

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENTON VE FOTOFENTON PROSESLERİNİN KOMBİNE
ATIKSU ARITMA TESİSİ ATIKSULARINA
UYGULANABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Betül ÖZTÜRK

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN

KOCAELİ, 2007

**FENTON VE FOTOFENTON PROSESLERİNİN KOMBİNE
ATIKSU ARITMA TESİSİ ATIKSULARINA
UYGULANABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

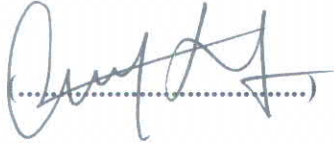
Çevre Müh. Betül ÖZTÜRK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Haziran 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Temmuz 2007

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN



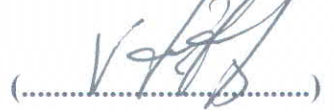
Üye

Doç. Dr. Erdem GÖRGÜN



Üye

Yrd. Doç. Dr. Seyil VELİ



ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çevre kirliliğinde endüstriyel kirleticiler önemli yer tutmaktadır. Endüstrilerden kaynaklanan kirletici türleri çok çeşitli olduğundan klasik arıtma metodları ile giderilmeleri oldukça güçtür. Bu tür atıksular için çeşitli kimyasal ve biyolojik arıtma metodları kullanılsa da bu metodlar bazı maddelerin gideriminde yeterli olmamaktadır. Bu nedenle son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri önem kazanmıştır. Bu çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden fenton ve fotofenton proseslerinin kombine atıksulara uygulanabilirliği incelenmiştir.

Bu çalışma boyunca desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN'a, yardımları ve anlayışları için Arş. Gör. Esra CAN DOĞAN ve Arş. Gör. Demet ARSLANBAŞ'a ve deneylerdeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. İsmail ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri maddi ve manevi destek, ilgi ve anlayışları için AİLEME ve yakınlarıma, çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan ve her konuda destek olan canım kardeşim İnşaat Yüksek Mühendisi Onur ÖZTÜRK'e ve Sibel ARCAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	viii
İNGİLİZCE ÖZET	ix
1. GİRİŞ	1
2 İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	3
2.1. Karanlık Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	4
2.1.1. Fenton prosesi	4
2.1.2. Yüksek pH'ta ozon	9
2.1.3. Ozon/hidrojen peroksit prosesi	10
2.2. Aydınlik Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	11
2.2.1. Fotofenton prosesi	11
2.2.2. Ozon fotolizi	13
2.2.3. Hidrojen peroksit fotolizi	13
3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITIMINDA FENTON VE FOTOFENTON PROSESLERİNİN UYGULANMASI	15
3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması	16
3.2. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması	21
3.3. İlaç Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması ..	23
3.4. Fenol Gideriminde Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması	25
3.5. Motorin ile Kirlenmiş Atıksulara Fotofenton Prosesinin Uygulanması	27
4. MATERYAL ve METOD	28
4.1. Kullanılan Atıksu Numunesi	28
4.2. Fenton Prosesi Deneyleri	29
4.2.1. Fenton prosesi deney düzeneği	29
4.2.2. Fenton prosesi deney programı	29
4.3. Fotofenton Prosesi Deneyleri	30
4.3.1. Fotofenton prosesi deney düzeneği	30
4.3.2. Fotofenton prosesi deney programı	31
4.4. Analiz Yöntemleri	32
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	33
5.1. Atıksulardan Fenton Prosesiyle Renk Giderim Çalışmaları	33
5.2. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle Renk Giderim Çalışmaları	38
5.3. Atıksulardan Fenton Prosesiyle KOİ Giderim Çalışmaları	42
5.4. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle KOİ Giderim Çalışmaları	46
5.5. Atıksulardan Fenton Prosesiyle TOK Giderim Çalışmaları	48

5.6. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle TOK Giderim Çalışmaları	56
5.7. Fenton ve Fotofenton Proseslerinde Oluşan Çamur Miktarları	59
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	72
EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4. 1: Deney düzeneği, 1. Manyetik karıştırıcı, 2.Erlen	29
Şekil 4. 2: Fotofenton deney düzeneği.....	31
Şekil 5. 1: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbands verilerinin grafiği (orijinal pH, 2 mL/L H ₂ O ₂ , 1.27-2 g/L Fe ⁺²)	34
Şekil 5. 2: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbands verilerinin grafiği (pH=3, 2 mL/L H ₂ O ₂ , 1.27-2 g/L Fe ⁺²)	35
Şekil 5. 3: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbands verilerinin grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 3-5 ml/L H ₂ O ₂ , orijinal pH).....	35
Şekil 5. 4: Farklı fenton prosesi serileri absorbands verilerinin grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 3-5 ml/L H ₂ O ₂ , pH=3)	36
Şekil 5. 5: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbands verilerinin grafiği (orijinal pH, 4 ml/L H ₂ O ₂ , 1.75-4 g/L Fe ⁺²).....	37
Şekil 5. 6: Fotofenton prosesi için absorbands verilerinin grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ ,t=60 dakika).....	39
Şekil 5. 7: Fotofenton prosesi absorbands verileri (orijinal pH , 4 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ , t=150 dakika)	39
Şekil 5. 8: 30 dakika ışınlama süresi için fotofenton prosesi absorbands verileri (pH=3, 4 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ ,)	40
Şekil 5. 9: 120 dakika ışınlama süresi için fotofenton prosesi absorbands verileri (pH=3, 4 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂)	41
Şekil 5. 10: Farklı fenton prosesi serilerinin KOİ giderimi verim grafiği (orijinal pH, 1.75 g/L Fe ⁺² , 2-4.5 ml/L H ₂ O ₂).....	44
Şekil 5. 11: Farklı fenton prosesi serilerinin KOİ giderim verim grafiği (pH=3, 1.75 g/L Fe ⁺² , 2-4.5 ml/L H ₂ O ₂).....	45
Şekil 5. 12: Eşit fenton reaktif dozları kullanılarak orijinal pH ve pH 3 değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılma grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 2-4.5 ml/L H ₂ O ₂).....	45
Şekil 5. 13: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ , 45 dakika).....	46
Şekil 5. 14: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (orijinal pH, 4 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ , 150 dakika).....	47
Şekil 5. 15: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (pH=3, 4 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ , 30 dakika).....	48
Şekil 5. 16: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH , 2 mL/L H ₂ O ₂ , 1.27-3 g/L Fe ⁺²).....	50
Şekil 5. 17: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (pH=3, 2 mL/L H ₂ O ₂ , 1.27-2 g/L Fe ⁺²)	50
Şekil 5. 18: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	51
Şekil 5. 19: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (pH=3, 1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	52

Şekil 5. 20: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimlerini karşılaştırma grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	52
Şekil 5. 21: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 4 ml/L H ₂ O ₂ , 1.75-5 g/L Fe ⁺²).....	53
Şekil 5. 22: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	54
Şekil 5. 23: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂ ,).....	54
Şekil 5. 24: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂).....	55
Şekil 5. 25: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK verim grafiği karşılaştırma grafiği (5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂)	56
Şekil 5. 26: Fotofenton deneyi TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe ⁺² , 4 ml/L H ₂ O ₂ , 60 dakika).....	57
Şekil 5. 27: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 4 g/L Fe ⁺² ve 4 ml/L H ₂ O ₂ , 150 dakika).....	57
Şekil 5. 28: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (4 g/L Fe ⁺² ve 4 ml/L H ₂ O ₂ , pH=3, 30 dakika).....	58
Şekil 5. 29: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (pH=3, 4 g/L Fe ⁺² ve 4 ml/L H ₂ O ₂ , 120 dakika).....	59
Şekil 5. 30: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarının grafiği (orijinal pH, 1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	61
Şekil 5. 31: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂ , pH=3)	62
Şekil 5. 32: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarını karşılaştırma grafiği (1.75 g/L Fe ⁺² , 2-5 ml/L H ₂ O ₂).....	62
Şekil 5. 33: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (4 ml/L H ₂ O ₂ , 1.75-5 g/L Fe ⁺² , orijinal pH).....	63
Şekil 5. 34: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (5 ml/L H ₂ O ₂ , 1.75-4 g/L Fe ⁺² , orijinal pH).....	64
Şekil 5. 35: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur grafiği (5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂ , orijinal pH)	64
Şekil 5. 36: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂ , pH=3).....	65
Şekil 5. 37: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarını karşılaştırma grafiği (5 g/L Fe ⁺² , 4-6 ml/L H ₂ O ₂).....	65

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 4. 1: Kombine Atıksu Arıtma Tesisinden Alınan Ham Atıksu Numunesinin Özellikleri.....	28
Tablo 5. 1: Fenton ve Fotofenton Deneyleri Sonucu Elde Edilen Absorbans Verileri	33
Tablo 5. 2: Fenton Prosesiyle Elde Edilen Renk Giderim Verimleri.....	38
Tablo 5. 3: Fotofenton Prosesiyle Elde Edilen Renk Giderim Verimleri	41
Tablo 5. 4: Fenton ve Fotofenton Prosesleriyle Arıtılmasında Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri.....	42
Tablo 5. 5: Farklı Çalışma Şartları İçin Fenton ve Fotofenton Prosesleriyle Elde Edilen TOK Giderim Verileri	49
Tablo 5. 6: Fenton ve Fotofenton Prosesleri Sonucu Oluşan Kimyasal Çamur Miktarları	60
Tablo 6. 1: Tüm Deneyler Sonucu Elde Edilen En Yüksek Giderim Verimleri.....	67

