

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PARASETAMOL İÇEREN ATIKSULARDA KİRLETİCİ PARAMETRELERİN
GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN UYGULANMASI**

GAMZE DALGIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. F. İLTER TÜRKDOĞAN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PARASETAMOL İÇEREN ATIKSULARDA KİRLETİCİ PARAMETRELERİN
GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN UYGULANMASI

Gamze DALGIÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 13.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. F. İlder TÜRKDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. F. İlder TÜRKDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-05-02-KAP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Her şeyden önce tezimin her aşamasında yanımda olan, her zaman beni destekleyen, çıkmaza düştüğüm tüm anlarda elimden tutan, tez danışmanım ve çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. F. İlder TÜRKDOĞAN' a,

Tezimin tüm aşamalarında yanımda olan, başım her sıkıştığında yardımına koşan ve her anlamda bana destek olan hocam, oda arkadaşım, ablam Dr. Emel Koçak' a ve değerli arkadaşlarım Arş. Gör. G. Önder ERGÜVEN ve Arş. Gör. Bahar İKİZOĞLU' na,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında sorularımı bıkmadan yanıtlayan Arş. Gör. Dr. Fatih İlhan' a ve laboratuvar çalışmalarımda hiçbir zaman yardımını esirgemeyen teknisyen Müşerref ÖZGEN' e,

Tüm çalışmalarım esnasında beni hiçbir zaman üzmeyen, üzerlerine düşeni fazlasıyla yerine getiren değerli öğrencilerimiz Zeynep UĞUR, Cansu ÇAKIR, Burak ASLANER, Müge BİÇER ve Elif Irmak ERDEM' e ve tez yazım aşamamda yardımlarını benden esirgemeyen Serkan DEMİR' e,

Başta Yrd. Doç. Dr. Hürrem BAYHAN ve Doç. Dr. Gürdal KANAT olmak üzere her zaman bana yardımcı olmaya çalışan tüm hocalarım ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan ve hiçbir konuda desteğini benden esirgemeyen annem Funda UĞUR' a sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Gamze DALGIÇ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Orjinal Katkı	2
BÖLÜM 2	3
LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 İlaç Kalıntılarının Çevresel Etkileri	3
2.2 Parasetamol	5
2.2.1 Atıksulardan Parasetamol Giderim Yöntemleri	7
2.2.1.1 Fenton ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	7
2.2.1.2 UV Yöntemler ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	10
2.2.1.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	12
2.2.1.4 Diğer Arıtma Yöntemleri	13
2.3 İleri Oksidasyon Sistemleri	17
2.3.1 Fenton Oksidasyonu ve Türevleri	18
2.3.1.1 Fenton Oksidasyonu	18
2.3.1.2 Foto-Fenton Oksidasyonu	28
2.3.1.3 Fenton-benzeri Reaksiyon	32
2.3.1.4 Elektro-Fenton Oksidasyonu	34
2.3.2 Elektrokoagülasyon Prosesi	35
2.3.3 Ozonlama	37
2.3.4 UV Prosesler ve Türevleri	38

BÖLÜM 3.....	41
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1 Çalışmada Kullanılan Atıksuyun Özellikleri	41
3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler	43
3.3 Çalışmada Yapılan Kirletici Parametre Analizleri	44
3.4 Fenton Oksidasyonu Çalışmaları.....	44
3.4.1 Fenton Oksidasyonunun Deney Prosedürü.....	44
3.4.2 Fenton Oksidasyonunda Optimum Seti Bulma Çalışmaları.....	47
3.4.2.1 Reaksiyon Süresinin KOİ Giderim Verimine Etkisi.....	48
3.4.2.2 Fe ⁺² /H ₂ O ₂ Oranının KOİ Giderim Verimine Etkisi	51
3.4.3 Optimum Setin Teyit Çalışmaları	53
3.4.4 Optimum Set İçin Yapılan Giderim Verimi Geliştirme Çalışmaları	54
3.4.4.1 En Uygun Çöktürme Yönteminin Belirlenmesi.....	54
3.4.4.2 Çöktürmede pH' nın Etkisi.....	55
3.4.4.3 Reaksiyon Süresinin Etkisi	56
3.4.4.4 Optimum Sette Diğer Kirletici Parametrelerin Giderimi	57
3.4.4.5 Kirletici Parametrelerin Reaksiyon Süresince Değişimi	58
3.4.4.6 Reaksiyon Sonucu Oluşan Farklı Fazların KOİ Dağılımları	63
3.4.4.7 Tüm Kirletici Parametrelerin Farklı Fazlardaki Konsantasyonları	64
3.4.4.8 Optimum Sete Alternatif Setlerde Diğer Kirletici Parametrelerin Giderimi	66
3.4.5 Elektrokoagülasyon Çalışması	68
3.5 Foto-Fenton Oksidasyonu Çalışmaları	70
3.5.1 Foto-Fenton Oksidasyonunun Deney Prosedürü	71
3.5.2 Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum Seti Bulma Çalışmaları	72
3.5.2.1 KOİ/H ₂ O ₂ Oranının KOİ ve TOK Giderim Verimlerine Etkisi	73
3.5.2.2 Fe ⁺² /H ₂ O ₂ Oranının KOİ ve TOK Giderim Verimlerine Etkisi	73
3.5.3 Optimum Set ile Yapılan Çalışmalar	76
3.5.3.1 Reaksiyon Süresinin KOİ Giderim Verimine Etkisi.....	76
3.5.3.2 Optimum Sette Diğer Kirletici Parametrelerin Giderimi.....	76
3.6 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	77
3.6.1 Fenton ve Foto-Fenton Oksidasyonlarının Mukayesesi	77
3.6.2 Deney Sonuçlarının Literatür Çalışmaları ile Mukayesesi	79
BÖLÜM 4.....	82
SONUÇ VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	94

KISALTMA LİSTESİ

AKR	Ardışık Kesikli Reaktör
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ ₅	5 günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
EF	Elektro-Fenton
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
HPLC	High-performance Liquid Chromatography
İFP	İleri Fenton Prosesi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC-MS	Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
NH ₄ ⁺ -N	Amonyum İyonu
NO ₃ ⁻ -N	Nitrat İyonu
NXA	Nalidiksik Asit
•OH	Hidroksil Radikali
PAP	Para-aminofenol
PFS	Poliferrik Sülfat
PPG	Prosen Penisilin G
PST	Parasetamol
Pt	Platin
RPM	Rounds Per Minute
S ₂ O ₈ ⁻²	Peroksodisülfat
SiO ₂	Silisyumdioksit
SFEF	Solar Fotoelektro-Fenton
TiO ₂	Titanyumdioksit
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
US	Ultrases
UV	Ultra Violet

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Parasetamolün molekül yapısı	6
Şekil 2. 2 Pourbaix diyagramı [48]	19
Şekil 3. 1 Proses akım şeması	41
Şekil 3. 2 (a) Nitrobenzen, (b) Anilin, (c) PAP molekülleri	42
Şekil 3. 3 Fenton oksidasyonu esnasında deney düzeneği	45
Şekil 3. 4 Fenton oksidasyonu esnasında numune yüzeyinde oluşan köpük.....	46
Şekil 3. 5 Fenton oksidasyonu sonrasında çökmesi için mezüre alınan numune	46
Şekil 3. 6 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/2, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/15)	48
Şekil 3. 7 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/2, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/20)	49
Şekil 3. 8 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/2, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/25)	50
Şekil 3. 9 Fenton oksidasyonunda farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/2)	51
Şekil 3. 10 Fenton oksidasyonunda farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/2, süre 15 dakika)	52
Şekil 3. 11 Fenton oksidasyonunda farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1, reaksiyon süresi 15 dk)	53
Şekil 3. 12 Fenton oksidasyonunda farklı çöktürme alternatiflerinin KOİ giderim verimleri	55
Şekil 3. 13 Fenton oksidasyonunda pH' nın KOİ giderim verimine etkisi.....	56
Şekil 3. 14 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (optimum set)	57
Şekil 3. 15 Fenton oksidasyonunda optimum sette kirletici parametre giderim verimleri	58
Şekil 3. 16 Fenton oksidasyonunda KOİ ve TOK parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/70, süre 30 dk)	59
Şekil 3. 17 Fenton oksidasyonunda PST, PAP ve anilin parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/70, süre 30 dk).....	60
Şekil 3. 18 Fenton oksidasyonunda reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimi (optimum set)	61

Şekil 3. 19	Fenton oksidasyonunda reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri (Farklı setler).....	62
Şekil 3. 20	Fenton oksidasyonu sonrası farklı fazların KOİ dağılımları.....	64
Şekil 3. 21	Fenton oksidasyonunda atıksuyun, karışımın ve duru fazın KOİ ve TOK konsantrasyonları.....	65
Şekil 3. 22	Fenton oksidasyonunda KOİ, BOİ ₅ ve TOK parametrelerinin giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/50, süre 15 dk).....	66
Şekil 3. 23	Fenton oksidasyonunda KOİ, BOİ ₅ ve TOK parametrelerinin giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1, Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/90, süre 15 dk).....	67
Şekil 3. 24	Fenton oksidasyonunda KOİ, BOİ ₅ ve TOK parametreleri için 3 farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranında giderim verimleri	68
Şekil 3. 25	Fenton oksidasyonu sonrası numunede elektrokoagülasyon işlemi.....	69
Şekil 3. 26	EK işleminde KOİ giderim verimleri	69
Şekil 3. 27	EK işleminde KOİ çıkış konsantrasyonları	70
Şekil 3. 28	Foto-Fenton oksidasyonu esnasında deney düzeneği.....	71
Şekil 3. 29	Foto-Fenton oksidasyonunda farklı KOİ/H ₂ O ₂ oranlarının KOİ ve TOK giderim verimleri (Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranı 1/70)	73
Şekil 3. 30	Foto-Fenton oksidasyonunda farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1).....	74
Şekil 3. 31	Foto-Fenton oksidasyonunda Farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1,2).....	74
Şekil 3. 32	Foto-Fenton oksidasyonunda Farklı Fe ⁺² /H ₂ O ₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H ₂ O ₂ oranı 1/1,5).....	75
Şekil 3. 33	Foto-Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi	76
Şekil 3. 34	Foto-Fenton oksidasyonunda optimum sette kirletici parametre giderim verimleri	77
Şekil 3. 35	Fenton ve foto-Fenton oksidasyonlarında KOİ, BOİ ₅ ve TOK parametrelerinin giderim verimlerinin mukayesesi	78
Şekil 3. 36	Fenton ve foto-Fenton oksidasyonlarında PST, PAP ve anilin parametrelerinin giderim verimlerinin mukayesesi	78

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Sucul ortamda bulunan ilaçların bazıları [7]	5
Çizelge 2. 2 Parasetamolün fiziksel özellikleri [13]	6
Çizelge 2. 3 Reaktif türlerinin oksidasyon güçleri [49]	24
Çizelge 3. 1 Parasetamol atıksuyunun karakteristik özellikleri	42
Çizelge 3. 2 Fenton oksidasyonunda optimizasyon çalışmaları	47
Çizelge 3. 3 Farklı fazların hacimleri ve KOİ konsantrasyonları	63
Çizelge 3. 4 Fenton oksidasyonunda atıksuyun, karşımın ve duru fazdaki PST, PAP ve anilin konsantrasyonları	65
Çizelge 3. 5 Foto-Fenton oksidasyonunda optimizasyon çalışmaları	72
Çizelge 3. 6 Parasetamol gideriminde uygulanan farklı arıtma yöntemlerinin kronolojik sıralanışı	79

PARASETAMOL İÇEREN ATIKSULARDA KİRLETİCİ PARAMETRELERİN GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN UYGULANMASI

Gamze DALGIÇ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. F. İltter TÜRKDOĞAN

Dünya nüfusunun hızla artmasına bağlı olarak tedavi ve koruma amaçlı tıbbi ilaç tüketim miktarları da artmaktadır. İlaçlar kullanıldıktan sonra vücutta tamamen yok edilememekte ve klasik biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtılmamaktadır. Alıcı su ortamlarına ulaşan ilaçların akıbeti uzun vadede tam olarak bilinmemektedir ve olabilecek potansiyel risklerin önüne geçmek için alıcı su ortamlarına verilmeden önce giderilmesi gerekmektedir.

Çalışmada analjezik (ağrı kesici) ve antipiretik (ateş düşürücü) etkiye sahip parasetamol (PST) hammaddesinin sentezi esnasında oluşan gerçek atıksuya Fenton ve foto-fenton oksidasyonu çalışmaları uygulanmıştır. Farklı tarihlerde alınan numunelerin kirletici parametre içeriklerinin farklılık göstermesinden dolayı kimyasal madde miktarları $KOİ/H_2O_2$ ve Fe^{+2}/H_2O_2 cinsinden hesaplanmış ve her iki oksidasyonda da optimum kimyasal oranları bulunarak kirletici parametre giderim verimleri mukayese edilmiştir.

Fenton oksidasyonunda en yüksek verimi gerçekleştiren optimum set olarak $KOİ/H_2O_2$, Fe^{+2}/H_2O_2 oranının "1/1-1/70" olduğu set belirlenmiş ve bu sette $KOİ$, $BOİ_5$, TOK, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla %92,7±0,628; %95,5±0,123; %92,7±0,107; %99,1; %99,9 ve % 99,4 olarak bulunmuştur. Optimum set üzerinden yapılan giderim verimi geliştirme çalışmaları sonucunda en uygun çöktürme yöntemi, santrifüj ile çöktürme ve en uygun çöktürme pH' sı 6 olarak bulunmuştur. Ayrıca optimum sette

kirletici parametrelerin reaksiyon esnasında değişimi ve farklı fazlardaki konsantrasyonları incelenmiştir.

Foto-Fenton oksidasyonunda da en yüksek verimi gerçekleştiren optimum set olarak KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranının "1/1,5-1/70" olduğu set belirlenmiş ve bu sette KOİ, BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla %91,2; %89,4; %90,6; %97,3; %95,4 ve % 99,8 olarak bulunmuştur.

Kullanılan kimyasal miktarları ve giderim verimleri karşılaştırıldığında Fenton oksidasyonunun foto-Fenton oksidasyonuna göre daha üstün olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: parasetamol, Fenton oksidasyonu, foto-Fenton oksidasyonu, elektrokoagülasyon, KOİ, TOK

**APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR REMOVAL OF
POLLUTING PARAMETERS FROM PARACETAMOL-CONTAINING
WASTEWATER**

Gamze DALGIÇ

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. F. İter TÜRKDOĞAN

Depending on the rapid increase in the world's population, medicinal drug consumption for the purpose of treatment and protection has also been increasing. Pharmaceuticals can not be completely eliminated in the body after being used and can not be treated by classical biological treatment methods. The fate of pharmaceuticals is not exactly known in the long term after reaching the aquatic environment. They must be removed before reaching the aquatic environment in order to avoid the potential risks.

In this study, Fenton and foto-Fenton oxidations have been applied to the real wastewater which is formed during the synthesis of paracetamol (an analgesic and antipyretic drug). Due to the difference between polluting parameters of the samples taken at different times, chemical quantities were calculated according to COD/H₂O₂ and Fe²⁺/H₂O₂ ratios and polluting parameter removal efficiencies were compared by the way of finding optimum chemical ratios in both oxidations.

Optimum chemical ratios of Fenton oxidation was determined as "1/1-1/70" (COD/H₂O₂-Fe²⁺/H₂O₂) and for this ratios, COD, BOD₅, TOC, paracetamol, para-aminophenol and aniline removal efficiencies were found as 92.7%±0.628, 95.5%±0.123, 92.7%±0,107, 99.1%, 99.9% and 99.4%, respectively. As a result of the

removal efficiency improving studies for the optimum chemical ratios, the best settling method and pH were found as centrifuge and 6, respectively. Change of polluting parameters during the reaction and their concentrations at different phases were also investigated.

Optimum chemical ratios of photo-Fenton oxidation was determined as "1/1.5-1/70" (COD/H₂O₂-Fe²⁺/H₂O₂) and for this ratios, COD, BOD₅, TOC, paracetamol, para-aminophenol and aniline removal efficiencies were found as 91.2%, 89.4%, 90.6%, 97.3%, 95.4% and 99.8%, respectively.

By the way of comparing chemical quantities and removal efficiencies, it has been seen that Fenton oxidation is better than photo-Fenton oxidation.

Key words: paracetamol, Fenton oxidation, photo-Fenton oxidation, electrocoagulation, COD, TOC

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İlaç kalıntıları içeren atıksular, genellikle klasik biyolojik arıtma tesislerinde arıtılamamaktadır. Bu atıksuların arıtımı için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Parasetamol (PST) gideriminde genellikle ileri oksidasyon teknikleri kullanılmakla beraber biyoadsorpsiyon, saf bakteri kültürleri, aktif çamur ve anaerobik arıtım gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Giderim verimleri genellikle PST ve toplam organik karbon (TOK) parametreleri üzerinden hesaplanmaktadır. Günümüze değin yapılmış çalışmalar incelendiğinde genellikle sentetik çözeltiler kullanılarak, PST giderim veriminin %30-%99,9; TOK giderim veriminin %10-%99 gibi geniş aralıklarda değiştiği görülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

PST, yapı itibarıyla bünyesinde anilin, para-aminofenol (PAP) gibi kimyasallar içermektedir. PST üreten bir proseste çıkış suyu kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değeri genellikle 30000-80000 mg/L aralığında olduğundan dolayı arıtımı oldukça zor bir atıksudur. Bu özelliklerinden dolayı üzerinde halen çalışılan bir konu olarak güncelliğini korumaktadır.

Çevre mühendisliği teknolojilerinde atıksu giderimi genellikle KOİ, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve TOK gibi parametrelerin üzerinden gerçekleştirilmektedir. PST üretiminden oluşan atıksuların alıcı ortamlara verdiği zararları en az seviyeye indirmek

için tüm parametrelerin giderimlerinin incelendiği kapsamlı bir çalışma henüz tamamlanmamıştır.

Bu çalışmanın ana amacı, ülkemizde kurulu ve dünya genelinde 3. büyük PST üreten bir tesisten oluşan atıksuyun kirletici parametrelerinin en alt limitlere indirilerek ülkemiz su kaynaklarını korumak ve literatürde bu konudaki boşluğu doldurmaktır.

1.3 Orjinal Katkı

Daha önce yapılan araştırmalarda genellikle sentetik olarak hazırlanmış PST çözeltileri ile çalışılmıştır. Sentetik çözeltilerin kirletici parametre konsantrasyonları sabit olduğundan yapılan araştırmalar gerçeği tamamen yansıtmamaktadır. Bu çalışmada, bir ilaç fabrikasının PST sentez ünitesinden alınan “gerçek atıksu” kullanılmıştır. Kullanılan atıksuyun kirletici parametre konsantrasyonunun çok yüksek ve değişken olmasından dolayı her ne kadar yüksek giderim verimleri elde edilmiş olsa da KOİ değerini istenilen seviyeye düşüren ek arıtma yöntemleri de ayrıca denenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 İlaç Kalıntılarının Çevresel Etkileri

İnsanlar ve hayvanlar üzerinde kullanılan ilaçlar, doğal sularda farmasotik kirlenmenin ana kaynağıdır. Bu ilaçlar, 4000 molekül ve 10000 özel üründen fazlasını temsil etmektedir. Derelerde, göllerde, nehirlerde, nehir ağzlarında, nadiren de olsa yeraltı sularında, içme sularında ve denizlerde; hormonlar, anti-enflamatuvarlar (iltihap önleyici ilaçlar), analjezikler (ağrı kesiciler), yağ-düzenleyiciler, anti-depresanlar, antibiyotikler ve sitostatik ajanlar (hücre büyümesini engelleyen ilaçlar) gibi farmasotiklere rastlanmaktadır [1].

Çevresel ortamlarda bulunan ilaç kalıntıları; literatürde, üzerinde aciliyetle durulması gereken çevresel bir problem olarak geçmektedir [2], [3], [4]. Uzun süre kullanıldıklarında meydana gelen kronik etkileriyle ilgili pek az şey bilindiğinden dolayı, farmasotiklerin içme sularında eser miktarda bile bulunması toplumsal bir mevzudur [3].

Hastalıkları önlemek ve tedavi etmek için aşırı ilaç kullanımı, yeni bir potansiyel tehlikeli organik kirletici sınıfı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. İlaçlar, kullanıldıktan sonra vücutta tamamen yok edilememektedir. Değişmemekte, doğal formlarında salgılanabilmekte ya da metabolitlerine dönüşebilmektedir [1], [5]. Yüksek miktarlarda bulunmalarından ve atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilememelerinden dolayı, birçok farmasotik bileşiğe yüzey sularında sıkça rastlanmaktadır [6]. Sönmez ve Işık [7] tarafından yapılmış olan çalışmada sucul ortamda bulunan ilaç türleri ve etken

maddeleri Çizelge 2.1' de verilmektedir. Birçok farmasotik madde, atıksu arıtımıyla yok edilememekte ya da çevrede biyolojik olarak bozunmamaktadır [8]. Bu maddelerin insanlar ve çevre üzerindeki potansiyel sağlık etkilerini önlemek için giderimlerinde etkili teknikler geliştirilmektedir [2].

Su ortamındaki farmasotik bileşikler; ev kanalizasyonlarından, endüstriyel atıksulardan, hastanelerden ve sağlık merkezlerinden kaynaklanmaktadır [9]. Tam kullanılmadan atılan ilaçlar, üretici kaynaklı atıklar ve kanalizasyon çamurunda birikmiş ilaç kalıntıları, sızıntı suyu yolu ile de çevresel ortamlara karışabilir. Evsel atıksularda ve hastane atıksularında bulunan kısmen metabolize olmuş ve değişmemiş ilaçlar, arıtma tesislerine giderek diğer organik ve inorganik maddelerle birlikte arıtılarak sucul ortama ulaşırlar [1] ya da doğrudan çevreye deşarj edilirler. Bu kirleticiler atıksu arıtma tesislerinde klasik biyolojik arıtma sistemleriyle giderilememektedir [10]. Arıtma tesislerinin çıkış sularında ilaç kalıntılarında rastlanması, arıtma tesislerinin bu tip bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili olmadığını göstermektedir. Arıtma tesisleri, kentsel ve endüstriyel atıksuları arıtmak için tasarlanmıştır. Bu tesislerin verimi partiküler madde, azot, fosfat, metal iyonları ve patojenler gibi parametrelerle ölçülürken farmasotikleri içeren mikro-kirleticiler değerlendirmeye alınmamaktadır [5].

Farmasotik kalıntılarında çevrede düşük konsantrasyonlarda rastlanılmasına rağmen, bu bileşiklerin olası etkilerinin bilinmemesi endişe yaratmakta [5] ve potansiyel risk oluşturmaktadır [11]. Düşük konsantrasyonlarına bağlı olarak sucul organizmalar üzerinde akut toksik etkileri olmamasına rağmen genellikle kronik etki göstermektedir [5]. Bu maddelerin çevrede yaşayan organizmalarla olası girişimleri bilinmese de bazılarının, balıkların endokrin sistemini etkilemesinden şüphelenilmektedir [1].

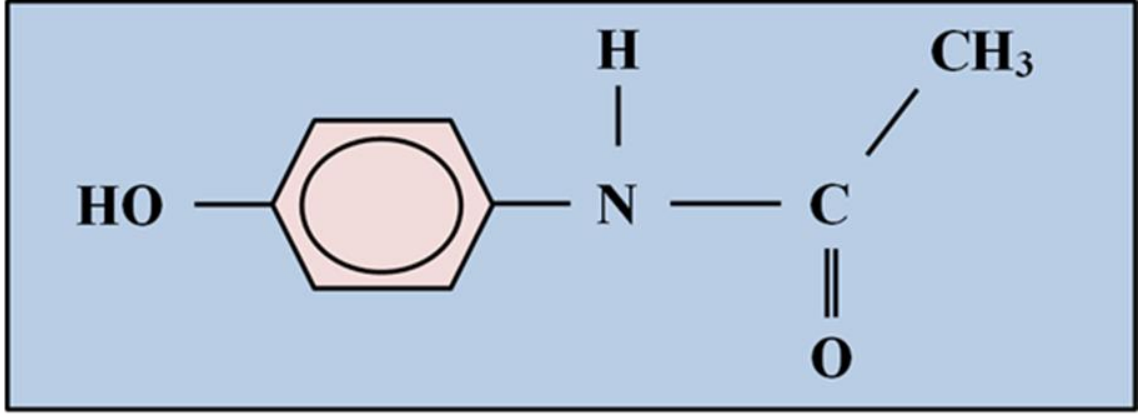
İlaç fabrikalarında oluşan atıksular, tehlikeli ve toksiktir. Genellikle belirgin bir renge ve keskin kokuya sahiptirler. Yüksek KOİ ve düşük BOİ konsantrasyonları, bu atıksuların biyolojik sistemlerle arıtılmasını zorlaştırmaktadır [12].

Çizelge 2. 1 Sucul ortamda bulunan ilaçların bazıları [7]

ilaç türü	ilaç etken maddeleri
Antibiyotikler (sulfonitler)	Sulfametokzazol, Sulfaklorpidazin, Sulfamerazin, sulfametazin, Sulfatiazol, sulfadimetokzin, Sulfametyazol
Analjezikler/anti-enflamatuvar ilaçlar	Diklofenak, İbuprofen, Ketorofen, Naproksen, İndometasin, Fenoprofen, Fenazon, Asetaminofen (Parasetamol), Asetilsalisilikasit, Demetilaminofenazon, Meklofenamik asit, Tolfenamik asit
Lipid düzenleyiciler	Bezafibrat, Gemfibrozil, Klofibrinik asit, Fenofibrinik asit
Antiepileptik-Antihipertansif ilaçlar	Karbamazepin, Primidon, Metoprolol, Propranolol, Nadolol, Karazolol, Timolol, Betakzolol, Bisoprolol
Diğer bulunanlar	İopromit, Diatrizoat, Metformin (antidiabetik ajan), Fluokzetin (antidepresan)

2.2 Parasetamol

PST (Şekil 2.1), steroid dışı anti-enflamatuvar bir ilaçtır. Analjezik (ağrı kesici) ve antipiretik (ateş düşürücü) özelliğe sahiptir [13]. Nezle, baş ağrısı ve benzeri diğer ağrılarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ağrı eşliğini yükseltmek yoluyla analjezik, hipotalamustaki termo-regülasyon merkezi üzerindeki etkisi yolu ile de antipiretik bir etki gösterir [14].



Şekil 2. 1 Parasetamolün molekül yapısı

PST, geçmiş yıllarda yaygın olarak kullanılan fenasetin adlı kimyasalın bir metabolitidir. Fenasetin, tedavi edici dozunun toksik etki göstermesi ve PST' ye metabolize olması nedenlerinden dolayı, günümüzde kullanılmamaktadır [13].

PST; genellikle kokusuz, acı, beyaz kristal toz halinde bulunur. Doymuş çözeltisi zayıf asidik özellik gösterir. Eter ve benzende zor çözünürken aseton, metanol, etanol gibi organik çözücülerde ve su içerisinde çözünebilir [13], [14]. Sıvı çözeltinin doygunluğuna göre pH' sı 5,5-6,5 arasındadır [14]. PST ün fiziksel özellikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Parasetamolün fiziksel özellikleri [13]

Jenerik İsimleri	4-hidroksiasetanilit / 4-asetamidofenol asetaminofenol
Molekül formülü	C ₈ H ₉ NO ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	151,17
Erime Noktası (°C)	169-171
Kaynama Noktası (°C)	> 500
Suda çözünürlüğü (g/L) (20 °C)	14
Yoğunluk (g/cm ³) (21 °C)	1,293
pK _a	9,71-9,84

Ağızdan alınan PST, hızlı bir şekilde tamamen mide ve bağırsaklarda emilmektedir. Alındıktan 30-60 dakika sonra maksimum plazma konsantrasyonlarına ulaşmaktadır. Bütün dokulara hızla dağılmakta ve %90 oranında karaciğerde metabolizlenmektedir. Plazma proteinlerine bağlanması zayıftır. Plazma yarı ömrü 1-4 saattir. PST' nin

farmakolojik olarak etkisiz ana metabolitleri glukoronid (%55) ve sülfattır (%35) [14]. İdrarla PST' nin %1-%3' ü değişmeden atılır [15].

Ağrı kesici olarak bilinen PST, belirli bir dozda kahverengi ağaç yılanlarını kontrol etmede de kullanılmaktadır. Aynı zamanda yüksek konsantrasyonlarda, insanlarda hepatotoksisiteye neden olmaktadır. Çevrede farklı hassasiyetlerde sayısız organizma yaşadığı düşünüldüğünde ilaçların çevresel açıdan risk oluşturduğu hipotezine varılmaktadır [13].

2.2.1 Atıksulardan Parasetamol Giderim Yöntemleri

2.2.1.1 Fenton ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Su vd. [16], geliştirdikleri yeni bir **Fenton** havalandırmalı reaktör kullanarak PST' nin bozunmasını incelemiştir. Havalandırıcı, çalkalama amaçlı kullanılmış ve çamur, çamur çıkış bölmesinden uzaklaştırılmıştır. Çalışmada; pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 (hidrojen peroksit) konsantrasyonları gibi parametrelerin PST bozunması başlangıç hızı (r) üzerindeki etkileri, giderim verimi ve mineralizasyon araştırılmıştır. Sonuçlar, PST bozunmasında yeni **Fenton** havalandırmalı reaktörün başarılı bir performans sergilediğini göstermiştir. En yüksek r değeri, pH 3' te elde edilmiştir. pH 3' te r değeri ve PST giderim verimi, Fe^{+2}/H_2O_2 oranının artmasıyla belirgin bir şekilde artmıştır. Optimum koşullarda (5 mM PST, 25 mM H_2O_2 , 0,1 M Fe^{+2} , pH 3, 40 dk); PST, KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %99, %34 ve %14 olarak bulunmuştur.

Luna vd. [17], PST' nin son bozunma ürünlerine ayrışmasında, akışkan-yataklı Fenton yöntemini uygulamıştır. Çalışmada kullanılan 1,45 L hacme sahip silindirik cam reaktör; giriş, çıkış ve resirkülasyon bölümlerinden oluşmuştur. Silisyumdioksit (SiO_2) taşıyıcı partiküller, 2-4 mm çapında cam boncuklarla desteklenmiştir. PST konsantrasyonu, HPLC ile tespit edilmiştir. Reaksiyonun ilk 40 dakikası boyunca, hızlı bir PST giderimi tespit edilmiş ve "iki aşamalı" PST bozunması 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağlamıştır. Demir iyonu dozajı ve Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 2. dereceden kinetik modele integre edilmiştir. Aromatik ara ürünler olarak hidrokinon, benzaldehitler ve benzoik asitler tespit edilmiştir. Yazarlar, hızlı başlangıç PST bozunma hızının; yüksek başlangıç demir iyonu konsantrasyonu ve/veya düşük Fe^{+2}/H_2O_2 oranıyla başarılabilirliğini belirtmiştir.

Almeida vd. [18], 157 mg/L konsantrasyona sahip PST çözeltisinin **solar fotoelektro-Fenton (SFEF)** metodu ile bozunmasını incelemiştir. Bu çalışma için, 180 L/sa sıvı akışına ve ortalama 32 w/m² UV ışınlama yoğunluğuna sahip sürekli çalışan, Pt/hava-difüzyon elektrokimyasal hücreye sahip fotoreaktör kullanılmıştır. Optimum SFEF arıtımı 120 dk. elektroliz esnasında pH 3,0' te 5 A akım, 40 mM Fe⁺² uygulandığında gerçekleşmiş ve bu proseste %75 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıçtaki azot (N), kısmi olarak amonyum (NH₄⁺) iyonuna dönüşmüştür. Optimize edilmiş bu koşullarda, PST bozulması 1. dereceden denklem kinetiğine uymuştur. Elektrolize çözeltinin HPLC analizi ile hidrokinon, p-benzokinon, 1,2,4-trihidroksibenzen, 2,5-dihidroksi-p-benzokinon ve tetrahidroksi-p-benzokinon tespit edilmiştir. Tüm aromatikler, hidroksil radikali (•OH) atağı ile parçalanmıştır. Maleik, fümarik, süksinik, laktik, oksalik, formik ve oksamik asitler; oluşan karboksilik asitler olarak tanımlanmakta ve bu asitler, güneş ışığının UV ışınlaması altında hızlıca fotodekarboksile olan Fe (III) komplekslerini oluşturmaktadır. PST' nin SFEF bozulması için tespit edilen tüm yan ürünleri içeren bir reaksiyon dizisinin varlığı öngörülmektedir.

Duran vd. [3] ün çalışmasında, asetaminofen (PST) içeren kentsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyunu temsilen hazırlanmış sentetik su, UV-A/C pilot sistemde homojen olarak sürekli eklenen hidrojen peroksit ile **foto-Fenton oksidasyon** prosesi kullanılarak arıtılmıştır. Mineralizasyon prosesinin 1. derecede reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür. Deney kinetik sabitleri, yapay sinir ağları kullanılarak bulunmuştur. Optimum koşullarda (H₂O₂ akış hızı 50 mL/sa, [Fe (II)]=2 ppm, pH 2,5 ve sıcaklık = 40 °C), 120 dakikada %71,5 TOK, %82,1 KOİ ve %94 BOİ giderimi sağlanmıştır. Tüketilen ve kalan peroksitin tespit edilmesiyle 1 mol TOK giderimi için 5,8 mol H₂O₂ tüketildiği görülmüştür. Yüksek mineralizasyon hızını yakalamak için aşırı H₂O₂ gerektiği doğrulanmıştır. Dolayısıyla bu prosesin endüstriyel uygulaması için peroksitin sürekli olarak dozlanması önerilmiştir.

