, DOHRMANN DC-190 Yüksek Sıcaklık TOK Analizi cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2.5. Box–Wilson Deneysel Tasarım Metodu

Bu çalışmada, Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, Foto-Fenton oksidasyonu ile atıksularda TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimi üzerinden, tasarım parametrelerinin sistem performansına etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, seçilen değişkenlere bağlı olarak değişim gösteren model eşitliği çıkarılarak, bu modelden maksimum giderim değeri ve bu değere karşılık gelen optimum koşullar belirlenmiştir.

TiO₂, Fe(III) konsantrasyonları ve atıksu debisi bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve sırasıyla X₁, X₂ ve X₃ olarak adlandırılmışlardır. TOK giderim verimi de bağımlı değişken olarak seçilmiştir. TiO₂ konsantrasyonu (X₁) 50 mg/L–250 mg/L, Fe(III) konsantrasyonu (X₂) 0mM - 1.0mM ve atıksu debisi de (X₃) 10L/sa-50 L/sa olarak seçilmiştir. Bu değerler yapılan ön çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre oluşturulan deneysel koşullar Çizelge 1’de verilmiştir. Tasarıma göre altı aksiyel (A), sekiz faktöriyel (F) ve dört tekrarlı merkez noktasında (C) olmak üzere toplam onsekiz deney bulunmuştur. Hesaplama en küçük kareler yöntemine göre yapılmıştır.

Parametrelerin sistem performansına etkileri Eşitlik 1’deki yanıt fonksiyonundan yararlanarak tanımlanmıştır.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (1)$$

Model eşitliğindeki katsayılar regresyon analizi yapılarak belirlenir. Bu eşitlikteki katsayıları belirlemede STATISTICA Bilgisayar programı ve Dizayn Ekspert 7.0 programı kullanılmıştır. Katsayılar kullanılarak her bir deney noktası için “Y_{TOK}” hesaplanır, gözlenen ve hesaplanan “Y_{TOK}” değerlerinin uyumluluğu test edilir. Optimum tasarımı sağlayacak değişken değerleri elde edilen eşitlik ile bulunur. Bu eşitlikte, Y hesaplanan değer, b₀ sabit, b₁, b₂, b₃ lineer katsayılar, b₁₂, b₁₃, b₂₃ çarpım katsayıları, b₁₁, b₂₂, b₃₃ kuadratik katsayılarıdır.

Çizelge 1. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre deneysel koşullar

Aksiyel noktalar				Faktöriyel noktalar			
No.	TiO ₂ (mg/L)	Fe(III) (mM)	Q (L/saat)	No.	TiO ₂ (mg/L)	Fe(III) (mM)	Q (L/saat)
A1	250	0.50	30	F1	207.74	0.79	41.5
A2	50	0.50	30	F2	207.74	0.79	18.5
A3	150	1.00	30	F3	207.74	0.2	41.5
A4	150	0.00	30	F4	92.26	0.79	41.5
A5	150	0.50	50	F5	207.74	0.21	18.5
A6	150	0.50	10	F6	92.26	0.21	41.5
Merkez Noktaları				F7	92.26	0.79	18.5
C	150	0.50	30	F8	92.26	0.21	18.5

3. BULGULAR Ve TARTIŞMA

Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında Fe(III)/TiO₂/Güneş ışığı oksidasyonu prosesi kullanılarak deney koşullarının optimizasyonu çalışılmıştır. Elde edilen değerler, enküçük kareler yöntemine dayanan çoklu regresyon analizi kullanılarak değerlendirilmiştir.

TOK (Y_{TOK}) giderim verimi için diğer bağımsız değişkenlere (X_1 – X_3) bağlı olarak elde edilen eşitlik 7 denkleminde verilmektedir. Deney verilerine dayanarak regresyon analizi ile sonuç fonksiyonlarının katsayılarının belirlenmesinde STATISTICA bilgisayar programı kullanılmıştır. Hesaplanan katsayılar sonuç fonksiyonunda (denklem 7’de) yerine konularak beklenen TOK giderim verimleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda gözlenen ve hesaplanan TOK giderim verimleri ile KO_2 ve BO_5 verimleri Çizelge 2’de verilmiştir.