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfirik asit
FeSO ₄ .7H ₂ O	: Yedi sulu demir sülfat
OH*	: Hidroksil radikali
CO ₂	: Karbon dioksit
O ₃	: Ozon
UV	: Ultraviyole
HO ₂ ⁻	: Hidroperoksil
t	: zaman

FENTON VE FOTOFENTON PROSESLERİNİN KOMBİNE ATIKSU ARITMA TESİSİ ATIKSULARINA UYGULANABİLİRLİĞİ

Betül Öztürk

Anahtar Kelimeler: Fenton, Fotofenton, İleri oksidasyon, Kimyasal arıtım

Özet: Bu çalışmada, fenton ve fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi ön çökeltim havuzu çıkışından alınan atıksulara ön arıtım prosesi olarak uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla fenton ve fotofenton deneyleri yapılmış ve bu deneylerde renk, KOİ ve TOK parametreleri incelenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında fenton prosesi deneyleri yapılmış üst duru fazdan alınan numunelerde renk, KOİ ve TOK parametrelerindeki değişim incelenmiştir. Fenton deneyleri pH parametresinin prosese etkisinin incelenebilmesi için pH=3 değerinde gerçekleştirilmiş ve atıksu numunesinin pH değeri derişik H₂SO₄ ile ayarlanmıştır. pH=3 değerinde yürütölen deneylerde de ilk olarak H₂O₂ dozu sabit alınarak optimum Fe⁺² dozu bulunmuş daha sonra değışen miktarlarda H₂O₂ kullanılarak optimum H₂O₂ dozu bulunmuştur. pH=3 değerindeki atıksuya reaktif dozlamaları yapılmış, hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökme sonrası üst duru fazdan alınan numunelerde renk, KOİ ve TOK parametrelerinde meydana gelen değışimler incelenmiştir. Fenton prosesinde pH parametresinin değışmesi KOİ, TOK ve renk gideriminde farklı sonuçlar vermiştir. Yapılan deneylerde renk gideriminde %100'lük oran pH=3 değerinde, KOİ gideriminde %89'lük oran orijinal pH değerinde, TOK gideriminde %71'lik oran ise orijinal pH değerinde hem de pH=3 değerinde elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında fenton prosesine UV aydınlatması eklenmek suretiyle fotofenton deneyleri yapılmıştır. Fotofenton deneyleri pH parametresinin ve aydınlatmanın prosese etkilerinin incelenmesi amacıyla farklı pH değerlerinde ve farklı aydınlatma periyotlarında gerçekleştirilmiştir. Fotofenton deneyleri ilk olarak atıksuyun orijinal pH değerinde fenton deneyleri sonucu elde edilen verilerden yola çıkarak seçilen Fe⁺² ve H₂O₂ dozlarında gerçekleştirilmiştir. Bu dozlarda farklı zaman periyotlarıyla aydınlatma yapılmış alınan numunelerde renk, KOİ ve TOK parametrelerindeki değışim gözlenmiştir. Fotofenton proseslerinde renk gideriminde %4'lük oran orijinal pH değerinde elde edilirken, KOİ giderimi orijinal pH değerinde %94, TOK giderimi ise orijinal pH değerinde %90 olmuştur. Çalışılan atıksu için fenton ve fotofenton proseslerinin bir ön arıtım basamağı olarak kullanılabileceğı belirlenmiştir. Proses seçimi yaparken öncelikli kirletici baz alınarak uygun reaktif dozları, reaksiyon süresi ve oluşun kimyasal çamur miktarı dikkate alınmalıdır.

APPLICABILITY OF FENTON AND PHOTOFENTON PROCESSES TO COMBINE WASTEWATER TREATMENT PLANT'S WASTEWATER

Betül Öztürk

Keywords: Fenton, Photofenton, Advanced Oxidation, Chemical Treatment

Abstract: In this study, as a pretreatment stage, applicability of fenton and photofenton process to wastewater which was taken from the inlet of aeration tank was investigated. For this purpose, fenton and photofenton experiments were conducted and in these experiments changes in colour, COD and TOC parameters were observed. At the first stage of this study, fenton experiments were done. At first, fenton experiments were carried out at the original pH value of the wastewater sample. Firstly, in these experiments H_2O_2 dosage was chosen constant in order to determine the optimum Fe^{+2} dosage. After determination of optimum Fe^{+2} dosage experiment were kept conducting in variety of H_2O_2 dosage. After adding required dosage of Fe^{+2} and H_2O_2 sample was stirred and left for completion of settling and then samples were taken and the changes in colour, COD and TOC parameters were investigated. Also, in order to observe the effect of pH to fenton process experiments were conducted at pH=3. H_2SO_4 and 1 N NaOH were used for adjusting pH value. In the experiments which were performed at pH=3 firstly H_2O_2 dosage was chosen constant in order to determine the optimum Fe^{+2} dosage and then Fe^{+2} dosage were kept constant and experiments were continued in variety dosage of H_2O_2 . After adding required dosage of Fe^{+2} and H_2O_2 sample was stirred and left for completion of settling and then samples were taken and the changes in colour, COD and TOC parameters were investigated. A 100% colour removal was observed at the pH=3, a 89% COD removal was observed at the original pH and a 71% TOC removal was observed at the original and the pH=3. At the second stage of this study, UV/fenton (photofenton) experiments were performed. In order to determine of pH efficiency and UV irradiation efficiency photofenton process were conducted at different pH values and at different irradiation periods. Photofenton experiments were carried out at the suitable Fe^{+2} and H_2O_2 dosages which were determined in fenton process. At these dosages experiments were performed at different irradiation periods. During the experiments samples were taken in appropriate time intervals and changes in colour, COD and TOC parameters were observed. A 4% Colour removal was observed at the original pH value, a 94% COD removal was observed at the original pH value and a 90% TOC removal was observed at the original pH value. For the studied wastewater it can be said that fenton and photofenton processes are suitable to remove colour and COD. Also, it was seen that the removal efficiencies were affected by the chosen reaction conditions.

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesinde endüstriyel kirleticiler oldukça önemli bir rol oynamaktadırlar. Endüstri kaynaklı kirleticiler doğaya daha fazla zarar veren ve giderimleri oldukça zor kirletici türleridir. Endüstri çeşitlerinin fazla olması nedeniyle buradan gelen kirleticilerde çok çeşitli olmaktadır. Bundan dolayı endüstrilerden kaynaklanan kirleticiler için etkin arıtım metodunun seçilmesi oldukça önemlidir.

Genellikle organik madde içeren atıksuların arıtımında ilk yatırım maliyetleri düşük olan biyolojik arıtım tekniklerinin kullanılması tercih edilir, fakat endüstriyel atıksuların arıtımında tercih edilen mevcut biyolojik arıtma teknikleri, atığın uygun özellikte olmaması durumunda istenen verimde çalışmamaktadır. Endüstriyel atıksulardan kalıcı ve toksik organik madde giderimi amacıyla koagülasyon/flokülasyon, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, organik ve toksik madde içeriği yüksek olan atıksuların arıtım verimi düşük olmaktadır. Alıcı ortam standartlarının sürekli düşürülmesi gibi sebepler, kalıcı organik maddelerin gideriminde klasik arıtma tekniklerini yetersiz konuma getirmiş ve deşarj standartlarının sağlanabilmesi için ön veya son arıtma kademesi olarak ilave proseslere ihtiyaç duyulmuştur. Konvansiyonel arıtma tekniklerinde (biyolojik arıtma, aktif karbon adsorbsiyonu, filtrasyon, yakma vb.) kalıcı organik maddelerin giderilebildiği ancak yeterli olmadığı ve elde edilen giderme verimlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Distilasyon, yıkama (stripping) ve adsorbsiyon üniteleri ile yüksek verimler elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı yöntemler olduğu için pek tercih edilmemektedir. Bu nedenle, kalıcı ve toksik organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin mümkün olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir.

Diğer bazı çalışmalarda ise, kimyasal oksidasyon yönteminin biyolojik olarak arıtma yöntemlerinden önce ve sonra, ön arıtma veya son arıtma kademesi olarak

kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Bunun ise, güçlü oksidant maddelerin kullanımı ve OH radikallerinin oluşumu ile organik maddelerin okside olması sayesinde sağlanabileceği belirtilmiştir. Özellikle kimyasal oksidasyon yöntemlerinin alkoloid, deri, boya gibi işletmelerin atıksularının arıtımında olumlu sonuçlar verdiği saptanmıştır (Oktav ve diğ. 2003).

Son yıllarda kimyasal arıtımdaki gelişmelerle birlikte ileri oksidasyon prosesleri gündeme gelmiştir. Bu prosesler çok reaktif olan hidroksil radikali oluşumuna bağlı olarak gerçekteşen proseslerdir. İleri oksidasyon proseslerinde ard arda oluşan reaksiyonlarla organik madde tam olarak bozunabilir ve oluşan ara ürünler bir sonraki arıtım basamağı için verimi arttırıcı yönde etkili olmaktadır.