Jorda vd. [19] un çalışmasında, PST içeren sentetik suyun biyolojik arıtmayla giderilebilecek ara ürünler oluşturması için **solar foto-Fenton** prosesi kullanılmıştır. İlk olarak foto-Fenton prosesiyle biyo-bozunma oranı arttırılmış, PST' nin bozunması için gerekli minimum seviye % 18,6 iken biyo-bozunma verimi %40' ın üzerine çıkmıştır. PST ve organik karbon bozunma hızını belirlemek için laboratuvar ölçekli çalışmada 20

mg/L Fe^{+2} ve 200 mg/L H_2O_2 kullanılmıştır. Proses, pilot ölçekli olarak uygulandığında 157,5 mg/L PST (yaklaşık 1 mM) 25 dakikalık foto-Fenton sonucunda arıtılmış ve istenilen biyo-bozunma sağlanmıştır.

Sires vd. [20], **elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton** prosesleri gibi çevresel açıdan temiz elektro-kimyasal metotları kullanarak sentetik hazırlanmış PST çözeltilerini pH 3' te verimli bir şekilde mineralize etmişlerdir. Bu proseslerde H_2O_2 elektrojenerasyonu için platin (Pt) anotu ve O_2 difüzyon katotundan oluşan bir hücre kullanılmıştır. Anot ve katot eklenen Fe^{+2} iyonlarıyla reaksiyona girerek ana oksidan olan hidroksil radikallerini oluşturmuştur. Katalizör olarak Fe^{+2} , Cu^{+2} ve UVA ışınları kullanılan fotoelektro-Fenton prosesleriyle karboksilik asitlerin (okzalik ve okzamik asit) giderimine bağlı olarak mineralizasyon tamamlanmıştır. Katalizörler bağımsız olarak kullanıldıkların da çözeltide giderilemeyen asite rastlanmış, kısmi mineralizasyon (> %65) gerçekleşmiştir.

Sires vd. [21], **anodik oksidasyon ve indirekt elektro-oksidasyon** metotlarını kullanarak PST' nin sentetik asidik çözeltilerinin bozunmasını incelemiştir. Çalışmada H_2O_2 elektrojenerasyonu için Pt anotu ve O_2 difüzyon katotundan oluşan bölünmemiş bir elektrolitik hücre kullanılmıştır. Anodik oksidasyon, Pt' deki su oksidasyonundaki oksidant hidroksil radikalinin kısıtlı üretiminden dolayı düşük mineralizasyon derecesiyle tamamlanmıştır. UVA ışınlarının varlığında ya da yokluğunda Cu^{+2} katalizörünün varlığı, indirgenmeyi çok hafif arttırmıştır. Elektro-Fenton prosesinde eklenen Fe^{+2} ve H_2O_2 arasında oluşan Fenton reaksiyonunda daha fazla $\bullet OH$ oluşmuş fakat stabil Fe^{+3} kompleksleri meydana gelmiştir. Bu türler, UVA ışınları altında fotoelektro-Fenton prosesinde kısmi olarak indirgenmiştir. Fe^{+2} ve Cu^{+2} kullanımı, Cu^{+2} komplekslerinin yok olması nedeniyle hızlı parçalanmıştır. Fe^{+2} , Cu^{+2} ve UVA ışınları birlikte kullanıldığında PST' nin toplam mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Akım, pH ve ilaç konsantrasyonunun katalizli metotlar üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Hidrokinon, p-benzokinon ve ketomalonik, maleik, fumarik, okzalik ve okzamik gibi karboksilik asitler, ara ürün olarak tespit edilmiştir. NH_4^+ ve NO_3^- , ilaç mineralizasyonu esnasında serbest kalmıştır.

Trovo vd. [22], sentetik hazırlanmış amoksisilin, bezafibrat ve PST çözeltilerinin siyah ışık ve güneş ışınları altında **foto-Fenton** prosesiyle indirgenmesini incelemiştir. Demir

kaynağı, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu ve matriksin (distile su ve evsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyu) bozunma verimi üzerindeki etkisi detaylı olarak tartışılmıştır. Demir nitrat (Fe(NO₃)₃) ile kıyaslandığında potasyum ferriokzalat (FeO_x) varlığında ilaçların daha iyi indirgendiği görülmüştür. H₂O₂ konsantrasyonunun artışı, amoksisilin ve bezafibrat oksidasyon verimini artırırken PST için aynı durum gerçekleşmemiştir. Bezafibrat ve PST bozunmasında matriksin etkisi incelenmiş, bezafibrat ve PST oksidasyonunun siyah ışığa kıyasla güneş ışınları altında daha hızlı olduğu görülmüştür. Tüm bu ilaç türleri, uygulanan proseslerle verimli bir şekilde bozunmuştur.

Trovo vd. [23], demir kaynağı olarak demir sülfat (FeSO₄) ve potasyum ferriokzalat demir kompleksi kullanarak yapay güneş ışını altında sentetik hazırlanmış PST içeren suyun **foto-Fenton** yöntemiyle indirgenmesini incelemiştir. İndirgeme prosesinin verimi PST ve TOK konsantrasyonlarının azalması ve karboksilik asit, amonyum ve nitrat oluşumu üzerinden değerlendirilmiştir. Bozunma ürünleri, sıvı kromatograf kütle spektrometre kullanılarak tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda olduğu halde, FeSO₄ ya da FeO_x kullanıldığında aynı ara ürünler oluşmuşmuştur. Bu ara ürünler, hidroksilasyon reaksiyonları ve asetamitin ana ürünleridir. Numunenin *Vibrio fischeri* üzerindeki toksisitesi foto-Fenton prosesi boyunca her iki demir türü varlığında da %100' den %40' ın altına inmiştir. *Daphnia magna* üzerindeki toksisite FeSO₄ varlığında aynı azalmayı gösterirken FeO_x varlığında, okzalatın *D. Magna* üzerinde toksik etki göstermesi nedeniyle bu azalma gerçekleşmemiştir. FeSO₄ kullanılarak yapılan foto-Fenton prosesinde belirgin toksisite azalışı, bu prosesin PST gideriminde güvenli bir uygulama olduğunu göstermiştir.

Valdez vd. [24], sentetik hazırlanmış PST içeren suyun **fotokimyasal, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal** bozunmasını incelemiştir. PST' nin bozunması için hidrojen peroksit varlığında, fotokimyasal prosesler, elektroliz ve fotoelektroliz prosesleri kullanılmıştır. Parçalanmalar 1. derece reaksiyon kinetiğine uymuş ve yüksek TOK giderim verimi (%80-%99) sağlanmıştır.

2.2.1.2 UV Yöntemler ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Yang vd. [25], PST içeren sentetik suda PST' nin bozunmasında optimum işletme koşullarını belirlemek için **foto/fotokatalitik oksidasyon** prosesini incelemiştir. UVC

(254 nm) ışınları altında TOK konsantrasyondaki marjinal değişikliklerle birlikte PST konsantrasyonu oldukça azalırken tek başına UVA (365 nm) ışınları altında önemsiz miktarda PST bozunmuştur. Titanyumdioksit (TiO₂) varlığında, PST daha hızlı bozunmuş ve daha verimli mineralizasyon gerçekleşmiştir (80 dakikada 2,0 mM PST' nin %95' ten fazlası bozunmuştur). Bozunma hızı, TiO₂ yüklemesinin 0,8 g/L konsantrasyona ulaşmasına kadar paralel bir şekilde artmıştır. Ancak pH 3,5-9,5 aralığında yavaşça artarken 9,5-11,0 aralığında belirgin bir şekilde azalmıştır. Deneysel dataya dayanarak, değişken proses parametreleri ile birlikte PST' nin fotokatalitik bozunmasını gösteren bir kinetik denklem elde edilmiştir.

Yang vd. [26], yapmış oldukları farklı bir çalışmada da TiO₂ katalizörü varlığında, sentetik çözeltideki PST' nin **fotokatalitik bozunması** esnasında birincil aktif türlerin (e_{cb}⁻, h_{vb}⁺, •OH, HO₂•, O₂•⁻, H₂O₂) rolünü sistematik olarak incelemiştir. Çalışmada 2 adet UV lamba (254 nm + 185 nm) kullanılmıştır. PST degradasyonunda 2. dereceden hız sabiti (1.7×10⁹ M⁻¹ s⁻¹) ile hidroksil radikallerinin (•OH) sorumlu olduğu bulunmuştur. Toplam 13 ara ürün tanımlanmış ve aromatik bileşikler, karboksilik asitler, azot içeren düz zincirli bileşikler ve inorganik türler (amonyum ve nitrat iyonları) olmak üzere dört kategoriye ayrılmıştır. Belirlenen ara ürünlerin konsantrasyon profilleri, PST' nin •OH ilavesi doğrultusunda hidroksilasyona uğradığını göstermiştir. Başlangıç (•OH) hidroksilasyonunu karboksilik asit üreten oksidasyon takip etmiştir. Daha küçük ara ürünlerin sonraki mineralizasyonu, sistemdeki amonyum ve nitrat konsantrasyonunu arttırmıştır.

Raof vd. [27], yasadışı uyuşturucu maddeleri izlemek ve uyuşturucu satıcılarına karşı hukuki eylemlere destek olmak için **fotobozunmayla** oluşan ilaç metabolitlerinin tahmin ve sentezini incelemiştir. Çalışmada 8 W gücünde, 365 nm dalga boyunda UV lamba kullanılmıştır. Örnek bileşikler olarak seçilen PST ve kokainin metabolizması, sıvı kromatograf kütle spektrometre (LC-MS/MS) ile, direkt analizler ise elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometre (ESI-MS/MS) ile izlenmiştir. Rutin olarak çevreyi korumak için istenmeyen atıkların mineralizasyonunda TiO₂ nanotozları kullanılmıştır. Bu sistem, kokain gibi zararlı maddelerin potansiyel metabolitlerinin türlerinin tahmini için uygulanmıştır. Sonuçlar, **TiO₂/UV oksidatif sistemin** diğer çalışmalarda önemli

metabolitleri elde etmek açısından etkili ve tamamlayıcı bir yöntem olduğunu göstermiştir.

2.2.1.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Balcı vd. [15], bu çalışmada kesikli bir sistemde **aktif çamur biyokütlesi (AKB)** kullanılarak sentetik hazırlanmış atıksudan PST giderim yöntemi araştırılmıştır. Çalışmalarda başlangıç PST konsantrasyonları olarak 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 ve 12,5 mg/L; biyokütle konsantrasyonları ise 1000, 2000, 3000, 4000 mg/L olarak deney koşullarında denenmiştir. Aktif çamura PST' nin verilmesiyle birlikte, çamurun fiziko-kimyasal koşullara 11 gün içinde adapte olduğu görülmüştür. Adaptasyon sürecinden sonra yüksek PST giderim oranları elde edilmiştir. Aktif çamur sisteminde biyokütle miktarı arttırıldıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. PST' nin çalışılan konsantrasyonlarında aktif çamur biyokütlesine genel olarak inhibisyon etkisinin olmadığı görülmüştür. Çalışmada, reaksiyon kinetikleri de araştırılmıştır. Bulgular; PST giderim hızının, 1. derece reaksiyon kinetiğine 0,9928' lik regresyon katsayısı ile yüksek bir uyum sağladığını göstermiştir.

Kabak ve Başbüyük [28], diklofenak ve PST' nin **aktif çamur** tarafından adsorbsiyonla giderimini incelemiştir. Her bir ilacın büyük oranda ilk 20-40 dakika içerisinde aktif çamur tarafından adsorblandığı tespit edilmiştir. Yapılan denge deneylerinde elde edilen sonuçların Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmüş ve K_f ve n değerleri sırasıyla diklofenak için 0,16 L mg⁻¹ ve 0,87 ve PST için ise 0,56 L mg⁻¹ ve 1,24 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin diğer çalışmalarla kıyaslanması sonucunda diklofenak ve PST' nin aktif çamur tarafından orta şiddette adsorplanma potansiyeli gösterdiği görülmüştür.

Şahan [29], **canlı aktif çamurun** iki anti-enflamatuvar ilaç olan PST ve diklofenakı adsorplama kabiliyetini incelemiştir. Temel adsorpsiyon çalışmaları, PST ve diklofenakın canlı aktif çamur tarafından adsorplandığını ve giderim verimlerinin PST için %53-%69 ve diklofenak için %36-%86 arasında değiştiğini göstermiştir. Yapılan denge deneylerinden elde edilen sonuçlar, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve hem PST' nin ($R = 0.9987$, $K_f = 2.5118$, $n = 3.0998$) ve hem de diklofenakın ($R = 0.9877$, $K_f = 0.8692$, $n = 2.6781$) aktif çamur tarafından

adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyum gösterdiği görülmüştür. Çalışmada, bu iki farmakolojik maddenin canlı aktif çamur tarafından adsorplanma kinetikleri de incelenmiş olup, bu amaçla 1. derece, 2. derece ve yalancı 2. derece modellere uygunluğu tespit edilmiştir. PST' nin ve diklofenakın adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, her iki maddenin Gibbs serbest enerji değerleri de hesaplanmış olup, PST için $\Delta G^0 = -0.8123$ kJ/mol ve diklofenak için $\Delta G^0 = 1.3718$ kJ/mol olarak elde edilmiştir.

2.2.1.4 Diğer Arıtma Yöntemleri

Liu vd. [30], PST içeren sentetik atıksuda PST' nin bir kil çeşidi olan montmorillonit KSF suspansiyonu içerisinde **fotobozunmasını** incelemiştir. PST' nin fotobozunması Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline uymuştur. KSF dozajı, başlangıç PST konsantrasyonu, başlangıç pH' sı, şelatlama ajanları ve radikal temizleyici gibi parametrelerin PST' nin bozunmasına olan etkileri incelenmiş ve detaylı bir şekilde anlatılmıştır. PST' nin bozunma mekanizması bu çalışmada ayrıca ortaya konulmuştur.

Andreozzi vd. [31], sentetik olarak hazırlanmış PST içeren çözeltinin **ozonlama ve H₂O₂ fotoliz** prosesleri ile oksidasyonunu çalışmıştır. Her iki oksidatif sistem de başlangıç karbon içeriğinin karbondioksite kısmi dönüşümü ile substratın aromatik halkasını yok edebilmiştir. Adapte edilmiş deney koşulları için, ozonlama ve H₂O₂ fotoliz prosesleri ile sırasıyla %30 ve %40' a kadar mineralizasyon dereceleri incelenmiştir. Her iki sistem için de ana reaksiyonun ara ürünleri ve son ürünleri HPLC ve GC-MS analizleriyle tanımlanmış ve kinetik karakterizasyon belirlenmiştir.

Skoumal vd. [32], 25 °C' de 1000 mg/L'ye kadar PST konsantrasyonuna sahip asit solüsyonlarından **ozonlama ve Fe²⁺, Cu²⁺ ve/veya UV ışığı katalizörlüğündeki ozonlama** teknikleriyle PST mineralizasyonunu araştırmışlardır. Çalışmada, direkt ozonlama yönteminin ortamda oluşan karboksilik asit gruplarının yüksek stabilite göstermesi sebebiyle düşük bir giderim verimi sağladığı belirtilmiş olup, katalizör eşliğindeki ozonlama işlemi neticesinde %83' ten fazla mineralizasyon verimi elde edilmiştir. Özellikle Fe⁺² ve UV ışığının ortamda bulunması halinde ortamda okdisant hidroksil radikallerinin (\bullet OH) oluşması ve Fe⁺³ komplekslerinin foto-dekompozisyonu neticesinde prosesin hız kazandığı görülmüştür. Çalışmada en yüksek oksidasyon

performansı Fe^{+2} , Cu^{+2} ve UV ışığı kombinasyonu ile elde edilmiş olup, bu durum Cu^{+2} içeren asit komplekslerinin Fe^{+3} ile oluşan bileşiklere nazaran çok daha hızlı parçalanmasına bağlanmıştır. Uygulanan tüm teknikler için, ortamdaki farmakolojik madde konsantrasyonunun artması neticesinde parçalanma yüzdesinin genel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Katalizörlü sistemlerde, PST gideriminin birinci mertebe bir kinetiğe uyduğu ve direkt ozonlama şartlarına kıyasla daha yüksek bir hız sabiti değeri verdiği belirlenmiştir.

Isariebel vd. [33], PST ve levodopa (Parkinson hastalığının tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir ilaç) maddelerinin bozunmasında **ultrases** prosesinin çeşitli parametrelerinin etkisini incelemiştir. Boynuz tipli sonikatör ile sağlanan ultrasonik frekans, 574, 860 and 1134 kHz' da gerçekleşmiş ve güç değerleri olarak 20 °C' de 9, 17, 22 ve 32 W değerleri seçilmiştir. Giderim verimi, ilaç konsantrasyonlarındaki değişim ve KOİ üzerinden takip edilmiştir. Her iki ilacın da sonokimyasal bozunması 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymuştur. Bazı durumlarda ilaçların tamamen mineralize oldukları izlenirken çözeltide kalan çözünmüş organik karbon, ultrasound ışınlarına dayanıklı ara ürünler oluştuğunu göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonun arttırılmasının ve ultrasonik gücün azaltılmasının, kirletici dönüşümünü ve KOİ giderimini azalttığı görülmüştür. En iyi sonuçlar, 574 kHz frekansta elde edilmiştir. Sisteme H_2O_2 ilave edilmesi bozunma hızını arttırırken H_2O_2 optimum konsantrasyonunun kirleticiye göre değiştiği görülmüştür.

Jagannathan vd. [34], homojen (Fe^{+3}) ve heterojen (TiO_2) fotokatalizler varlığında, 213 kHz ultrases (US) kullanarak sentetik olarak hazırlanmış suda PST' nin **sonoliz, fotokataliz ve sonofotokataliz** yöntemleriyle bozunmasını incelemiştir. Bozunma hızları; sonoliz prosesinde $8,3 \times 10^{-7}$ M/dk, fotokataliz prosesinde $30,2 \times 10^{-7}$ M/dk ve sonofotokataliz prosesinde $40,2 \times 10^{-7}$ M/dk; Fe^{+3} kullanılan reaksiyonlarda ise US+ Fe^{+3} prosesinde $26,1 \times 10^{-7}$ M/dk, UV+ Fe^{+3} prosesinde $18,6 \times 10^{-7}$ M/dk, US+UV+ Fe^{+3} prosesinde $46,7 \times 10^{-7}$ M/dk olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar; 1,0 sinerji indeks değerine sahip olan sonoliz ve fotokataliz (TiO_2 ya da Fe^{+3}) kombinasyonunun verimli bir yöntem olduğunu göstermektedir. TiO_2 varlığında sonofotokataliz prosesinin TOK gideriminde sinerjik etkisi görülmezken Fe^{+3} varlığında sonofotoliz prosesinde

mineralizasyon, sinerjik etki göstermiştir. Elektrosprey kütle spektrometresiyle yapılan çalışmalar, sonoliz esnasında PST' nin hidroksil türevinin oluşumunu ortaya koymuştur.

Ruiz vd. [35], kimyasal olarak modifiye edilmiş **aktif karbon** kullanarak sentetik olarak hazırlanmış çözeltide PST giderimini incelemiştir. Karbon yüzey kimyasının ve kompozisyonunun PST giderimine etkisini belirlemek için aktif karbon materyali, ıslak oksidasyon ile modifiye edilmiştir. Oksidasyondan dolayı karbon yüzeyi heterojenleşmiş ve bu oluşum PST giderim hızında olduğu gibi modifiye edilmiş adsorbentlerin adsorpsiyon yeteneklerinin tespitinde de belirleyici olarak bulunmuştur. Deneysel kinetik data 2. dereceden ve intra-partikül difüzyon modellerine uymuştur. Elde edilen parametreler, aktif karbonların yapısal ve kimyasal özellikleriyle ilişkilendirilmiştir. Oksidasyon sonucunda karbonun ıslanabilme kapasitesi arttırılmış, bu olay PST moleküllerinin karbon gözeneklerine transferini iyileştirmiştir. Aynı zamanda, su moleküllerinin rekabet etkisine bağlı olarak adsorpsiyon hızı ve giderim verimi azalmıştır.

Ribeiro vd. [9], sentetik olarak hazırlanmış çözeltide dağılık olarak bulunan PST' yi gidermek için, Brezilya' da yaygın olarak bulunan **doğal adsorbentlerden** şeker kamışı ve bitkisel sünger kullanmıştır. Cam kolonlar ve peristaltik pompalardan oluşan sistemler optimize edilmiş ve optimum pH değeri 7,0 olarak bulunmuştur. Optimizasyon sonucunda adsorpsiyon izotermi uygulanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (MAC_F) değerleri şeker kamışı için 120,5 $\mu\text{g/g}$, bitkisel sünger için 37,5 $\mu\text{g/g}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kentsel arıtma tesisinden alınan ön-arıtmaya tabi tutulmuş atıksu, 5 μM PST ile zenginleştirilmiş ve şeker kamışı, bitkisel sünger ve aktif karbon ile doldurulmuş cam kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlara göre bitkisel sünger, aktif karbon ve şeker kamışı, zenginleştirilmiş su numunelerindeki PST' nin sırasıyla %40, %45 ve %60' ını gidermeyi başarmıştır. Verim olarak aktif karbona göre üstün olan şeker kamışının aynı zamanda aktif karbondan daha ekonomik olduğu belirtilmiştir. Önerilen doğal adsorbentler, insan kullanımına uygun suların içerdiği PST' nin gideriminde kullanılabilecek canlı malzemeler olarak sınıflandırılmıştır.

Villaescusa vd. [36], sulardan PST giderimi için bazı bitkisel atıkların (üzüm sapı, yohimbe (yerel bitki) kabuğu ve mantar kabuğu) potansiyel kullanımını araştırmıştır.

Temas süresi, başlangıç pH' sı, sorbent konsantrasyonu ve sıcaklık gibi **adsorpsiyonu** etkileyen faktörler incelenmiştir. En etkili bioadsorbentin üzüm sapı atığı olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon hız sabitini ve sorbentin maksimum kapasitesini elde etmek için PST' nin üzüm sapı üzerindeki sorpsiyonunun kinetik ve denge modelleri hesaplanmıştır.

Huber vd. [37], PST' nin **bitki dokularındaki akıbeti ve metabolizmasını** incelemiş ve bu çalışmada model sistem olarak *Armoracia rusticana L.* bitkisinin hücre kültürü kullanılmıştır. LC–MS tekniğiyle *A. rusticana'* nin kök hücrelerinde PST ve üç metaboliti tespit edilmiştir. 1 mM PST inkübasyonundan 6 saat sonra, hücrelerde %18 PST, %64 PST–glukozit, %17 PST glutasyon ve %1 ilgili sistein konjugatına rastlanmıştır. Bitki kök hücrelerinde oluşan metabolitler, bitki ve memeli detoksifikasyon sistemlerinde güçlü benzerlikler olduğunu ortaya koymuştur. Her iki sistemde de glutasyon eşleniği oluşmuştur. Bu çalışma sonucunda yapay sulak alanlarda atıksu arıtımında bitkilerin yüksek potansiyeli olduğu doğrulanmıştır.

Ranieri vd. [38], PST giderimi için pilot ölçekli çalışmada, farklı makrofitlerle ekilmiş 2 adet (*Phragmites australis ve Typha latifolia*) ve ekilmemiş 1 adet olmak üzere toplam 3 adet **yatay yüzey altı akışlı sulak alan** kullanmıştır. Her 3 sulak alanda da farklı bekletme süreleri kullanılmış ve 30 mm/gün bekletme süresinde PST giderim verimleri; *Phragmites* yatak, *Typha* yatak ve ekilmemiş yatak için sırasıyla %99,9; >%99,9 ve %97,6 olarak bulunmuştur. PST giderimi 1. dereceden kinetik modele uyumu ve 5,16-10,2 saat aralığında yarılanma ömürleri elde edilmiştir.

Mestre vd. [39] un çalışmasında, PST ve ibuprofen bileşiklerinin gideriminde potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal olarak aktive edilmiş sisal (sabr ağacı lifi) atığından üretilen **karbon** kullanılmıştır. $1038 m^2/g$ yüzey alanına ve $0,49 cm^3/g$ gözenek hacmine sahip karbon elde edilmiştir. PST ve ibuprofenin adsorpsiyon kinetik dataları 2. dereceden kinetik eşitliğe uyum sağlamıştır. Hazırlanan numunelerin giderim verimleri klasik karbon ile karşılaştırıldığında (> %65), potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal olarak aktive edilmiş sisal atığından hazırlanan karbonun likit fazdan farmasotik bileşik gideriminde daha yüksek verim sağlayan bir adsorbent olarak kullanılabilceği görülmüştür.

Literatürde ayrıca PST' nin **saf bakteri kültürleri** [40] ve **katalitik ıslak hava oksidasyonu** [41] kullanılarak giderildiği çalışmalar da mevcuttur.

2.3 İleri Oksidasyon Sistemleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP); kalıcı, toksik ve biyolojik olarak bozunamayan bileşikleri hidroksil ve diğer radikallerin aracılığıyla çeşitli ara ürünlere ve atıl son ürünlere oksidize eden sistemlerdir [4], [42]. Oksidasyonun etkisi reaksiyon hızı ile ifade edilebilir. Reaksiyonun hızını belirleyen iki temel faktör bulunmaktadır. Bu unsurların ilki reaksiyonun serbest enerjisi ve elektrik potansiyelleridir. Her ikisinin de yüksek olması reaksiyonun oluşumunu hızlandırır. Reaksiyon hızını etkileyen ikinci faktör ise Geçiş Hali Teorisi olarak adlandırılan (TST-Transition State Theory) teoridir. Bu teoriye göre oksidasyon hızını arttıracak olan katalizörlerin eşik enerjisi düşürülerek daha fazla taneciğin tepkime vermesi sağlanır ve böylelikle reaksiyon hızı artar. İOP' de oksijen, ozon, peroksit gibi oksidantların; katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri, metal oksitler, UV ışınları ve ultrases dalgaları ile birlikte oluşturdukları sistemlerde hidroksil radikalleri oluşarak giderimi zor olan bileşiklerin giderimi sağlanmaktadır.

İOP' de oksidasyon yöntemini belirlemede kullanılan atıksuyun KOİ değeri önemli bir parametredir [43]. H₂O₂ ise genellikle bütün oksidant ve katalizör türleri ile birlikte yüksek verimde oksidasyon gücünü sağlayan bir bileşiktir.

Literatürde İOP' nin farklı nitelikteki endüstriyel atıksuların organik yükünü ve toksisitesini azaltmak amacıyla [44] uygulandığı çok sayıda çalışma mevcuttur [45]. Yaygın olarak su ve atıksu arıtımında kullanılmakla birlikte yeraltı suyu arıtımında, toprak ıslahında, kentsel atıksu çamur ıslahında, ultra saf su üretiminde ve uçucu organik bileşiklerin arıtımında ve koku kontrolünde de kullanılmaktadır [4].

En yaygın olarak bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri; UV ya da solar ışınlama, UV ışınlarıyla ve/veya H₂O₂ ile kombine edilmiş ozonlama, Fenton, foto-Fenton (homojen İOP) ve heterojen TiO₂ aracılı fotokatalizler [42], [45], elektroliz, ultrases ve daha az yaygın olan iyonize ışınlar, mikrodalga, darbeleri plazma ve demir tozu reaktifdir [4]. Tüm İOP' nin kendilerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır [45]. Organik maddeleri karbondioksit ve suya dönüştürerek etkili bir şekilde parçalamaları [44], yüksek hızlarda oksidasyon kapasitesine sahip olmaları ve su kalite değişkenlerine

karşı esneklikleri başlıca avantajları olarak sayılırken yüksek işletme maliyetleri, reaktif kullanımından dolayı özel emniyet gerektirmeleri ve yüksek enerji kaynağına ihtiyaç duyulması ise dezavantajlarını oluşturmaktadır [42].

İOP, atığın özelliklerine göre tek başına ya da diğer fizikokimyasal ve biyolojik proseslerle birlikte uygulanabilir. Proseslerin birlikte uygulanması, daha yüksek giderim verimi sağlayacağından konsept olarak kârlıdır. Örneğin İOP, kalıcı bileşikler daha biyo-bozunabilir ara ürünlere dönüştürmek için biyolojik arıtmadan önce ön arıtma olarak kullanılabilir. Diğer yandan, biyolojik olarak bozunabilen fraksiyonlar içeren atıklara biyolojik ön arıtmadan sonra kimyasal ileri arıtma olarak da uygulanabilir. Böylece biyolojik olarak bozunabilen bileşikler kolaylıkla giderilecek, dolayısıyla kimyasal oksidant ile rekabet ortamı oluşmayacaktır [4].

Son yıllarda kalıcı farmasotiklerin varlığından kaynaklanan kirliliğin azaltılmasında da İOP kullanılmaktadır [4], [45]. Farmasotik endüstrisinde sentezlenen maddeler kompleks organik kimyasallar olduklarından biyolojik bozunmaya dirençlidir. Bu nedenden dolayı, farmasotik atıksuların arıtımında klasik arıtma metotlarının kullanımı uygun değildir ve ileri oksidasyon metotlarına ihtiyaç duyulmaktadır [46].

2.3.1 Fenton Oksidasyonu ve Türevleri

19. yüzyılın sonlarında, H.J.H. Fenton hidrojen peroksit ve demir iyonlarının malik asiti okside ettiğini öne sürmüştür. Daha sonra yapılan çalışmalar, “Fenton reaktifi” olarak adlandırılan H₂O₂ ve bir demir tuzu kombinasyonunun çeşitli organik substratlar için etkili bir oksidant olduğunu göstermiştir [47].

2.3.1.1 Fenton Oksidasyonu

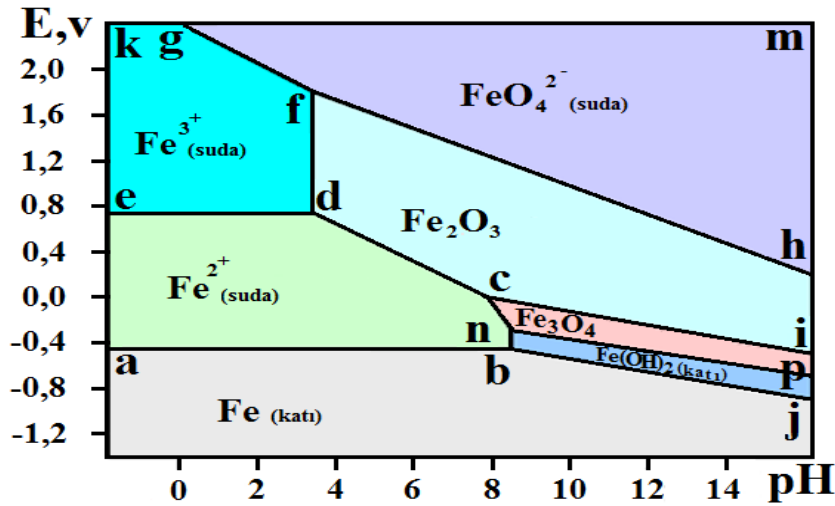
Fenton prosesi bir geçiş metalinin (M) peroksit ile reaksiyon oluşturması esasına dayanır. Geçiş metali olarak genellikle Fe, Mn, Cu, Cr gibi metaller kullanılmaktadır.



Bu proseste metaller, katalitik etki oluşturarak oksidasyon hızını ve verimi arttırmaktadır. Demir iyonunun mevcut olduğu ortamda H₂O₂ gibi bir oksidant madde

ortama hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) vererek inatçı kirliliklerin oksidasyonlarını sağlamaktadır [48].

Katalitik etkiyi sağlayan Fe iyonu formlarının pH-Volt ilişkisi Pourbaix Diyagramı ile Şekil 2.2' de gösterilmektedir [48].



Şekil 2. 2 Pourbaix diyagramı [48]

Pourbaix diyagramı (elektrot potansiyeli/pH diyagramı), bir metal-elektrolit sisteminin termodinamik denge aşamalarının grafiksel gösterimidir [48].

Oksitleyici koşullar, diyagramın üst kısmında tanımlanmıştır (yüksek pozitif elektrot potansiyeli). İndirgen koşullar, diyagramın alt kısmında tanımlanmıştır (yüksek negatif elektrot potansiyeli). Asidik çözeltiler, diyagramın sol tarafında gösterilmiştir ($\text{pH} < 6$). Bazik çözeltiler, diyagramın sağ tarafında gösterilmiştir ($\text{pH} > 6$) [48].

Denge durumlarının farklı bölgelerini bölen diyagram çizgileri Nernst denklemiyle hesaplanmıştır[48].

$$E = E^{\circ} - (0,059/n) \times \ln C_{\text{iyon}} \quad (2.2)$$

Bu denklemde,

E° = standart elektrot potansiyeli, V

n = transfer olan elektron sayısı

C_{iyon} = iyonların molar aktivitesi (konsantrasyonu)

Pourbaix diyagramları, sulu çözeltilerde bulunan bir metalin korozyon davranışının belirlenmesine imkan vermektedir. Pourbaix diyagramları normal olarak 25 °C' de, 10⁻⁶ M metal iyonu konsantrasyonuna sahip sulu çözeltiler için oluşturulmaktadır [48].

Diyagram, denge durumlarının aşağıda belirtilen bölgelerini tanımlamaktadır [48].