TOK giderim verimi için sonuç fonksiyonu;

$$Y_{\text{TOK}} = 42,18886 - 0,11174 X_1 + 2,17389 X_2 - 0,41540 X_3 + 0,06884 X_1 X_2 - 0,00094 X_1 X_3 + 0,83986 X_2 X_3 - 0,00019 X_1^2 - 47,61926 X_2^2 - 0,02276 X_3^2 \quad (2)$$

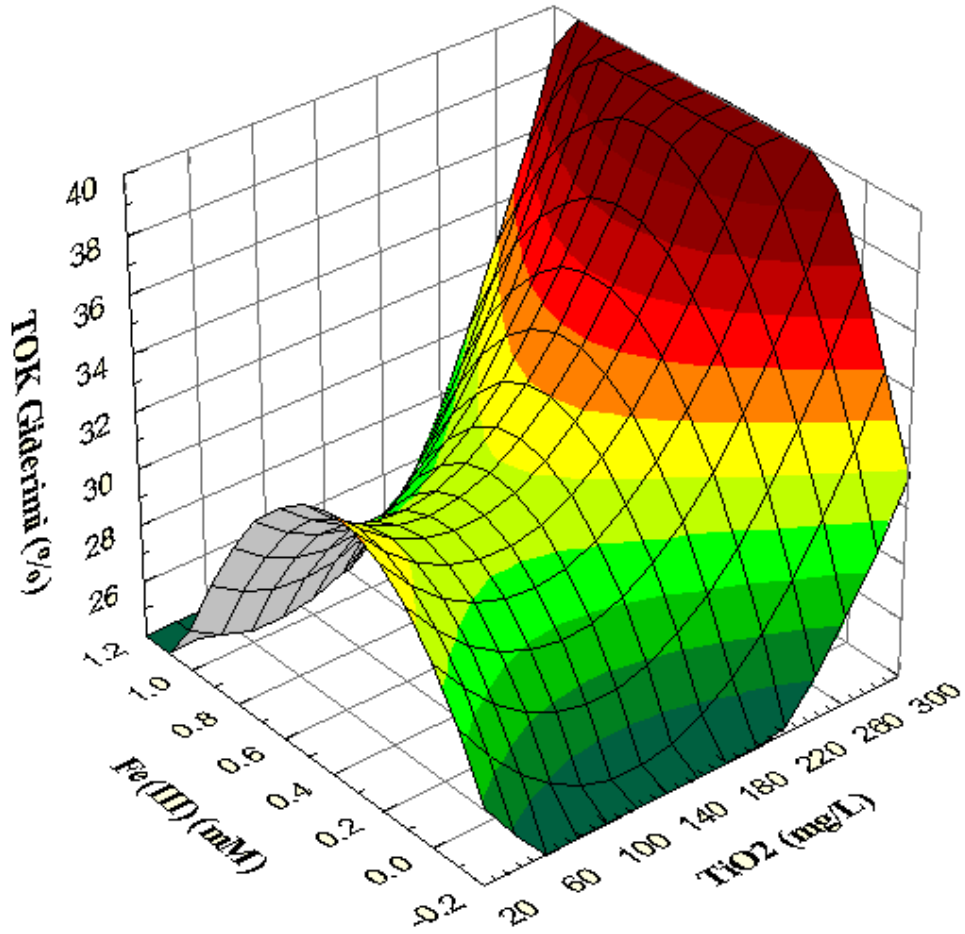
TOK giderim verimleri için korelasyon katsayısı (R^2) 0.9536’dır. Bu değer, TOK giderimi için gözlenen ve hesaplanan sonuçların birbiri ile oldukça uyumlu sonuçlar verdiğini yani deney sonuçlarının doğru olduğunu göstermektedir. Bu katsayılardan, Fe(III) konsantrasyonunun sistemi diğer parametrelerden daha fazla etkilediği görülmektedir. TiO_2 konsantrasyonu da debiden daha etkili bir parametredir. Bu nedenle, Fe(III) ve TiO_2 konsantrasyonlarının TOK giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için Şekil 2 çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, yüksek TiO_2 konsantrasyonu (250 mg/L) ve 0.5mM Fe(III) ilavesinde en yüksek TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2. TOK giderimi için gözlenen ve hesaplanan, BOİ ve KOİ giderimi için gözlenen giderim verimleri.