Bu çalışmada ileri oksidasyon prosesleri olan fenton ve fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişi atıksuları üzerindeki arıtım verimliliği incelenmiştir. Çalışmanın birinci bölümünde kombine atıksu tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınan atıksu numunesine fenton prosesi uygulanarak arıtım gerçekteşirilmiş meydana gelen renk, KOİ ve TOK giderim verimleri incelenmiştir. İkinci bölümde ise aynı fenton prosesine UV aydınlatması eklenerek oluşan fotofenton prosesi aynı özellikteki atıksuya uygulanmış ve tekrar meydana gelen renk, KOİ ve TOK giderim verimleri belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda fenton ve fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi atıksularına ön arıtma prosesi olarak uygulandığında biyolojik arıtıma katkıda bulunup bulunamayacağı değerlendirilmiştir.

2. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ

Bazı kirleticiler tek bir reaktifle bozunmaya karşı direnç gösterirler. Bu durumda UV ışığı, fenton reaktifi, hidrojen peroksit gibi reaktiflerin kombinasyonundan oluşan ileri oksidasyon prosesleri tercih edilebilir (Monteaguda ve diğ. 2005).

İleri oksidasyon prosesleri su ortamlarında çözünmüş ya da disperse halde bulunan organik bileşiklerin katalitik, kimyasal ve foto-kimyasal metodlarla oksidatif bozunma prosesleridir (Kavitha ve Palanivelu, 2004).

Arıtımda önemli rol oynayan ileri oksidasyon prosesleri belli sıcaklık ve basınçta uygulanan özel oksidasyon teknikleridir (Yapsaklı, 2002). İleri oksidasyon prosesleri organik maddelerin fotolizleri sonucu veya hidroksil radikalleriyle reaksiyonları sonucu organik radikaller oluşturmasıyla gerçekleşir (Kavitha ve Palanivelu, 2004). Bu prosesler tek proseslere göre daha aktif, daha hızlı ve atıksudaki çok çeşitli refrakter kirleticileri parçalayabilen prosesler olarak önemli bir sınıf oluştururlar (Monteaguda ve diğ., 2005).

İleri oksidasyon proseslerinde, basit yöntemlerle oksitleyici eklenmesiyle kirleticinin oksitlenme oranının büyük ölçüde arttığı gözlemlenir. Bu artışın sebebi hidroksil radikali oluşumudur. Ozon ve hidroksil radikalinin oksidasyon potansiyeli çok farklı olmamasına rağmen hidroksil radikali ozondan milyon kere daha hızlıdır. Bu hız, arıtım maliyetlerini ve sistemin boyutlarını küçültür (Yapsaklı, 2002). Hidroksil radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO₂ ve H₂O'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004).

İleri oksidasyon prosesleri katalizörün fiziksel durumuna bağlı olarak homojen ve heterojen olarak sınıflanabilir. Homojen ileri oksidasyon prosesleri de aydınlık ve

karanlık olmak üzere ikiye ayrılabilir. Homojen aydınlık ileri oksidasyon prosesleri; ozon fotolizi, hidrojen peroksit fotolizi ve fotofenton prosesidir. Homojen karanlık ileri oksidasyon prosesleri ise; yüksek pH'ta ozon, ozon / hidrojen peroksit ve fenton prosesleridir (Yapsaklı, 2002).

Homojen ileri oksidasyon proseslerinde fazlar arası kütle transferi daha azdır ve kirleticilerin yıkımı daha hızlıdır. Homojen aydınlık ileri oksidasyon prosesleri ki UV/H₂O₂, UV/O₃ gibi prosesler örnek olarak verilebilir, daha fazla oksidant miktarı ve UV dozu gerektirir bu da prosesi ekonomik olmaktan çıkarır (Kavitha ve Palanivelu, 2004).

En çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri, heterojen fotokatalitik oksidasyon, ozonla arıtım, UV/H₂O₂, fenton ve fotofenton prosesleridir. Yüksek elektrik enerjisi gereksinimi ya da fazla kimyasal reaktif kullanımı bütün ileri oksidasyon proseslerinin genel sorunudur. Özellikle ek bir ışık kaynağıyla foton üretimi önemli miktarda enerji girdisine ihtiyaç duyar. Ancak, her foto aydınlatmalı proses aynı dalga boyuna ve aynı enerji girdisine gereksinim duymamaktadır (Perez ve diğ., 2002).

Etkili bir ileri arıtım oksidasyon prosesi kullanılarak hedef kirlilik giderilebilir ve oluşan ara ürünler çevre açısından herhangi bir problem oluşturmazlar (Maciel ve diğ., 2004).

2.1. Karanlık Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu prosesler; fenton prosesini, yüksek pH'ta ozon prosesini ve ozon/hidrojen peroksit prosesini içermektedir.

2.1.1. Fenton prosesi

Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, biyolojik kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği

sistemler için ileri oksidasyon prosesleri daha uygun hale gelmiştir.(Aydın ve Sarıkaya, 2002)

Bir ileri oksidasyon çeşidi olan fenton prosesinin aktifliği 1884'te H.J.H. Fenton tarafından gözlemlenmiş ancak yararı 1930'larda sistem ilk tanımlanana kadar fark edilememiştir (www.h2o2.com).

Fenton prosesi çeşitli toksik bileşikler tarafından kirletilmiş atıksulara, oldukça renkli olan atıksulara, çamurlara ya da kirlenmiş topraklara;

1. Organik kirleticileri gidermek
2. Toksikite azaltmak
3. Biyolojik parçalanmayı arttırmak
4. BOİ ve KOİ gidermek
5. Renk ve koku gidermek amacıyla uygulanabilir (Birgül ve Akal Solmaz 2007, Enriquez ve diğ. 2004, www.h2o2.com).

Fenton prosesi demir iyonları ve hidrojen peroksit içeren katalitik oksidatif bir karışımdır. (Maciel ve diğ. 2004). Bu proses homojen olup asidik pH'larda ferrik iyonlarının ve hidroksil radikalının oluşumuna öncülük ederler.(Benatti ve diğ. 2006)

Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin (OH*) oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir.



Ortamdaki Fe^{+2} hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonu ile Fe^{+3} 'e yükseltgenir.



Fe^{+3} 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil (HO_2^-) radikal oluşum mekanizmaları ile H_2O_2 bozunur.



Hidrojen peroksit ile bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Fenton oksidasyon hızı iki önemli faktörden etkilenmektedir:

- Hidrojen peroksit dozu : daha iyi oksidasyon verimi için
- Demir konsantrasyonu : reaksiyon kinetiği açısından (Aydın ve Sarıkaya 2002)

Oksidasyonun tamamlanması hidrojen peroksit ve organik madde oranına bağlıken oksidasyon oranı başlangıç demir konsantrasyonu ve sıcaklıkla sınırlanır (Benatti ve diğ. 2006).

Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) prosesi yüksek giderim verimi hidroksil radikalinin güçlü formuyla ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} oksidasyonu ile açıklanabilir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları koagulantlardır, bu yüzden fenton prosesi ikili etkiye sahiptir. (Badawy ve Ali, 2006)

Fenton prosesinin temel mekanizması organik maddenin kimyasal oksidasyon ve kimyasal koagülasyonundan meydana gelir ve genel olarak dört ana bölümde gerçekleşir.

1. pH ayarlama: Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 aralığıdır.

2. Oksidasyon reaksiyonu: Önce Fe(II) tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikali oluşturulur. Oksidasyonla yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe(II) bu esnada Fe(III)'e yükseltgenir.
3. Nötralizasyon/Koagulasyon: Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı, Fe(III) floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH=7-8'e getirilir.
4. Çöktürme: Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe(III) floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır. (Aydın ve Sarıkaya 2002, Eryener 2005, Benatti ve diğ. 2006)

Organik maddenin uzaklaştırılması oksidasyon ve koagulasyon basamaklarında gerçekleşir. Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların arıtımı bakımından oldukça uygundur (Kocaer ve Alkan, 2002, Benatti ve diğ., 2006).

Fenton prosesinin verimliliğine etki eden faktörler; atıksuyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır. (Arslan-Alaton ve Gürses 2004)

a) pH Etkisi:

Reaksiyon pH'ının 4-4.5 aralığında olması durumunda fenton oksidasyonu ile oluşan KOİ ve renk giderme verimlerinde yükselme gözlemlenir.

Hidrojen peroksit pH=3-4 aralığında kararlı olmamasına karşın, pH=5 üzerindeki artan pH değerlerinde bozunma hızı oldukça yükselmektedir. pH=5'ten daha yüksek reaksiyon pH'larında hidrojen peroksitin bozunması ve demir hidroksit komplekslerle demir (II) katalizör etkisinin azalması sebebiyle, oksidasyonla KOİ giderme veriminde hızlı bir düşüş yaşanmaktadır. pH=2 değerlerinde koagulasyon da iyileşmektedir (Aydın ve Sarıkaya 2002).

b) FeSO₄ ve H₂O₂ Dozları:

Demir sülfat dozunun artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur. Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Eryener, 2005).

c) Sıcaklık Etkisi:

Yüksek sıcaklıkta renk giderme düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Fenton prosesinde 30°C ve 40°C sıcaklık iyi bir seçimdir. KOİ gideriminde oda sıcaklığı ve 50°C'de denemeler yapılmıştır ve her ne kadar redoks reaksiyon potansiyelinin sıcaklıkla artması beklensede sıcaklığın KOİ gideriminde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür (Tekin ve diğ. 2006, Eryener 2005).