- **a-b-j çizgilerinin altı:** Katı demir (**muafiyet bölgesi**). Bu bölgedeki elektrokimyasal reaksiyonlar, demir iyonlarının azalması doğrultusunda ilerlemektedir. Bu bölgede korozyon oluşmamaktadır.
- **a-b-n-c-d-e:** Fe⁺² iyonunun sulu çözeltisi (**korozyon bölgesi**). Metalik iyon, bu bölgede oksitlenmektedir.
- **e-d-f-g-k:** Fe⁺³ iyonunun sulu çözeltisi (**korozyon bölgesi**). Metalik iyon, bu bölgede oksitlenmektedir(korozyona neden olmaktadır).
- **h-f-g-m:** FeO₄⁻² iyonunun sulu çözeltisi (**korozyon bölgesi**).
- **c-d-f-h-i:** Katı demir oksit Fe₂O₃ (**pasivasyon bölgesi**). Demir, bu bölgede oksitlenmektedir (**korozyona neden olmaktadır**). Fakat oluşan oksit tabaka, pasivasyona neden olarak oksidasyon prosesini bastırmaktadır.
- **n-c-i-p:** Katı oksit Fe₃O₄ (Fe₂O₃*FeO) (**pasivasyon bölgesi**). Oksit film, pasivasyona neden olmaktadır.
- **b-n-p-j:** Katı hidroksit (II) Fe(OH)₂/FeO*nH₂O/yeşil pas (**pasivasyon bölgesi**).

Pourbaix diyagramının **yatay çizgileri**, pH' ya bağımlı olmayan olan redoks reaksiyonlarına uymaktadır. Diyagramın dikey çizgileri, pH' ya bağımlı olan non-redoks reaksiyonlarına uymaktadır. Diyagramın çapraz çizgileri, pH' ya bağımlı olan redoks reaksiyonlarına uymaktadır [48].

Fe-H₂O Pourbaix diyagramının bazı reaksiyonları ve uyum çizgileri aşağıda verilmiştir.



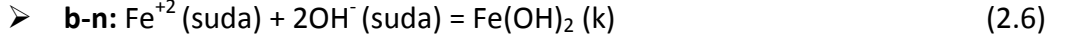
Redoks reaksiyonu, pH' ya bağımlı değildir. Eşitlik, -0,44 V elektrot potansiyel değerine eşittir. Bu değer, demirin standard elektrot potansiyeline eşittir.



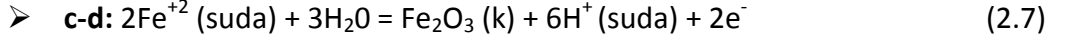
Redoks reaksiyonu, pH' ya bağımlı değildir.



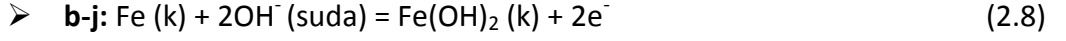
Non-redoks reaksiyonu pH' ya bağımlıdır.



Non-redoks reaksiyonu pH' ya bağımlıdır.



Redoks reaksiyonu pH' ya bağımlıdır.



Redoks reaksiyonu pH' ya bağımlıdır.

Pourbaix diyagramlarının limitleri:

- Diyagramlar, korozyon reaksiyonlarının kinetik parametreleri hakkında bilgi vermemektedir.
- Diyagramlar, saf metalleri ve sulu çözeltileri standart şartlarda dikkate almaktadır (25 °C sıcaklık, 1 bar basınç, 10^{-6} M iyon konsantrasyonu).
- Alaşımlar ve standart olmayan şartlar için korozyonun termodinamik şartarı, Pourbaix diyagramlarında tanımlananlardan farklıdır.
- Diyagram, sulu çözeltilerin ideal olmayan davranışlarını hesaba katmamaktadır.
- Çizilen diyagramlar için kullanılan termodinamik data yeterli açıklıkta değildir.

Fenton reaksiyonu kısaca bir elektron alışverişine dayanan redoks tepkimesi olarak adlandırılır. Oksidasyon etkinliği ise reaksiyonun meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile belirlenir. Hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) üretimi ise Şekil 2.2' den de görüleceği gibi demir iyonlarının çözünür formda olduğu düşük pH ve indirgen şartlarda mümkündür [48].

Fenton Reaktifinin Genel Kimyası

Fenton prosedürü esas olarak atıksu pH' sının 3-5 aralığında tutulması, demir katalizinin ilavesi (FeSO_4 çözeltisi olarak) ve H_2O_2 ' nin düşük miktarlarda eşit aralıklarla ilave edilmesini gerektirmektedir. Eğer pH çok yüksekse demir, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak

çökmekte ve katalitik olarak H_2O_2 ' yi oksijene dönüştürmektedir. Bu durum, potansiyel olarak tehlike arz etmektedir [49].

Fenton reaktifinin reaksiyon hızı, genel olarak $\bullet OH$ oluşumu (demir katalizi konsantrasyonu) ve arıtılan atıksuyun özgülüğü ile kısıtlanmaktadır. Tipik Fe/H_2O_2 oranları 1/5-10 aralığındadır. Demir seviyeleri 25-50 mg/L' den az olduğu durumlarda 10-24 saat gibi aşırı reaksiyon süreleri gerekebilmektedir. Bu durum, oksidasyon ürünlerinin (organik asitlerin) demiri ayırdığı ve katalitik döngüden uzaklaştırdığı durumlarda kısmen doğrudur. Fenton reaktifi, KOI' nin 500 mg/L' nin üzerinde olduğu durumlarda en etkili ön arıtma aracıdır. Bu durum muhtemelen kirletici seviyeleri azaldığında seçiciliğin kaybolmasıyla ilgilidir [49].

Proses ayrıca fosfatlar, EDTA, formaldehit, sitrik/okzalik asitler gibi (demir) kenetleyen maddelerle de inhibe olmaktadır. Fenton reaktifinin farklı atıksulara hassasiyetinden dolayı, tam ölçek arıtmaya geçilmeden önce reaksiyonun laboratuvar ölçekli arıtılabilirlik çalışmalarıyla karakterize edilmesi önerilmektedir [49].

İOP' den biri olan Fenton reaktifi, atıksuların arıtımında ve ön-arıtımında kimyasal bir proses olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır [50]. Yüksek maliyetli olmaması ve işletme kolaylığından dolayı İOP arasında en umut verici metot olarak görülmektedir [46]. Diğer ileri oksidasyon proseslerinde (ozonlayıcılar, UV lambalar ve ultrases) olduğu gibi enerji gereksinimi de olmadığından ekonomik bir prosestir [51]. Ayrıca proste kullanılan reaktiflerden demirin çok bulunan ve toksik olmayan bir element olması ve hidrojen peroksit kolay ulaşılması da bu sistemi avantajlı bir duruma getirmektedir [50].

Fenton oksidasyonu, atıksulardan birçok tehlikeli organik kirleticilerin gideriminde çok etkili bir metottur. Fenton oksidasyonu aynı zamanda bileşenleri biyolojik bozunmaya daha fazla elverişli ara ürünlere dönüştürerek, bu maddelerin biyolojik arıtma tesislerindeki mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisini azaltarak etkili bir ön-arıtma sistemi olarak kullanılabilir [46].

Fenton sistemi, asidik ortamda demir tuzlarının hidrojen peroksit ile reaksiyonundan meydana gelmektedir [44]. Bu yöntem ile yüksek giderim verimleri elde edilmesi, güçlü hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) oluşumu ve Fe^{+2} ' nin Fe^{+3} ' e oksidasyonu ile açıklanabilir

[50]. Flordan sonra en güçlü ikinci oksidant olarak bilinen [18] ve organik bileşikleri kısa sürede parçalama yeteneğine sahip [46] hidroksil radikali ($E = 2,73 \text{ V}$), Fenton prosesinin ana oksitleyici türüdür. Organik bileşiklerin akıbeti ve bozunması esas olarak hidroksil radikallerinin reaksiyonuna bağlıdır. Hidroksil radikalleri organik kirleticilere saldırarak, kirleticilerin son ürün olarak CO_2 , su ve inorganik tuzlara dönüşümünü sağlamaktadır [52]. Fenton prosesinin ana reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [53].



Fenton prosesi dört aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar; pH ayarı, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir [54]. Koagülasyon ve oksidasyonun önemi, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranının bir fonksiyonudur [55]. Kimyasal koagülasyon, düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranında baskınken yüksek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranlarında ise baskın olan kimyasal oksidasyondur [56].

Organik bileşikleri okside etmede maksimum miktarda hidroksil radikali üretmek için pH değeri asidik aralıkta (2,0-4,0) olmalıdır. pH değeri çok düşük olduğunda (<2,0), kompleks demir çeşitlerinin ve oksonyum iyonunun (H_3O_2^+) oluşumuna bağlı olarak reaksiyon yavaşlamaktadır. pH değeri yükseldiğinde ise (> 4,0) demir-hidroksi komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak hidroksil radikallerinin üretimi yavaşlamaktadır [46].

Hidroksil Radikalinin Reaktivitesi

Hidroksil radikali, flor elementinden sonra en reaktif kimyasal türdür. Reaktif türlerinin oksidasyon güçleri Çizelge 2.3' te verilmiştir [49].

Çizelge 2. 3 Reaktif türlerinin oksidasyon güçleri [49]

Reaktif Türü	İlgili Oksidasyon Gücü ($Cl_2=1$)
Flor	2,23
Hidroksil radikali	2,06
Atomik oksijen (tek)	1,78
Hidrojen peroksit	1,31
Perhidroksil radikali	1,25
Permanganat	1,24
Hipobromus asit	1,17
Klordioksit	1,15
Hipoklorik asit	1,1
Hipodik asit	1,07
Klor	1
Brom	0,8
İyot	0,54

Fenton Oksidasyonu İlgili Literatür Çalışmaları

Martinez vd. [44], KOİ değeri 362.000 mg/L olan çok kirli ilaç atıksuyunun ön-oksidasyonunda bir deney dizayn tekniği kullanarak Fenton reaktifini çalışmıştır. Sıcaklık, demir iyonu ve hidrojen peroksit konsantrasyonları gibi KOİ giderimini etkileyen parametreler optimize edilerek KOİ %56,4 oranında azaltılmıştır. Önerilen deney dizaynının tamamı denenememiştir, çünkü bazı durumlarda (hidrojen peroksit konsantrasyonunun 5 M dan yüksek olduğu) Fenton reaksiyonu şiddetlenerek kontrol edilememiştir. Bu durumun KOİ oksidasyonu ile ilişkili yüksek egzotermik etkiden kaynaklandığı düşünülmüştür. Deneyler sonucunda hidrojen peroksit ve demir iyonu konsantrasyonları sırasıyla 3 ve 0,3 M olarak bulunmuş ve sıcaklığın KOİ giderimi üzerinde hafif bir pozitif etki gösterdiği belirtilmiştir. Fenton reaksiyonunun ilk 10 dakikasında %90' dan fazla KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Yazarlar, Fenton reaksiyonunun bu tip atıksuların arıtımında uygun bir ön-arıtma yöntemi olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Badawy vd. [49], endüstriyel kaynaklı atıksulardaki bazı **farmakolojik maddelerin** gideriminde Fenton oksidasyon prosesi ile arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirmiştir. Çalışmada, ham atıksuyun KOİ, toplam askıda katı madde ve yağ-gres konsantrasyonları sırasıyla 4100-13023 g/L, 20-330 mg/L ve 17,4-660 mg/L aralıklarında tespit edilmiş ve refraktör bileşiklerin mevcudiyeti neticesinde atıksuyun düşük bir biyolojik parçalanabilirlik indeksi ($BOI_5/KOI = 0,25-0,30$) gösterdiği tespit edilmiştir. Araştırmacılar, atıksudaki parçalanmaya inatçı yapıdaki farmakolojik maddelerin ve bunların yan ürünlerinin doğrudan biyolojik olarak giderilemediğini ifade etmişler ve bu maddelerin daima çıkış suyunda görüldüğünü ya da çamur flokları üzerine adsorbe olduklarını belirtmişlerdir. Çalışmada, Fenton prosesinin özellikle bir ön arıtma metodu olarak atıksudan farmakolojik maddelerin bertarafında etkili bir yöntem olduğu ve bu prosesten elde edilen çıkış sularının biyolojik arıtmaya verilebilecek kriterlerde olduğunu vurgulamıştır.

Elmolla ve Chaudhuri [57], birer antibiyotik çeşidi olan **amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin** içeren çözeltilerde, Fenton prosesinin işletme koşullarının, biyo-bozunma artışı ve mineralizasyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Buna ek olarak amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin optimum işletme koşulları altında bozunmasını da incelemiştir. 104 mg/L amoksisilin, 105 mg/L ampisilin ve 103 mg/L kloksasilin içeren çözeltinin arıtımı için optimum işletme şartları $H_2O_2/KOI/Fe^{+2}$ molar oranı 1/3/0,30 ve pH 3 olarak bulunmuştur. Optimum işletme şartlarında, amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin tamamen parçalanması 2 dakikada gerçekleşmiştir. 60 dk içerisinde biyo-bozunma (BOI_5/KOI oranı) yaklaşık 0' dan 0,37' ye yükselirken KOİ ve çözülmüş organik karbon bozunması sırasıyla %81,4 ve %54,3 olarak bulunmuştur. Maksimum biyo-bozunma, her antibiyotik için sırasıyla 100, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonlarda 10, 20 ve 40 dakikada gerçekleşmiştir. Amonyak ve nitrat konsantrasyonundaki artış, organik azotun mineralizasyonuna bağlı olarak gerçekleşmiştir, amonyak kons. 8 mg/L' den 13,0 mg/L' ye ve nitrat 0,3 mg/L' den 10 mg/L' ye yükselmiştir. Bu çalışma, Fenton prosesinin biyolojik arıtma öncesi amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin ön-arıtımında kullanılabileceğini göstermiştir.

Elmolla ve Chaudhuri [58], yapmış oldukları farklı bir çalışmada da ilk etapta **amoksisilin ve kloksasilin** içeren atıksuyun Fenton sistemiyle ön arıtımında işletme

koşullarının etkisini incelemiştir. Optimum $H_2O_2/KOİ$ molar oranı 2,5 ve H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 20 bulunmuştur. Antibiyotikler ilk 1 dakikada tamamen parçalanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, AKR (ardışık kesikli reaktör) 239 gün boyunca işletilmiş ve farklı işletme koşullarında Fenton ile arıtılmış atıksuyla beslenmiştir. Fenton ile arıtılmış atıksuyun 0,40' in altında olan $BOİ_5/KOİ$ oranı, AKR performansı üzerinde negatif etki göstermiştir. 12 saatlik hidrolik bekletme süresi uygun bulunmuş, sürenin 24 ve 48 saate çıkartılması SBR performansını arttırmamıştır. H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı ve Fenton reaksiyon süresini optimize etmek için istatistiksel analiz (ANOVA) yapılmış ve Fe^{+2} dozunu azaltmanın ve Fenton reaksiyon süresini arttırmanın mümkün olduğunu göstermiştir. En iyi işletme koşullarında ($H_2O_2/KOİ$ molar oranı 2,5; H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 150, Fenton reaksiyon süresi 120 dk ve hidrolik bekletme süresi 12 saat), kombine Fenton-AKR prosesinde %89 KOİ giderimi başarılmış ve AKR çıkış suyu deşarj standartlarına uyum sağlamıştır. Kombine Fenton-AKR prosesinin antibiyotik atıksuyu arıtımında uygun bir proses olduğu belirtilmiştir.

Ay ve Kargı [59], sentetik olarak hazırlanan **amoksisilin çözeltisinin** Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunu incelemiştir. Amoksisilin bozunması ve mineralizasyonunda reaktif konsantrasyonlarının etkisini belirlemek için "Box-Behnken" istatistiksel deney dizaynı kullanılmıştır. Oksidasyon deneylerinde bağımsız değişkenler olarak amoksisilin (10-200 mg/L), hidrojen peroksit (10-500 mg/L) ve Fe^{+2} (0-50 mg/L) konsantrasyonları seçilmiştir. Maksimum proses verimini belirlemek için objektif fonksiyon olarak amoksisilin ve TOK giderimleri (mineralizasyonları) yüzde olarak belirlenmiştir. Amoksisilin bozunması için gerekli reaksiyon süresi 2,5 dk, mineralizasyonu için ise 15 dk olarak tespit edilmiştir. Peroksit ve amoksisilin konsantrasyonları, amoksisilin bozunmasını ve mineralizasyon derecesini etkilemiştir. Optimum set olarak belirlenen peroksit/ Fe /amoksisilin (255/25/105 mg/L) oranında, 15 dakikada %37 amoksisilin mineralizasyonu gerçekleşirken; 2,5 dakikada %100 bozunma gerçekleşmiştir.

Kavitha ve Palanivelu [60], **2-Klorofenol (2-KF) maddesinin** gideriminde Fenton ve foto-Fenton proseslerini mukayese etmişlerdir. Çalışmada, parçalanma prosesinin 2,5-4,0 aralığındaki pH değerlerinde gerçekleştiği görülmüş olup maksimum parçalanma değeri, 22 mM H_2O_2 ve 0,45 mM Fe^{+2} konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Hem Fenton hem de foto-Fenton prosesinde, 2-KF parçalanması neticesinde oluşan serbest

klor iyonu, maksimum konsantrasyonuna oldukça kısa sürede erişmiştir. Fenton prosesinde, parçalanmış bileşiğin sadece beşte ikisi mineralize edilmiş olup, maksimum çözünmüş organik karbon giderimi %39 olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık, foto-fenton prosesinde mineralizasyon verimi önemli derecede artmış olup %95-%97 mertebelerinde tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, Fenton prosesinde reaksiyon esnasında oksalik asit ve asetik asit gibi düşük molekül ağırlıklı alifatik organik bileşiklerin oluştuğu görülmüştür.

Chakinala vd. [61], **fenolik atıksuların** arıtımında yeni bir yöntem olan, modifiye edilmiş heterojen ileri Fenton prosesini (İFP) çalışmıştır. Modifiye edilmiş İFP' nin, sıvı whistle reaktör içerisinde oluşturulan hidrodinamik kaviteleşmenin etkisi ile çalıştığı ifade edilmekte ve yüksek organik madde içeren atıksuların arıtımında umut verici bir teknoloji olduğu belirtilmektedir. Hidrodinamik kaviteleşmenin varlığı, ilave serbest radikallerin üretilmesiyle Fenton prosesini kuvvetlendirmiştir. Aynı zamanda, hidrodinamik kaviteleşme süreci esnasında üretilen türbülansın kütle transfer hızını da arttırdığı görülmüştür. Hidrojen peroksit dozu ve demir katalizörü yüklemesinin proses oksidasyon performansına etkisini belirlemek için deneyler çok değişkenli olarak tasarlanmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artırılmasıyla daha yüksek TOK giderim hızları elde edilmiştir. Katalizör yüklemesinin optimum bir değeri olmasına rağmen çalışmada, bu parametrenin TOK giderimine etkisinin daha az olduğu görülmüştür.

Li vd. [62], **2,3,6-trimetilfenolün** Fenton yöntemiyle oksidasyonunu incelemiştir. 45 °C' de 3 saatlik reaksiyon sonucunda 2,3,6-trimetilfenolün %100 parçalanmasıyla yaklaşık %99,9 seçicilikle 2,3,5-trimetilbenzokinon elde edilmiştir. Farklı katalizörlerin etkisi, katalizör konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Çalışılan bu sistemin toksik ve pahalı olmadığı vurgulanmıştır.

Rodriguez vd. [63], **nikotin** Fenton Reaktifi ile giderimini incelemiştir. Giderim verimleri nikotin ve TOK konsantrasyonları üzerinden belirlenmiş ve oksidasyon ara ürünlerinin toksisitesi Mikrotoks kullanılarak değerlendirilmiştir. Reaksiyonlar, iki farklı sıcaklıkta (20 °C ve 50 °C), farklı miktarlarda hidrojen peroksit (%5-%200) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Fenton Reaktifi ile düşük oksidant dozlarında, 20 °C' de bile nikotinin tamamı giderilirken %60 TOK giderimi sağlanmıştır. Özellikle başlangıç oksidasyon aşamalarında, bazı toksik ara ürünlerin oluştuğu görülmüştür. Örneğin, %80 nikotin ve %10 TOK giderildiğinde toksik etkinin başlangıç değerinin 15 katına çıktığı görülmüştür. Optimum sürenin ve proses veriminin belirlenmesinde bu durumun dikkate alınması gerektiği önerilmiştir.

Xing ve Sun [12], bozunamayan **antibiyotik fermantasyon atıksularının** arıtımında poliferrik sülfat (PFS) koagülasyonu, Fenton ve sedimentasyon prosesinin kombinasyonunu incelemiştir. Optimum koşullar olarak bulunan 200 mg/L PFS dozajında ve pH 4,0' da %66,6 renk ve %72,4 KOİ giderimi sağlanmıştır. Fenton prosesinin optimal parametreleri 150 mg/L H₂O₂, 120 mg/L FeSO₄ ve 1 saat reaksiyon süresi olarak bulunmuştur. Fenton ile arıtılmış çıkış suyu pH 7,0' de tutulduğunda kirleticiler daha sonra sedimentasyon prosesiyle giderilebilmektedir. Renk, KOİ ve askıda katı madde sırasıyla %97,3; %96,9 ve %86,7 verimle giderilmiştir. Yazarlar, bu çalışmanın antibiyotik ve farmasotik endüstrisi atıksularının arıtımında etkili bir yol olduğunu belirtmiştir.

Hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmamış **sızıntı sularının** Fenton yöntemi ile arıtım çalışmalarında KOİ giderim verimleri, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/10 olduğunda %70-%85 [64] Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/3 olduğunda %60,9 [65]; 20 ml/L H₂O₂-20 g/L Fe⁺² kullanıldığında %60,8 [66]; Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/10 olduğunda %75,1 [67]; Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/19 olduğunda %66 [68] olarak bulunmuştur.

Literatürde Fenton prosesinin tekstil [69], [70], [71]; kağıt endüstrisi atıksuları [72], salamura [73], [74] ve poliaromatik hidrokarbonların [75] arıtımında da kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

2.3.1.2 Foto-Fenton Oksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyonu, Fenton prosesinin fotokatalitik olarak geliştirilmiş versiyonudur. Foto-Fenton prosesinde UV ışınları, Fe⁺³ ün Fe⁺² ye foto-indirgenmesini sağlayarak •OH oluşum hızını ve verimini arttırmaktadır [76]. Bundan dolayı redoks döngüsü peroksit ortamda olduğu sürece devam etmektedir (2.15) [76].



Fenton oksidasyonu ve UV ışınlarının kombinasyonundan oluşan foto-Fenton prosesi, işletilmesi ve elde edilmesi kolay bir prosestir. Fakat bu tekniğin endüstriyel olarak uygulanması için reaktiflerin sürekli olarak ilave edildiği pilot-ölçekli ön çalışmalar yapılması gerekmektedir [3].

Foto-Fenton Oksidasyonu İlgili Literatür Çalışmaları

Elmolla ve Chaudhuri [77], **amoksisilin ve kloksasilin** içeren antibiyotik atıksuyunun kombine foto-Fenton-ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemleriyle arıtımını incelemiştir. Foto-Fenton ön arıtma prosesi için optimum $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ molar oranı 2,5 ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ molar oranı 20 bulunmuştur. Çalışmada 6 W gücünde, 365 nm dalga boyunda UV lamba kullanılmıştır. Antibiyotikler ilk 1 dakikada tamamen parçalanmıştır. AKR, farklı foto-Fenton işletme şartları altında ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ molar oranı), farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. AKR performansının foto-Fenton ile arıtılmış atıksuyun $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranına çok duyarlı olduğu görülmüştür. Sonuçların istatistiksel analizi, Fe^{+2} dozunu azaltmanın ve foto-Fenton ön arıtma prosesinin ışınlama süresini arttırmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Kombine foto-Fenton-AKR sistemlerinin en iyi işletme koşulları, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ molar oranı 2; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ molar oranı 150; ışınlama süresi 90 dk ve hidrolik bekletme süresi 12 saat olarak bulunmuştur. En iyi işletme koşullarında total nitrifikasyonla beraber %89 KOİ giderimi başarılmış ve AKR çıkış suyu deşarj standartlarına uyum sağlamıştır.

Mavronikola vd. [11], bir antibiyotik çeşidi olan **amoksisilinin** yapay UVA ya da solar ışınlama aracılığıyla uygulanan foto-Fenton prosesiyle bozunmasını ve mineralizasyonunu incelemiştir. Deneysel deiyonize ya da yüzey suyuyla hazırlanan, 30 mg/L amoksisilin içeren çözeltinin 0,0179-0,0895 mmol/L Fe^{+2} ve 1-10 mmol/L H_2O_2 konsantrasyonlarında arıtılmasıyla yürütülmüştür. Numuneler 20 W/m^2 ışığa maruz kalırken 365 nm' de siyah-ışık ışınlaması 13 W/m^2 lambayla sağlanmıştır. Tüm durumlarda amoksisilin bozunması 5 dakikada gerçekleşmiş ve bu duruma daha düşük mineralizasyon hızlarıyla eşlik edilmiştir. Organik karbon mineralizasyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve solar reaksiyonların yapay ışınlamaya göre

sadece marjinal olarak daha hızlı olduğu görülmüştür. H_2O_2/Fe^{+2} konsantrasyon oranının artışının mineralizasyonu bir noktaya kadar arttırabildiği ve amoksisilinin homojen foto-katalizle parçalanarak daha düşük mineralizasyon hızına sahip olan daha kararlı ara ürünlere dönüşebileceği görülmüştür. Yazarlar, bu prosesin sürdürülebilir arıtma teknolojisi olan solar ışınlama ile yürütülebileceğini belirtmiştir.

Martins vd. [78], **Santa Maria Üniversitesi Hastanesi atıksuyunu** arıtmak için heterojen fotokatalitik proses ve foto-Fenton prosesi uygulamış ve çalışma sonucunda sırasıyla %44 ve %64,6 KOİ azalma oranları bulmuştur. Toksikite testlerinde *Artemia salina* kullanılmıştır. Arıtma sürecinde, foto-Fenton ve heterojen fotokatalitik proseslerinde toksisite inhibisyonu sırasıyla %43,5 ve %46,3 olarak belirlenmiştir. Amoksisilin, heterojen fotokatalitik proses ile 30 dk arıtım sonucu %100, foto-Fenton proses ile 60 dk arıtım sonucunda ise %85 oranında bozunmuştur.

Trovó vd. [79], atıksudaki **amoksisilinin** güneş simülatörü yardımıyla foto-Fenton prosesi kullanılarak parçalanması ile ilgili bir çalışma yapmış ve demir türlerinin prosese etkisi ile oluşan ara ürünleri tespit etmiştir. Amoksisilin bozulmasının, potasyum demiroksalat kompleksi (FeOx) varlığında, demir sülfat ($FeSO_4$) varlığına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Toplam amoksisilin oksidasyonu $FeSO_4$ varlığında 15 dk, FeOx varlığında ise 5 dk sürmüştür.. *Daphnia magna* ile yapılan toksisite testleri sonucunda, $FeSO_4$ varlığında 90 dk irradyasyon sonucunda toksisitenin %65' ten %5' e düştüğü görülmüştür. Fakat amoksisilinden daha toksik ara ürünlerin oluşmasından dolayı toksisite, 150 dk sonra %100' e, 240 dk sonra %45' e yükselmiştir.

Ay ve Kargi [80], foto- Fenton prosesi kullanarak çözeltide **amoksisilin** bozunmasını ve mineralizasyonunu incelemiştir. 254 nm dalgaboyunda ultraviyole ışık kaynağı hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) ile birlikte kullanılmıştır. Amoksisilin bozunmasında ve mineralizasyonunda reaktif konsantrasyonu etkisi "Box-Behnken" istatistiksel deney dizaynı kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir. Amoksisilin (10-200 mg/L), H_2O_2 (10-500 mg/L) ve demir (II) (0-50 mg/L), bağımsız değişken olarak kullanılmış; giderim verimleri (%), amoksisilin bozunması ve TOK giderimi (mineralizasyon) üzerinden hesaplanmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) konsantrasyonları amoksisilin bozunma ve mineralizasyon kapsamını etkilemiştir. Amoksisilin bozunması

(H₂O₂/Fe/amoksisilin oranı 100/40/105 mg/L olduğunda) 2,5 dakikada tamamlanmış ve 60 dakikada %53 mineralizasyon sağlanmıştır.

Kajitvichyanukul ve Suntronvipart [81], bir ön arıtma metodu olarak uyguladıkları foto-Fenton prosesinin **hastane atıksularının** biyolojik parçalanabilirlik ve oksidasyon derecesi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmada 10 W gücünde, 254 nm dalga boyunda antiseptik lamba kullanılmıştır. Uygulanan proses için elde edilen optimum şartlarda (KOİ/H₂O₂/Fe⁺² oranı = 1/4/0,1 ve reaksiyon pH değeri = 3); biyolojik parçalanabilirlik değeri BOİ₅/KOİ cinsinden 0,3' ten 0,52 mertebesine, oksidasyon derecesi ise -1,14 değerinden +1,58 seviyesine yükselmiştir. Çalışmadan elde edilen neticelere göre araştırmacılar, atıksudaki toksisitenin düşürülmesinde ve hastane atıksularının biyolojik parçalanabilirliğinin artırılmasında foto-Fenton prosesinin uygun bir ön arıtma yöntemi olduğunu ifade etmişlerdir.

Sirtori vd. [8], **farmakolojik atıksuların** biyolojik olarak arıtılabilirliğinde son adım olarak solar foto-Fenton prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada, beşeri ve veteriner kaynaklı tedavilerde yaygın olarak kullanılan bir antibakteriyel ilaç maddesi olan nalidiksik asit (NXA = 38 mg/L) farmakolojik maddesini içeren farmakolojik atıksuların (çözünmüş organik karbon = 725 mg/L, KOİ = 3400 mg/L NaCl = 4 g/L) arıtılabilirliği incelenmiştir. Önceki biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları (Zahn-Wellens testi), çalışılan atıksu matrisinin uzun bir adaptasyon sürecinden sonra biyolojik olarak parçalanabilirliğinin mümkün olduğunu göstermiştir. Çalışmada işletilen immobilize biyokütle reaktöründe (IBR) 4 günlük arıtma prosesi neticesinde, çözünmüş organik karbonun %96' sının biyolojik olarak giderilebildiği görülmüş olup, NXA farmakolojik maddesinin %50' sinden fazlasının biyokütle üzerine adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar, biyolojik arıtmayı müteakip solar foto-Fenton prosesini uygulamışlar ve toplam NXA giderimini ve toksisite etkisindeki azalmayı gözlemişlerdir.

Arslan-Alaton vd. [76], tekstil azo boyalarının ham maddesi olarak kullanılan **H-asit** türünün foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesiyle arıtımını incelemiştir. Proses; demir iyonu konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi gibi değişken parametreler kullanılarak optimize edilmiş ve giderim verimleri H-asit bozunması, KOİ ve TOK üzerinden hesaplanmıştır. Çalışmada 150 W

gücünde, 360-365 nm dalga boyunda UV-A lamba kullanılmıştır. Organik karbon giderimi için oluşturulan ampirik regresyon modellerinden anlaşıldığı üzere fotokatalitik proses, giriş KOİ değerinden negatif; başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonundan ise pozitif olarak etkilenmektedir. Optimum reaksiyon koşullarında foto-Fenton arıtımı esnasında heterofik biyokütle ile yapılan aktif çamur inhibisyon testlerinde toksik oksidasyon ürünlerinin oluşmadığı görülmüştür.

2.3.1.3 Fenton-benzeri Reaksiyon

Fe^{+2} 'nin yerine Fe^{+3} kullanıldığı zaman Fe^{+3} 'ün hidrojen peroksit ile reaksiyonu Fenton-benzeri reaksiyon olarak adlandırılmaktadır. Fenton-benzeri reaksiyonun genel olarak kabul edilen mekanizması aşağıda gösterilmiştir [82].



Ayrıca oluşan Fe^{+2} , hidroksil radikalleri üretmek için hidrojen peroksit ile reaksiyona girebilmektedir. Fenton-benzeri reaksiyon sadece oksidasyon rolü oynamakla kalmayıp demir-hidroksido kompleksleri oluşturarak koagülasyon rolü de oynamaktadır. Demir-hidroksido kompleksleri, bazı organik kirleticilerin gideriminde koagülantların rolünü oynamaktadır. Fenton-benzeri reaksiyonda klasik koagülasyon prosesine göre daha az çamur oluşmaktadır [83].

Fenton-benzeri Reaksiyon ile İlgili Literatür Çalışmaları

Fan vd. [83], **sulfasalazin** çözeltisinin Fenton-benzeri prosesle bozunmasını incelemiştir. Fe^{+3} konsantrasyonu, başlangıç H_2O_2 dozajı ve reaksiyon sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerinin etkileri değerlendirilmiştir. 100 mg/L sulfasalazinin 35 °C'de 0,20 mM Fe^{+3} ve 16 mM H_2O_2 varlığında 60 dk arıtılması sonucunda sulfasalazin

giderimi %99,5; KOİ giderimi %84,2 ve TOK giderimi %41 olarak bulunmuştur. Sulfasalazin bozunmasında serbest Fe^{+3} reaksiyon sabiti $2,526 \text{ dk}^{-1}\text{mM}^{-1}$ iken kompleks Fe^{+3} reaksiyon sabiti $0,062 \text{ dk}^{-1}\text{mM}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Olası bozunma ara ürünlerinin analizinde LC-MS teknolojisi kullanılmıştır. Sulfasalazin bozunması prensip olarak hidroksil radikalının azo-grup ve sülfanilamit grubuna saldırısıyla gerçekleşmiştir. KOİ değeri 3425 mg/L olan endüstriyel sulfasalazin atıksuyunun bozunması farklı dozajlarda H_2O_2 içeren Fenton reaksiyonuyla başarılmıştır. Endüstriyel sulfasalazin atıksuyu arıtımında Fe/H_2O_2 1/5-2/5 molar oranında daha iyi giderim verimi gözlenmiştir.