No.	TOK giderimi %		BOİ giderimi %	KOİ giderimi %
	gözlenen	hesaplanan	gözlenen	gözlenen
A1	38	38	50	50
A2	30	31	43	46
A3	26	26	37	39
A4	25	26	36	35
A5	32	32	39	39
A6	31	32	39	42
F1	35	35	45	47
F2	31	32	41	45
F3	32	32	35	37
F4	29	29	43	43
F5	34	33	44	45
F6	29	28	39	41
F7	28	27	38	41
F8	32	31	44	42
C1	31	31	49	50
C2	31	31	49	50
C3	30	31	49	51
C4	31	31	49	51

BOİ₅/KOİ oranı deneyler süresince izlenmiştir. Besleme suyunda yaklaşık BOİ₅/KOİ=0.5 iken, sekiz saatlik oksidasyon sonunda bu oran yaklaşık BOİ₅/KOİ=0.8'e çıkmıştır. Bu sonuçta, oksidasyon sonunda organik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin arttığını göstermektedir.

Deney sonuçlarının doğruluğunu test etmek için ayrıca Design-Expert 7.0.0 programı kullanılarak, katsayılar tekrar hesaplanmış ve STATISTICA programı ile elde edilen aynı katsayılar bulunmuştur. Çizelge 3, TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimleri için ANOVA testi sonuçlarını göstermektedir. Model de *F*-değeri (Fisher variation ratio), olasılık değeri (Prob > *F*) ve yeterli doğruluk, modelin önemi ve yeterliliği hakkında bilgi veren en temel unsurlardır. *F*-değeri, model ortalamalarının karelerinin, farkların karelerine oranlanması ile bulunur. Prob > *F* değerinin <0.0500 olması o modelin önemli ve anlamlı olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, bu değer >0.1000 ise model önemsizdir. Bu çalışmada, Prob > *F* değeri TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimleri için sırasıyla 0.0003, 0.0002 ve 0.0001 olarak bulunmuştur. Bu da ANOVA modeli uygulamasının, TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimi için geçerli ve önemli olduğunu göstermektedir.

Şekil 2. Fe(III) ve TiO₂ konsantrasyonlarının TOK giderim verimi üzerine etkisi

Çizelge 3. ANOVA testi sonuçları

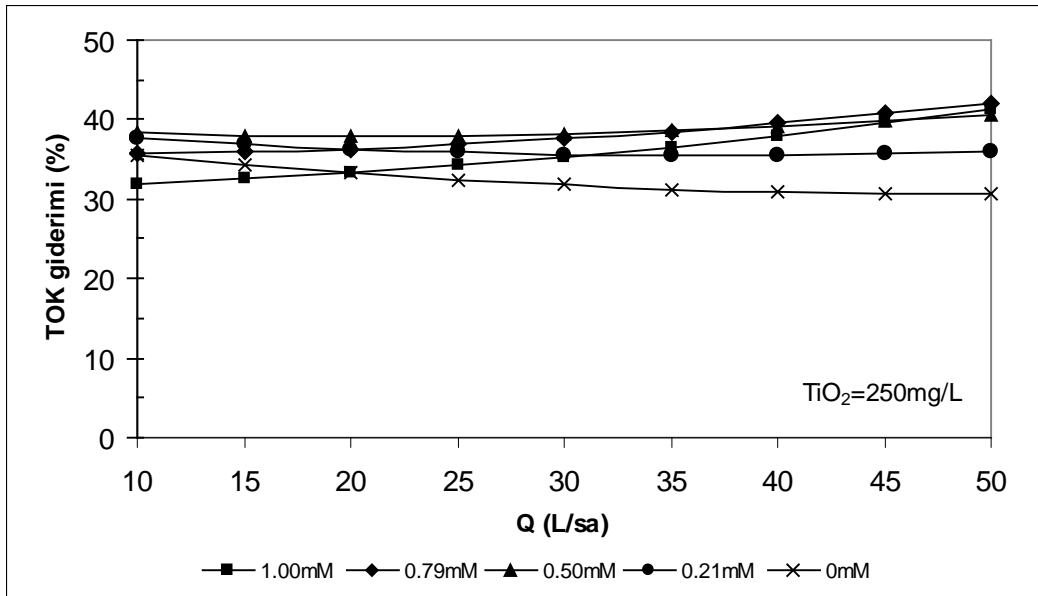
Parametre	Kaynak	Karelerin toplamı	Özgürlük derecesi	Ortalamanın karesi	F-değeri	Prob>F
TOK giderimi	Model	147.29	9	16.37	16.86	0.0003
	Fark	7.77	8	0.97		
	Ortalamadan sapma	6.98				
	$R^2 = 0.9499$					
BOİ giderimi	Model	396.86	9	44.10	18.26	0.0002
	Fark	19.31	8	2.41		
	Ortalamadan sapma	18.93	5	3.79	29.21	0.0095
	$R^2 = 0.9536$					
KOİ giderimi	Model	420.19	9	46.69	32.29	<0.0001
	Fark	11.57	8	1.45	5.85	0.0884
	Ortalamadan sapma	10.49	5	2.10		
	$R^2 = 0.9732$					