Atıksuların fenton prosesi ile arıtılmasında renk giderimi sağlandığı gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilmektedir. Ayrıca, metal kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. Fenton prosesi hem oksidasyon hem de koagülasyon prosesinin avantajlarına sahiptir (Kocaer ve Alkan 2002, Benatti ve diğ., 2006).

Fenton prosesinin avantajları;

1. İlk yatırım maliyetlerinin azlığı
2. Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması
3. Farklı proseslere uygunluğu
4. Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleştirilmesi

5. Ani başlatma süresi (1-2 saat)
6. Kimyasal olarak inert çamur arıtımı
7. Yüksek verimlilik
8. Artık bırakmamak
9. Çok çeşitli maddelerin arıtımında kararlılık
10. Ek ekipmana gerek duymamak
11. Kirleticileri kolay yok etmek (Eryener 2005, Benatti ve diğ. 2006).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Kocaer ve Alkan, 2002).

Sistemin dezavantajları;

1. İlave kimyasal maliyeti
2. Çamur bertaraf maliyeti
3. Köpük kontrolü

olarak sıralanabilir (Eryener, 2005).

Fenton reaktifiyle hidroksil radikali üretimi hidrojen peroksitin Fe^{+2} tuzlarına asidik ortamda eklenmesiyle gerçekleştiğinden bu yöntem hidroksil radikali üretimi için özel reaktifler ve özel aletler gerektirmeyen oldukça basit bir yöntemdir. Demirin doğada bol bulunması ve toksik olmaması ve hidrojen peroksitin çevre açısından güvenli olması ve arıtmadan sonra ulaştığı canlılarda birikme yapmaması bu prosesin avantajıdır (Irmak ve diğ., 2006). Ancak, Fenton prosesi yüksek miktarlarda ayıraca gereksinim duyar ve arıtmadan sonra bertaraf edilmesi gereken demir çamuru oluşur (Yapsaklı, 2002).

2.1.2. Yüksek pH'ta ozon

Sulu ozon çözeltisi çeşitli kirleticilere moleküler olarak direkt veya radikal formlara doğrudan olmayan reaksiyonlarla etkiyebilir. Çözünmemiş ozon kararlılığı ortamın

pH'ı ve radikallerin konsantrasyonlarından doğrudan etkilenir. pH 10'dan daha yüksek değerlerde ozon ile başlayan ve O_2^- ile desteklenen zincir reaksiyonlarla dekompoze olur. Ozonun dekompozisyonu OH^* radikalini üretir, bu da karbonat, bikarbonat ve klor ile harcanır. pH 10.3'ten büyükse, karbonat iyonları bikarbonat iyonlarından daha yaygındır.

OH^- ile başlayan ve OH^* formasyonunun net reaksiyonu;



Ozon oksidasyon potansiyeli asidik çözeltilerde 2.08 V civarında alkali çözeltilerde 1.4 V civarındadır. Bu nedenle pH ozonun bozunma davranışı ve oksidasyon potansiyeli arasındaki ilişkiye etki eder. Oksitleyici ayırıcı asidik çözeltilerde ozon molekülüdür, alkali çözeltilerde ise bu hidroksil radikalidir. Ozon oksidasyonu yaygın olarak su arıtımında kullanılır ve ayrıca tekstil, kağıt hamuru ve kağıt, petrol endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmaktadır.

Ozon oksidasyon prosesinin avantajı gaz halinde direkt uygulanması ve ozonla kirletici arasındaki reaksiyon süresinin kısa olmasıdır. Ozon uygulaması ne kirlenmiş su hacmini ne de çamur hacmini arttırmaz. Ek olarak, ozon giderimi zor maddelerle daha iyi sonuçlar verir. Prosesin dezavantajı ozon üretimi için yüksek enerji gereksinimi, oksidasyon potansiyeline pH etkisi ve önemsiz bir miktarda TOK giderimidir (Yapsaklı, 2002).

2.1.3. Ozon / hidrojen peroksit prosesi

Asidik pH değerlerinde (H_2O_2/O_3 ile pH 5.0 üzerinde olduğunda yavaş tepkime verir.) hidroksil radikaliyle O_3 dekompozisyonunda H_2O_2 ile gözlemlenen güçlü bir hızlanma vardır. H_2O_2/O_3 ile sadece iyon formunda reaksiyon verir ve net reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Ozon dekompozisyon mekanizması HO_2^- ile ilişkilidir bunun konsantrasyonu da doğrudan pH'a bağlıdır bu nedenle pH'ın etkisi reaksiyona büyüktür. pH yükselmesi ve sulu ozon çözeltisine H_2O_2 eklenmesi hidroksil radikali üretimini yüksek oranlara çeker ve yüksek sabit OH^* konsantrasyonuna ulaşılır (Yapsaklı, 2002).

2.2. Aydınlık Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu proseslerde hidroksil radikali UV ışık kaynağı varlığında meydana gelir. Tipik prosesler; fotofenton proseslerini, ozon ve hidrojen peroksit fotolizini içerir.

2.2.1 Fotofenton prosesi

Fotofenton prosesi fenton prosesinin uzanımı olan ve 300 nm dalgaboyundan daha yüksek dalgaboylarında UV-VIS ile aydınlatmanın avantajına sahip bir ileri oksidasyon prosesidir (Kang ve diğ. 2000, Yapsaklı 2002).

Bu proses fenton reaksiyonu ve hidrojen peroksidin fotoliziyle oluşan hidroksil radikalleriyle ilgilidir. 2.80 V oksidasyon potansiyeli olan hidroksil radikalleri geniş bir aralıktaki organik bileşikleri gelişigüzel oksitleyebilir (Kang ve diğ., 2000).

Fenton reaksiyonları aydınlatılmış ortamda bir seri fotokimyasal reaksiyon önderliğinde termal proseslerden daha verimli Fe^{+2} geri dönüşümüne sahiptir. Fotofenton reaksiyonları Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ü başlangıç reaktifleri olarak kullanabilirler (Enriquez ve diğ., 2004).

Fenton reaksiyonuna UV ışığı eklenmesiyle ek hidroksil radikalleri oluşur ve ferrik iyonlar aşağıdaki reaksiyonlara göre ferro iyonlarına iyonize olurlar;



Fe^{+2} geri dönüşümü;



reaksiyonuna göre OH* radikallerini oluşturur (Shemer ve diğ., 2006).

H₂O₂ ve ferrus iyonlarının etkisi, UV ışınlarının H₂O₂ ve Fe⁺² iyonları arasındaki reaksiyonu hızlandırmasından kaynaklanır. Fe⁺³'ün fotokatalizlenme reaksiyonları ek hidroksil radikalleri oluşturur.



Fe⁺² eşitlik (2.12) uyarınca fotokimyasal yoldan hidroksil radikalleri oluşturur ve döngü böyle devam eder. Ek hidroksil radikalleri hidrojen peroksit fotoliziyle oluşur.



(Monteaguda ve diğ., 2005).

Fotofenton prosesinde önemli oksidant OH* radikali olduğundan KOİ ve renk giderim davranışı büyük ölçüde OH* formasyonuna bağlıdır.

Fe⁺²/H₂O₂/UV (fotofenton) ve Fe⁺³/H₂O₂/UV (fotofenton benzeri) reaktifleri organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede etkilenmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle (2.13) nolu eşitlikte görüldüğü üzere daha fazla Fe⁺²'ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe⁺³'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe⁺²/ Fe⁺³ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır

Fe⁺²/H₂O₂ ve Fe⁺³/H₂O₂ reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanamaz. Kullanılan H₂O₂ miktarına göre %40 - %60 arasında mineralizasyon gerçekleşir. Toksik ara ürünler oluşmadığı sürece, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H₂O₂ ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004).

Fotofenton prosesi; toksik ve refrakter organiklerin gideriminin, azotlu organiklerin gideriminde, boyar madde üreten fabrikaların atıksularından renk gideriminde ve organofosfor pestisitlerin gideriminde uygun pH şartlarında etkili bir biçimde kullanılmaktadır (Kang ve diğ., 2000).

2.2.2. Ozon fotolizi

Bu proses etkili bir oksidasyon için ve su içerisindeki giderimi zor ve toksik maddelerin yıkımı için kullanılan ileri bir arıtım prosesidir. Temel olarak, ozonla doyurulmuş sulu sistemler 254 nm dalgalı boyunda UV ışığıyla reaktör içerisinde aydınlatılır.

O₃/UV oksidasyon prosesi, hidroksil radikalleri farklı ara reaksiyonlarda üretildiği için diğerlerinden daha karmaşıktır. Reaksiyon süresince hidrojen peroksit şekli değişir.



Sistem bu şartlar altında O₃/H₂O₂ ve H₂O₂/UV sistemlerinin kimyasal davranışlarına sahiptir (Yapsaklı, 2002).

2.2.3. Hidrojen peroksit fotolizi

Kirlilik 280 nm den daha küçük dalgalı boylarına sahip UV ışığı ile aydınlatılır. Bu H₂O₂ 'nin homolitik parçalanmasına neden olur.



Ticari ulaşılabilirliğinin kolay olması, ısısız karalılığı, ortamda saklanabilirliği ve suda sınırsız çözünebilirliği hidrojen peroksite oksidant olarak kullanılmasının avantajlarıdır. Hidrojen peroksit fotoliz oranları pH'a bağlılık gösterir ve alkali koşullarda yükselir. 254 nm de HO₂⁻ peroksit anyonlarının absorpsiyon katsayısının yüksek olmasından olabilir (Yapsaklı, 2002).