Xing vd. [84], poliferrik sülfat koagülasyonu ile Fenton-benzeri oksidasyon prosesi kombinasyonunun, **antibiyotik fermentasyon atıksularının** arıtımındaki performansını araştırmışlardır. Koagülant dozu 200 mg/L, karıştırma süresi 12 dakika ve çöktürme süresi 1 saat şeklinde gerçekleştirilen proses şartlarına göre %62,2 KOİ ve %66,7 renk giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Çalışmada, Fenton-benzeri prosesi için optimum deneysel koşullar; 150 mg/L H_2O_2 ve 45 mg/L oksalik asit olarak tespit edilmiş olup, Fenton-benzeri prosteden elde edilen çıkış suları pH 7,0 değerine getirildikten sonra koagülasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elektron paramanyetik rezonans şeklindeki hidroksil radikalleri ölçümlerine göre Fenton-benzeri prosesin foto-Fenton prosesine nazaran daha fazla hidroksil radikali üretebileceği belirtilmiştir. Uygulanan deneysel şartlarda, kümülatif olarak KOİ ve renk giderme verimleri sırasıyla %93,5 ve %96,7 olarak tespit edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Gürses [85], **prosen penisilin G (PPG) formülasyon çıkış suyunun** Fenton-benzeri (Fe^{+3}/H_2O_2) ve foto-Fenton-benzeri ($Fe^{+3}/H_2O_2/UV-A$) prosesleriyle pH 3' te arıtımını incelemiştir. Başlangıç Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları, reaksiyon süresi ve UV-A ışını gibi farklı proses değişkenlerinin PPG formülasyon çıkış suyu bozunma hızına olan etkisi değerlendirilmiştir. Fenton-benzeri ve foto-Fenton-benzeri proseslerin performansını takip etmek için KOİ, BOİ₅, TOK ve *Daphnia magna* akut toksisite testleri yapılmıştır. Atıksuyun KOİ, BOİ₅ ve TOK konsantrasyonları; sırasıyla 600 mg/L, 53 mg/L ve 450 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında ($[Fe^{+3}] = 1,5 \text{ mM}$ ve $[H_2O_2] = 25 \text{ mM}$, pH = 3) karanlık Fenton-benzeri prosteste 30 dk arıtma sonrası giderim verimleri KOİ, %44 ve TOK, %35 iken aynı koşullarda foto-

Fenton-benzeri proseste giderim verimleri KOİ, %56 ve TOK, %42 olarak bulunmuştur. Foto-Fenton-benzeri proses, BOİ₅/KOİ oranının yani biyolojik bozunmanın arttırılmasında da karanlık Fenton-benzeri prosese göre daha üstün olduğu görülmüştür (Başlangıç BOİ₅/KOİ oranı 0,10; Fenton-benzeri proses çıkışı 0,24; foto-Fenton-benzeri proses çıkışı 0,45). Akut toksisite test sonuçlarına dayanarak PPG formülasyon çıkış suyunun total detoksifikasyon ve kısmi oksidasyonunda foto-Fenton-benzeri prosesin uygun bir metot olduğu rapor edilmiştir. Asidik pH' da serbest radikal prop bileşiği olarak kullanılan klor iyonunun 1214 mg/L konsantrasyonunda KOİ giderim verimi foto-Fenton-benzeri prosesiyle 30 dk oksidatif arıtma sonucunda %44 ten %14' e düşmüştür. Bu durum her iki arıtma prosesinde de (•OH) radikalinin ana oksitleyici olduğunu kanıtlamaktadır.

2.3.1.4 Elektro-Fenton Oksidasyonu

Elektro-Fenton (EF) prosesi, O₂ gazının katotta iki elektron indirgenmesi, Fe⁺³ indirgenmesi ile Fe⁺² oluşumu ve Fenton reaksiyonu gerçekleşmesi ile atıksuya sürekli H₂O₂ teminini içermektedir. EF reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir [18].



Elektro-Fenton ile Yapılan Literatür Çalışmaları

Anatoi vd. [86], önemli bir aromatik amin olan **o-toluidinin** bozunmasında EF prosesini çalışmıştır. Bağımsız değişkenler olarak Fe⁺² konsantrasyonu (0,2-1,0 mM), H₂O₂ konsantrasyonu (1-5 mM), pH (2-4) ve akım (1-4 A) olarak seçilmiştir. Box–Behnken dizayn tahminlerinden %90,8 o-toluidin ve %40,9 KOİ giderimi sağlayan optimum koşullar, 1 mM Fe⁺²; 4,85 mM H₂O₂ ve pH 2 olarak bulunmuştur.

Garcia-Segura vd. [87], bir antimikrobiyal ajan olan **flumekin** maddesinin EF ve UVA ışınları kullanılan fotoelektro-Fenton prosesleriyle mineralizasyonunu incelemiştir. EF yönteminde pH 3,0' te, 2,0 mM Fe⁺² kullanıldığında (optimum) flumekin kısmi mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Fotoelektro-Fenton prosesinde %94-%96 TOK giderim verimiyle neredeyse toplam mineralizasyon gerçekleşmiş ve bu prosesin EF' ye göre

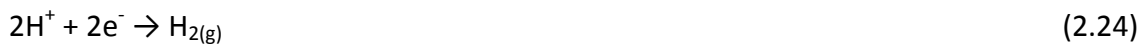
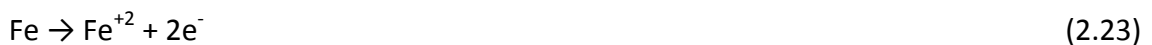
daha güçlü olduğu belirtilmiştir. Her iki proseste de flumekin bozulması 1. dereceden reaksiyona ve hız sabitine uyum sağlamıştır.

Ghoneim vd. [88], gıda ve ilaç endüstrilerinde renklendirici olarak yaygın kullanılan “Sunset Yellow FCF” azoboyasının EF yöntemiyle oksidasyonunu (renk giderimi/bozunma) incelemiştir. Oksidasyon, UV absorpsiyonu; KOİ ve HPLC ölçümleriyle takip edilmiştir. 120 dk süren EF prosesi sonucunda optimum operasyon parametrelerinde (pH 3; 0,1 mM FeSO₄, RVC katot potansiyeli -1,0 V, 120 dk.) %100 renk giderimi ve yaklaşık %97 mineralizasyon gerçekleşmiştir. Oksidasyon hızının 1. dereceden denklem kinetiğine uyum sağladığı görülmüştür.

Özcan vd. [89], yaygın olarak kullanılan bir herbisit çeşidi olan **pikolaram** maddesinin sulu çözeltide elektro-Fenton yöntemiyle giderimini incelemiştir. Pikloramın bozunma kinetiklerinin incelenmesi sonucunda, bozunma hızının 1. dereceden denklem kinetiğine uyum sağladığı görülmüştür. Deneyler sonucunda optimum akım ve katalizör konsantrasyon değerleri, sırasıyla 300 mA ve 0,2 mM Fe⁺³ olarak bulunmuştur. 8 saatlik elektroliz sonucunda %95 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

2.3.2 Elektrokoagülasyon Prosesi

Bir elektrokimyasal metot olan elektrokoagülasyon (EK), klasik su ve atıksu arıtma teknolojilerinin sakıncalarını aşmak için geliştirilmiştir. Koagülasyon, klorit tuzları formunda Fe⁺³ ya da Al⁺³ iyonları gibi koagüle eden ajanlar ilave edilerek koloidal ve iyonik türlerin çöktürüldüğü klasik bir faz ayrımıdır. EK da, askıda partikülleri istikrarsızlaştıran ve birleştiren ya da çözülmüş kirletici maddeleri çöktüren ve absorplayan alüminyum ya da demir hidroksit flokları, hidroliz ile takip edilen anodik çözünme ile üretilmektedir [90]. EK prosesinde demir ya da çelik bir anot kullanıldığında, Fe' nin anodik oksidasyonundan oluşan Fe⁺² atıksuda çözünmekte (2.23), H₂ gazı asidik ortamda proton indirgenmesi ile katotta oluşmakta (2.24) ya da su, alkali ortamda indirgenmektedir (2.25) [91].



Elektro-Koagülasyon ile Yapılan Literatür Çalışmaları

Aoudj vd. [92], bir boya çeşidi olan “Direkt kırmızı 81” içeren sentetik çözeltilerde renk gideriminde EK yöntemini incelemiştir. Çalışmada elektroliz süresi, akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri, elektrotlar arası uzaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve elektrolit destekleyici tipi gibi operasyon parametreleri üzerinde odaklanılmıştır. Renk gideriminde optimum koşullar, başlangıç pH değeri: 6; akım yoğunluğu: 1,875 mA/cm²; elektrotlar arası uzaklık: 1,5 cm ve elektrolit destekleyici: NaCl olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda, %98 renk giderimi başarılmıştır. Kalan EK ara ürünleri, (boya varlığında ve yokluğunda) FTIR analizleriyle tespit edilmiştir.

Farhadi vd. [93], ilaç atıksularından KOİ gideriminde EK, fotoelektrokoagülasyon, peroksielektrokoagülasyon ve peroksi-fotoelektrokoagülasyon proseslerinin verimlerini karşılaştırmıştır. Başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu, voltaj, hidrojen peroksit miktarı ve elektroliz süresi gibi parametrelerin KOİ giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve her bir değişkeninin optimum işletme aralığı belirlenmiştir. EK prosesinde optimum pH değeri 7, voltaj 40 V olarak bulunmuştur. KOİ, pH, elektrik iletkenliği, sıcaklık ve toplam çözünmüş katı (TÇK) miktarları on-line olarak izlenmiştir. Optimum işletme koşullarında KOİ giderim verimleri, peroksielektrokoagülasyon > peroksi-fotoelektrokoagülasyon > fotoelektrokoagülasyon > EK olarak bulunmuştur. Ayrıca KOİ giderim hızı için kinetik çalışma gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, 2. dereceden denklem eşitliğinin en iyi korelasyonu sağladığını göstermiştir.

Hanafi vd. [90], zeytinyağı fabrikası atıksuyunun alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasını incelemiştir. KOİ, polifenol ve koyu renk gideriminde; elektroliz süresi, akım yoğunluğu, klor konsantrasyonu ve başlangıç pH değeri gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan (5 kat seyreltilmiş) atıksuyun 20.000 mg/L KOİ, 3,6 mS/cm iletkenlik, pH 4,2 ve 260 mg/L polifenol değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir. Optimum işletme şartları, elektroliz süresi 15 dakika, NaCl konsantrasyonu 2 g/L, başlangıç pH değeri 4,2 ve akım yoğunluğu 250 A/m² olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %70 KOİ ve polifenol giderimi sağlanmış, elektrot tüketimi 0,085 kg Al/kg KOİ-giderilen; tüketilen enerji 2,63 kWS/kg KOİ-

giderilen olarak hesaplanmıştır. Belirtilen optimum deney koşullarında zeytinyağı fabrikası atıksuyunun *Bacillus cereus* üzerinde toksik etki göstermediği de saptanmıştır.

Hernández-Ortega vd. [94], 140 büyük fabrikanın atıksularının birleşmesiyle meydana gelmiş endüstriyel kompleksin biyolojik arıtma öncesi ön arıtımında EK ve ozonlama yöntemlerinin uygulanmasını incelemiştir. Yazarlar, birlikte uygulanan bu yöntemlerin, klasik biyolojik arıtma öncesi uygun ön arıtma yöntemleri olduğunu ve endüstriyel atıksuların kentsel arıtma tesislerine deşarjında kullanışlı yöntemler olduğunu savunmuştur. Bu yöntemlerle renk ve bulanıklık, %90' ın; KOİ ise %60' ın üzerinde giderilmiştir. Ozonlama, atıksuyun organik yükünü azaltmayı başarmış fakat sonuçlar, bu yöntemin EK ile kullanılmasının daha verimli olduğunu göstermiştir. Bu fabrikaların ham atıksuların arıtımında, yalnızca biyolojik arıtmanın kullanımının etkili olmadığı ve biyolojik arıtmanın EK-ozonlama prosleriyle birlikte kullanılmasıyla daha yüksek kalitede çıkış suyu elde edildiği belirtilmiştir.

2.3.3 Ozonlama

Kuvvetli bir oksidan olarak bilinen ozon, elektrofilik mekanizma sayesinde organik moleküllerin belirli fonksiyonel gruplarına seçicilikle saldırmakta ya da suda bozularak kendisinden daha kuvvetli oksitleyici ajan olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamaktadır. Substrat çeşidine ve operasyon koşullarına bağlı olarak değişse de ozon oksidasyonu, genellikle yüksek pH' larda gerçekleşmektedir. Ozon prosesinin; ışık ışınlaması, hidrojen peroksit ya da demir-bakır kompleksleriyle kombine edildiğinde arıtma performansı artmaktadır [4].

Ozonlama ile Yapılan Literatür Çalışmaları

Arslan-Alaton ve Çağlayan [95], **PPG (procaine penicillin G) üretimi çıkış sularının** ön arıtımında uygulanan O₃ (uygulanan doz = 1440 mg/saat; pH 7 ve pH 12) ve H₂O₂/O₃ (uygulanan doz = 1440 mg/saat; pH 7; 10 mM H₂O₂) kombinasyonunun, bu farmakolojik suların biyolojik parçalanabilirliği ve akut toksisitesi üzerindeki performansını araştırmıştır. Çalışmada, ISO 8192 aktif çamur inhibisyon testi ve *Daphnia magna* akut toksisite testi kullanılmıştır. Araştırmacılar, PPG üretimi çıkış sularının gerçek anlamda biyolojik parçalanabilirlik durumunun değerlendirilmesinde

tek başına BOI_5 ölçümlerinin yeterli olmadığını belirtmişler ve toksisite test sonuçlarıyla BOI_5 değerleri arasında önemli bir korelasyon görülmediğini ifade etmişlerdir. *D. magna* ve sentetik kentsel kanalizasyon çamuru ile gerçekleştirilen akut toksisite çalışmaları, H_2O_2/O_3 oksidasyonunun inhibisyon etkisini ortaya koymuştur. Çalışmada, H_2O_2/O_3 kombinasyonu ile ön arıtma işlemi uygulanması halinde PPG ihtiva eden ve kanalizasyon çamuru ile aşılabilir farmakolojik atıksulardan KOI giderim veriminin %79 dan %50 değerine düştüğü tespit edilmiştir.

Vasconcelos vd. [96], hastane atıksuyu içerisinde bir antibiyotik çeşidi olan **siprofloksasin**; foto-oksidasyon, heterojen fotokataliz, ozon ve perokson yöntemleriyle bozunmasını incelemiştir. Çalışma sonucunda, Foto-oksidasyon prosesinin siprofloksasin bozunmasında diğer proseslere nazaran çok daha yavaş bir yöntem olduğu gözlenmiştir. Ozon prosesi 30 dakikada siprofloksasini tamamen parçalayarak diğerleri arasında en verimli arıtma yöntemi gözlenmiştir.

Witte vd. [97], hastane atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda **siprofloksasin** ozon prosesi ile giderimini incelemiştir. Ozon prosesinde pH ve H_2O_2 ' nin etkisi üzerinde durulmuştur.

Akmehmet Balcıoğlu ve Ötker [98], sentetik olarak hazırlanmış **antibiyotik formülasyon atıksuyunun** O_3 , O_3/H_2O_2 ve O_3/UV prosesleriyle arıtılmasını incelemiştir. Arıtma proseslerinin verimleri KOI , absorban giderimi ve biyolojik bozunmanın artışı ile karşılaştırılmıştır. $O_3/pH = 7$, $O_3/ pH = 12$ ve O_3/H_2O_2 (50 mM) proseslerinin verimleri KOI ve UV 254 nm absorban giderimleri açısından incelendiğinde neredeyse aynıdır. Atıksuyun BOI_5/KOI oranı pH = 7 ve pH = 12' de 1 saatlik ozon arıtımı sonucunda sırasıyla 0,02' den 0,38 ve 0,5' e yükselmiştir.

2.3.4 UV Prosesler ve Türevleri

UV ileri oksidasyon prosesleri, mikrokirleticiler karşısında etkili bir bariyer olarak sıklıkla kullanılmaktadır. UV fotolizinin ve hidroksil radikali reaksiyonlarının kombinasyonu, birçok bileşiğin giderimini sağlamaktadır. Genel UV teknikleri; sadece UV, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{+3} , UV/ H_2O_2/Fe^{+3} , UV/ O_3 , UV/ $S_2O_8^{-2}$, UV/ TiO_2 , UV/klor ve UV' nin diğer katalizörlerle kombinasyonudur [99].

UV Prosesler ve Türevleri ile Yapılan Literatür Çalışmaları

Elmolla ve Chaudhuri [100], UVA (365 nm) ışınları altında, TiO₂ foto-katalizinin çözelti içerisindeki **amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin** bozunmasındaki rolünü incelemiştir. Buna ek olarak H₂O₂ ilavesiyle foto-katalizin artırılması da değerlendirilmiştir. Sonuçlar, 300 dk. UVA ışınlaması sonucu belirgin bir bozunmanın meydana gelmediğini ve pH'ın antibiyotik bozunması üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Foto-katalitik reaksiyonlar 1. dereceden denklem kinetiğine uymaktadır ve hız sabitleri (k), amoksisilin için 0,007, ampisilin için 0,003 ve kloksasilin için 0,029 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. pH yaklaşık 5' te ve 1,0 g/L TiO₂ varlığında tüm antibiyotikler 30 dk.' da tamamen parçalanmıştır. Parçalanma esnasında çözünmüş organik karbon giderimi, nitrat, amonyak ve sülfat oluşumu; organik karbonun, azotun ve sülfürün mineralizasyonunun sonucudur. UV/H₂O₂/TiO₂ foto-katalizi, çözeltide amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin antibiyotiklerinin giderimi için etkilidir.

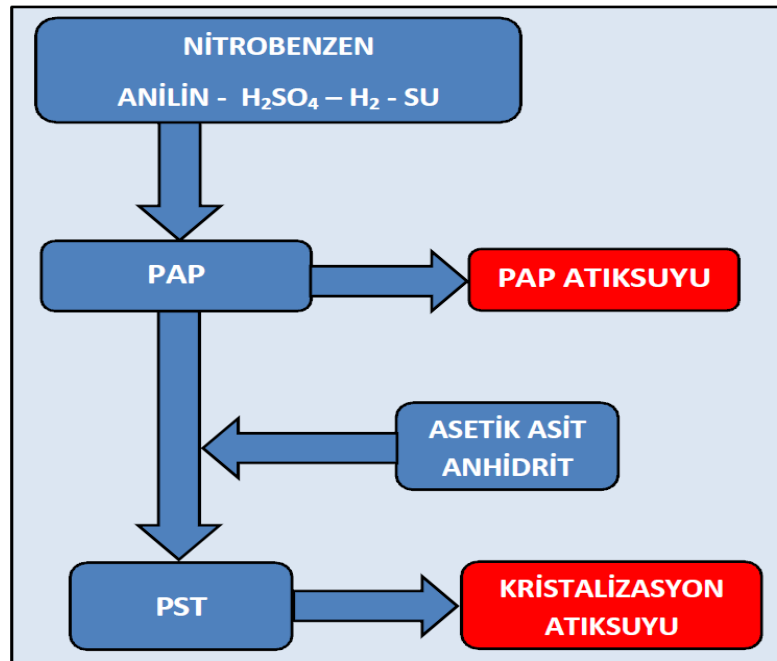
Arslan-Alaton ve Doğruel [45], **gerçek penisilin formülasyon çıkış suyunun** oksidatif ön-arıtımı için çeşitli ileri oksidasyon prosesleri (İOP; O₃/OH⁻, H₂O₂/UV, Fe⁺²/H₂O₂, Fe⁺³/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂/UV ve Fe⁺³/H₂O₂/UV) uygulamıştır (ortalama KOİ = 1395 mg/L; TOC = 920 mg/L; BOİ₅ ≈ 0 mg/L). Ozon prosesi için •OH gibi serbest radikal çeşitlerinin ilk katılımı, ozon absorpsiyon hızı kontrolüyle gösterilmiştir. Alkali ozonlamanın ve foto-Fenton reaktiflerinin KOİ ve TOK giderim verimi açısından (sırasıyla %49-66 ve %42-52) en umut verici ileri oksidasyon prosesleri olduğu görülmüştür. Diğer yandan biyolojik olarak bozunamayan orjinal çıkış suyunun BOİ₅ değeri pH 3' te ozonlama sonucunda 100 mg/L' ye yükselmiştir (BOİ₅/KOİ, f = 0,08). Penisilin aktif maddesi amoksisilin trihidrat ile yapılan çalışmada, bu antibiyotik çeşidinin sırasıyla foto-Fenton prosesi ve alkali ozonlama ile 40 dk artıldıktan sonra tamamen giderildiği görülmüştür.

Elmolla ve Chaudhuri [101], **amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin** içeren çözeltinin arıtılmasında Fenton, foto-Fenton, TiO₂ fotokatalitik ve UV/ZnO proseslerini teknik ve ekonomik açıdan karşılaştırmıştır. 104 mg/L amoksisilin, 105 mg/L ampisilin ve 103 mg/L kloksasilin içeren çözeltinin arıtımı için optimum işletme şartları, fenton prosesi için KOİ/H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 1:3:0,30 ve pH 3; foto-Fenton prosesi için KOİ/H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 1:1,5:0,075 ve pH 3; UV/TiO₂/H₂O₂ prosesi için TiO₂ 1 g/L; ortam pH~5 ve

H₂O₂ 100 g/L; UV/ZnO prosesi için ZnO konsantrasyonu 0,5 g/L ve pH 11 olarak bulunmuştur. UV/ZnO prosesi dışındaki tüm prosesler, antibiyotikleri parçalamayı ve biyo-bozunmayı (BOİ₅/KOİ oranı) arttırmayı başarmıştır. Foto-Fenton prosesinde hız sabitinin (0,029 dk⁻¹) fenton prosesine (0,0144 dk⁻¹) göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum Fe⁺³ iyonlarının foto-redüksiyonunu, Fe⁺² iyonlarının fotokimyasal rejenerasyonunun üstlendiğini ve bundan dolayı hidroksil radikali üretim hızının arttığını gösterebileceği belirtilmiştir. UV/ZnO prosesi (0,00056 dk⁻¹) ve UV/TiO₂/H₂O₂ prosesi (0,0005 dk⁻¹) hız sabitleri, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin hız sabitlerinden düşüktür. Foto-Fenton prosesinin, diğer ileri oksidasyon proseslerine göre en maliyetli proses olduğu belirtilmiştir.

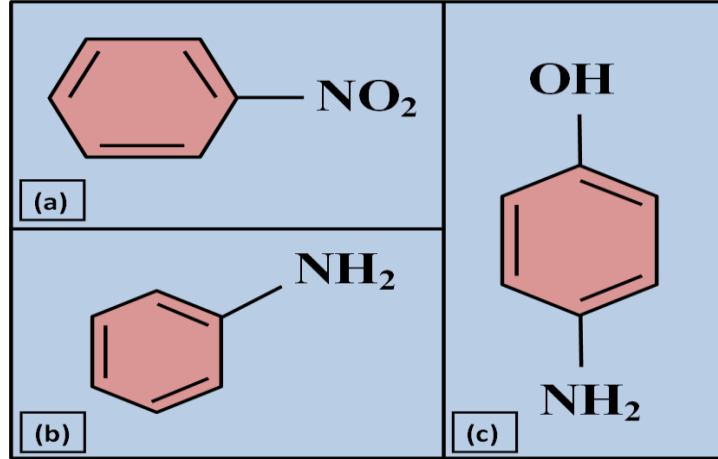
DENEYSEL ÇALIŞMALAR**3.1 Çalışmada Kullanılan Atıksuyun Özellikleri**

Çalışmada kullanılan atıksu, Marmara Bölgesi' nde PST üreten bir ilaç fabrikasından alınmıştır. Fabrika, PST üretiminde Avrupa' da ilk sırada yer almaktadır. Ürettiği PST' nin %80' ini Amerika ve Avrupa' ya ihraç etmekte, %10' unu Türkiye' deki ilaç firmalarına satmakta, geri kalan %10' unu ise kendi ürettiği ilaçların yapımında kullanmaktadır. Fabrikanın proses akım şeması Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 Proses akım şeması

Şekil 3.1' de görüldüğü gibi PST sentezi için öncelikle ara ürün olarak PAP molekülü sentezlenmektedir. PAP sentezinde nitrobenzen, anilin, H₂SO₄, H₂ ve su kullanılmaktadır. Üretilen PAP' ın asetik asit anhidrit ile reaksiyona girmesinden ve kristalize edilmesinden sonra PST molekülü oluşmaktadır. Nitrobenzen, anilin ve PAP molekülleri Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 (a) Nitrobenzen, (b) Anilin, (c) PAP molekülleri

Proses atıksuyunun yüksek KOİ içeriği; PST, PAP ve anilinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada, PST sentezi esnasında oluşan atıksu kullanılmıştır. Proseste, atıksu miktarı 200 m³/gün civarındadır. Fabrikadan alınan atıksuyun kirletici parametre konsantrasyonları üretim esnasındaki işlemlere bağlı olarak her gün değişebilmektedir.

Atıksuyun genel karakteristik özellikleri Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1 Parasetamol atıksuyunun karakteristik özellikleri

Parametre	Konsantrasyon
pH	9-9,5
KOİ	36000-76800 mg/L
BOİ ₅	15120-21500 mg/L
TOK	12000-24312 mg/L
PST	37-294 ppm
PAP	1273-4604 ppm
Anilin	1699-2915 ppm
AKM	350-380 mg/L
Amonyak	36370-42140 mg/L

Çizelge 3.1' den görüldüğü üzere atıksudaki kirletici parametre konsantrasyonları çok yüksek seviyelerde seyretmekte ve bu haliyle klasik arıtma tesislerinde arıtımı neredeyse mümkün olamamaktadır. Kimyasal içeriğinin fazla olması, biyolojik arıtma yöntemleriyle giderilemeyen kimyasal ürünlerin alıcı ortamda sebep olabileceği toksik etkinin varlığı ve atıksuyun BOİ/KOİ oranının düşüklüğü (0,4-0,5), atıksuyun öncelikli olarak kimyasal arıtıma tabi tutulması gerektiğini göstermektedir. Nitekim Badawy vd. [49], BOİ/KOİ oranının 0,25-0,30 aralığında atıksuyun düşük parçalanabilirlik indeksine sahip olduğunu belirtmekte ve Tekin vd. [46] de yapılarındaki kompleks organik kimyasalların mevcudiyetinden dolayı farmasotik atıksuların biyolojik bozunmaya dirençli olduklarını ve klasik arıtma metotlarının uygun olmayıp İOP metotlarıyla arıtılabileceklerini belirtmektedir. Atıksuyun gerek alıcı ortama, gerekse müşterek bir arıtım ünitesine deşarj edilmesi durumunda kirletici parametre konsantrasyonlarının istenilen limit değerlere indirilmesini sağlayacak ekonomik olarak uygulanabilir ve sürdürülebilir bir yöntemin belirlenmesi önemli bir çevre probleminin çözümüne yardımcı olacaktır.

Bu amaçtan hareketle; çalışmada, atıksuyun önemli kirletici parametreleri olan KOİ, TOK, ve alıcı ortamlarda canlı hayatına toksik etki yapma potansiyelini haiz PST, PAP ve anilin değerlerini azaltmak hedeflenmiştir.

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler

Cihazlar:

- pH ve sıcaklık parametrelerinin ölçümünde "Hanna" marka HI 2211 pH/ORP metre
- Karıştırıcı olarak "RCT" marka standart ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (0-1500 rpm)
- Kapalı reflux KOİ analizlerinde ısıtıcı olarak " WTW CR 3200" ve "Velp Eco 16" marka termoreaktörler
- TOK analizlerinde "IL 550 TOC-TN HACH Lange" marka cihaz
- Kimyasal madde tartımları için "GEC Avery" marka hassas tartı
- Santrifüj işlemi için "Beckman Coulter Allegra X-12" marka santrifüj cihazı
- Elektrokoagülasyon işleminde "GW Instek GPS 3030 DD" marka cihaz

- PST, PAP ve anilin analizleri Shimadzu marka HPLC cihazı

Kimyasal Malzemeler:

- FeSO₄.7H₂O (Iron(II) Sulfate Heptahydrate Gr 1.03965.1000)
- H₂O₂ (Hydrogen Peroxide Solution 35% Medical 1.08600.2500)
- H₂SO₄ (Sulfuric Acid 95-97% Gr For Analysis iso 1.00731.2500)
- NaOH (Sodium Hydroxide pellets pure, Merck)

3.3 Çalışmada Yapılan Kirletici Parametre Analizleri

KOİ analizleri, “Standart Methods 5220.C” numaralı “Kapalı Reflux Titrimetrik” esaslı yöntemle 3 tekrarlı olarak,

BOİ analizleri, “Standart Methods 5210.B” numaralı “5 günlük BOİ testi” esaslı yöntemle 3 tekrarlı olarak,

Amonyak analizleri, “Standart Methods 4500” numaralı “Distilasyon-Titrimetrik” esaslı yöntemle 3 tekrarlı olarak,

TOK analizleri, “Standart Methods 5310.B” numaralı “Yüksek Sıcaklıkta Parçalama” esaslı yöntemle 3 tekrarlı olarak,

AKM analizleri, “Standart Methods 2540.B” numaralı “Toplam Katı Madde Analizi” esaslı yöntemle 3 tekrarlı olarak yapılmıştır [102].

3.4 Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

Fabrikadan alınan atıksu; plastik bidonlar içerisinde, Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında, +4 °C’ de buzdolabında saklanmıştır. Her yeni gelen numunenin öncelikle KOİ analizi yapılmış ve Fenton deneyleri için gerekli kimyasal dozları, KOİ miktarına göre hesaplanmıştır. Uygulan her farklı arıtma çalışması “set” olarak adlandırılmış ve değişken olarak KOİ/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂ oranları ile süre kullanılmıştır.

3.4.1 Fenton Oksidasyonunun Deney Prosedürü

KOİ değeri belirlenen numuneye istenilen KOİ/H₂O₂ ve Fe⁺²/H₂O₂ oranlarına bağlı olarak ilave edilecek H₂O₂ ve Fe⁺² miktarları hesaplanmıştır. Fe⁺² iyonları, atıksuya

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi halinde verilmiştir. Deney başlangıcında demir çözeltisi, pH' ı düşürmek için 6N H_2SO_4 kullanılarak hazırlanmıştır. Sıvı halde bulunan H_2O_2 , belirlenen set süresi boyunca dakikada bir dozlanmıştır. Fenton deneylerinin yapıldığı düzenek Şekil 3.3' te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Fenton oksidasyonu esnasında deney düzeneği

- Belirlenen miktarda atıksu, bir behere alınmış ve deney boyunca 300 rpm' de karıştırılmıştır.
- Miktarı hesaplanmış demir çözeltisi yavaşça atıksuya ilave edilmiştir.
- pH ve sıcaklık propları atıksuyun içerisine yerleştirilmiş ve deney boyunca bu parametreler takip edilmiştir.
- Atıksuyun pH' ı, (6 N NaOH ve 6 N H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak) 3 seviyesine getirilmiştir.
- Miktarı hesaplanmış hidrojen peroksit, belirlenen süre boyunca her dakika atıksuya ilave edilmiştir.
- Hidrojen peroksit dozlanmasıyla pH' da düşüş meydana geldiği görülmüş ve belirli aralıklarla atıksuya 6 N NaOH ilave edilerek pH, $3 \pm 0,2$ seviyesinde tutulmuştur.
- Hidrojen peroksit dozlaması sona erdikten sonra pH, belirlenen seviyeye yükseltilmiş ve atıksu, çökmesi için mezüre alınmıştır.

- Atıksu, mezürde 1 gün boyunca bekletilmiş ve üst fazından analizler için numune alınmıştır.