Sistemin optimizasyonu çalışması için, modelin STATISTICA ile çözümlenmesi sonucu elde edilen değerlerden biri sabit tutulup, diğerleri çalışılmayan noktalar da dahil edilerek (maksimum ve minimum değerler arasında kalmak şartıyla) değiştirilmiş ve sistem performansı üzerine etkileri belirlenmiştir. TOK giderimi için, proses değişkenlerinin ve bunların arıtma verimi çıktılarının interaktif olarak birbirine etkileri aşağıda verilmiştir. (Bu çalışmalar, BOI_5 ve KOI içinde yapılmış, ancak burada çok fazla yer tutacağı için sadece TOK giderim verimi sonuçları verilmiştir).

4.1. İşletim Parametrelerinin Optimizasyonu

4.1.1. Debinin Etkisi

Debinin TOK giderimi üzerine etkisini belirlemek için, sabit TiO_2 konsantrasyonunda (250 mg/L) değişen Fe(III) konsantrasyonuna karşı, debi değişimleri sonuç fanksiyonunda yerine yazılarak TOK giderim verimleri belirlenmiştir (Şekil 3). Maksimum TOK giderim verimi % 42'dir ve 0.5 mM Fe(III) ve 50 L/sa debide elde edilmiştir. 0.5 mM'dan daha yüksek Fe(III) konsantrasyonları daha düşük TOK giderim verimine neden olmuştur. Bunun nedeni aşırı Fe(III)'in yarattığı bulanıklık olabilir. Bunun yanında, yüksek debi değerlerinde daha yüksek TOK giderimi elde edilmiştir. Yüksek debide daha iyi karışım olması bunun nedeni olabilir. Sonuç olarak, Fe(III)/ TiO_2 /Güneş ışığı oksidasyonunda optimum koşullar 0.5 mM Fe(III) ve 50 L/sa debide gözlenmiştir.