3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITIMINDA FENTON VE FOTOFENTON PROSESLERİNİN UYGULANMASI

Zararlı organik maddelerin, çevreye zarar vermeyecek şekilde kontrol altına alınması, işlenmesi ve bertarafı önemli bir konudur. Bu kirleticilerin gideriminde biyolojik arıtım prosesleri ve kimyasal arıtım prosesleri tercih edilebilir. Ancak bazı kirleticilerin biyolojik parçalanabilirliği düşüktür ve bunların arıtımı için biyolojik prosesler her zaman istenilen sonuca ulaşmada yeterli olmayabilir. Aynı zamanda bazı kirleticilerin de tek bir reaktif ile parçalanabilmesi mümkün olmayabilir. Bu durumda çeşitli reaktiflerin birleşiminden oluşan prosesler iyi sonuçlar vermektedir.

Son yıllarda özellikle biyolojik arıtmaya dirençli atıksulara ve renk problemi içeren atıksulara kimyasal arıtım prosesi olarak hidroksil radikali oluşumunu esas alan ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaya başlanmıştır. Bu proseslerden özellikle en etkin şekilde hidroksil radikali oluşturan fenton ve fotofenton prosesleri bu tür atıksulara uygulanmada en çok tercih edilen ileri oksidasyon prosesleridir.

Fenton ve fotofenton prosesleri ile, tekstil endüstrisi atıksuları (Modrisahahla ve diğ., 2007, Perez ve diğ., 2002, Nunez ve diğ., 2006, Kang ve diğ., 2000, Liu ve diğ., 2007), pestisit gibi zirai ilaçlar, fenol (Çokay ve Şengül 2006, Du ve diğ., 2007), ilaç endüstrisi atıksuları (Tekin ve diğ., 2006, Shemer ve diğ., 2006), ve ρ -kumarik asit (Monteagudo ve diğ., 2005), benzin (Galvao ve diğ., 2006), zeytinyağ endüstrisi (Oktav ve diğ. 2003, Canizares ve diğ., 2007), sızıntı suyu gibi çeşitli kimyasallar içeren atıksulardan renk giderimi, KOİ ve TOK giderimi üzerine çalışmalar yapılmış ve bu ileri oksidasyon prosesleri ile organik madde gideriminde çok verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bununla ilgili yapılan çalışmalardan örnekler daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren atıksular ortaya çıkmıştır (Birgül ve Akal Solmaz, 2007).

Tekstil ve boyar madde endüstri atıksuları, yüksek miktarda askıda katı madde, yüksek KOİ, yüksek BOİ, ısı, asidite, bazidite ve diğer çözünmüş maddeleri içermektedirler ve bunların klasik metodlarla arıtılması oldukça güçtür (Liu ve diğ., 2007, Nunez ve diğ., 2006).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin çok çeşitli olmaları, toksik ve biyolojik arıtmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle bu tarz atıksuların klasik biyokimyasal arıtım metodlarıyla ve koagülasyon prosesleriyle arıtılması zordur (Modirshahla ve diğ., 2007, Bali ve diğ., 2004).

Renk dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal, fiziksel veya biyolojik metodlarla giderilebilir ancak bazı tekstil atıksularında boyama proseslerinden kaynaklanan kalıcı rengin giderilmesi özel bir çaba gerektirir. Her ne kadar biyolojik arıtım metodları tekstil atıksuları için gerekli deşarj standartlarını sağlasa da renk problemi atıksuda yinede bulunmaktadır (Liu ve diğ., 2007).

Renk, alıcı ortama ulaştığında estetik problem oluşturur ancak bu estetik problemin dışında daha önemli olan problem rengin güneş ışığını güçlü bir şekilde absorblaması nedeniyle su canlılarının fotosentez yapamamalarıdır ki bu bütün ekosistemi ciddi şekilde tehdit eder (Nunez ve diğ., 2006).

Ayrıca yukarıdaki problemlere ek olarak tekstil atıksularındaki boyar maddeler parçalanmaya uğramalarına rağmen, oluşan ara ürünler de ekosistemi tehdit eder. Bu nedenlerle deşarj öncesi tekstil atıksularının özellikle azo boyar madde içerenlerinin arıtılması gerekmektedir. Bu amaçla daha önce, genellikle aktif karbon adsorbsiyonu ve kimyasal çöktürme işlemleri yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak uygulanan bu

klasik yöntemler azo boyar maddelerin arıtımında ve tamamen gideriminden çok başka bir faza taşınması işlemleridir. Bu nedenle son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen ve temelinde hayli aktif olan ve azo boyalar gibi organik bileşikleri seçici olmadan oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikali oluşumu esas olan kimyasal arıtım metodları kirleticilerin giderimi için uygulanmaya başlanmıştır (Perez ve diğ., 2002, Modirshahla ve diğ., 2007, Bali ve diğ., 2004).

İleri oksidasyon prosesleri içerisinde en çok tercih edilen hidroksil radikali üretimi açısından büyük önem taşıyan fenton ve fotofenton prosesleridir (Modirshahla ve diğ., 2007).

Modirshahla ve diğ., tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada C.I. Asit Sarı 23 (C.I. Acid Yellow 23 (AY23)) azo boyar maddesinin fenton ve fotofenton prosesleriyle bozunması incelenmiştir. Bu nedenle değişik H_2O_2 , $FeSO_4$ konsantrasyonları ve pH değerleri AY23 boyar maddesinin bozundurulmasında kullanılmıştır. AY23 azo boyar maddesinin fenton ve fotofenton prosesleriyle bozunmasında etkili parametrelerin pH, başlangıç H_2O_2 ve $FeSO_4$ dozları ve UV ışığının gücü olduğu görülmüştür. Fenton prosesinde optimum pH 3 olarak bulunmuştur ve bu pH değeri için maksimum renk giderim verimi %97.4 olarak elde edilmiştir. pH 3'ten 7'ye doğru yükseldikçe renk giderim veriminin %6'ya kadar düştüğü gözlemlenmiştir. pH 3'te elde edilen %97.4'lük renk giderim verimi için H_2O_2 dozu 500 mg/L'dir ve bu doz değişik H_2O_2 dozları ile çalışıldıktan sonra bulunmuştur. Bu arada H_2O_2 dozu 500 mg/L'den fazla olduğunda giderim veriminde bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu şartlar için bulunan optimum Fe^{+2} dozu ise 0.1 mmol 'dur. Fotofenton prosesinde de pH fenton prosesinde olduğu gibi 3 olarak bulunmuş ve bu pH'ta elde edilen renk giderim verimi de %99.68 olarak 5 dakikalık aydınlatma ile elde edilmiştir. Fotofenton prosesinde pH 3'ten 7'ye doğru yükseldikçe renk gideriminin %50'lere kadar düştüğü ancak bu düşüşün fenton prosesindeki düşüşe oranla daha az olduğu görülmüştür. Fotofenton prosesinde H_2O_2 optimum dozu fenton prosesinden daha fazla olarak 700 mg/L olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında optimum Fe^{+2} dozu yine 0.1 mmol 'dur Bu boyar maddenin bozunmasında fotofenton prosesi ile fenton prosesinden daha iyi sonuçlar elde edilebileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

Perez ve diğ., 2002 yılında tekstil atıksularının arıtımında fenton ve fotofenton proseslerinin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada 100 ml atıksu 100 ppm Fe(II) ile karıştırılmış ve 40°C'de aydınlatılmıştır. Ancak hiçbir TOK giderimi gözlemlenmemiştir. Aynı sonuç Fe(II) yokluğunda 1000 ppm H₂O₂ eklenmesiyle de görülmüştür. Buna karşın, 40°C'de hem H₂O₂ hem Fe(II) eklenmiş ve aydınlatma yapılmıştır. Bu şartlar altında 30 dakika aydınlatma sonrasında %24'lük TOK giderimi elde edilmiştir. Deneyler 25°C, 40°C ve 70°C'ler için denenmiş ve 70°C'de 30 dakika sonunda %65 TOK giderimi için Fe(II) ve H₂O₂'nin bulunması gerekliliği görülmüştür. 25°C ve 40°C'de TOK gideriminde aydınlatmayla artış elde edilmiştir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun artmasıyla da bozunma oranında artış gözlemlenmiştir. Kısa reaksiyon sürelerinde Fe(II) dozu arttıkça yüksek oranlarda bozunma gözlemlense de uzun reaksiyon sürelerinde 200 ppm ve 400 ppm Fe(II) dozlarında TOK gideriminin 100 ppm Fe(II) dozunda oluşan TOK bozunmasından bir miktar az olduğu görülmüştür. 1000 ppm H₂O₂ için 50 ve 100 ppm Fe(II) dozları uzun reaksiyon süreleri için en uygun dozlar olarak bulunmuştur. İlk dakikalar boyunca hızlı bir TOK giderimi için en uygun H₂O₂/ Fe(II) oranları 5:1 ve 10:4 olarak saptanmıştır. Artan H₂O₂ dozlarının da verimi arttırdığı belirlenmiştir. Bu durumda 1 saatlik reaksiyon sonrasında %50, 2 saatlik reaksiyon sonrasında %70'lik TOK giderimine ulaşılmıştır. Reaktöre verilen ışık şiddetleri, UVA ve Xenon ışık için 500 nm'den az, solar ışık için ise 400-500 nm arası olarak seçilmiştir. Solar ışık en etkili ışık olarak görülmüş olsa da UVA ışığının daha geniş oranda TOK giderimine olanak verdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, solar ışık aydınlatmasının etkili olduğu, sıcaklığın anahtar parametre olduğu ve uygun fenton reaktif oranının kullanılmasının önemli olduğu sonuçlarına varılmıştır.