Deney esnasında atıksuyun yüzeyinde köpük oluşumu gözlenmiştir. Oluşan köpük, ilave edilen kimyasalların numuneye karışmasını engellediğinden deney esnasında ve deney sonrasında kaşık aracılığıyla yüzeyden alınmıştır. Numune yüzeyinde oluşan köpük, Şekil 3.4' te gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 Fenton oksidasyonu esnasında numune yüzeyinde oluşan köpük

Fenton oksidasyonu sonunda çökmesi için mezüre alınan numune, Şekil 3.5' te gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 Fenton oksidasyonu sonrasında çökmesi için mezüre alınan numune

3.4.2 Fenton Oksidasyonunda Optimum Seti Bulma Çalışmaları

Fenton oksidasyonu için en uygun kimyasal miktarının ve sürenin belirlenmesi için çok sayıda optimizasyon çalışması yapılmıştır. Öncelikle KOİ/H₂O₂ oranı tespit edilmiş, daha sonra bu oranlar için farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranları belirlenmiş ve her oran için farklı sürelerde çalışılmıştır. Çalışılan deneme setlerinin verimleri, KOİ giderim verimi (%) üzerinden belirlenmiştir. Deneme setlerinde ulaşılan KOİ giderim verimleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

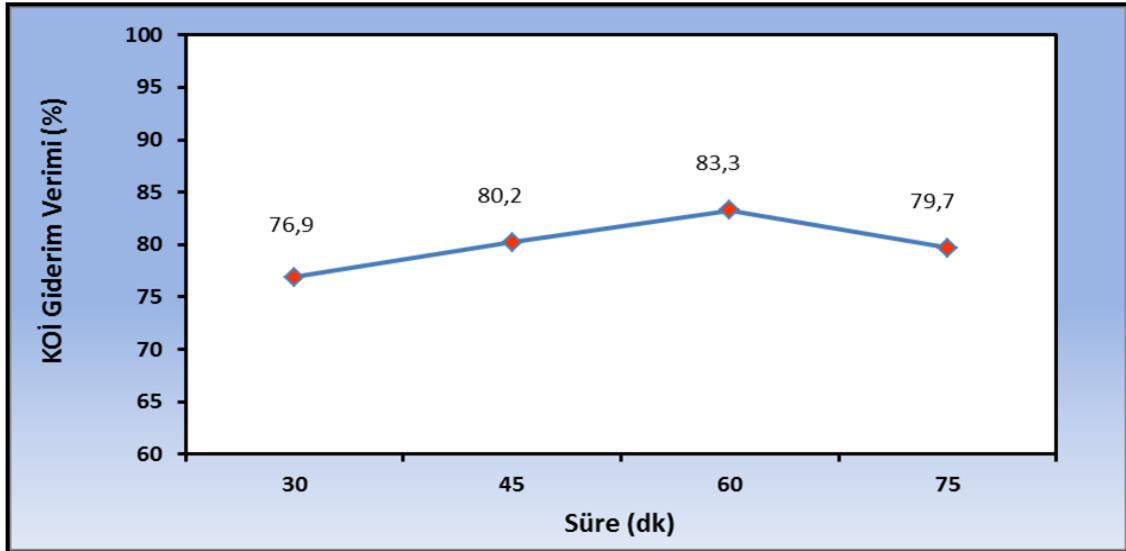
Çizelge 3. 2 Fenton oksidasyonunda optimizasyon çalışmaları

Set no	KOİ/H ₂ O ₂	Fe ⁺² /H ₂ O ₂	Süre	KOİ giderim verimi (%)
1	1/2	1/10	60	80,9
2	1/2	1/10	45	78,7
3	1/2	1/15	75	79,7
4	1/2	1/15	60	83,3
5	1/2	1/15	45	80,2
6	1/2	1/15	30	76,9
7	1/2	1/20	75	79,6
8	1/2	1/20	60	79,6
9	1/2	1/20	45	82,9
10	1/2	1/20	30	82,2
11	1/2	1/20	15	82,2
12	1/2	1/25	75	79,8
13	1/2	1/25	60	79,8
14	1/2	1/25	45	78,7
15	1/2	1/25	30	78,7
16	1/2	1/40	45	81,1
17	1/2	1/40	30	80,7
18	1/1,4	1/15	30	78,0
19	1/1,4	1/15	15	76,0
20	1/1	1/15	30	73,3
21	1/1	1/15	15	75
22	1/1	1/25	30	80,5
23	1/1	1/25	15	78,9
24	1/1	1/50	15	84,2
25	1/1	1/70	15	88,1
26	1/1	1/90	15	83,5
27	1/0,8	1/70	15	82,0

Çizelge 3.2' de görüldüğü üzere öncelikle sabit bir KOİ/H₂O₂ oranı belirlenmiş ve bu orana ait farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Her yeni sette bir önceki setin kimyasal madde miktarından daha az miktarda kimyasal madde kullanılmış ve en az kimyasal madde miktarıyla en yüksek KOİ giderim verimini elde etmek hedeflenmiştir.

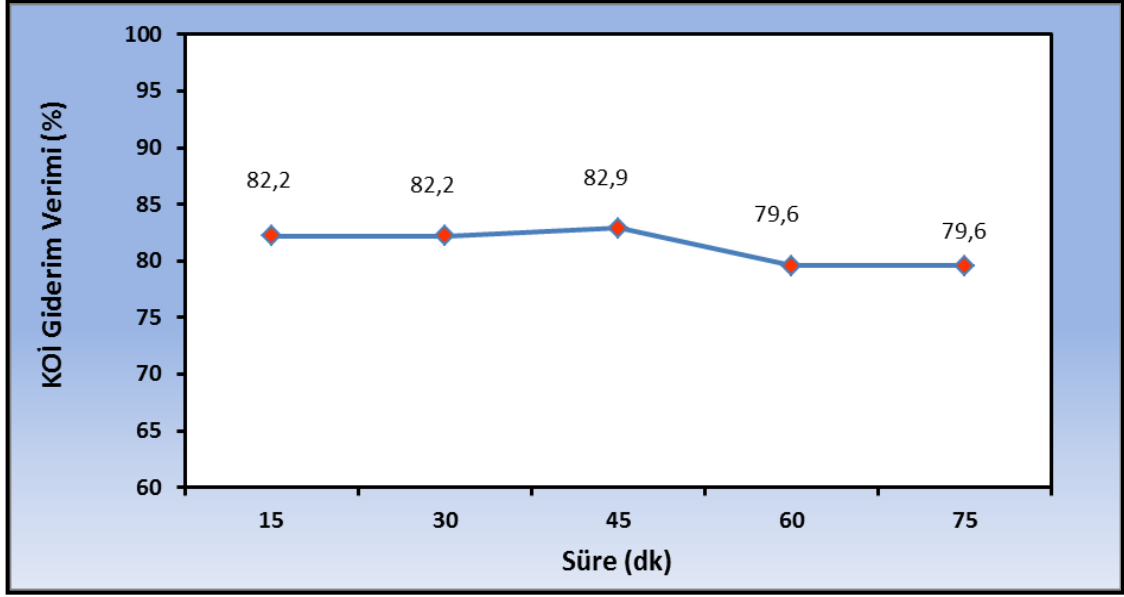
3.4.2.1 Reaksiyon Süresinin KOİ Giderim Verimine Etkisi

Optimizasyon çalışmaları sırasında KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 olduğu setlerde 1/15, 1/20 ve 1/25 Fe⁺²/H₂O₂ oranları için farklı reaksiyon sürelerinde çalışmalar yapılarak her farklı demir miktarı için sürenin KOİ giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Farklı sürelerdeki KOİ giderim verimleri Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



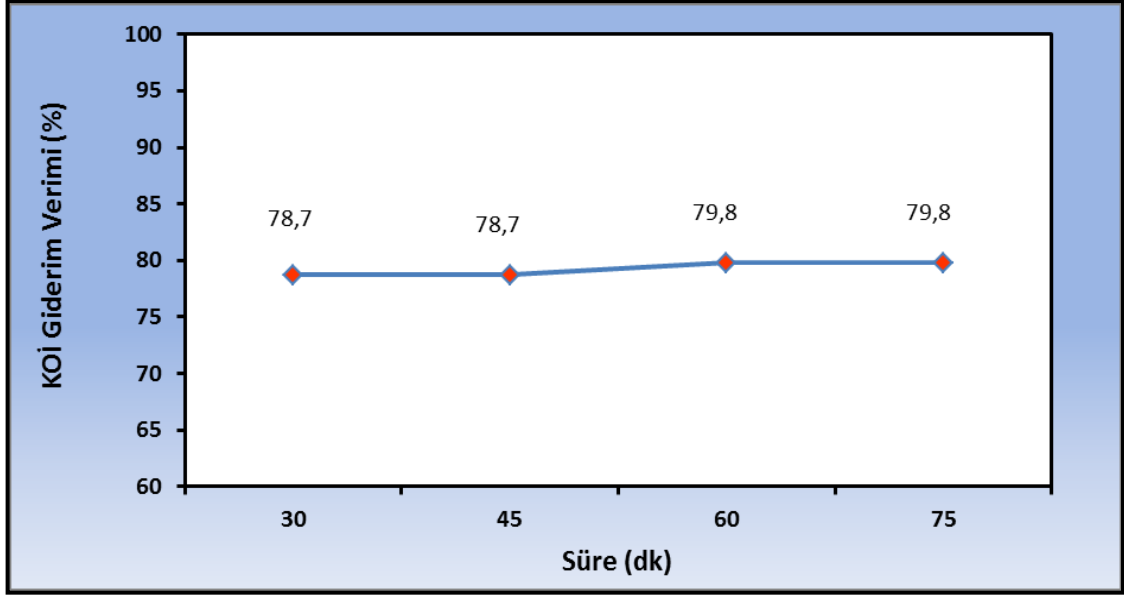
Şekil 3. 6 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/15)

Şekil 3.6' da görüldüğü üzere KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/15 olduğu setler; 30, 45, 60 ve 75 dakika olmak üzere dört farklı reaksiyon süresinde çalışılmıştır. 30, 45, 60 ve 75 dakika reaksiyon sürelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %76,9; %80,2; %83,3 ve %79,7 olarak hesaplanmıştır. Bu kimyasal oranlarında, KOİ giderim verimleri 60 dakika reaksiyon süresine kadar artış gösterirken 60. dakikadan sonra azalma eğilimi göstermiştir. KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/15 olduğu setler için optimum reaksiyon süresi 60 dakika olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 7 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/20)

Şekil 3.7' de görüldüğü üzere KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/20 olduğu setler; 15, 30, 45, 60 ve 75 dakika olmak üzere beş farklı reaksiyon süresinde çalışılmıştır. 15, 30, 45, 60 ve 75 dakika reaksiyon sürelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %82,2; %82,2; %82,9; %79,6 ve %79,6 olarak hesaplanmıştır. Bu kimyasal oranlarında, KOİ giderim verimleri 15 ve 30 dakika reaksiyon sürelerinde değişmezken 45 dakikalık reaksiyon süresinde artış göstermiş, 60 ve 75 dakika reaksiyon sürelerinde ise azalarak aynı olmuştur. H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/20 olduğu setler için optimum reaksiyon süresi 45 dakika olarak bulunmuştur.



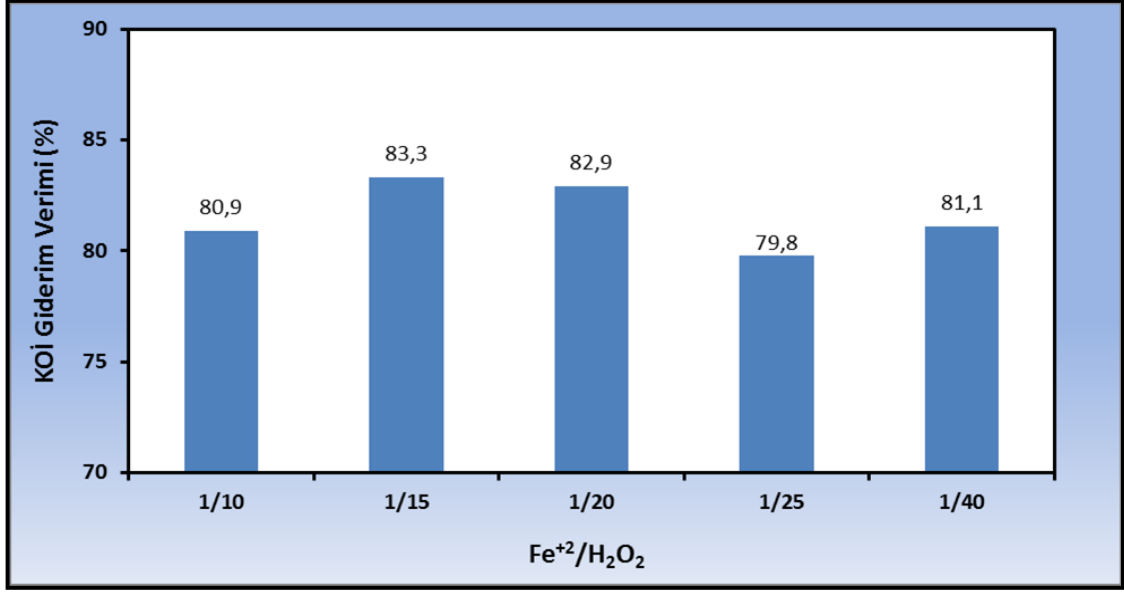
Şekil 3. 8 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/25)

Şekil 3.8' de görüldüğü üzere KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/25 olduğu setler; 30, 45, 60 ve 75 dakika olmak üzere dört farklı reaksiyon süresinde çalışılmıştır. 30, 45, 60 ve 75 dakika reaksiyon sürelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %78,7; %78,7; %79,8 ve %79,8 olarak hesaplanmıştır. Bu kimyasal oranlarında KOİ giderim verimleri 30 ve 45 dakika reaksiyon sürelerinde aynı iken 60 ve 75 dakika reaksiyon sürelerinde hafif bir artışla sabit kalmıştır. KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/25 olduğu setler için optimum reaksiyon süreleri 60 ve 75 dakika olarak bulunmuştur.

Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' de görüldüğü gibi aynı kimyasal dozu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton oksidasyonu deneylerinde farklı reaksiyon sürelerindeki KOİ giderim verimleri birbirine yakındır. Ancak oranlar değiştiğinde optimum süreler de birbirinden farklı olmaktadır. Dolayısıyla optimum reaksiyon süresi olarak net bir süre belirlenememiştir. Reaksiyon süresi boyunca karıştırıcı, pH metre ve sıcaklık probunun çalışacağı düşünüldüğünde enerji tüketimi ve maliyet açısından optimizasyon çalışmalarının en kısa reaksiyon süresi olan 15 dakikada tamamlanmasına karar verilmiştir.

3.4.2.2 Fe⁺²/H₂O₂ Oranının KOİ Giderim Verimine Etkisi

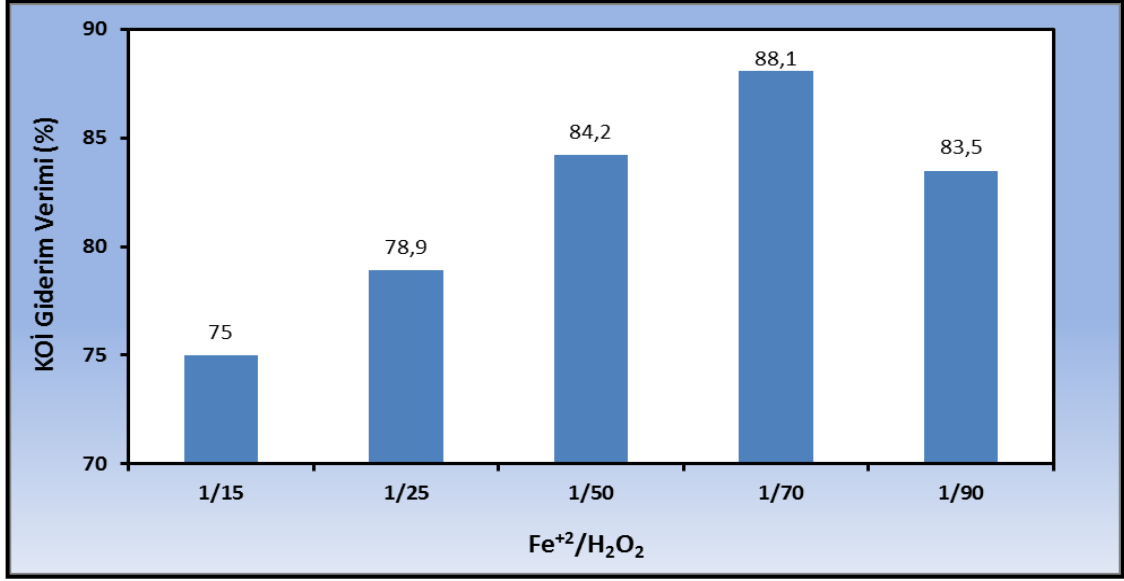
Çalışmanın başlangıcında KOİ/H₂O₂ oranı 1/2 olarak belirlenmiş ve farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında Fenton oksidasyonu çalışmaları yapılmıştır. KOİ/H₂O₂ oranının 1/2 olması durumunda, demir miktarının KOİ giderim verimine etkisi Şekil 3.9' da gösterilmiştir. Şekil üzerinde gösterilen verimler, Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının optimum sürelerinde elde edilen verimlerdir.



Şekil 3. 9 Fenton oksidasyonunda farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/2)

Şekil 3.9' da görüldüğü üzere 1/2 KOİ/H₂O₂ oranına karşı 1/10, 1/15, 1/20, 1/25 ve 1/40 Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %80,9; %83,3; %82,9; %79,8 ve %81,1 olarak bulunmuştur.

Hidrojen peroksit miktarı azaltılarak KOİ/H₂O₂ oranının 1/1 olarak belirlendiği setlerde, demir miktarının KOİ giderim verimine etkisi Şekil 3.10' da gösterilmiştir.



Şekil 3. 10 Fenton oksidasyonunda farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, süre 15 dakika)

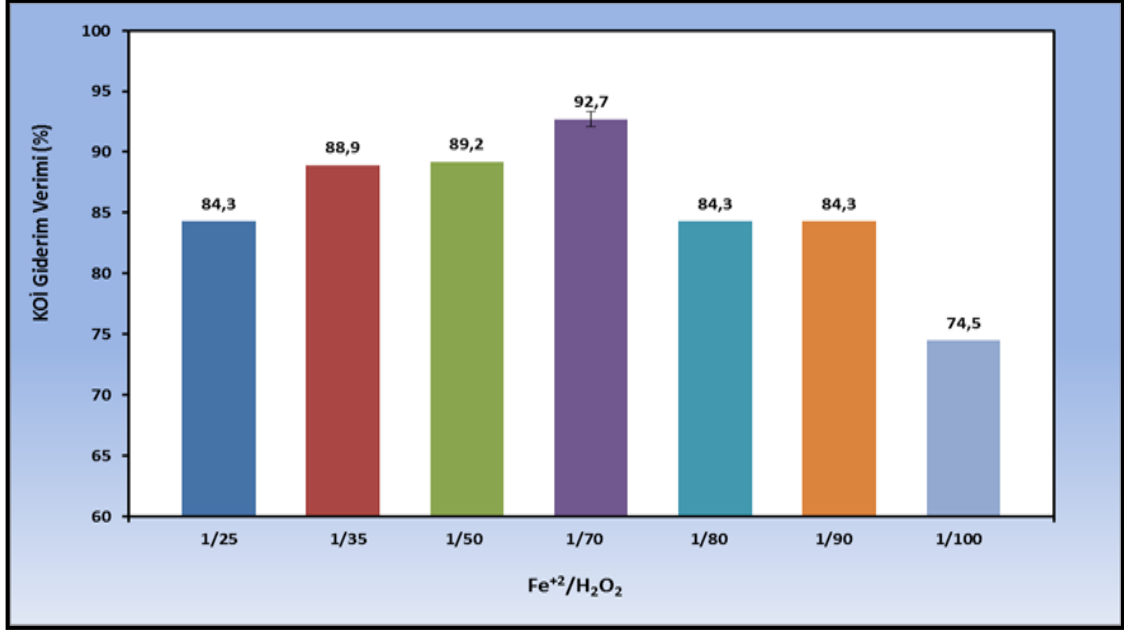
Şekil 3.10' da görüldüğü üzere 1/1 KOİ/H₂O₂ oranında, 15 dakika reaksiyon süresinde 1/15, 1/25, 1/50, 1/70 ve 1/90 Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %75; %78,9; %84,2; %88,1 ve %83,5 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, 1/1 KOİ/H₂O₂ oranında demir konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisinin 1/2 KOİ/H₂O₂ oranındaki etkisine göre daha tutarlı olduğunu göstermiştir. Demir konsantrasyonunun azalmasıyla, KOİ giderim veriminde artış meydana gelirken Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/70 olduğu setten sonra KOİ giderim veriminde azalma meydana gelmiştir.

Optimizasyon çalışmaları sırasında "1/1,4-1/15" KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranında 15 ve 30 dakika reaksiyon sürelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %76 ve %78 bulunmuştur. "1/0,8-1/70" KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranında ise 15 dakika reaksiyon süresinde %82 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Tüm KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek giderim veriminin "1/1-1/70" KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranında elde edildiği görülmüştür. Bu kimyasal oranlarının kullanıldığı set, optimum set olarak belirlenmiş ve daha sonraki Fenton oksidasyonu çalışmalarında bu oran kullanılmıştır. Fenton oksidasyonu sonrası optimum setin permanganometrik metotla, kalan peroksit tayini yapılmış ve kalan peroksit miktarının %1' in altında olduğu görülmüştür. Böylece ilave edilen hidrojen peroksitin neredeyse tamamının reaksiyon esnasında kullanıldığı anlaşılmıştır.

3.4.3 Optimum Setin Teyit Çalışmaları

Çöktürme yöntemi santrifüj, çıkış suyu pH' sı 6 ve reaksiyon süresi 15 dakika olarak belirlendikten sonra (Optimum set için yapılan giderim verimi geliştirme çalışmalarında anlatılmıştır.) KOİ/H₂O₂ oranı 1/1' de sabit tutularak optimum setteki Fe⁺²/H₂O₂ oranının altında ve üzerinde üçer set için teyit çalışmaları yapılmıştır. Farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri Şekil 3.11' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 11 Fenton oksidasyonunda farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1, reaksiyon süresi 15 dk)

Şekil 3.11' de görüldüğü üzere KOİ/H₂O₂ oranının 1/1, reaksiyon süresinin 15 dakika olduğu setlerde elde edilen KOİ giderim verimleri 1/25, 1/35, 1/50, 1/80, 1/90 ve 1/100 Fe⁺²/H₂O₂ oranları için sırasıyla %84,3; %88,9; %89,2, %84,3; %84,3 ve % 74,5 olarak bulunmuştur. Tüm bu setlerin KOİ giderim verimleri, Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/70 olduğu setlerden daha düşüktür. Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/70 olduğu set, birçok kez tekrarlandığından grafik üzerinde 0,628 standart sapma değeri ile ortalama %92,7 olarak gösterilmiştir. Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının 1/25, 1/35, 1/50 ve 1/70 olduğu setlere bakıldığında demir konsantrasyonunun azalmasıyla KOİ giderim veriminde artış meydana geldiği görülmüştür. Ancak Fe⁺²/H₂O₂ oranlarının 1/70, 1/80, 1/90 ve 1/100 olduğu setler incelendiğinde ise demir konsantrasyonunun daha da azalmasıyla KOİ giderim veriminde azalma meydana geldiği görülmüştür. Yapılan teyit çalışmalarında

da KOİ/H₂O₂ oranının 1/1, Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/70 olduğu setin optimum set olduğu kanıtlanmıştır.

3.4.4 Optimum Set İçin Yapılan Giderim Verimi Geliştirme Çalışmaları

3.4.4.1 En Uygun Çöktürme Yönteminin Belirlenmesi

Optimizasyon çalışmalarında atıksu, reaksiyon sonrasında bir mezüre alınarak 1 gün boyunca bekletilmiş ve KOİ analizleri üst fazdan alınan numune ile yapılmıştır. Bekleyen atıksuda belirgin bir çamur oluşumu görülmemiştir. Karışımdan çamuru ayırabilmek için farklı çöktürme alternatifleri denenmesi kararlaştırılmıştır. Çöktürme alternatifi olarak anyonik ve katyonik polielektrolit ilavesi ve santrifüj işlemi denenmiştir. Optimum kimyasal dozu kullanılarak, 15 dakika reaksiyon sonucunda elde edilen karışım 3' e bölünmüş ve her bir karışım farklı çöktürme alternatifine tabi tutulmuştur.

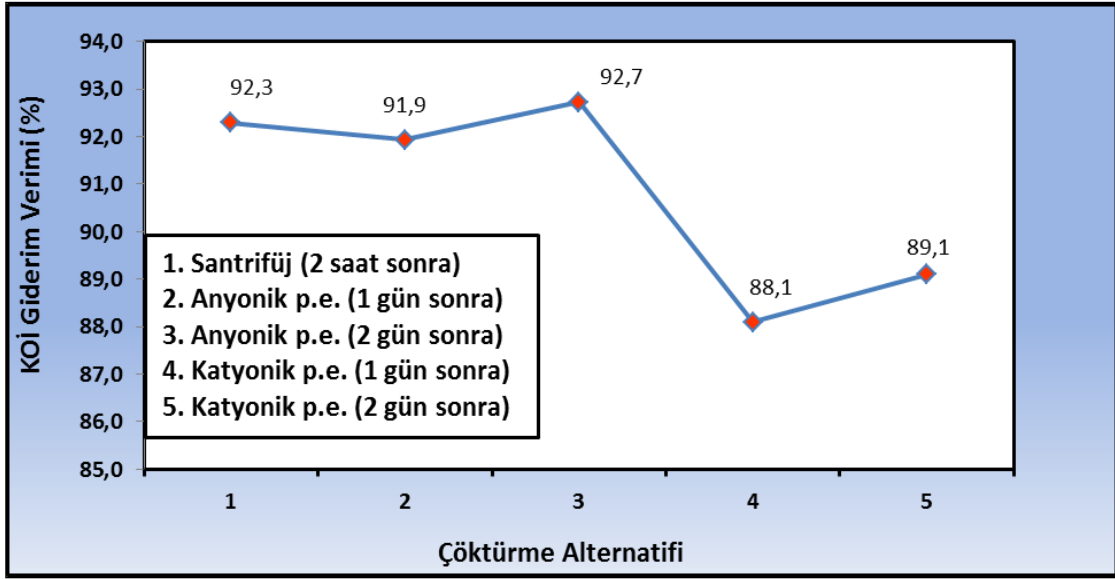
Polielektrolit ile çöktürme

Reaksiyon sonrası karışım iki farklı Imhoff hunisine alınmış ve birinin üzerine bir miktar anyonik polielektrolit, diğerinin üzerine ise bir miktar katyonik polielektrolit ilave edilmiştir. Her iki polielektrolit ilavesinde de Imhoff hunisinde belirgin bir çamur oluşumu gözlenmemiştir. Hunilerin diplerinde jölemsi bir faz oluşurken üst tarafta daha duru sıvı oluşumu gözlenmiştir. Ancak iki fazın ayrıldığı nokta, gözle görülür bir şekilde belirlenememiştir. Oda sıcaklığında bekletilen numunelerin duru fazlarından 1. gün ve 2. gün sonunda numuneler alınmış ve numunelerin KOİ analizleri yapılmıştır.

Santrifüj ile çöktürme

Fenton oksidasyonu sonrasında santrifüj için ayrılan karışım, soğuması için oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiş ve sonrasında santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası kaptaki oluşan duru faz farklı bir kaba aktarılmış ve santrifüj kabının dibinde koyu renkli yoğun çamur oluşumu gözlenmiştir. Duru fazdan numune alınarak KOİ analizi yapılmıştır.

Uygulanan farklı çöktürme yöntemlerinin KOİ giderim verimleri Şekil 3.12' de verilmiştir.



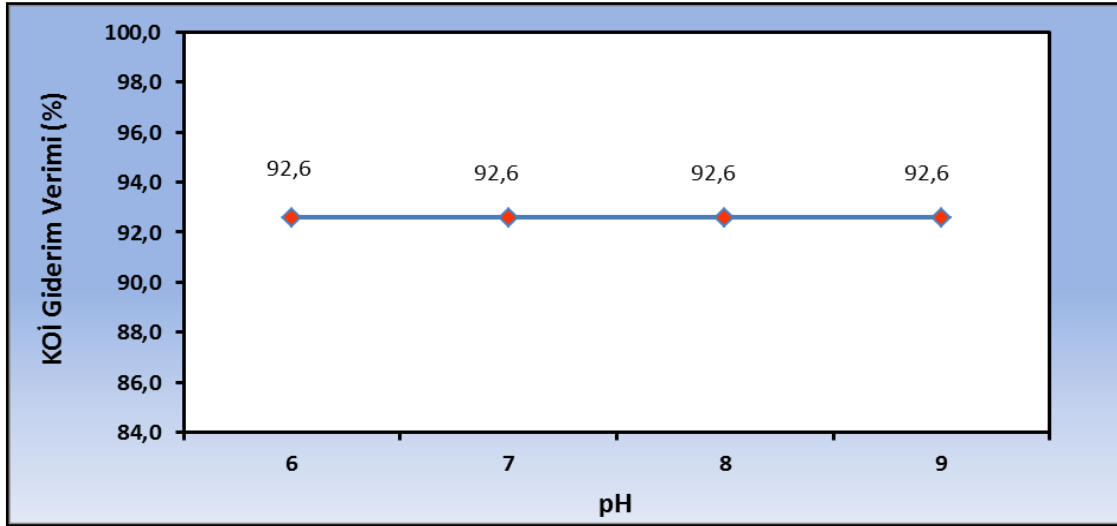
Şekil 3. 12 Fenton oksidasyonunda farklı çöktürme alternatiflerinin KOİ giderim verimleri

Şekil 3.12' de görüldüğü gibi anyonik polielektrolit (p.e.) ve katyonik polielektrolit ilave edilen numunelerin duru fazlarında sırasıyla 1 gün sonunda %91,9 ve %88,1; 2 gün sonunda ise %92,7 ve %89,1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Her iki polielektrolit ilavesinde de bekleme süresinin artmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı görülmüştür. Santrifüj uygulanan numunenin duru fazında ise KOİ giderim verimi %91,9 ile bir hayli yüksektir. Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek KOİ giderim veriminin (%92,7) anyonik polielektrolit ilave edilen numunede 2. günün sonunda elde edilmiştir. En yüksek ikinci KOİ giderim verimi ise reaksiyondan 2 saat sonra santrifüje tabi tutulan numunede elde edilmiştir. Bekleme süreleri, çamur oluşumu ve giderim verimleri arasındaki farkın az olması gibi faktörler dikkate alındığında santrifüj işlemi, optimum çöktürme yöntemi olarak belirlenmiştir. Farklı hızda ve sürede santrifüj denemeleri yapılarak çamurun ve duru fazın belirgin bir şekilde ayrılması için en az 3750 rpm' de 20 dakika karıştırılması gerektiği görülmüş ve bundan sonraki ileri oksidasyon çalışmalarında numuneler 3750 rpm' de 20 dakika santrifüj işlemine tabi tutularak çöktürülmüştür.

3.4.4.2 Çöktürmede pH' nın Etkisi

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği' nde (SKKY) [103] atıksuların deşarj edileceği ortamlar için pH' nın 6-9 arasında olması gerektiği bildirilmiştir. Önceki çalışmalarda pH, Fenton

oksidasyonundan sonra 6' ya yükseltilmiştir. Daha yüksek pH larda KOİ giderim veriminin değişimini incelemek için optimum set tekrar çalışılmış ve aynı karışım 4' e bölünerek her karışımın pH'sı 6, 7, 8 ve 9 olmak üzere dört farklı pH değerine yükseltilmiştir. Karışımlar santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve duru fazlarından alınan numunelerin KOİ analizleri yapılmıştır. Farklı pH' lardaki numunelerin KOİ giderim verimleri Şekil 3.13' te gösterilmiştir.

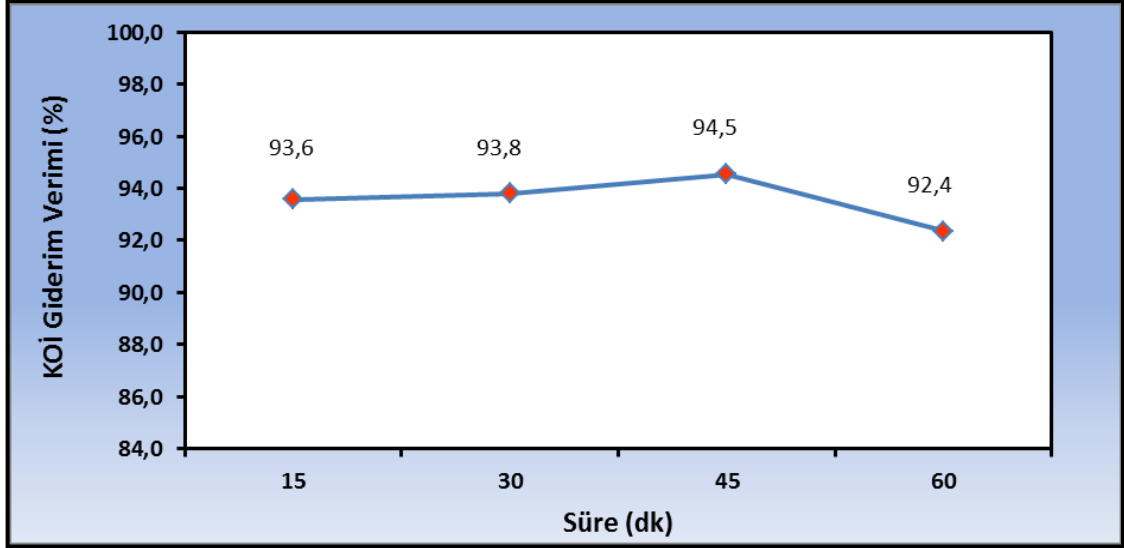


Şekil 3. 13 Fenton oksidasyonunda pH' nın KOİ giderim verimine etkisi

Şekil 3.13' te görüldüğü üzere pH' nın yükseltilmesinin KOİ giderim verimine bir etkisi olmamıştır. Maliyet açısından düşünüldüğünde, atıksuyun pH' sın 6' ya yükseltmek yeterli olacaktır. Daha sonraki Fenton oksidasyonu çalışmalarında pH, reaksiyon sonrası 6' ya yükseltilmiştir.

3.4.4.3 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Optimizasyon çalışmalarında önceleri her KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranı farklı sürelerde denenmiş, sürenin belirgin bir etkisinin olmadığı görüldükten sonra reaksiyon süresi olarak en kısa süre olan 15 dakika seçilmiştir. Optimum sette de 15, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere farklı reaksiyon süreleri denenmiş ve her setin KOİ giderim verimi hesaplanmıştır. Reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi Şekil 3.14' te gösterilmiştir.