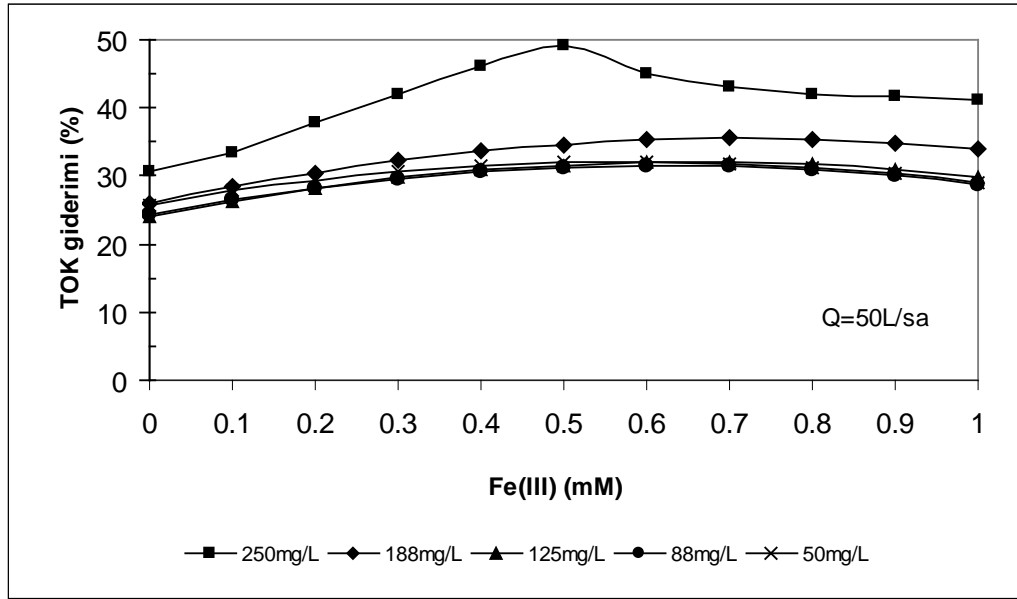


Şekil 3. Farklı Fe(III) konsantrasyonlarında değişen debi değerlerine göre TOK giderim verimi ($TiO_2=250mg/L$)

4.1.2 Fe(III) Konsantrasyonunun Etkisi

Değişen Fe(III) konsantrasyonlarının farklı TiO_2 konsantrasyonlarında ve sabit debide (50 L/sa) TOK giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4 'te verilmiştir. En yüksek TOK giderimi (% 49) 250 mg/L TiO_2 ve 0.5 mM Fe(III) ilavesinde gözlenmiştir. Fe(III) konsantrasyonu arttıkça TOK giderim verimi düşmektedir. Artan Fe(III) konsantrasyonunun olumsuz etkisi olmuştur.

Sonuç olarak, optimum Fe(III) konsantrasyonu 0.5mM ve optimum TiO₂ konsantrasyonu ise 250 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında değişen Fe(III) konsantrasyonlarına göre TOK giderim verimi (Q=50L/h)

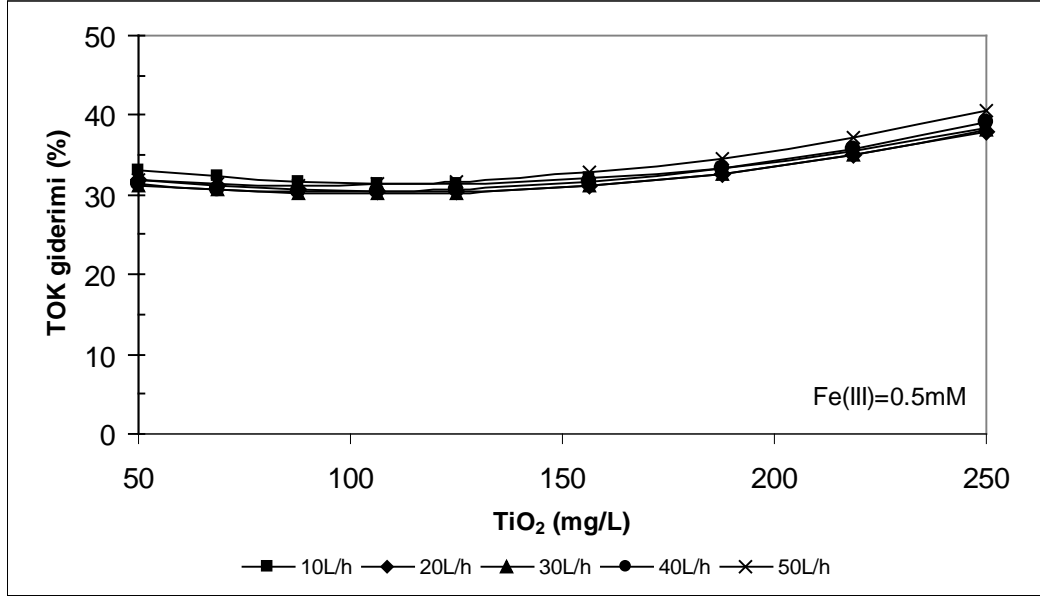
4.1.3 TiO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