Nunez ve diğ., 2006 yılında tekstil boyama endüstrisinden kaynaklı reaktif boyar maddelerin fenton ve fotofenton prosesleriyle renk gideriminde ve mineralizasyonundaki kinetik parametrelerle ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, fenton ve fotofenton prosesleriyle CI Reactive Red 141 ve CI Reactive Red 238 reaktif boyar maddelerinin renk giderimi ve mineralizasyonu incelenmiştir. Sıcaklık, Fe(II) ve H₂O₂ başlangıç konsantrasyonları, doğal ve ek ışık kaynakları en etkin boyar madde bozunmasını elde etmek amacıyla değiştirilmiş ve sonuçlar gözlemlenmiştir. Sıcaklık olarak oda sıcaklığı (25±1°C) ve pH olarak pH=3 seçilmiş,

etkin bir verim yakalayabilmek için Fe(II) ve H₂O₂ değişik dozları denenmiştir. Procion Red H-E7B reaktif boyar maddesinin renk giderimi ve aromatik giderimi için en uygun H₂O₂ dozu=100 mg/L (2.94 mM), Fe(II)=0.18 mM olarak bulunmuştur. Bu şartlarda başlangıçtaki rengin yarısının giderilmesi için gerekli olan süre t_{1/2}=2.55 dakika aromatik miktarının başlangıçtaki yarısına düşmesi için gerekli süre ise t_{1/2}=113.6 dakika olarak saptanmıştır. Bu şartlar da H₂O₂/ Fe(II) molar oranı ise 16.3 olarak bulunmuştur. 100 mg/L'nin altındaki H₂O₂ dozları için daha kötü sonuçlar görülmüştür. Procion Red FN-R boyar maddesi için ise en iyi dozlar H₂O₂ dozu=250 mg/L (7.35 mM), Fe(II) dozu=0.18 mM olarak bulunmuştur. Bu dozlarda başlangıçtaki rengin yarısına indirilmesi için gerekli olan süre t_{1/2}=16.19 dakika ve aromatik madde içeriğinin yarıya indirilmesi için gerekli olan süre ise t_{1/2}=103.4 dakika olarak gözlemlenmiştir. Bu şartlardaki molar oran ise H₂O₂/ Fe(II)=40.8 olarak hesaplanmıştır. Fenton prosesinden elde edilen bu dozlar altında fotofenton prosesinde ışık kaynağı test edilmiştir. Optimum fenton dozlarında 90 dakikalık arıtım sonrasında her iki boyar madde için en iyi ışık kaynağının solar ışık olduğu sonucuna varılmıştır. 90 dakika arıtım sonucu Procion Red H-E7B boyar maddesi için %100 çözünmüş organik karbon ve %80 renk giderimi gözlemlenirken, Procion Red FN-R boyar maddesi için %100 çözünmüş organik karbon ve %74 renk giderimi görülmüştür.

Kang ve diğ., 2000 yılında tekstil atıksularının fotofenton prosesiyle arıtımını incelemiştir. Deneylerde KOİ ve renk giderimiyle OH* radikali arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla H₂O₂, Fe⁺² dozları, aydınlatma süresi, UV ışığının gücü ve pH ayarlamaları yapılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde atıksu, renk ve KOİ elde etmek amacıyla renksiz polivinil alkol ve R94H boyar maddesi ile hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada fotofenton prosesinde renk giderim veriminin KOİ giderim veriminden daha iyi olduğu görülmüştür. Aydınlatmada 5 dakikada %21 KOİ, %70 renk giderimi, 60 dakikada %36 KOİ, %85 renk giderimi elde edilmiştir. Bu çalışmada renk gideriminde maksimum giderim 30 dakika sonucunda %93'lük bir oranla sağlanmıştır. Çeşitli pH'larda yapılan çalışmalarda asidik şartlarda 10 dakika aydınlatma sonucunda kalan renk fazla miktarda olmamakla beraber pH=7'de daha fazla rengin kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlardan renk giderimi için en uygun pH aralığı 3-5 olarak bulunmuştur. Bu pH aralığında 20 mg/L Fe⁺² dozu için 50 ve 150

mg/L H₂O₂ dozlarını yeterli olduğu gözlenmiştir. 150 mg/L H₂O₂ için 5 dakikada %61 30 dakikada %94 renk giderimi elde edilmiştir. Bu noktadan hareketle renk gideriminin çoğunun reaksiyonun ilk 5 dakikasında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. 0 mg/L'den 40 mg/L'ye yükselen Fe⁺² dozları için 5 dakikalık periyot için %27'den %83'e doğru bir artış kaydedilmiştir. UV aydınlatmasıyla kalıntı renkte bir azalma olduğu görülmüştür. Ancak, 64,96 ve 128 W aydınlatma kullanıldığında 30 dakikada aynı renk giderim verimi %95 ile elde edilmiştir. Böylece ekonomik aydınlatma gücü ile uygun aydınlatma zamanı sırasıyla 64 W ve 30 dakika olarak bulunmuştur. 30 dakikadan fazla aydınlatmalarda 96 ve 128 W için %20 renk geri dönmesi görülürken bu oranın 64 W için %10 olarak oluştuğu görülmüştür. Bu çalışmada, 30 dakika arıtım sonrasında pH=4 fotofenton prosesinde %93, pH=7 fotofenton prosesinde %73 ve pH=4 fenton prosesinde %64'lük renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Liu ve diğ., 2007 yılında yaptıkları çalışmada direkt boyar madde (FBL), asidik boyar madde (S-RL) ve vat boyar maddenin (FBB) fenton ve fotofenton prosesleriyle bozunmasını ve renk giderimini incelemiştir. Bu amaçla çözeltinin pH'ının, Fe⁺² ve H₂O₂ dozlarının etkileri incelenmiştir. 2.74 ml FeSO₄.7H₂O dozu için 6 değişik H₂O₂ dozu denenmiştir. H₂O₂/ Fe⁺² molar oranı 1.63-15.25 aralığında tutulmuştur. Fenton oksidasyonu ile gayet iyi renk giderim verimlerine ulaşılmış olmasının yanı sıra 90 mg H₂O₂ dozu hariç diğer dozlar için TOK giderimi de gerçekleşmiştir. H₂O₂ ve Fe⁺² dozları sırasıyla 33.3 mg/ml ve 0.1 g/ml olduğunda 3 boyar madde için de renk giderim verimlerinin iyi olduğu görülmüştür. pH'ın etkisinde incelenmiş ve başlangıç pH'ı 3'den yukarı olduğunda, TOK gideriminde ve oksidasyonda azalma saptanmıştır. Bu çalışmada sonuç olarak, üç boyar madde içinde fenton ve fotofenton proseslerinin her ikisinde de çok iyi renk giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı şekilde TOK giderimi içinde FBL ve FBB boyar maddeleri için iyi sonuçlar elde edilirken S-RL boyar maddesinin kimyasal yapısına bağlı olarak %60'larda bir giderim elde edilmiştir. Bütün proseslerde optimum pH 3 civarında bulunmuştur.

Bali ve diğ., 2004 yılında Direkt Sarı 12 (Direct Yellow 12) ve Direkt Kırmızı 28 (Direct Red 28) boyar maddelerinin ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtımını incelemiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen fotofenton prosesi için sentetik boya

çözeltisinin pH değeri 3'e ayarlanmış ve daha sonra, farklı konsantrasyonlarda Fe⁺² eklenmiştir. Çözelti ile karışımı sağlandıktan sonra, istenilen konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Dozlamaların yapılmasından sonra, UV lambası hemen açılıp, 120 dakika boyunca çalıştırılmış, belirlenen zaman aralıklarıyla numuneler alınmış, oluşacak reaksiyonları önlemek amacıyla hemen TOK, absorbans ve pH analizleri yapılmıştır. Reaktör içindeki sıcaklık 25±2°C'de sabit tutulmuştur. Parçalanma reaksiyonları sırasında her iki boyanında pH değerinde düşme gözlemlenmiştir. Bu düşmenin iki nedene bağlı olduğu düşünülebilir; bunlardan birincisi, çoğu organik asitler olan ara ürünlerin oluşumu, diğeri ise hidrojen peroksidin bozunmasından oluşan perhidroksil anyonları ve H⁺'dir. Direkt Sarı 12 ve Direkt Kırmızı 28 boyaalarının arıtımında 25 mM H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak değişik Fe⁺² konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen fotofenton proseslerinde 5 dakika sonunda maksimum giderme verimleri ve Fe⁺² dozları sırasıyla %88-5 mg/L ve %85-25 mg/L'dir. DK28 boyar maddesinin arıtıma dirençli olduğu görülmüştür. Maksimum renk giderim verimleri DS12 boyar maddesi için 30 dakika sonunda %97, DK28 boyar maddesi içinse 45 dakika sonunda %97 olarak bulunmuştur. Fotofenton denemelerinde DS12 ve DK28 boyar maddelerinin mineralizasyonunda maksimum giderim verimleri, Fe⁺² dozları ve reaksiyon süreleri sırasıyla 60 dak.-10 mg/L-%100 ve 90 dak.-25 mg/L-%98 olarak elde edilmiştir.