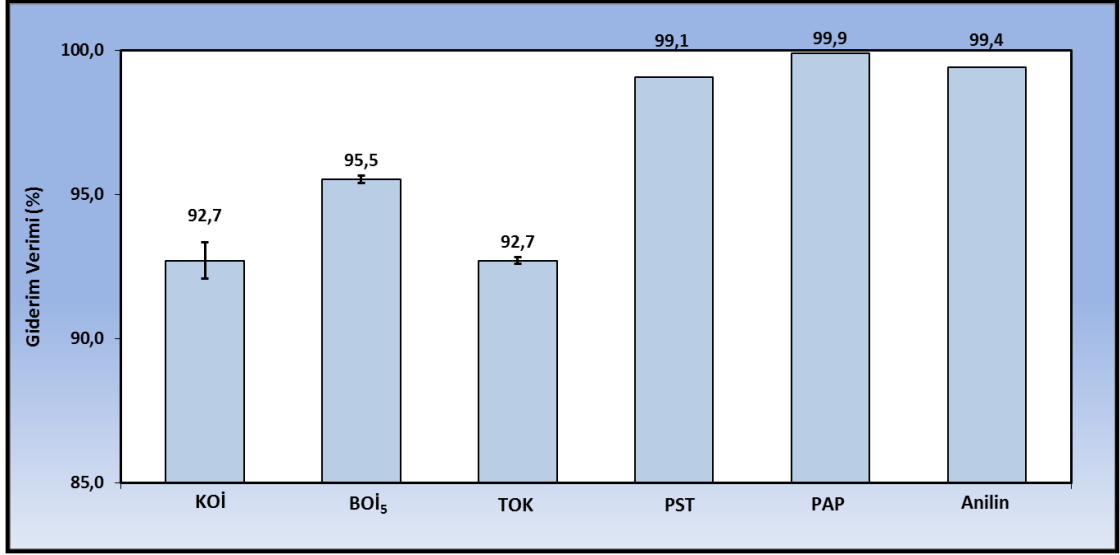


Şekil 3. 14 Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi (optimum set)

Şekil 3.14' te görüldüğü üzere 15, 30, 45 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde sırasıyla %93,6; %93,8; %94,5 ve %92,4 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla KOİ giderim verimi 45 dakikaya kadar artış göstermiş, daha sonra düşüşe geçmiştir. Dört farklı sürenin de KOİ giderim verimleri birbirine çok yakındır. Her ne kadar setler arasında kayda değer KOİ giderim verimi farklılıkları bulunmasa da 45 dakika reaksiyon süresinin en yüksek KOİ giderim verimini gerçekleştirdiği görülmüştür.

3.4.4.4 Optimum Sette Diğer Kirlenici Parametrelerin Giderimi

Optimizasyon çalışmalarının ve optimum set üzerinden yapılan daha önceki tüm çalışmaların giderim verimleri KOİ üzerinden hesaplanmıştır. Çalışılan optimum setlerin BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin analizleri de yapılmış ve giderim verimleri Şekil 3.15' te gösterilmiştir.



Şekil 3. 15 Fenton oksidasyonunda optimum sette kirletici parametre giderim verimleri

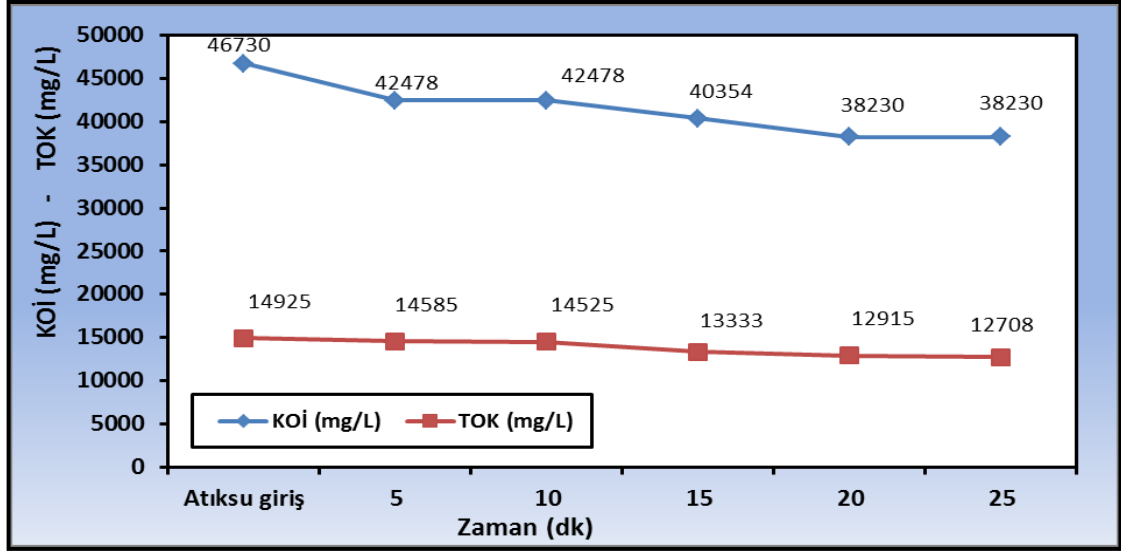
Daha önce anlatıldığı gibi optimum set birçok kez tekrarlanmış ve KOİ giderim verimi; 0,628 standart sapmayla ortalama %92,7 olarak bulunmuştur. Optimum setlerin BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin analizleri de yapılmıştır. BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla 0,123 standart sapmayla ortalama %95,5; 0,107 standart sapmayla ortalama %92,7; %99,1; %99,9 ve %99,4 olarak bulunmuştur. Tüm kirletici parametrelerin giderim verimlerinin birbirlerine çok yakın ve bir hayli yüksek oldukları görülmüştür. Bu parametrelere ek olarak optimum setin amonyak analizleri de yapılmış ve amonyak giderim verimi; 0,1 standart sapmayla ortalama %19,9 olarak bulunmuştur. Amonyak giderim veriminin diğer kirletici parametrelerin giderim verimlerine kıyasla çok düşük olduğu görülmüştür. Amonyak giderimi için ilave bir arıtma yöntemi uygulanması düşünülmektedir.

3.4.4.5 Kirletici Parametrelerin Reaksiyon Süresince Değişimi

Önceki çalışmalarda kirletici parametre analizleri, atıksu çöktürüldükten sonra elde edilen duru fazda yapılmıştır. Reaksiyon esnasında peroksit dozlanmasına bağlı olarak kirletici parametre miktarındaki azalışı belirlemek için optimum set, 30 dakika reaksiyon süresinde çalışılmıştır. Reaksiyon esnasında diğer setlerde olduğu gibi her dakika hidrojen peroksit dozlanmış ve 5 dakikada bir numune alınmıştır. Alınan numunelerin KOİ, TOK, PST, PAP ve anilin konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon süresince sıcaklık değişimi incelenmiştir.

KOİ ve TOK Parametrelerinin Değişimi

KOİ ve TOK parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi Şekil 3.16' da verilmiştir.

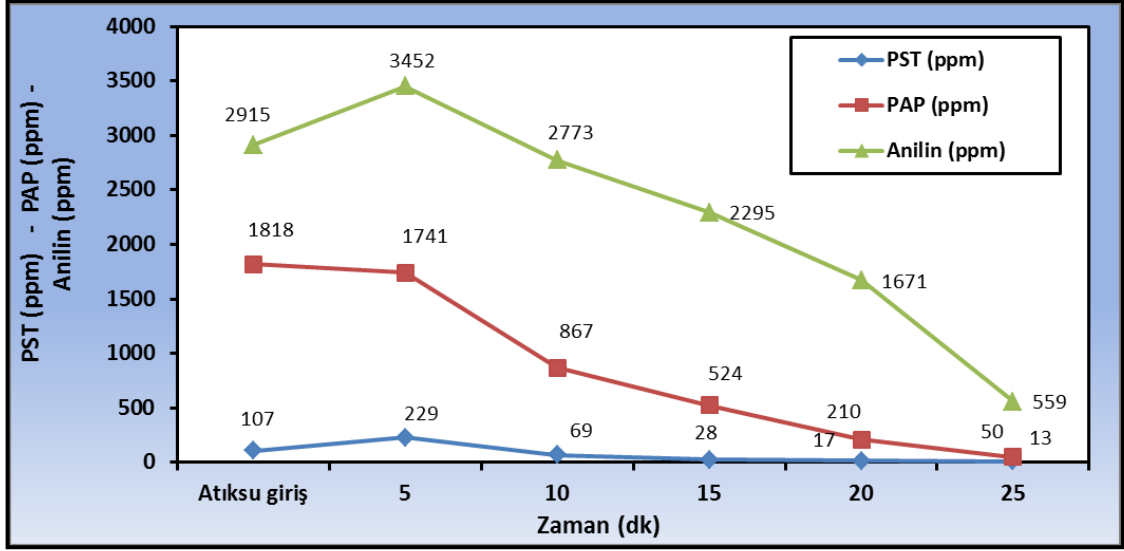


Şekil 3. 16 Fenton oksidasyonunda KOİ ve TOK parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/70, süre 30 dk)

Şekil 3.16' da görüldüğü üzere atıksuyun giriş KOİ konsantrasyonu ile 30 dakikalık reaksiyon esnasında 5, 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerin KOİ konsantrasyonları sırasıyla 46730, 42487, 42478, 40354, 38230 ve 38230 mg/L olarak bulunmuştur. Atıksuyun giriş TOK konsantrasyonu ile 30 dakikalık reaksiyon esnasında 5, 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerin TOK konsantrasyonları sırasıyla 14925, 14585, 14525, 13333, 12915 ve 12708 mg/L olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerlerden anlaşıldığı üzere reaksiyon esnasında KOİ ve TOK konsantrasyonları, giderek azalmıştır.

PST, PAP ve Anilin Parametrelerinin Değişimi

PST, PAP ve anilin parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi Şekil 3.17' de verilmiştir.

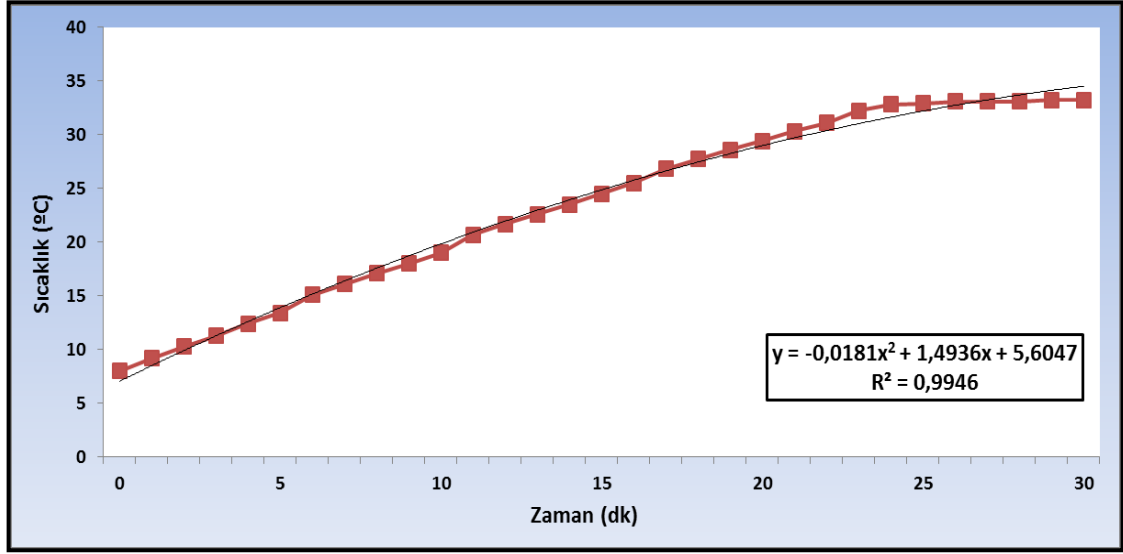


Şekil 3. 17 Fenton oksidasyonunda PST, PAP ve anilin parametrelerinin reaksiyon esnasında zamana bağlı değişimi (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/70, süre 30 dk)

Şekil 3.17' de görüldüğü üzere atıksuyun giriş PST konsantrasyonu; 30 dakikalık reaksiyon esnasında 5, 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerin PST konsantrasyonları sırasıyla 107; 229, 69, 28, 17 ve 13 ppm olarak bulunmuştur. Atıksuyun giriş PAP konsantrasyonu ile 30 dakikalık reaksiyon esnasında 5, 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerin PAP konsantrasyonları sırasıyla 1818, 1741, 867, 524, 210 ve 50 ppm olarak bulunmuştur. Atıksuyun giriş anilin konsantrasyonu ile 30 dakikalık reaksiyon esnasında 5, 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerin anilin konsantrasyonları sırasıyla 2915, 3452, 2773, 2295, 1671 ve 559 ppm olarak bulunmuştur. Anilin konsantrasyonu, KOİ ve TOK konsantrasyonları gibi zamana bağlı olarak giderek azalmıştır. PST ve PAP konsantrasyonlarında ise 5. dakikada alınan numunede giriş atıksuyuna kıyasla bir artışın meydana geldiği görülmüştür. 10, 15, 20 ve 25. dakikalarda alınan numunelerde ise bu parametrelerin konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak giderek azaldığı görülmüştür. Bu durum; atıksuya demir çözültisi, sülfirik asit ve hidrojen peroksit ilave edilmesine bağlı olarak ilk 5 dakikada PST ve PAP sentezinin gerçekteşmiş olabileceği ve bu nedenle bu artış olabileceği, şeklinde açıklanabilir. Hidrojen peroksit ilavesinin artmasıyla, bu parametrelerde zamana bağlı olarak azalma meydana gelmiştir.

Sıcaklığın Değişimi

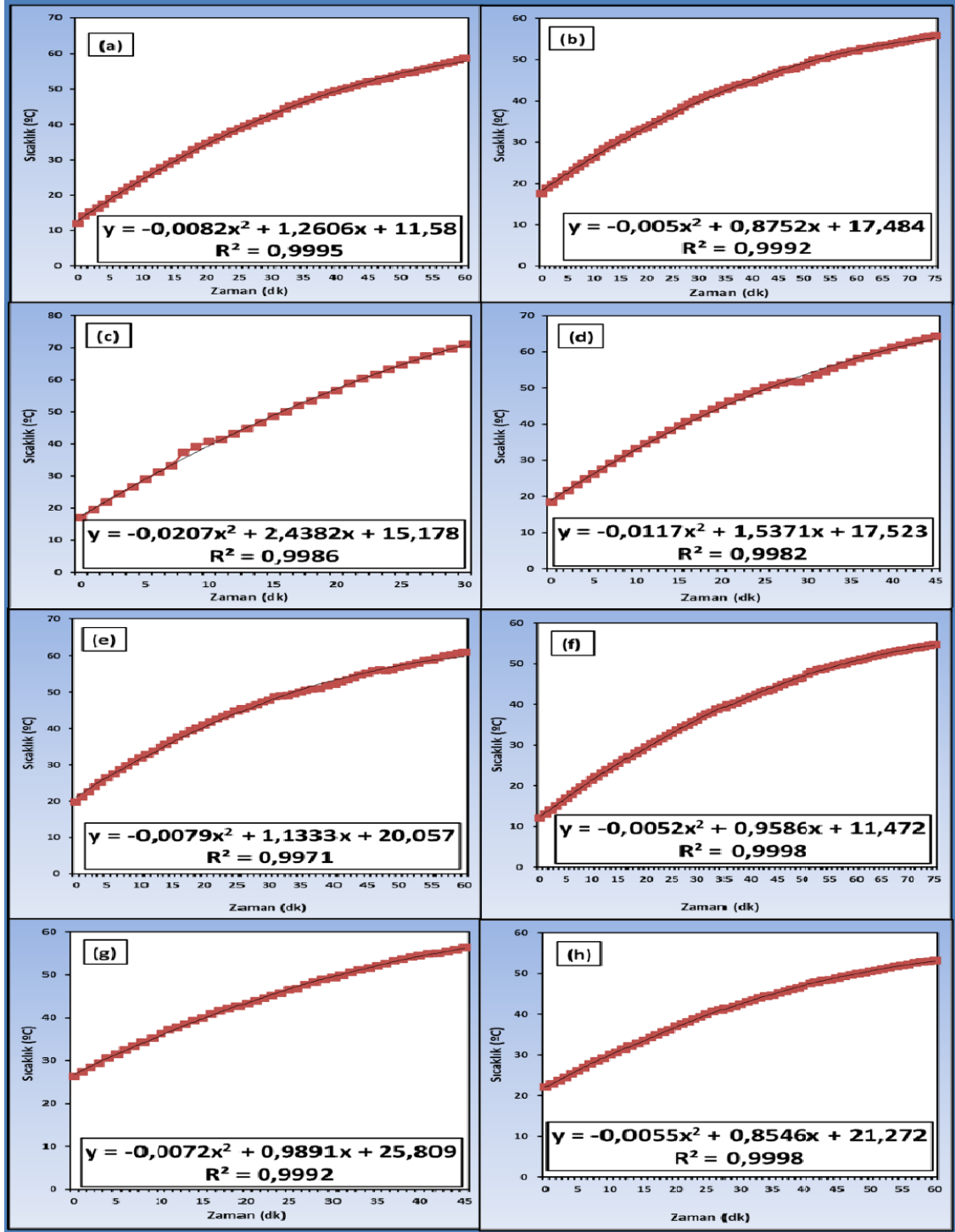
Reaksiyon esnasında peroksit dozlamasına bağlı olarak sıcaklık değişimi izlenmiştir. Deney sırasında atıksuyun dakikada bir peroksit dozlamasından sonra değişen sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Reaksiyon esnasında sıcaklığın değişimi Şekil 3.18' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 18 Fenton oksidasyonunda reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimi (optimum set)

Şekil 3.18' de görüldüğü gibi reaksiyon esnasında peroksit dozlamasından sonra sıcaklıkta artış görülmüştür. Reaksiyon sonlarına doğru sıcaklık değeri sabitlenmiştir. Sıcaklık artışının, 0,9946 regresyon katsayısıyla 2. dereceden polinom denklemine uyduğu görülmüştür. Sıcaklığın belirli bir süre sonra sabit kalması reaksiyonun tamamlanmış ve oksidasyon işleminin bitmiş olduğunu göstermektedir. Zira fenton prosesi ekzotermik reaksiyon olduğundan, oksidasyon boyunca sıcaklık artmakta ancak reaksiyon tamamlandıktan sonra sabit kalmaktadır.

Optimizasyon çalışmaları esnasında da bazı setlerin farklı reaksiyon sürelerindeki sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Bu setlerin reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri Şekil 3.19' da gösterilmiştir.



Şekil 3. 19 Fenton oksidasyonunda reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri (Farklı setler)

Şekil 3.19' da (a) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/20, süre 60 dk; (b) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/20, süre 75 dk; (c) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/25, süre 30 dk; (d) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/25, süre 45 dk; (e) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/25, süre 60 dk; (f) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı

1/25, süre 75 dk; (g) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/10, süre 45 dk; (h) KOİ/H₂O₂ oranı 1/2, Fe²⁺/H₂O₂ oranı 1/10, süre 60 dk olmak üzere 8 farklı setin reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri gösterilmiştir.

Sıcaklık değerleri kaydedilen tüm setlerin; zamana bağlı sıcaklık değişimleri incelendiğinde, tüm setlerin yüksek regresyon katsayısıyla 2. dereceden polinom denkleminde uyduğu görülmüştür.

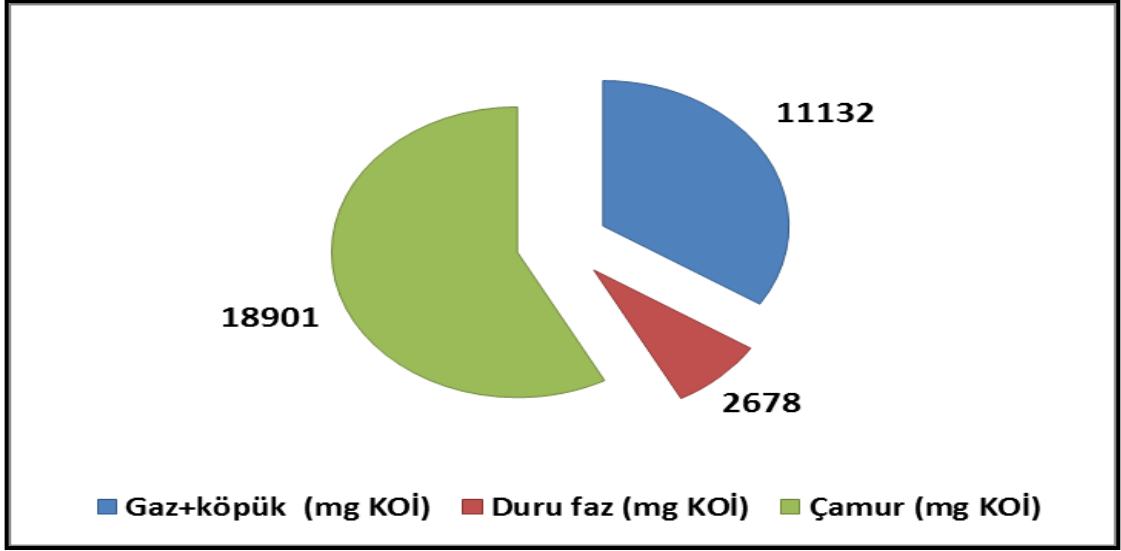
3.4.4.6 Reaksiyon Sonucu Oluşan Farklı Fazların KOİ Dağılımları

Fenton oksidasyonu sonucu oluşan farklı fazların içerdiği KOİ miktarını belirlemek için kütle dengesi oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışma için öncelikle ham atıksuyun, reaksiyon sonrasında soğumaya bırakılan karışımın, santrifüj sonrası oluşan duru fazın hacimleri ve KOİ konsantrasyonları belirlenerek Çizelge 3.3' te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 3 Farklı fazların hacimleri ve KOİ konsantrasyonları

	Hacim (ml)	KOİ (mg/L)
Atıksu	700	46730
Karışım	635	33982
Duru faz	540	4959

700 ml atıksuya Fenton oksidasyonu esnasında ilave edilen kimyasalların (hidrojen peroksit, demir çözeltisi, sodyum hidroksit ve sülfirik asit) hacimleri toplamı 83 ml' dir. Reaksiyon sırasında ve reaksiyon bitiminde yapılacak analizlerde kullanılmak üzere toplamda 120 ml numune alınmıştır. Dolayısıyla reaksiyon kabında 663 ml numune kalması beklenmiştir. Reaksiyon sonrasında oda sıcaklığında bekletilen karışımın hacmi, 635 ml olarak ölçülmüştür. Aradaki hacim farkının reaksiyon esnasında oluşan gaz ve köpükten kaynaklandığı düşünülmüştür. Daha sonra karışım santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve santrifüj sonrası oluşan çamurun ve duru fazın hacimleri belirlenmiştir.



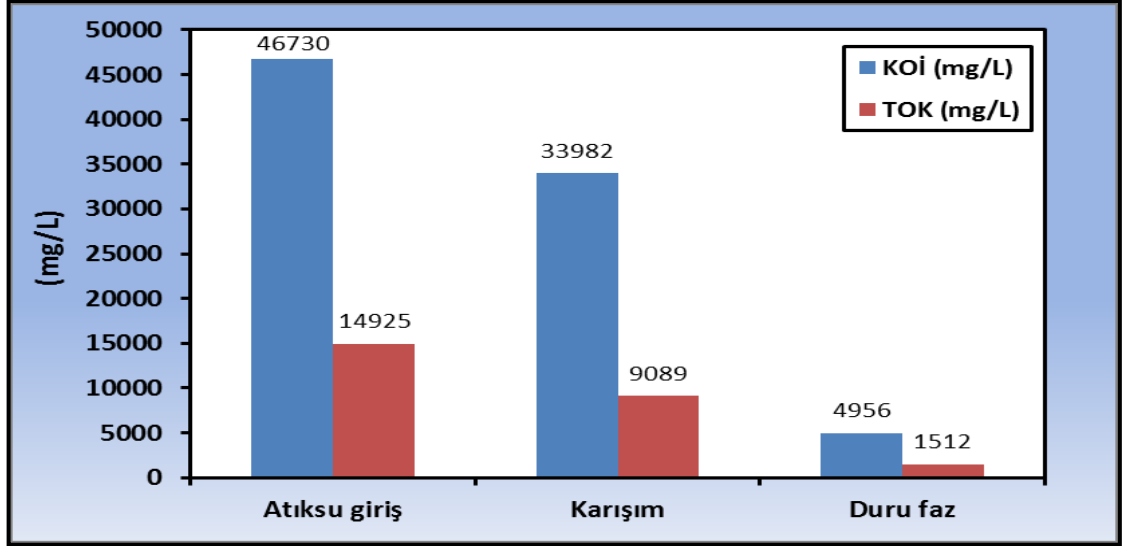
Şekil 3. 20 Fenton oksidasyonu sonrası farklı fazların KOİ dağılımları

Atıksuyun içerdiği KOİ miktarı 32711 mg' dir (KOİ miktarı ağırlık bazında verilmiştir). Şekil 3.20' de görüldüğü gibi gaz ve köpük ile giderilen KOİ miktarı 11132 mg' dir. Bu değer, beklenen atıksu hacmi ve elde edilen karışım hacmi dikkate alınarak hesaplanmıştır. Karışımın KOİ değeri 21579 mg olarak bulunmuştur. Karışımın santrifüje tabi tutulmasıyla oluşan duru fazın KOİ değeri 2678 mg' dir. Hacmi bilinen çamurun KOİ değeri, karışımın ve duru fazın KOİ değerleri farkına istinaden hesaplanmıştır.

Fazların KOİ konsantrasyonlarından anlaşılacağı üzere, KOİ' nin bir kısmı reaksiyon esnasında oluşan gaz ve köpük ile atıksudan uzaklaşmaktadır. Reaksiyon sonrası elde edilen karışımın içerdiği KOİ' nin büyük bir kısmı santrifüj sonrası elde edilen çamurda kalmaktadır. Böylelikle duru fazda yüksek oranda KOİ giderim verimi elde edilmektedir. Reaksiyon esnasında oluşan gazın toplanması ve santrifüj sonrası oluşan çamurun bertarafı ile ilgili çalışmalar devam edecektir.

3.4.4.7 Tüm Kirletici Parametrelerin Farklı Fazlardaki Konsantrasyonları

Ham atıksuyun, Fenton oksidasyonu sonrası oluşan karışımın ve santrifüj sonrası oluşan duru fazın KOİ ve TOK içerikleri Şekil 3.21' de verilmiştir.



Şekil 3. 21 Fenton oksidasyonunda atıksuyun, karışımın ve duru fazın KOİ ve TOK konsantrasyonları

Şekil 3.21' de görüldüğü gibi atıksuyun, karışımın ve duru fazın KOİ konsantrasyonu sırasıyla 46730, 33982 ve 4956 mg/L; TOK konsantrasyonu 14925, 9089, 1512 mg/L olarak bulunmuştur. Karışımındaki KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %27,3 ve %39,1 olarak bulunmuştur. Duru fazdaki KOİ ve TOK giderim verimleri ise sırasıyla %89,4 ve %89,9 olarak bulunmuştur (Bu sette köpük alınmadığından KOİ ve TOK giderim verimleri diğer optimum setlere göre daha düşüktür). Dolayısıyla bu parametrelerin asıl giderimi, çöktürme ile gerçekleşmiştir.

Atıksuyun, karışımın ve duru fazın PST, PAP ve anilin konsantrasyonları Çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3. 4 Fenton oksidasyonunda atıksuyun, karışımın ve duru fazdaki PST, PAP ve anilin konsantrasyonları

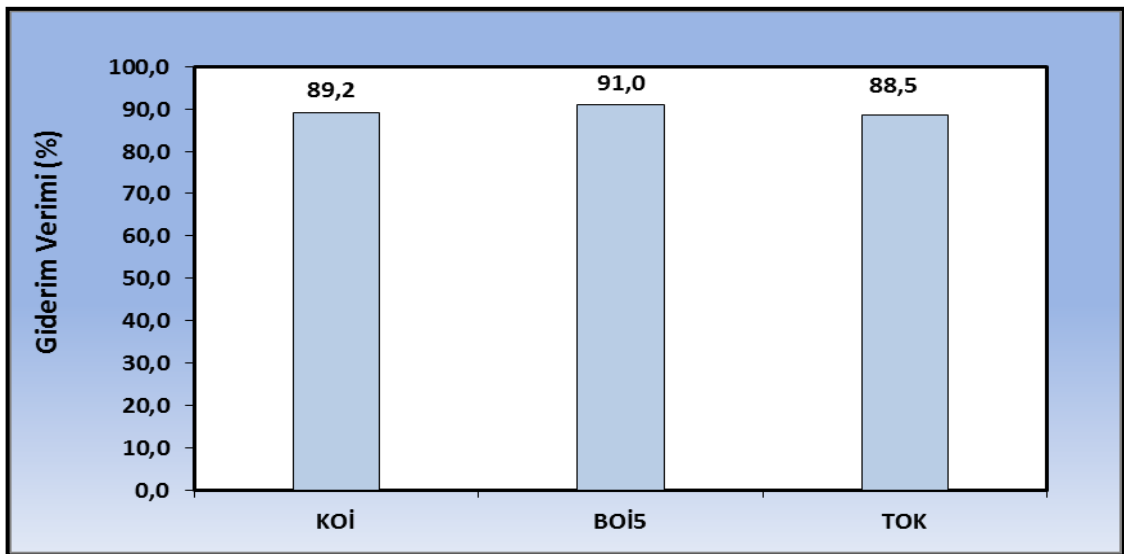
	PST (ppm)	PAP (ppm)	Anilin (ppm)
Atıksu	107	1818	2915
Karışım	1	3	32
Duru faz	1	2	17

Çizelge 3.4' ten anlaşılacağı üzere ham atıksuda, karışımında ve duru fazda PST konsantrasyonu sırasıyla 107, 1 ve 1 ppm; PAP konsantrasyonu sırasıyla 1818, 3 ve 2

ppm; anilin konsantrasyonu ise sırasıyla 2915, 32 ve 17 ppm olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyonu esnasında bu moleküllerin neredeyse tamamı parçalanmaktadır. Dolayısıyla karışımın yüksek KOİ ve TOK içeriğinin oluşan ara ürünlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Trovó vd. [23], Yang vd. [26], Andrezzi vd. [31] de PST bozunması esnasında ara ürünlerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Çalışma esnasında santrifüj sonrası duru fazda meydana gelen KOİ ve TOK parametrelerindeki düşüşün Fenton reaksiyonunun koagülasyon mekanizmasıyla gerçekleştiği söylenebilir. Diğer taraftan PST, PAP ve anilin parametrelerinin ise oksidasyon mekanizmasıyla giderildiği gerek karışımdaki gerekse santrifüj sonrası duru fazdaki değerlerden anlaşılmaktadır.

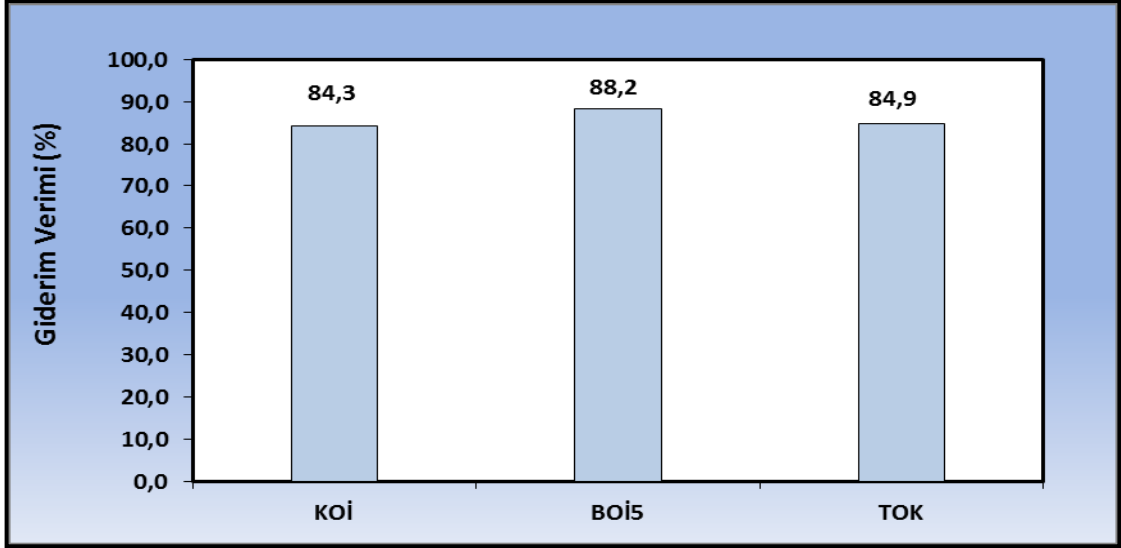
3.4.4.8 Optimum Sete Alternatif Setlerde Diğer Kirletici Parametrelerin Giderimi

Daha önce de bahsedildiği gibi optimum setin demir konsantrasyonu değiştirilerek teyit çalışmaları yapılmıştır. Fe^{+2}/H_2O_2 oranının 1/50 ve 1/90 olduğu setlerde de TOK ve BOI_5 analizleri yapılmış ve giderim verimleri açısından değerlendirilmiştir. Bu setlerin kirletici parametre giderim verimleri Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' te gösterilmiştir.



Şekil 3. 22 Fenton oksidasyonunda KOİ, BOI_5 ve TOK parametrelerinin giderim verimleri (KOI/H_2O_2 oranı 1/1, Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 1/50, süre 15 dk)

Şekil 3.22' de görüldüğü gibi KOI/H_2O_2 oranı 1/1, Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 1/50, sürenin 15 dakika olduğu sette KOİ, BOI_5 ve TOK giderim verimleri sırasıyla %89,2; %91,0 ve %88,5 olarak bulunmuştur.