TiO₂ 'in TOK giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için, Fe(III) konsantrasyonu sabit (0.5 mM) tutularak, farklı debilerde ve farklı TiO₂ konsantrasyonlarında TOK giderim verimleri gözlenmiştir. Şekil 5'te görüldüğü üzere maksimum TOK giderim verimi % 41 olarak, 50 L/sa debide ve 250 mg/L TiO₂ ilavesinde elde edilmiştir. Giderim verimi azalan debi ile azalmıştır. Buna göre yüksek hızın karışım hızını ve dolayısıyla da oksidasyon hızını arttırdığı söylenebilir. Yapılan başka bir çalışmada, petrokimya endüstrisi atıksuları için 2677 mg/L H₂O₂ ve 0.5 mM Fe(III) konsantrasyonunda 10 L/sa debide en yüksek TOK giderim verimi % 50 olarak elde edilmiştir (Baycan Parıltı, 2010). Sonuç olarak, 250 mg/L TiO₂ ve 50 L/sa debi optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir. Saien vd. yaptıkları çalışmada, en yüksek verimi elde etmek için optimum TiO₂ konsantrasyonu, pH ve sıcaklığı sırasıyla, 100 mg/L, 3, ve 318K olarak belirlemişlerdir (Saien vd., 2007). Rafineri atıksuyu arıtımında 240 dk % 90 organik madde giderimi elde etmişlerdir. Ancak, çalıştıkları atıksuyun başlangıç KOİ değeri sadece 170mg/L'dir. Stepnowsky vd. UV/H₂O₂ prosesini kullanarak yaptıkları çalışmada 24 saat ışığa sonucunda kirlilik giderimi sağlamışlardır (Stepnowsky vd., 2002). Bu çalışmada kullanılan atıksu UV/ H₂O₂ prosesinden önce 18 saatte biyolojik arıtma tesisinde arıtılmıştır ve ancak % 77 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Alhakimi vd. ise yaptıkları çalışmada 5 saat irradyasyon sonucu % 80 oranında KOİ giderimi elde etmişlerdir (Alhakimi vd., 2003).

Coelho vd. H₂O₂, H₂O₂/UV, UV, ışığa, ozonlama, Fenton ve Foto-Fenton proseslerini kullanmışlardır (Coelho vd., 2006). Yaptıkları kesikli çalışmalar sonucunda, 4 g/L H₂O₂ ve 0.4 g/L demir sülfat kullandıklarında % 87 oranında TOK giderimi gözlemişlerdir. Fenton reaksiyonunun çok hızlı olduğunu fakat düşük TOK giderimi (% 13–27) sağladığını belirlemişlerdir (kullanılan demir sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak). Foto-fenton

prosesinde ise daha kısa sürede (50 dk) daha iyi verim elde edilmiştir. Yüksek TOK giderimi (% 94) ise Fenton ve foto-fenton proseslerinin birlikte kullanıldığı ve alıkonma süresi 120 dakika olan, sürekli işletilen sistemde sağlanmıştır. Bununla beraber, kabul edilebilir TOK giderimi (% 75'den büyük) 60 dakikalık alıkonma süresinde de elde edilmiştir.



Şekil 5. Farklı debi değerlerinde değişen TiO₂ konsantrasyonlarına göre TOK giderim verimi (Fe(III)=0.5 mM)

SONUÇLAR

Petrokimya endüstrisinin atıksularının fotokatalitik arıtımı için Fe(III)/TiO₂/Güneş ışığı oksidasyonu yöntemi, Box–Wilson deneysel tarama metoduna göre uygulanmıştır. Güneş ışığı oksidasyon prosesinin, TOK, BOİ₅ ve KOİ giderimi üzerine etkisini belirlerken, debi ve oksidant madde dozlarını optimize etmek için Box-Wilson istatistiksel dizayn metodu kullanılmıştır. Sistem performansını en çok etkileyen parametreler Fe(III) ve TiO₂ konsantrasyonlarıdır. Yaklaşık %49 TOK giderimi için optimum Fe(III) konsantrasyonu 0.5mM'dır. Bu değer diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Güneş ışığı radyasyonu, Fe(III) varlığında OH radikali oluşumunu hızlandırmaktadır. Güneş ışığının radyasyon etkisi Fe(III) dozu gereksiniminin az olmasını sağlamaktadır. Ancak, yüksek Fe(III) konsantrasyonlarında da daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni fazla miktardaki Fe(III)'in neden olduğu bulanıklıktır.