3.2. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması

Zeytinyağı fabrikaları koyu renkli, kötü kokulu ve bulanık atıksular oluştururlar. Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri, üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, üretim metodlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Zeytinyağ endüstrisi atıksuları inorganik iyonlar (sodyum, klorür ve fosfor), organik madde ve askıda katı madde içeriği yüksek olan sulardır. Bu atıksular aromatik (p-kumarik asit, benzenasitaldehit, fenil etil alkol ve benzofuran) ve alifatik bileşikler (hegzan, oktan, dekanyonik asit) dahil çok geniş kirlenici türlerine sahiptir. Ekstraksiyon prosesine bağlı olmakla beraber kirlilik yükleri genellikle 80-200 gdm⁻³ civarındadır. Karasuyun arıtımı ve yan ürün olarak değerlendirilmesi için pek çok

yöntem geliştirilmiştir. Fizikokimyasal arıtma, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz, yakma, kompost üretiminde kullanma, alkol ve metan üretiminde kullanma ve sulama amaçlı kullanma bu yöntemlerden bazılarıdır. Karasu, yüksek kirlilik içeriği nedeniyle, önlem alınması ve giderilmesi gereken çevre problemleri arasında yer almaktadır. Bu amaçla ileri oksidasyon prosesleri tercih edilen oksidasyon türlerindedir (Canizares ve diğ., 2007, Oktav ve diğ., 2003).

Oktav ve diğ., 2003 yılında zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımını incelemişlerdir. Bu amaçla yapılan deneylerde fenton reaktifi olarak H_2O_2 ve $FeSO_4$ kullanılmıştır. Değişik dozlarda H_2O_2 ve $FeSO_4$ ilave edilerek pH 3.5 değerinde jar testi uygulanmıştır. Numuneler üstü açık olarak 4 saat bekletilmiştir. 50 mg/L $FeSO_4$ ve 100 mg/L H_2O_2 dozlarında maksimum KOİ giderme verimi %70 olarak bulunmuştur. Diğer kimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılarak yapılan kimyasal oksidasyon denemelerinde elde edilen verimler; hava ile oksidasyonda %33, H_2O_2 ile oksidasyonda %41, katalitik oksidasyonda %44, HOCl ile oksidasyonda %45, $KMnO_4$ ile oksidasyonda %56 olarak bulunmuş ve bu sonuçlardan hareketle fenton reaktifi ile oksidasyonun zeytinyağı endüstrisi atıksularının oksidasyonu için en iyi proses olduğu sonucuna varılmıştır.

Canizares ve diğ., 2007 yılında zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan atıksuların ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden iletken-elmas elektrooksidasyonu, ozonlama ve fenton oksidasyonu ile ilgili denemeler yapılmıştır. Bu amaçla yapılan fenton denemelerinde atıksuya demir eklenmiş daha sonra pH 3'e ayarlanmış ve hidrojen peroksit eklenmiştir. Bu prosesle atıksuyun tam bir mineralizasyonuna ulaşılamamış ve atıksuda TOK oranının yüksek düzeyde kaldığı görülmüştür. Fenton prosesiyle ulaşılan maksimum KOİ giderim verimi %70 olmuştur. Fenton prosesi tamamen bir atık giderimi sağlamada yetersiz bulunmuş ve fenton prosesine dayanıklı bir atıksu geride bırakmıştır. Üç ileri oksidasyon prosesi ile yapılan zeytinyağı atıksu arıtımı çalışmasının sonucunda her ne kadar iletken-elmas elektrooksidasyonu ile yapılan denemelerde daha iyi sonuçlar alınmış olsa da diğer yöntemler ile de arıtımda başarı

elde edilebileceği görülmüştür. Ayrıca fenton prosesinin işletiminin diğer proseslere göre bir miktar zor olduğu görülmüştür.

Monteagudo ve diğ., 2005 yılında zeytinyağ endüstrisi atıksularında bulunabilen fenolik bir bileşik olan ρ -kumarik asit'in fotofenton yardımıyla ozonlanmasının incelemiştir. Bu çalışmada, pH değerlerinin ve başlangıç hidrojen peroksit ve ferrus iyon konsantrasyonlarının prosese etkileri incelenmiştir. Asidin degradasyonu pH 2 değerinde tutularak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit $8.83 \times 10^{-3} - 2.94 \times 10^{-2}$ M ve Fe^{+2} $2 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2}$ M dozları arasında deneylerde kullanılmıştır. ρ -kumarik asidin bozunmasının, UV, fenton reaktifi ve ozon kombinasyonu ile hızlandırılabilir olduğu görüldüğü gibi UV/Fenton/O₃ prosesiyle asidin reaksiyon oranı H₂O₂ ve Fe⁺² iyon konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. H₂O₂ dozunun 8.83'ten 20 mM'a yükselmesi asidin bozunmasında pozitif etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ancak dozun daha fazla yükselmesi inhibisyon etkisi oluşturmuştur. Bu şartlar altında ρ -kumarik asidin oksidasyonu için hidrojen peroksit konsantrasyonunun 2×10^{-2} M altında tutulması gerektiği görülmüştür. Fe⁺² iyon konsantrasyonunun etkisi hidrojen peroksit konsantrasyon etkisi ile benzerlik göstermiştir. ρ -kumarik asit bozunmasında ferrus iyonları 2×10^{-3} ila 6.4×10^{-3} M arasındaki dozlarda reaksiyonu hızlandırıcı etki göstermişlerdir. Optimum dozlarda fenton reaktifleriyle ve pH 2 değerinde gerçekleştirilen UV/Fenton/O₃ prosesinde %77 oranında bozunma elde edilmiştir.

3.3 İlaç Endüstrisi Atıksularına Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması

Farmatik maddeler ve kişisel bakım ürünleri su kirleticileri olarak önemlidir. Bu tür atıksular, su ortamlarına deşarj yoluyla ulaşır. Farmatik maddeler içeren atıksuların deşarj öncesi arıtılmaları gereklidir. Farmatik maddelerle kirlenmiş atıksuların istenilen deşarj standartlarına getirilmesi her zaman sorunlu olmuştur. Çünkü bu tarz atıksular ilaç sanayisinde üretilen bir çok ürün içerirler ve atıksu karakteri ve kirlilik miktarı çok geniş bir aralıkta değişim gösterir. İlaç sanayinde bozundurulmak istenen maddeler çok karmaşık kimyasal yapıya sahip ve biyolojik arıtıma karşı dirençli olan

organiklerdir. Bu nedenle ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında klasik yöntemler yetersiz kalmakta ve ileri oksidasyon proseslerine ihtiyaç doğmaktadır. Akif karbon, ileri oksidasyon ve anaerobik arıtım gibi çeşitli arıtım teknikleri biyolojik arıtımla birlikte kullanılmak üzere düşünülebilir. Bütün bu prosesler içerisinde bir ileri oksidasyon prosesi olan fenton prosesi kolay işletimi ve düşük maliyetleri nedeniyle en cazip arıtım şekli olarak görülmektedir (Tekin ve diğ., 2006, Shemer ve diğ., 2006)

Shemer ve diğ., 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada farmatik bir madde olan metronidazolenin UV, fenton ve fotofenton prosesleriyle bozunmasını incelemiştir. Bu amaçla yapılan fenton ve fotofenton proseslerinde pH=3.5 civarında çalışılmıştır. 29.4 µM derişiminde sabit tutulan hidrojen peroksit için değişen dozlarda demir eklemesi yapılmıştır. Fenton prosesleri oda aydınlığında gerçekleştirilirken fotofenton prosesinde UV aydınlatması kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda hem fenton hem de fotofenton prosesinde pH'ın önemli bir rolü olduğu ve her iki arıtım tekniğinde de pH 2 ila 4 aralığına olduğunda maksimum bozunmanın elde edildiği görülmüştür. bu pH aralığında Fe⁺²: H₂O₂ 1:10, 1:5, 1:2.5 molar oranlarında kullanılmıştır. Fenton ve fotofenton proseslerinde Fe⁺² dozu yükseldikçe metronidazolenin bozunma oranının arttığı görülmüştür. Fenton prosesinde metronidazolenin bozunma oranı 1:10 Fe⁺²: H₂O₂ molar oranı için %53 iken 1:2.5 Fe⁺²: H₂O₂ molar oranı için %76'ya yükseldiği gözlemlenmiştir. Fotofenton prosesinde fenton prosesine oranla %20'lik bir artış olmuştur.