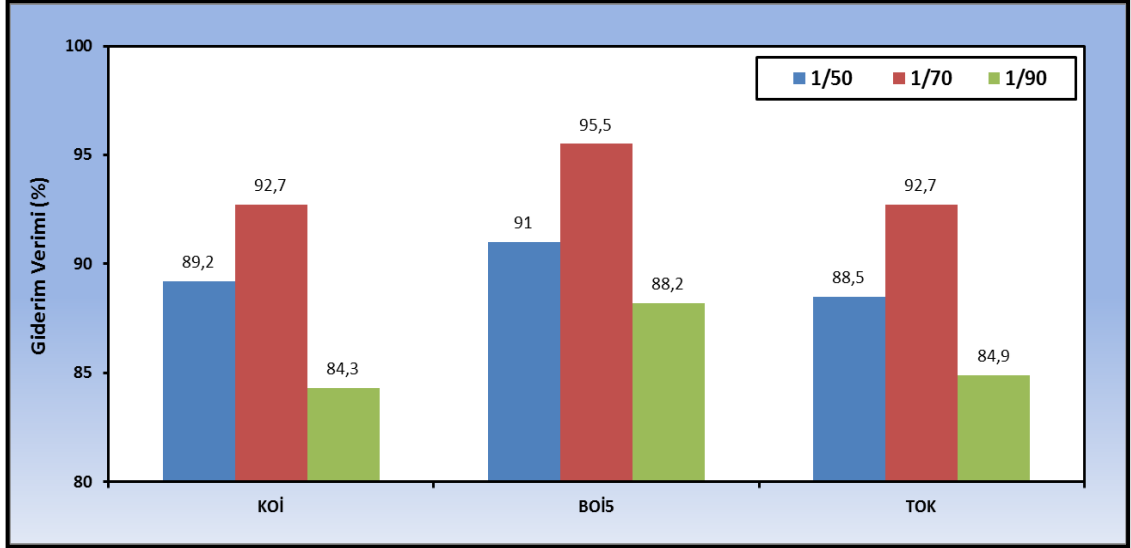


Şekil 3. 23 Fenton oksidasyonunda KOİ, BOİ₅ ve TOK parametrelerinin giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/90, süre 15 dk)

Şekil 3.23' te görüldüğü gibi KOİ/H₂O₂ oranı 1/1, Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/90, sürenin 15 dakika olduğu sette KOİ, BOİ₅ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %84,3; %88,2 ve %84,9 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' ten görüldüğü gibi 1/50 ve 1/90 Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında da KOİ, BOİ₅ ve TOK parametrelerinde giderimler gerçekleşmiş ancak bu değerler optimum set olan 1/70 oranındaki giderim verimlerinden düşük çıkmıştır.

KOİ, BOİ₅ ve TOK parametreleri için 3 farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranında giderim verimleri Şekil 3.24' te verilmiştir.



Şekil 3. 24 Fenton oksidasyonunda KOİ, BOİ₅ ve TOK parametreleri için 3 farklı Fe²⁺/H₂O₂ oranında giderim verimleri

3.4.5 Elektrokoagülasyon Çalışması

Optimum kimyasal oranı uygulanan fenton ünitesinden çıkan suyun KOİ değeri 2182-4956 mg/L arasında kalarak SKKY' nde istenen değerlerin üzerine çıkmaktadır. Ancak atıksuyun alındığı fabrika, mevcut hali ile bir organize sanayi bölgesi (OSB) içinde bulunmaktadır. Ülkemizde endüstriyel tesislerin OSB kapsamına alınmasının giderek yaygınlaştığı da bir gerçektir. Bundan dolayı bu tür endüstri kollarının atıksularının müşterek arıtma ile sonlanan tesisler kapsamında değerlendirilmesi daha doğru olacaktır. Organize sanayi bölgelerinde öngörülen ön arıtma standartlarına göre müşterek arıtma tesisine verilecek atıksuların KOİ değerleri genellikle 1000-1500 mg/L' den 6000 mg/L aralığına kadar değişmektedir. Çalışma bu hali ile hedefine ulaşmış olsa da çıkış KOİ değerini daha da aşağıya çekebilecek ek bir prosesin muhtemel katkısı da ayrıca araştırılmıştır. Söz konusu ek proses için EK yöntemi uygulanması kararlaştırılmıştır.

EK işlemine geçmeden önce tesiste oluşan evsel atıksular, Fenton çıkış suyuna karıştırılmıştır. Böylelikle PST üreten fabrikada oluşan evsel atıksuların arıtımı da sağlanmıştır.

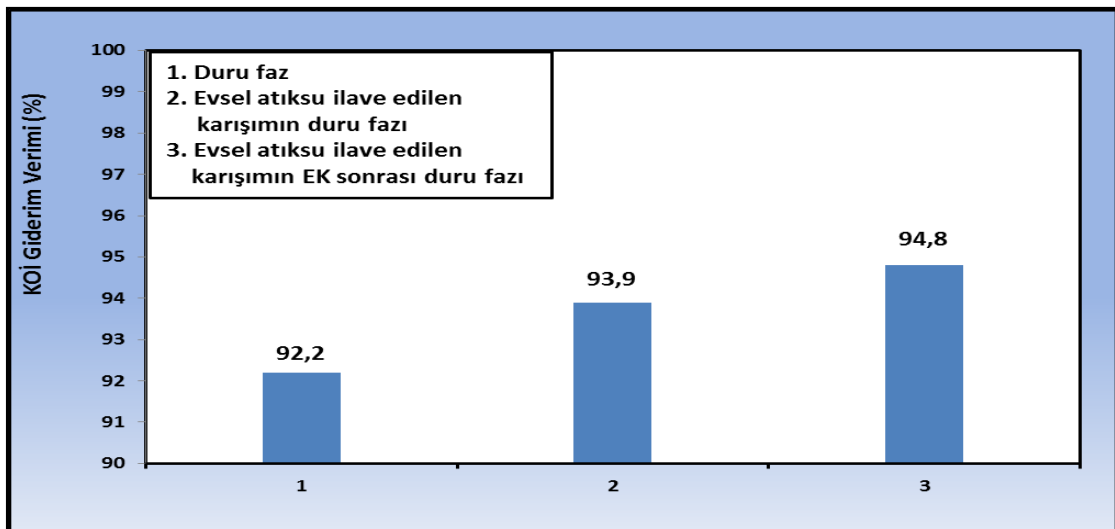
Optimum kimyasal madde oranlarında yeni bir set çalışılmış ve elde edilen karışımdan yeterli miktarda numune alınmıştır. Alınan numune, daha önceki çalışmalarda olduğu

gibi santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Geriye kalan karışıma, hacminin 1/9' u oranında evsel atıksu ilave edilmiş, oluşan yeni karışımdan numune alınmış ve alınan numune santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Evsel atıksu ilave edilen karışım, 150 A/m² akım şiddetinde 15 dakika EK işlemine tabi tutulmuştur. EK işlemi esnasında numunenin yüzeyinde aşırı köpük oluşumu meydana gelmiştir (Şekil 3.25). Oluşan köpük uzaklaştırıldıktan sonra karışım, santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. 3 farklı karışımın, santrifüj işleminden sonra oluşan duru fazlarında KOİ analizleri yapılmıştır.



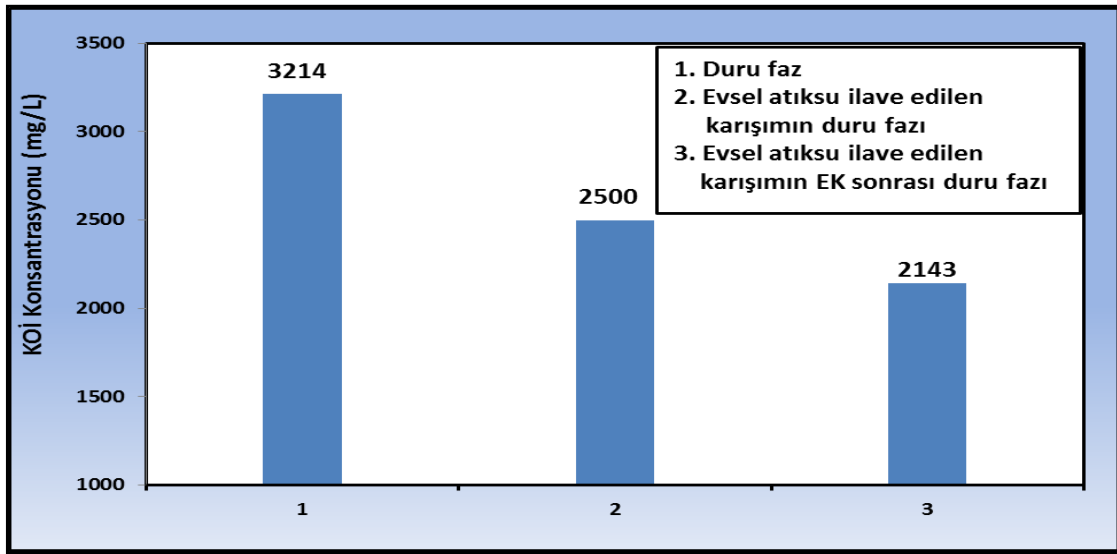
Şekil 3. 25 Fenton oksidasyonu sonrası numunede elektrokoagülasyon işlemi

Fenton oksidasyonu sonrasında elde edilen 3 farklı duru fazın KOİ giderim verimleri Şekil 3.26' da gösterilmiştir.



Şekil 3. 26 EK işleminde KOİ giderim verimleri

Şekil 3.26' da görüldüğü üzere Fenton oksidasyonu sonrası oluşan karışımın duru fazı, evsel atıksu ilave edilen karışımın duru fazı ve evsel atıksu ilave edilen karışımın EK sonrası duru fazının ham atıksuyun KOİ değeri ile mukayese edilerek, hesaplanan giderim verimleri sırasıyla %92,2; %93,9 ve %94,8 olarak bulunmuştur. Toplam KOİ giderim verimi açısından bakıldığında EK işlemi sonrasında verimde belirgin bir artış görülmemiştir. Ancak bu 3 faza ait KOİ değerleri alıcı ortama deşarj açısından değişiklik arz etmektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3. 27 EK işleminde KOİ çıkış konsantrasyonları

Şekil 3.27' de görüldüğü üzere Fenton oksidasyonu sonrası oluşan karışımın duru fazı, evsel atıksu ilave edilen karışımın duru fazı ve evsel atıksu ilave edilen karışımın EK sonrası duru fazının KOİ' leri sırasıyla 3214, 2500 ve 2143 mg/L olarak bulunmuştur. Fenton sonrası elde edilen karışıma evsel atıksu ilave edilmesiyle duru fazın KOİ' si %22,2 oranında, evsel atıksu ilave edilen karışıma EK uygulanmasıyla ise %33,3 oranında azalmıştır. Bu açıdan bakıldığında yüksek KOİ içeren atıksularda istenilen KOİ değerini elde etmek için, çıkış sularının Fenton oksidasyonu sonrasında evsel atıksu ile karıştırılabileceği ve de ilave bir prosesle KOİ çıkışının daha alt değerlere çekilebileceği belirlenmiştir.

3.5 Foto-Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

Foto-Fenton oksidasyonu, Fenton oksidasyonu aşaması sona erdikten sonra bu çalışmaların ışığında yürütülmüştür.

3.5.1 Foto-Fenton Oksidasyonunun Deney Prosedürü

Foto-Fenton oksidasyonunun deney prosesürü, Fenton oksidasyonu deney prosedürüyle aynı şekilde uygulanmıştır. Fenton deneyleri, üzeri açık bir beherde gerçekleştirilirken; foto-Fenton deneylerinde üzeri kapalı, soğutma suyu düzeneğine sahip paslanmaz çelikten yapılmış, 1 L hacminde foto-reaktör kullanılmıştır. Foto-reaktöre quartz cam içinde 10 W gücünde, 254 nm dalga boyunda UV lamba yerleştirilmiştir. Foto-Fenton oksidasyonu sırasında kullanılan deney düzeneği, Şekil 3.28' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 28 Foto-Fenton oksidasyonu esnasında deney düzeneği

Şekil 3.28' de görüldüğü gibi foto-Fenton reaktörü, karıştırıcının üzerine yerleştirilmiş ve deney boyunca 350 rpm' de karıştırılmıştır (Karıştırma hızı, deneme çalışmaları sonucu bulunmuştur. Foto-reaktörün geometrik yapısından dolayı Fenton oksidasyonu deneylerine nazaran daha hızlı karıştırmak gerekmektedir). Reaktör üzerinde 3 adet prop girişi tasarlanmış, ikisine pH ve sıcaklık propları yerleştirilmiş; diğer prop girişinden ise reaksiyon esnasında kullanılan kimyasal maddeler dozlanmıştır. Reaksiyon esnasında UV lamba çalıştırılmıştır. UV lambanın ısınarak zarar görmemesi için deney esnasında soğutma suyu kullanılmış ve sıcaklık 20-25 °C arasında sabit tutulmuştur. Reaksiyon sonunda Fenton deneylerinde olduğu gibi pH, 6' ya yükseltilmiş ve numune çökmesi için santrifüj işlemine tabi tutulmuştur.

3.5.2 Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum Seti Bulma Çalışmaları

Foto-Fenton oksidasyonunda optimizasyon çalışmaları, Fenton oksidasyonunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda yürütülmüştür. Tüm setler, 15 dakika reaksiyon süresinde çalışılmıştır. Setlerde KOİ giderim veriminin yanısıra TOK giderim verimi de hesaplanmıştır.

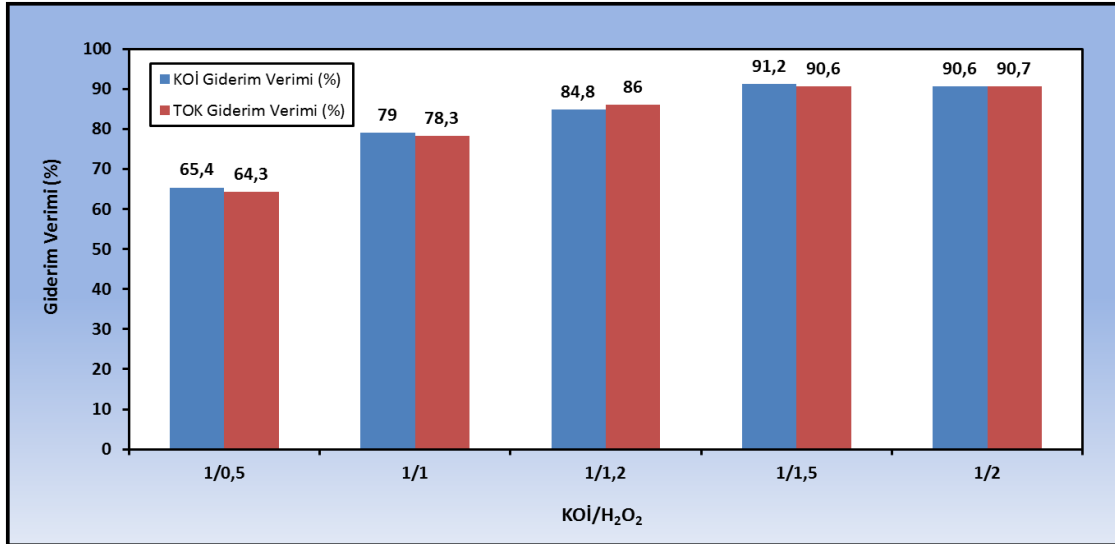
Çizelge 3. 5 Foto-Fenton oksidasyonunda optimizasyon çalışmaları

Set No	KOİ/H ₂ O ₂	Fe ⁺² /H ₂ O ₂	KOİ Giderim Verimi (%)	TOK Giderim Verimi (%)
1	1/1	1/70	79	78,3
2	1/1	1/50	68,5	72,6
3	1/1	1/100	79,9	78,8
4	1/1	1/120	65,1	69,0
5	1/0,5	1/70	65,4	64,3
6	1/0,5	1/100	55,6	56,4
7	1/1,2	1/50	68,5	72,7
8	1/1,2	1/70	84,8	86
9	1/1,2	1/85	71,6	75,9
10	1/1,2	1/100	54,7	68,2
11	1/1,5	1/50	91,2	89,6
12	1/1,5	1/70	91,2	90,6
13	1/1,5	1/85	84	88,1
14	1/1,5	1/100	80,8	86,8
15	1/2	1/70	90,6	90,7
16	1/2	1/100	85,9	86,4

Çizelge 3.5' te görüldüğü üzere optimizasyon çalışmalarına KOİ/H₂O₂ oranının 1/1 ve Fe⁺²/H₂O₂ oranının 1/70 olduğu Fenton oksidasyonunun optimum setinden başlanmıştır. Aynı kimyasal miktarı kullanılarak elde edilen KOİ ve TOK giderim verimlerinin Fenton oksidasyondan elde edilen verimlere göre bir hayli düşük olduğu görülmüş ve optimum seti bulmak amacıyla farklı KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında çalışmalar yapılmıştır.

3.5.2.1 KOİ/H₂O₂ Oranının KOİ ve TOK Giderim Verimlerine Etkisi

Fenton ve foto-Fenton oksidasyonlarında optimum Fe⁺²/H₂O₂ oranı olarak belirlenen “1/70” değeri sabit tutularak farklı KOİ/H₂O₂ oranlarının KOİ ve TOK giderim verimlerine etkisi belirlenmiştir (Şekil 3.29).

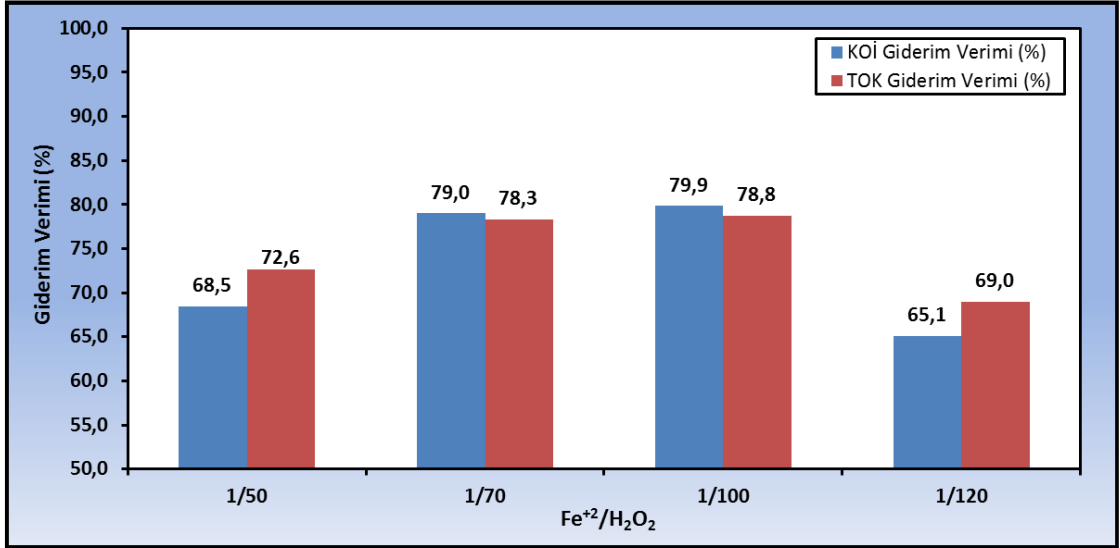


Şekil 3. 29 Foto-Fenton oksidasyonunda farklı KOİ/H₂O₂ oranlarının KOİ ve TOK giderim verimleri (Fe⁺²/H₂O₂ oranı 1/70)

Şekil 3.29’ da görüldüğü üzere “1/70” Fe⁺²/H₂O₂ oranında 1/0,5; 1/1; 1/1,2; 1/1,5 ve 1/2 KOİ/H₂O₂ oranlarında elde edilen KOİ-TOK giderim verimleri sırasıyla %65,4-%64,3; %79-%78,3; %84,8-%86; %91,2-%90,6; %90,6-%90,7 olarak bulunmuştur. En yüksek giderim verimleri, KOİ/H₂O₂ oranının “1/1,5” ve “1/2” olduğu setlerde elde edilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında ve kullanılan kimyasal miktarları dikkate alındığında optimum KOİ/H₂O₂ oranı, “1/1,5” olarak belirlenmiştir.

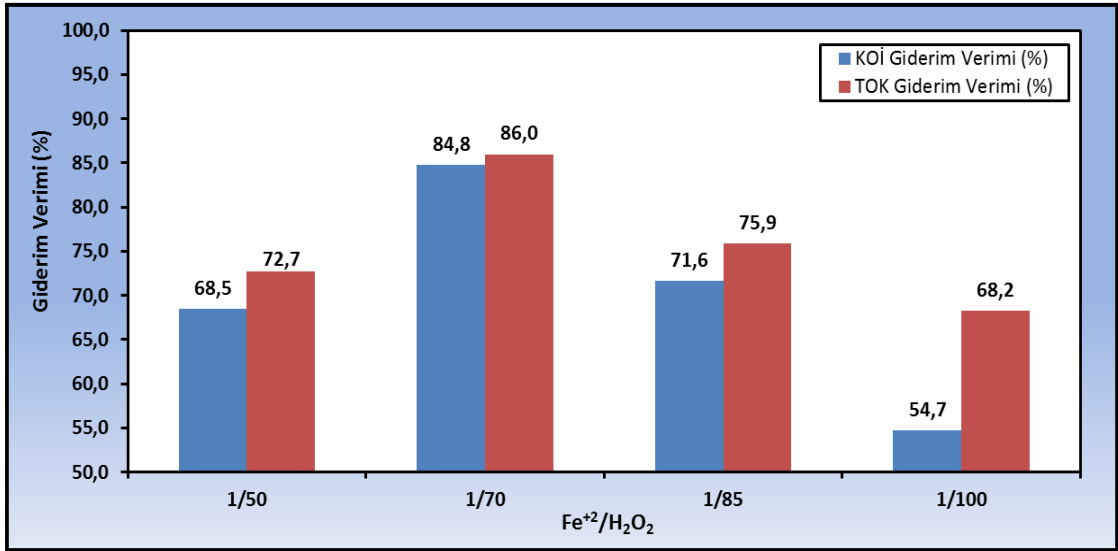
3.5.2.2 Fe⁺²/H₂O₂ Oranının KOİ ve TOK Giderim Verimlerine Etkisi

Çalışmanın başlangıcında KOİ/H₂O₂ oranı 1/1 olarak belirlenmiş ve farklı Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında foto-Fenton oksidasyonu çalışmaları yapılmıştır. Beklenen giderim verimlerinin elde edilememesinden dolayı hidrojen peroksit miktarı artırılarak KOİ/H₂O₂ oranının “1/1,2” ve “1/1,5” olarak belirlendiği setlerde farklı demir miktarlarının KOİ ve TOK giderim verimlerine etkileri; Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’ de gösterilmiştir.



Şekil 3. 30 Foto-Fenton oksidasyonunda farklı Fe²⁺/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1)

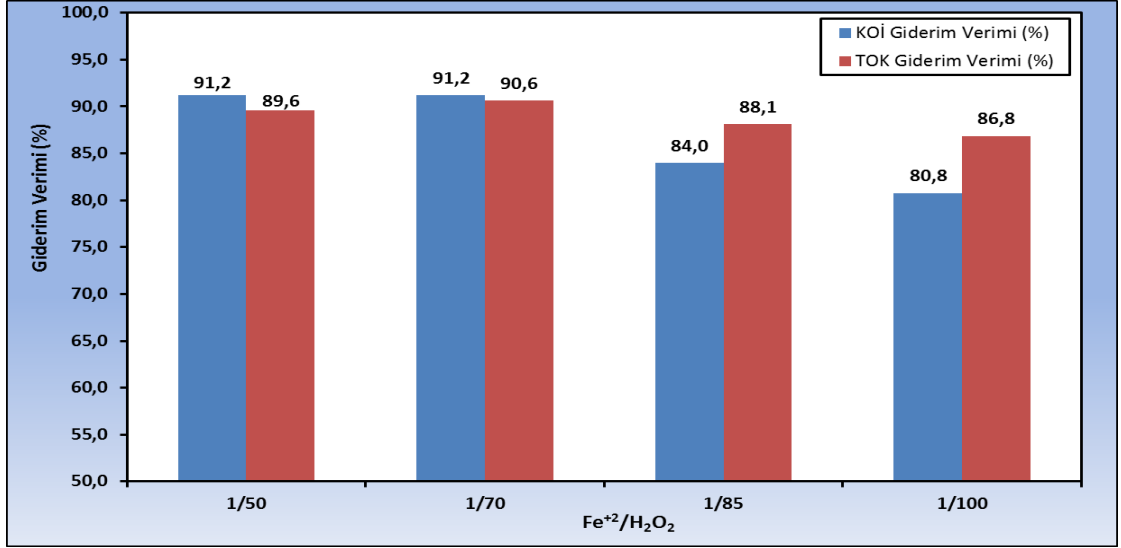
Şekil 3.30' da görüldüğü üzere "1/1" KOİ/H₂O₂ oranında 1/50, 1/70, 1/100 ve 1/120 Fe²⁺/H₂O₂ oranlarında elde edilen KOİ-TOK giderim verimleri sırasıyla %68,5-%72,6; %79-%78,3; %79,9-%78,8 ve %65,1-%69 olarak bulunmuştur. KOİ/H₂O₂ oranının "1/1" olduğu setlerde en yüksek giderim verimi "1/100" Fe²⁺/H₂O₂ oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 31 Foto-Fenton oksidasyonunda Farklı Fe²⁺/H₂O₂ oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/H₂O₂ oranı 1/1,2)

Şekil 3.31' de görüldüğü üzere "1/1,2" KOİ/H₂O₂ oranında 1/50, 1/70, 1/85 ve 1/100 Fe²⁺/H₂O₂ oranlarında elde edilen KOİ-TOK giderim verimleri sırasıyla %68,5-%72,7; %84,8-%86; %71,6-%75,9 ve %54,7-%68,2 olarak bulunmuştur. KOİ/H₂O₂ oranının

“1/1,2” olduğu setlerde en yüksek giderim verimleri “1/70” Fe^{+2}/H_2O_2 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 32 Foto-Fenton oksidasyonunda Farklı Fe^{+2}/H_2O_2 oranlarının KOİ giderim verimleri (KOİ/ H_2O_2 oranı 1/1,5)

Şekil 3.32’ de görüldüğü üzere “1/1,5” KOİ/ H_2O_2 oranında 1/50, 1/70, 1/85 ve 1/100 Fe^{+2}/H_2O_2 oranlarında elde edilen KOİ-TOK giderim verimleri sırasıyla %91,2-%89,6; %91,2-%90,6; %84,0-%88,1 ve %80,8-%86,8 olarak bulunmuştur. KOİ/ H_2O_2 oranının “1/1,5” olduğu setlerde en yüksek giderim verimleri “1/50” ve “1/70” Fe^{+2}/H_2O_2 oranlarında gerçekleşmiştir. KOİ/ H_2O_2 oranının “1/1,5” olduğu setlerde optimum Fe^{+2}/H_2O_2 oranı “1/70” olarak belirlenmiştir.

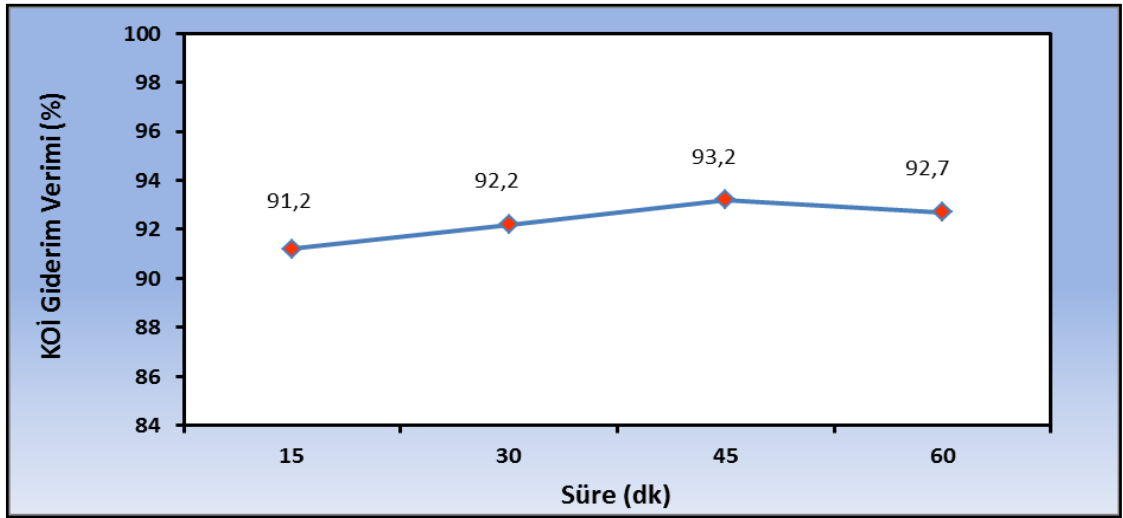
Genellikle tüm setlerin KOİ ve TOK giderim verimleri birbirine yakınken demir konsantrasyonunun azalmasıyla TOK giderim verimlerinin KOİ giderim verimlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, ortamda yeterli miktarda Fe^{+2} iyonunun bulunmamasından dolayı oksidasyon için yeterli $\bullet OH$ oluşmaması ve reaksiyon sonrası numunede kalan peroksitin KOİ değerini yükseltmesi olarak tahmin edilmektedir.

Çalışmada KOİ ve TOK gideriminde en yüksek verim sırasıyla %91,2 ve %90,6 olarak “1/1,5-1/70” KOİ/ H_2O_2 - Fe^{+2}/H_2O_2 oranlarında elde edilmiştir. Bu set, foto-Fenton oksidasyonunun optimum seti olarak belirlenmiştir.

3.5.3 Optimum Set ile Yapılan Çalışmalar

3.5.3.1 Reaksiyon Süresinin KOİ Giderim Verimine Etkisi

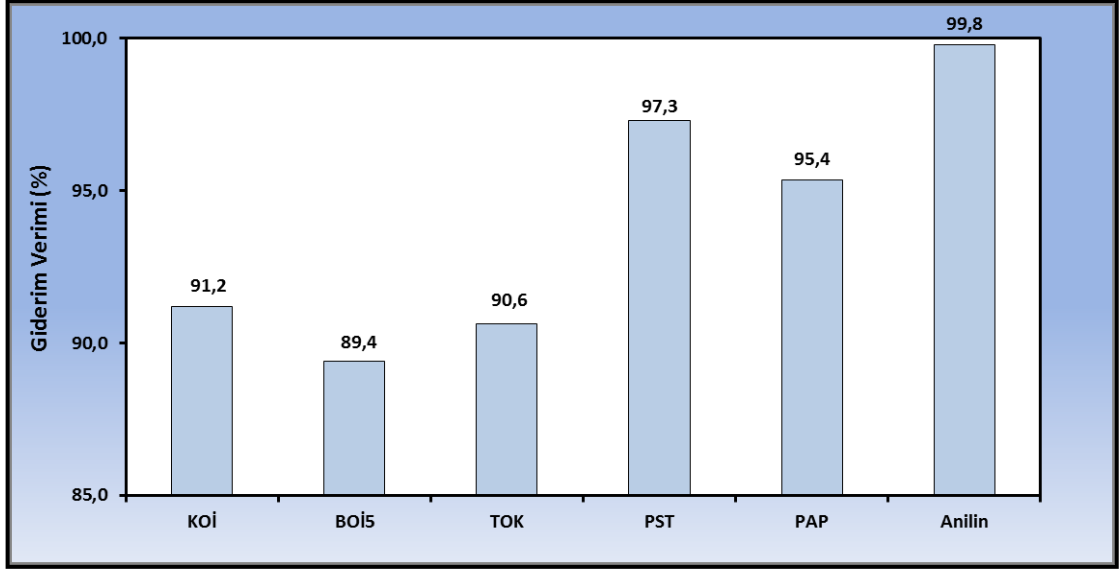
Foto-Fenton oksidasyonu optimizasyon çalışmalarının tümünde 15 dakika reaksiyon süresinde çalışılmıştır. “1/1,5-1/70” KOİ/H₂O₂-Fe²⁺/H₂O₂ oranlarının kullanıldığı set, optimum set olarak belirlendikten sonra 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere farklı reaksiyon sürelerinde çalışılarak sürenin KOİ giderim verimine etkisi belirlenmiştir (Şekil 3.33).



Şekil 3. 33 Foto-Fenton oksidasyonunda reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine etkisi Şekil 3.33' te görüldüğü üzere 15, 30, 45 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde sırasıyla %91,2; %92,2; %93,2 ve %92,7 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu çalışmasında olduğu gibi reaksiyon süresinin artmasıyla KOİ giderim verimi 45 dakikaya kadar artış göstermiş, daha sonra düşüşe geçmiştir. Dört farklı sürenin de KOİ giderim verimleri birbirine çok yakındır. 45 dakika reaksiyon süresinin en yüksek KOİ giderim verimini gerçekleştirdiği görülmüştür.

3.5.3.2 Optimum Sette Diğer Kirletici Parametrelerin Giderimi

Çalışılan optimum setin KOİ ve TOK analizlerinin yanısıra BOİ₅, PST, PAP ve anilin analizleri de yapılmış ve giderim verimleri Şekil 3.34' te gösterilmiştir.