En yüksek TOK giderimi, maksimum konsantrasyon olan 250 mg/L TiO₂ konsantrasyonunda elde edilmiştir. Yine aynı şekilde en yüksek debi değerinde (50 L/sa) maksimum TOK giderimi gözlenmiştir. Bunun nedeni, yüksek hızda atıksu ve oksidant maddelerin daha iyi karışması ve oksidasyon hızının bu sayede artmasıdır.

Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında yaklaşık % 49 TOK giderimi elde etmek için optimum değerler 250 mg/L TiO₂, 0.5 mM Fe(III) konsantrasyonu ve 50 L/sa debidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 104Y354 no'lu proje olarak desteklenmiştir. Desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Akbulut H.Y., Karpuzcu M., Cihan F. (2003): "Anatoly Dimoglo Petrol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması", Çevre Mühendisleri Odası, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin, s. 164-178.
- Alhakimi G., Studnicki L.H., Al-Ghazali M. (2003): "Photocatalytic Destruction of Potassium Hydrogen Phthalate Using TiO₂ and Sunlight: Application for the Treatment of Industrial Wastewater", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, N.154, s. 219–228.
- APHA (2005): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation Washington, USA.
- Baycan-Parilti N., Akten, D. (2010): "Application of Box–Wilson Experimental Design Method for the Solar Photocatalytic Degradation of Textile Dye with Fe(III)/H₂O₂/Solar UV Process", Desalination, N.260, s. 193–198.
- Baycan-Parilti N. (2010): "Treatment of a Petrochemical Industry Wastewater by a Solar Oxidation Process Using the Box-Wilson Experimental Design Method", Ekoloji, N.19 (77), s. 9-15.
- Bekbolet M., Özköşemen G. (1996): "A Preliminary Investigation on the Photocatalytic Degradation of a Model Humic Acid", Water Science Research, N.33, s. 189-194.
- Castillo L., El Khorassani H., Trebuchon P., Thomas O. (1999): "UV Treatability Test for Chemical and Petrochemical Wastewater", Water Science and Technology, N.39, s. 17-23.
- Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant'Anna Jr.G.L. (2006): "Treatment of Petroleum Refinery Sourwater by Advanced Oxidation Processes", Journal of Hazardous Materials B, N.137, s. 178–184.
- Gök O., Sponza D., Türkman A. (2007): "Petrokimya Endüstrisi Atıksularının Aerobik Arıtılabilirliği", Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi:Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir, s. 374-382.
- Juang L.C., Tseng D.H., Yang S.C. (1997): "Treatment of Petrochemical Wastewater by UV/H₂O₂ Photodecomposed System", Water Science and Technology, N.36, s. 357-365.
- Oppenländer T. (2003): "Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts", Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Palmer P.L., Eggins B.R., Coleman H.M. (2002): "The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Humic Acid", Journal of Photochemistry and Photobiology A, N.148, s. 137-143.
- Saien J., Nejatı H. (2007): "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", Journal of Hazardous Materials B, N.148, s. 491–495.
- Shaphard G.S., Stockenstrom S., deVilliers D., Engelbrecht W.J., Wessels G.F. (2002): "Degradation of Microcystin Toxins in a Falling Film Photocatalytic Reactor with Immobilized Titanium Dioxide Catalyst", Water Research, N.36 (1), s. 140-146.

- Sponza D.T. (2003): “Investigation of Extracellular Polymer Substances (EPS) and Physicochemical Properties of Different Activated Sludge Floccs Under Steady-State Conditions”, *Enzyme Microbiology Technology*, N.32, s. 375-385.
- Stepnowskia P., Siedlecka E.M., Behrend P., Jastorff B. (2002): “Enhanced Photo-Degradation of Contaminants in Petroleum Refinery Wastewater”, *Water Research*, N.36, s. 2167–2172.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Çed ve Planlama Genel Müdürlüğü, Çevre Envanteri Dairesi Başkanlığı (2004): “Türkiye Çevre Atlası”, www.cedgm.gov.tr/CED/Files/cevreatlası/atlas_metni.pdf.
- Wise H.E., Fahrenthold P.D. (1981): ‘Predicting Priority Pollutants from Petrochemical Processes’, *Environmental Science and Technology*, N.15, s. 1292-1304.
- Yiğit Z., İnan H., Selçuk H. (2007): “Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması”, Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi:Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir, s. 467-472.