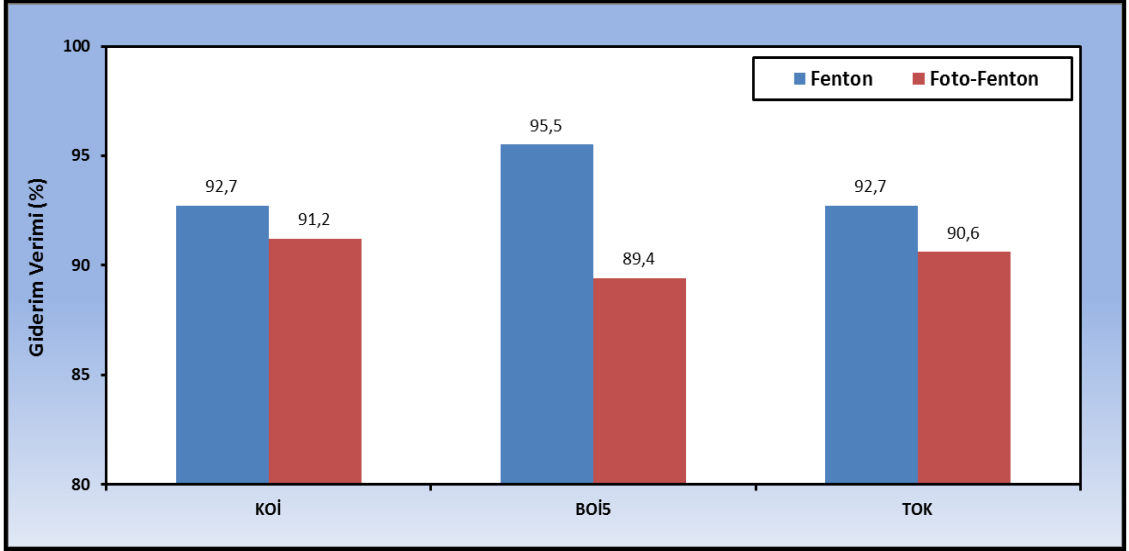
Şekil 3. 34 Foto-Fenton oksidasyonunda optimum sette kirletici parametre giderim verimleri

Daha önce bahsedildiği gibi optimum sette KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %91,2 ve %90,6 olarak bulunmuştur. Bu parametrelere ek olarak optimum setin BOİ₅, PST, PAP ve anilin analizleri de yapılmıştır. BOİ₅, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla %89,4; %97,3; %95,4 ve % 99,8 olarak bulunmuştur. Tüm kirletici parametrelerin giderim verimlerinin Fenton oksidasyonunda olduğu gibi birbirlerine çok yakın ve bir hayli yüksek oldukları görülmüştür. Bu parametrelere ek olarak optimum setin amonyak analizi de yapılmış ve amonyak giderim verimi, %27 olarak bulunmuştur. Amonyak giderim veriminin diğer kirletici parametrelerin giderim verimlerine kıyasla çok düşük olduğu görülmüştür. Amonyak giderimi için ilave bir arıtma yöntemi uygulanması düşünülmektedir.

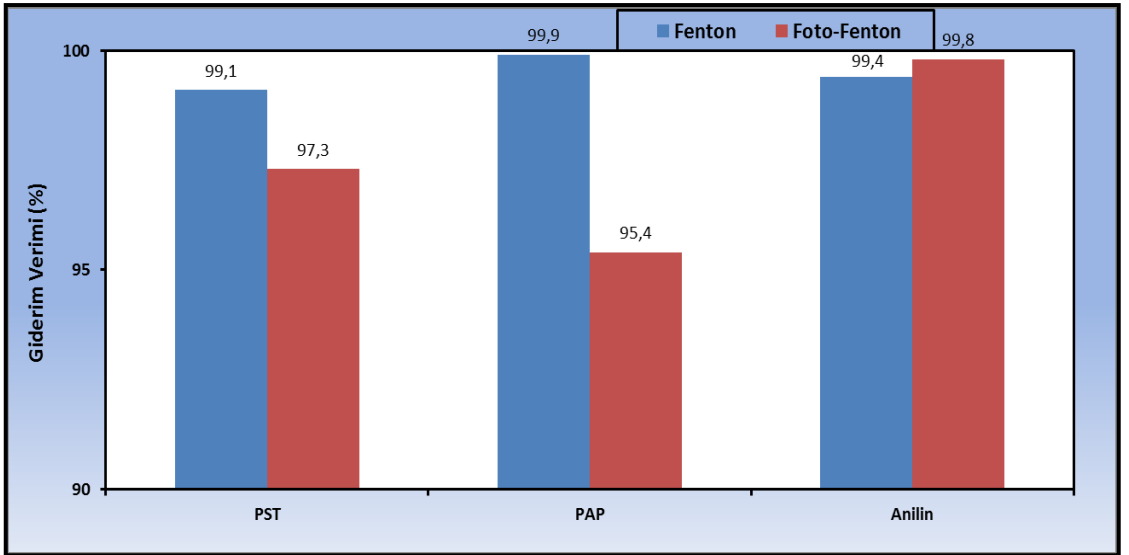
3.6 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

3.6.1 Fenton ve Foto-Fenton Oksidasyonlarının Mukayesesi

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu çalışmalarında optimum setler bulunmuş ve bulunan optimum setlerin KOİ, TOK, BOİ₅, PAP, PST ve anilin parametreleri analizleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu oksidasyonların giderim verimleri Şekil 3.35' te ve Şekil 3.36' da gösterilmiştir.



Şekil 3. 35 Fenton ve foto-Fenton oksidasyonlarında KOİ, BOİ₅ ve TOK parametrelerinin giderim verimlerinin mukayesesi



Şekil 3. 36 Fenton ve foto-Fenton oksidasyonlarında PST, PAP ve anilin parametrelerinin giderim verimlerinin mukayesesi

Şekil 3.35' te ve Şekil 3.36' da görüldüğü üzere, anilin hariç tüm kirletici parametrelerin giderim verimleri Fenton oksidasyonunda daha yüksektir. Fenton oksidasyonunda optimum kimyasal oranı, KOİ/H₂O₂ "1/1"-Fe⁺²/H₂O₂ "1/70"; foto-Fenton oksidasyonunda ise bu oran, KOİ/H₂O₂ "1/1,5"-Fe⁺²/H₂O₂ "1/70" olarak bulunmuştur. Oranlardan anlaşılacağı üzere Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan H₂O₂ ve Fe⁺² miktarları Fenton oksidasyonunda kullanılan miktarlardan daha fazladır. Foto-Fenton

oksidasyonunda UV lambanın da kullanıldığı dikkate alındığında her bakımdan Fenton oksidasyonu daha avantajlı gözükmemektedir.

Literatürde Foto-Fenton oksidasyonunun Fenton oksidasyonuna göre daha iyi verim sağladığı belirtilmektedir [101], [104]. Ancak, bu çalışmada foto-Fenton oksidasyonundan istenilen verimin alınmamasının reaksiyon sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fenton oksidasyonunun sıcaklık değişimi çalışmalarından da anlaşıldığı gibi reaksiyon, ekzotermik bir reaksiyondur ve de sıcaklığın yükselmesi oksidasyon işleminin aktivitesine işaret etmektedir. Foto-Fenton oksidasyonunda ise sistem içerisinde soğutma suyunun sirküle edilmesinden dolayı sıcaklık 20-25 °C aralığında sabit kalarak, sıcaklık artışının reaksiyona kattığı olumlu etki ortadan kalkmış olmaktadır. Böylelikle, reaksiyon zinciri olumsuz etkilenecek verimin düşüşüne sebebiyet vermektedir.

Çalışmalar halen devam etmekte olup farklı UV lambaları kullanımının giderim verimine etkisi araştırılmaktadır. Çalışma tamamlandıktan sonra yeniden yapılacak bir yorumla bu konu aydınlığa kavuşacaktır.

3.6.2 Deney Sonuçlarının Literatür Çalışmaları ile Mukayesesi

Parasetamol gideriminde uygulanan farklı arıtma yöntemleri ve kirletici parametre giderim verimleri Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Çizelge 3. 6 Parasetamol gideriminde uygulanan farklı arıtma yöntemlerinin kronolojik sıralanışı

Atıksuyun cinsi	Arıtma yöntemi	Giderim verimi	Referans
Sentetik parasetamol çözeltisi	Ozon	%30 PST	Andreozzi vd. (2003) [31]
Sentetik parasetamol çözeltisi	H ₂ O ₂ fotoliz	%40 PST	Andreozzi vd. (2003) [31]
Sentetik parasetamol çözeltisi	İleri elektrokimyasal oksidasyon	%65 TOK	Sires vd. (2004) [20]
Parasetamol sentez atıksuyu	Fenton	%75 KOİ	Keriş (2008) [105]
Parasetamol sentez atıksuyu	Fenton+anaerobik arıtma	%98 KOİ	Keriş (2008) [105]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Sonoliz	%95 PST	Isariebel vd. (2009) [33]

Çizelge 3. 6 Parasetamol gideriminde uygulanan farklı arıtma yöntemlerinin kronolojik sıralanışı (Devam)

Atıksuyun cinsi	Arıtma yöntemi	Giderim verimi	Referans
Sentetik parasetamol çözeltisi	Yüzey altı akışlı sulak alan	%99,9 PST	Ranieri vd. (2011) [38]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Biyoadsorption (bitkisel sünger)	%40 PST	Ribeiro vd. (2011) [9]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Biyoadsorption (aktif karbon)	%45 PST	Ribeiro vd. (2011) [9]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Biyoadsorption (şeker kamışı)	%60 PST	Ribeiro vd. (2011) [9]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Foto-Fenton	%83 KOİ, %71 TOK, %94 BOİ	Duran vd. (2011) [3]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Foto-Fenton	%60 Çözünmüş organik karbon	Jordá vd. (2011) [19]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Saf bakteri kültürleri	%87,1 PST	Zhang vd. (2012) [40]
Sentetik parasetamol çözeltisi	İleri oksidasyon prosesleri	%80-%99 TOK	Valdez vd. (2012) [24]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Aktif çamur	%90 PST	Balcı vd. (2012) [15]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Fenton	%99,6 PST	Luna vd. (2013) [17]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Sonoliz	%13 TOK	Jagannathan vd. (2013) [34]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Sonoliz+TiO ₂	%71 TOK	Jagannathan vd. (2013) [34]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Sonoliz+fotokataliz	%67 TOK	Jagannathan vd. (2013) [34]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Ultrases+Fe ⁺³	%10 TOK	Jagannathan vd. (2013) [34]
Sentetik parasetamol çözeltisi	UV+ Fe ⁺³	%66 TOK	Jagannathan vd. (2013) [34]
Sentetik parasetamol çözeltisi	Fenton	%99 PST, %34 KOİ, %14 TOK	Su vd. (2013) [16]
Parasetamol sentez atıksuyu	Fenton	%92,7 KOİ, %95,5 BOİ₅, %92,7 TOK, %99,1 PST, %99,9 PAP, %99,4 anilin	Mevcut çalışma
Parasetamol sentez atıksuyu	Foto-Fenton	%91,2 KOİ, %89,4 BOİ₅, %90,6 TOK, %97,3 PST, %95,4 PAP, %99,8 anilin	Mevcut çalışma

Çizelge 3.6' da görüldüğü üzere PST gideriminde genellikle ileri oksidasyon teknikleri kullanılmakla beraber biyoadsorption, saf bakteri kültürleri, aktif çamur ve anaerobik

arıtım gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Giderim verimleri genellikle PST ve TOK parametreleri üzerinden hesaplanmaktadır. Yapılmış literatür çalışmaları incelendiğinde PST giderim veriminin %30-%99,9; TOK giderim veriminin %10-%99 gibi geniş aralıklarda değiştiği görülmektedir. Yapılan çalışmada elde edilen giderim verimlerinin literatür çalışmalarına kıyasla hayli yüksek olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında genellikle sentetik olarak hazırlanmış PST çözeltisi kullanılmıştır. Mevcut çalışmada ise PST sentez işleminden oluşan gerçek atıksu kullanılmış ve atıksuyun içerdiği diğer kirletici parametrelerin (BOI_5 , PST, PAP ve anilin) de giderim verimleri hesaplanmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında bir ilaç firmasının PST sentez ünitesinden alınan atıksuyun Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu yöntemleriyle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Fenton oksidasyonunda tüm KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek giderim veriminin %88,1 ile "1/1-1/70" KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranında elde edildiği görülmüştür. Oksidasyon sonrası optimum setin permanganametrik metotla kalan peroksit tayini yapılmış ve kalan peroksit miktarının %1' in altında olduğu görülmüştür. Böylece ilave edilen hidrojen peroksitin neredeyse tamamının reaksiyon esnasında kullanıldığı anlaşılmıştır.
2. Optimum set için yapılan giderim verimi geliştirme çalışmaları adı altında, anyonik polielektrolit, katyonik polielektrolit ve santrifüj kullanılarak farklı çöktürme alternatifleri denenmiş ve en iyi KOİ giderim veriminin (%92,7±0,628) santrifüj ile çöktürme sonrası elde edildiği görülmüştür.
3. Farklı çöktürme pH' ları denenmiş ve pH 6, 7, 8, ve 9' da KOİ giderim veriminin değişmediği görülmüştür. pH 6' da santrifüj ile yapılan çöktürme sonucunda KOİ giderim veriminde artış görülmüştür.

4. Optimum setin birçok kez tekrarlanması sonucunda KOİ, BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla %92,7±0,628, %95,5±0,123, %92,7±0,107, %99,1; %99,9 ve % 99,4 olarak bulunmuştur.
5. 15, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere farklı reaksiyon sürelerinin KOİ giderim verimine etkisi incelenmiş ve 45 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ giderim veriminin %94,5' e kadar çıktığı görülmüştür.
6. KOİ, TOK, PST, PAP ve anilin parametrelerinin reaksiyon esnasında değişimleri incelenmiş, PST ve PAP konsantrasyonlarının ilk 5 dakika içerisinde artması dışında diğer tüm parametrelerin reaksiyon esnasında azaldığı görülmüştür. Sıcaklık değerleri kaydedilen tüm setlerin zamana bağlı sıcaklık değişimleri incelendiğinde tüm setlerin yüksek regresyon katsayısıyla 2. dereceden polinom denklemine uyduğu görülmüştür.
7. Yine yapılan farklı bir çalışmada Fenton oksidasyonu sonucu oluşan farklı fazların içerdiği KOİ miktarları (mg) incelenmiş, 32711 mg KOİ içeren atıksuyun KOİ içeriğinin 11132 mg' sinin gaz ve köpük ile giderildiği, 18901 mg' sinin santrifüj sonrası oluşan çamura geçtiği ve 2678 mg' sinin ise süzüntüde kaldığı tespit edilmiştir. Tüm kirletici parametrelerin, Fenton sonrası oluşan karışım ve santrifüj sonrası oluşan süzüntüdeki konsantrasyonları incelendiğinde KOİ ve TOK parametrelerinin Fenton reaksiyonunun koagülasyon mekanizmasıyla; PST, PAP ve anilin parametrelerinin ise oksidasyon mekanizmasıyla giderildiği söylenmektedir.
8. Fenton oksidasyonu sonrasında elde edilen karışım evsel atıksu ile karıştırılmış ve karışıma elektrokoagülasyon işlemi uygulanmıştır. Çıkış KOİ değeri 3214 mg/L' den 2143 mg/L' ye indiği görülmüştür. Çalışma sonucunda yüksek KOİ içeren atıksularda istenilen KOİ değerini elde etmek için çıkış sularının Fenton oksidasyonu sonrasında evsel atıksu ile karıştırılabileceği ve de ilave bir prosesle KOİ çıkışını daha alt değerlere çekmenin mümkün olabileceği görülmüştür.

9. Foto-Fenton oksidasyonunda, KOİ ve TOK gideriminde en yüksek verim sırasıyla %91,2 ve %90,6 olarak "1/1,5-1/70" KOİ/H₂O₂-Fe⁺²/H₂O₂ oranlarında elde edilmiştir. Bu set, foto-Fenton oksidasyonunun optimum seti olarak belirlenmiştir. Optimum setin KOİ, BOİ₅, TOK, PST, PAP ve anilin giderim verimleri sırasıyla %91,2; %89,4; %90,6; %97,3; %95,4 ve % 99,8 olarak bulunmuştur.
10. Foto-Fenton oksidasyonunda da 15, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere farklı reaksiyon sürelerinin KOİ giderim verimine etkisi incelenmiş ve 45 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ giderim veriminin %93,2' ye kadar çıktığı görülmüştür.
11. Kirletici parametre giderim verimleri, optimum setlerdeki kimyasal miktarları ve UV lamba maliyeti dikkate alındığında Fenton oksidasyonunun foto-Fenton oksidasyonuna göre daha üstün olduğu görülmektedir. Ancak çalışmalar sürmekte olup farklı güçteki UV lambaları kullanımıyla giderim verimine etkisi araştırılmaktadır.

Halen devam etmekte olan çalışmada farklı ileri oksidasyon yöntemleri kullanılarak en uygun yöntem belirlendikten sonra sülfat, amonyak ve TKN gibi parametrelerin de giderimleri araştırılacaktır. Ayrıca oksidasyon sonrası yüksek KOİ ve TOK konsantrasyonuna sahip çamurun giderimi için de çalışmaların devam etmesi düşünülmektedir.

Yukarıda özetlenen tüm sonuçlar; araştırmanın bu aşamasına kadar PST içeren atıksuların gideriminde mevcut tüm literatür çalışmaları da göz önünde bulundurulduğunda Fenton prosesinin başarı ile uygulanabileceğine işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressina, Y. ve Munter, R., (2008). "Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production", *Chemosphere*, 70:1525-1531.
- [2] Marco-Urrea, E., Radjenović, J., Caminal G., Petrović, M., Vicent, T. ve Barceló, D., (2010). "Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibric acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*", *Water Research*, 44:521-532.
- [3] Durán, A., Monteagudo, J.M., Carnicer, A. ve Ruiz-Murillo, M., (2011). "Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant", *Desalination* 270:124-129.
- [4] Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International* 35:402-417.
- [5] Bautitz, I.R. ve Nogueira, R.F.P., (2010). "Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process", *Catalysis Today* 151:94-99.
- [6] Mendéz-Arriaga, F., Torres-Palma, R.A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. ve Pulgarin, C., (2009). "Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes", *Water Research*, 43:3984-3991.
- [7] Sönmez, G. ve Işık, M., (2013). "Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6(1):68-73.
- [8] Sirtori, C., Zapata, A., Oller, W., Gernjak, W., Agüera, A. ve Malato, S., (2009). "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment", *Water Research*, 43:661-668.
- [9] Ribeiro, A.V.F.N., Belisário, M., Galazzi, R.M., Balthazar, D.C., Pereira, M.G. ve Ribeiro, J.N., (2011). "Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media", *Electronic Journal of Biotechnology*, DOI: 10.2225/vol14-issue6-fulltext-8.

- [10] Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E.M., Ferrer I. ve Fernández-Alba, A.R., (2005). "Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway", *Environ. Sci. Technol.*, 39:8300-8306.
- [11] Mavronikola, C., Demetriou, M., Hapeshi, E., Partassides, D., Michael, C., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., (2009). "Mineralisation of the antibiotic amoxicillin in pure and surface waters by artificial UVA- and sunlight-induced Fenton oxidation", *Society of Chemical Industry*, DOI 10.1002/jctb.2159.
- [12] Xing, Z.P. ve Sun, D.Z., (2009). "Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process", 168:1264-1268.
- [13] Sirés-Sadornil, I., (2006). *Electrochemical Advanced Oxidation Processes for the Removal of the Drugs Paracetamol, Clofibrilic Acid, Chlorophen from Waters*, Doctoral Thesis, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona.
- [14] Kabak, H., (2008). *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [15] Balcı, B., Keskinan, O. ve Erkuş, A., (2012). "Atık Sulardan Parasetamol Gideriminde Aktif Çamur Kullanılması", *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(2):1-12.
- [16] Su, C.-C., Bellotindos, L.M., Chang, A.-T. ve Lu, M.-C., (2013). "Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor", 44:310-316.
- [17] Luna, M.D.G., Briones, R.W., Su, C.-C. ve Lu, M.-C., (2013). "Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor", *Chemosphere* 90:1444-1448.
- [18] Almeida, L.C., Garcia-Segura, S., Bocchi, N. ve Brillas, E., (2011). "Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology", *Applied Catalysis B: Environmental* 103:21-30.
- [19] Jordá, L.S.-J., Martín M.M.B., Gómez, E.O., Reina, A.C., Sánchez, I.M.R., López, J.L.C. ve Pérez, J.A.S., (2011). "Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency", *Journal of Hazardous Materials*, 186:1924-1929.
- [20] Sirés I., Arias, C., CABOT, P.L., Centallas, F., Rodriguez, R.M., Garrido, J.A. ve Brillas, E., (2004). "Paracetamol Mineralization by Advanced Elektrochemical Oxidation Processes for Wastewater Treatment", *Environmental Chemistry*, DOI: 10.1071/EN04018.
- [21] Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.I.I., Centallas, F., Arias, C. ve Brillas, E., (2006). "Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water

- by Catalytic Action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153:D1-D9.
- [22] Trovó, A.G., Melo, S.A.M. ve Nogueira, R.F.P.N., (2008). “Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198:215-220.
- [23] Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P.N., Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R. ve Malato, S., (2012). “Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species”, *Water Research*, 46:5374-5380.
- [24] Valdez, H.C.A., Jiménez, G.G., Granados, S.G. ve León P.L, (2012). “Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO_2 and $\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *Chemosphere* 89:1195-1201.
- [25] Yang, L., Yu, L.E. ve Ray, M.B., (2008). “Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis”, *Water Research*, 42:3480-3488.
- [26] Yang, L., Yu, L.E. ve Ray, M.B., (2009). “Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanisms”, *Environ. Sci. Technol.*, 43:460-465.
- [27] Raoof, H., Mielczarek, P., Michalow, K.A., Rekas, M. ve Silberring, J., (2013). “Synthesis of metabolites of paracetamol and cocaine via photooxidation on TiO_2 catalyzed by UV light”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 118:49-57.
- [28] Kabak, H. ve Başbüyük, M., (2012). “Diklofenak ve Parasetamol’ün Aktif Çamur Tarafından Adsorbsiyonu”, *Ekoloji* 21,85:41-48.
- [29] Şahan, A., (2007). *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*
- [30] Liu, Y., Wan, K., Deng, N. ve Wu, F., (2010). “Photodegradation of paracetamol in montmorillonite KSF suspension”, *Reac Kinet Mech Cat*, 99:493-502.
- [31] Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. ve Vogna, D., (2003). “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system”, *Water Research*, 37:993-1004.
- [32] Skoumal, M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A. ve Brillas, E., (2006). “Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light”, *Applied Catalysis B: Environmental* 66:228-240.
- [33] Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jauregui-Hazac, U.J., Wilhelm, A.M. ve Delmasa, H., (2009). “Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16:610-616.

- [34] Jagannathan, M., Grieser, F. ve Ashokkumar, M., (2013). "Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO_2 and Fe^{3+} ", *Separation and Purification Technology*, 103:114-118.
- [35] Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P. ve Ania, C.O., (2010). "Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution", *Applied Surface Science*, 256:5171-5175.
- [36] Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A. ve Bazzicalupi, C., (2011). "Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect", *Desalination*, 270:135-142.
- [37] Huber, C., Bartha, B., Harpaintner, R. ve Schröder, P., (2009). "Metabolism of acetaminophen (paracetamol) in plants—two independent pathways result in the formation of a glutathione and a glucose conjugat", *Environ Sci Pollut Res*, 16:206-213.
- [38] Ranieri, E., Verlicchi P. ve Young, T.M., (2011). "Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands", *Journal of Hydrology*, 404:130-135.
- [39] Mestre, A.S., Bexiga A.S., Proença, M., Andrade M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M. ve Carvalho A.P., (2011). "Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution", *Bioresource Technology* 102:8253-8260.
- [40] Zhang, L., Hu, J., Zhu, R., Zhou, Q. ve Chen, J. (2012). "Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium", *Appl Microbiol Biotechnol*, DOI: 10.1007/s00253-012-4170-5.
- [41] Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jauregui-Hazac, U.J., Wilhelm, A.M. ve Delmasa, H., (2012). "Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption-Catalytic wet air oxidation on activated carbons", *Journal of Hazardous Materials*, 221-222:131-138.
- [42] Akbal, F. ve Balkaya, N. (2002). "Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri", *YTÜD*, 4:47-55.
- [43] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today* 53:51-59.
- [44] Martínez, N.S.S., Fernández, J.F., Segura, X.F. ve Ferrer, A.S., (2003). "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials B*101:315-322.
- [45] Arslan-Alaton, I. ve Dogruel S., (2004) . "Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, B112:105-113.

- [46] Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B. ve Yetis U., (2006). "Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, B136:258-265.
- [47] Walling, C., (1975). "Fenton's Reagent Revisited", *Accounts of Chemical Research*, 8:125-131.
- [48] Kopeliovich, D., Pourbaix Diagrams, http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pourbaix_diagrams, 15 Mayıs 2013.
- [49] Fenton's Reagent General Chemistry, <http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>, 15 Mayıs 2013.
- [50] Badawy, M.I., Wahaab, R.A. ve El-Kalliny, A.S., (2009). "Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 167:567-574.
- [51] Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A. ve Di Pinto, A., (2004). "Fenton' s pretreatment of mature landfill leachate", *Chemosphere*, 54:1000-1005.
- [52] Pignatello, J.J., Oliveros, E. ve MacKay, A., (2006). "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36:1-84.
- [53] Sychev, A.Y. ve Isak, V.G., (1995). "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates", *Russian Chemical Reviews* 64(12):1105-1129.
- [54] Bigda, R.J., (1995). "Consider Fenton' s chemistry for wastewater treatment", *Chem. Eng. Prog.*, 91:62-66.
- [55] Umar, M., Aziz, H.A. ve Yusoff, M.S., (2010). "Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate", *Waste Management* 30:2113-2121.
- [56] Neyens, E. ve Baeyens, J., (2003). " A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *J. Hazard. Mater.*, 98:33-50.
- [57] Elmolla, E. ve Chaudhuri, M., (2009). "Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 170:666-672.
- [58] Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., (2012). "The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment", *Desalination*, 285:14-21.
- [59] Ay, F. ve Kargi, F., (2010). "Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 179:622-627.
- [60] Kavitha, V. ve Palanivelu, K., (2003). "Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes-A Comparative Study", *Journal of Environmental Science and Health*, A38(7):1215-1231.

- [61] Chakinala, A.G., Bremner, D.H., Gogate, P.R., Namkung, K.C. ve Burgess, A.E., (2008). "Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing", *Applied Catalysis B: Environmental*, 78:11-18.
- [62] Li, Y., Zhang, P., Wu, M., Liu, W., Yi, Z., Yang, M., Zhang, J., Zhang, G. ve Bai, Z., (2009). "An effective oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone using Fenton's reagent under mild conditions", *Chemical Engineering Journal* 146:270-274.
- [63] Rodriguez, S., Santos, A. ve Romero, A., (2011). "Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine Mater., 178:298-305.
- [64] Cotman, M. ve Gotvajn, A.Ž., (2010). "Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate" *J. Hazard. Mater.*, 178:298-305.
- [65] Cortez, S., Teixeira, P., Oliveria, R. ve Mota, M., (2010). "Fenton's oxidation as post-treatment of a mature landfill leachate", *Int. J. Environ. Sci. Eng.*, 2:40-43.
- [66] Guo, J.-S., Abbas, A.A., Chen, Y.-P., Liu, Z.-P., Fang, F. ve Chen, P., (2010). "Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process", *J. Hazard. Mater.*, 178:699-705.
- [67] Goj, A., Veressinina, Y. ve Trapido, M., (2010). "Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity", *Environ. Eng.* 136:46-53.
- [68] Kochany, J. ve Lipczynska-Kochany, E., (2009). "Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation-A comparative study", *J. Hazard. Mater.*, 166:248-254.
- [69] Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. ve Peral, J., (2002). "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents", *Water Res.*, 36:2703-2710.
- [70] Vendevivere, P.C., Bianchi, R. ve Verstraete, W., (1998). "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72:289-302.
- [71] Kang S.-F., Liao C.-H. ve Chen M.-C, (2002). "Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process", *Chemosphere*, 26:923-928.
- [72] Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J., Domènech, X. ve Peral, J., (2002). "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 36:63-74.
- [73] Rivas F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O. ve Alvarez, P., (2003). "Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling", *J. Hazard. Mater.*, 96:259-276.

- [74] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. ve Alvarez, P., (2003). "Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines", *J. Hazard. Mater.*, 96:277-290.
- [75] Beltran, F.J., Gonzalez, M., Rivas, F.J. ve Alvarez, P., (1998). "Fenton Reagent Advanced Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water", *Water, Air, and Soil Pollution* 105:685-700.
- [76] Arslan-Alaton, I., Ayten, N. ve Olmez-Hanci, T., (2010). "Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition", *Applied Catalysis B: Environmental* 96:208-217.
- [77] Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., (2011). "Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials* 192:1418-1426.
- [78] Martins, A.F., Mayer, F., Confortin, E.C. ve Frank, C.S., (2009). "A Study of Photocatalytic Processes Involving the Degradation of the Organic Load and Amoxicillin in Hospital Wastewater", 37(4-5):365-371
- [79] Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P.N., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. ve Malato, S., (2011). "Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment", *Water Research*, 45:1394-1402.
- [80] Ay, F. ve Kargi, F., (2011). "Effects of Reagent Concentrations on Advanced Oxidation of Amoxicillin by Photo-Fenton Treatment", *J. Environ. Eng.*, 137:472-480.
- [81] Kajitvichyanukul, P. ve Suntronvipart,N., (2006). "Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method", *Journal of Hazardous Materials* B138:384-391.
- [82] Yang, Y., Wang, P., Shi, S. ve Liu, Y., (2009). "Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 168:238-245.
- [83] Fan, X., Hao, H., Shen, X. ve Chen, F., (2011). "Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction", *Journal of Hazardous Materials* 190:493-500.
- [84] Xing, Z., Sun, D. ve Yu, X., (2009). "Treatment of Antibiotic Fermentation Wastewater Using the Combined Polyferric Sulfate Coagulation with Fenton-Like Oxidation", 29(1) DOI 10.1002/ep.
- [85] Arslan-Alaton, I. ve Gurses, F., (2004). "Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165:165-175.
- [86] Anotai, J., Singhadech, S., Su, C.-C. ve Lu, M.-C., (2011). "Comparison of o-toluidine degradation by Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, 196:395-401.

- [87] Garcia-Segura, S., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. ve Brillas, E., (2011). "Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials* 196:395-401.
- [88] Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S. ve Zidan, N.M., (2011). "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions", *Desalination* 274:22-30.
- [89] Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A.S. ve Oturan, M.A., (2008). "Degradation of picloram by the electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, 153:718-727.
- [90] Hanafi, F., Assobhei, O. ve Mountadar, M., (2010). "Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 174:807-812.
- [91] Sirés, I. ve Brillas, E., (2012). "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review", *Environment International*, 40:212-229.
- [92] Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M. ve Hamitouche, H., (2010). "Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry", *Chemical Engineering and Processing* 49:1176-1182.
- [93] Farhadi, S., Aminzadeh, B., Torabian, A., Khatibikamal, V. ve Fard, M.A., (2012). "Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes", *Journal of Hazardous Materials* 219-220:35-42.
- [94] Hernández-Ortega, M., Ponziak, T., Barrera-Díaz, C., Rodrigo, M.A., Roa-Morales, G. ve Bilyeu, B., (2010). "Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater", *Desalination*, 250:144-149.
- [95] Arslan-Alaton, I. ve Caglayan A.E., (2005). "Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics", *Chemosphere*, 59:31-39.
- [96] Vasconcelos, T.G., Kummerer, K., Henriques, D.M. ve Martins, A.F., (2009). "Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses", *Journal of Hazardous Materials* 169:1154-1158.
- [97] Witte, B.D., Langenhove, H.V., Demeestere, K., Saerens, K. ve Wispelaere, P.D., (2010). "Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂", *Chemosphere* 78:1142-1147.
- [98] Akahmet-Balcioğlu, I. ve Ötker, M., (2004). "Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV Processes", *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 28:325-331.

- [99] Wols, B.A. ve Hofman-Caris, C.H.M., (2012). "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water", *Water Research*, 46:2815-2827.
- [100] Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., (2010). "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis", *Desalination* 252:46-52.
- [101] Elmolla E.S. ve Chaudhuri, M., (2010). "Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution", *Desalination*, 256:43-47.
- [102] APHA, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- [103] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 51.
- [104] Shemer, H., Kaçar-Kunukçu, Y. ve Linden, K.G., (2006). "Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes", *Chemosphere*, 63:269-276.
- [105] Keriş, Ü.D., (2008). Yüksek KOİ İçeriğine Sahip İlaç Sanayi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Gamze DALGIÇ
Doğum Tarihi ve Yeri	19 Şubat 1987, Üsküdar
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	gadalgc@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Kadıköy Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-halen	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-2012	Abdullah Gül Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

2011 Türkdoğan, F.İ., Dalgıç, G., Yetilmezsoy, K., Koçak, E., Zagbani, N., (2012). "Parasetamol İçeren İlaç Atıksularından İleri Oksidasyon Yöntemleri ile KOİ Giderimi", II. Ar-Ge Proje Pazarı Enerji ve Çevre Teknolojileri, 29-30 Mayıs 2012, İstanbul.

Proje

1. **Dalgıç, G.**, "Parasetamol İçeren İlaç Atıksularından İleri Oksidasyon Yöntemleri ile KOİ Giderimi", 2011-05-02-KAP03 no.lu YTÜ BAP projesi, **Araştırmacı**, Devam Ediyor.
2. **Dalgıç, G.**, "Parasetamol İçeren İlaç Atıksuların Canlı DNA' sı Üzerindeki Genotoksik Etkisinin Araştırılması", 2012-05-02-GEP01 no.lu YTÜ BAP projesi, **Araştırmacı**, Devam Ediyor.
3. **Dalgıç, G.**, "Ayçiçeği üretiminde kullanılan pestisitlerin (Tribenuron methyl, Aclinofen, Trifluralin) doğal süreçte izlenmesi ve bioremediasyon yöntemiyle gideriminin araştırılması", 2012-05-02-KAP07 no.lu YTÜ BAP projesi, **Araştırmacı**, Devam Ediyor.