Tekin ve diğ., 2006 yılında biyolojik parçalanmanın artırılabilmesi amacıyla ilaç endüstrisi atıksularına fenton oksidasyonunun uygulanmasını incelemiştir. Bu çalışma kapsamında, Fe⁺² ve H₂O₂ dozları sıcaklık, pH ve başlangıç KOİ miktarının biyolojik parçalanmanın artmasına etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla sıcaklık için deneyler oda sıcaklığında ve 50°C'de gerçekleştirilmiş ve sıcaklık değişimiyle kayda değer bir KOİ giderim verimi elde edilememiştir. Ancak oda sıcaklığında gerçekleşen oksidasyon süresi, 50°C'de gerçekleşen oksidasyondan daha uzundur. pH için yapılan denemelerde pH 3.0-4.5 aralığında olduğunda önemli bir KOİ giderim değişimi görülmemekle birlikte pH 3.5'ta daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Başlangıç KOİ miktarının KOİ giderimine etkisi incelenirken 1/50, 1/100 ve 1/500

seyreltme oranları kullanılmıştır. Başlangıç KOİ'si düşük olduğunda ya da seyreltme oranı yüksekse daha iyi KOİ giderim verimi gözlenmiştir. Bu çalışmada 1/50 seyreltme oranında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalarda 0.033 M sabit Fe⁺² dozunda, H₂O₂ dozları 0.8 M'dan 5 M'a yükseltilmiş ve KOİ giderim veriminin %40'dan %85'e yükseltilmiştir. KOİ giderim verimi en yüksek olduğunda H₂O₂/Fe⁺² molar oranları, 150-250 arasında değişmektedir. Bu çalışmada sonuç olarak en iyi pH değeri 3.5 olarak bulunmuş, en iyi KOİ giderim veriminin H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 155, H₂O₂ dozu 0.3 M, Fe⁺² dozu 0.002 M olduğunda %45-65 arasında ve böylece biyolojik bozunmanın iyileştirildiği gözlemlenmiştir.

3.4. Fenol Gideriminde Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Uygulanması

Fenol pek çok endüstriyel ürünün ve kimyasalın ham maddesi olup endüstriyel atıksularda en çok bulunan kirleticilerden biridir. Fenol içeren endüstri atıksuları; petrokimya, yağ rafinerileri, tekstil ve kimya endüstrileri atıksularındır. Fenolik maddeler atıksu içerisinde düşük biyolojik parçalanmaya sahip ve giderimleri oldukça güç olan maddelerdir. Son yıllarda organik maddelerin CO₂ ve H₂O'ya dönüşmesini sağlayan oksidasyon reaksiyonları üzerine yoğunlaşmıştır. İleri oksidasyon prosesleri atıksulardan organik maddelerin gideriminde çok iyi sonuçlar vermektedir. Bir ileri oksidasyon prosesi olan fotofenton prosesi, fenol gideriminde oldukça etkili olup, fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakta ve toksisitesini azaltmaktadır. Fenton prosesleri, fenol, fenol ve klorofenol, nitrofenol, 2,4-dinitrofenol gibi organiklerin arıtımında kullanılmaktadır. Fenton proseslerinin önemli avantajları ayraçların kullanımının güvenli olması ve uygulamada çok komplike araçlar gerekmemesidir. (Çokay ve Şengül, 2006, Kavitha ve Palanivelu, 2004, Du ve diğ., 2007)

Çokay ve Şengül, 2006 yılında toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı konusunda bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, fenol ve 2,4-diklorofenol organik maddelerini içeren sentetik atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada uygulana fenton prosesinde ayrı olarak 100 mg/L fenol, 100 mg/L 2,4-diklorofenol içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerinin sıcaklığı 25°C'de tutularak, pH değeri 3.5'a

ayarlanmıştır. Daha sonra 0.067 mM ile 0.27 mM arasında değişen Fe^{+2} dozları ve her organik madde için teorik H_2O_2 ihtiyacı kullanılmıştır. Fe^{+2} ve H_2O_2 ilavesi sonrası jar testi uygulanmış, redoks reaksiyonlarının bitmesi için 30 dakika beklenmiş sonra numunenin üst fazı alınarak pH ayarlanması yapılmış ve çökmeye bırakılmıştır. 3 saatlik çökme sonrası üst fazdan alınan numunelerde TOK ve fenol analizleri yapılmıştır. Fotofenton prosesinde de sentetik atıksu numunesinin pH'ı 3.5'a ayarlandıktan sonra reaktöre konulmuştur. Fenton prosesinde kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 dozları fotofenton prosesinde de aynen kullanılmıştır. Dozlamalar yapıldıktan sonra UV lambası hemen açılıp 300 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarıyla numuneler alınmış, fenol ve TOK analizleri yapılmıştır. Fenton prosesiyle sentetik 2,4-diklorofenol atıksuyu arıtımında, maksimum TOK giderme verimi %55 olarak 0.27mM Fe^{+2} ve 7.5 mM H_2O_2 dozlarında elde edilirken, fenol arıtımında, maksimum TOK giderme verimi %50 olarak 0.27mM Fe^{+2} ve 15 mM H_2O_2 dozlarında elde edilmiştir. Fotofenton prosesinde 45 dakika reaksiyon süresinde mineralizasyon verimi, fenol için 15 mM H_2O_2 ve 0.27mM Fe^{+2} dozlarında %89, 2,4-diklorofenol için 7.5 mM H_2O_2 ve 0.014 mM Fe^{+2} dozlarında %100 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, fotofenton prosesi ile tehlikeli ve toksik madde içeren atıksuların, optimum reaksiyon koşullarının sağlanması durumunda, kısa sürelerde etkili bir şekilde arıtılabileceği görülmüştür.

Kavitha ve Palanivelu, 2004 yılında fenton ve fotofenton prosesleriyle fenol gideriminde demir iyonlarının rolünü incelemişlerdir. Bu amaçla yapılan çalışmada fenton ve fotofenton proseslerini yöneten pH, hidrojen peroksit, ve demir iyonları konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Bu amaçla fenolle atıksu çözeltisi hazırlanmıştır. Fenton prosesinde, öncelikle 2.12 mM'lık fenol çözeltisinin pH'ı 3'e ayarlanmıştır. Daha sonra değişik miktarlarda $FeSO_4$ ve H_2O_2 eklenmiştir. Fenton prosesinde pH, H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{+2} konsantrasyonu sırasıyla 2-8, 4-60 mM ve 0.4-6 mM aralıklarında denenmiştir. Optimum pH, H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe^{+2} konsantrasyonu sırasıyla 3.0, 30 mM ve 0.8 mM olarak bulunmuştur. Maksimum bozunma Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranı 0.026 olduğunda %82'lik bir oranla elde edilmiştir. UV ve solar ışık ile aydınlatmalı fenton prosesinde karanlık fenton prosesinde elde edilen optimum dozlar kullanılarak %95-99 oranında fenol giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesiyle %41 oranında fenol CO_2 'e mineralize olmuştur. UV ve solar

aydınlatmalı fenton prosesinde fenol mineralizasyonu %96'ya yükselmiştir. Ancak her iki fotofenton prosesinde de fenolün tam mineralizasyonu sağlanamamıştır. Fotofenton prosesinde Fe^{+2} dozu 0.08 mM olduğunda fenol giderim verimi %72 olarak görülmüştür. Fe^{+2} dozu 0.08 mM'dan 0.2 mM'a yükseldiğinde %85'den fazla fenolün bozunması sağlanmıştır. Bu sonuçlar ışığı altında yüksek miktarda fenol içeren reçine endüstrisi atıksularına fenton ve fotofenton prosesleri uygulanmıştır. Deneyle atıksu pH'ı 3.0'e ayarlandıktan sonra oda sıcaklığında ve solar ışık altında gerçekleştirilmiştir. Optimum Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranı fenton prosesi için 0.026, fotofenton prosesi içinse 0.013 olarak seçilmiş ve deneyler bu şartlar altında yürütülmüştür. Her iki prosede de fenol etkin biçimde giderilmiştir. Fenton prosesinde %82'lik bozunma ve %41'lik mineralizasyon sağlanırken solar fotofenton prosesiyle tam bir bozunma ve %97'lik mineralizasyon 120 dakikalık bir sürede sağlanmıştır. Böylece solarfenton prosesi daha düşük demir konsantrasyonlarıyla atıksu içerisindeki fenol ve diğer organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O gibi zararsız bileşiklere dönüştürülmesinde alternatif bir teknik olarak karşımıza çıkmıştır.

3.5.Motorin ile Kirlenmiş Atıksulara Fotofenton Prosesinin Uygulanması

Galvao ve diğ., 2006 yılında motorin ile kirlenmiş atıksulara fotofenton proseslerinin uygulanmasını incelemişlerdir. Bu amaçla 2 L saf suya 200 mL motorin yağı koyup manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırmışlar, faz ayrımı gerçekleştikten sonra $2.0\mu m$ filtre kağıdından süzerek sentetik bir karışım oluşturmuşlardır. Başlangıç pH değeri 3'e ayarlanan sentetik atıksu karıştırma tank düzeneğine konulmuş ve UV lambası ile aydınlatılmıştır. 100 mL $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ bulunan sentetik çözeltiye yavaş yavaş tamamı 100 mL olacak şekilde H_2O_2 eklenmiş ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Daha sonra bu alınan numuneler $0.22\mu m$ filtre kağıdından süzölmüş ve toplam organik karbon miktarı ölçölmüştür. Deneyler beş sette gerçekleştirilmiş ve deneylerde değişik $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve H_2O_2 konsantrasyonları kullanılarak optimum dozlar belirlenmiştir. Optimum dozlar $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ için 0.1 mM ve H_2O_2 için 50 mmol/L olarak bulunmuş ve bu dozlarda toplam organik karbon giderimi %99 oranında oldukça kısa bir zamanda gerçekleşmiştir.

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kombine atıksu arıtma tesislerinde ön arıtma prosesi olarak fenton ve fotofenton proseslerinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, deneysel çalışmalar 42 Evler Atıksu Arıtma Tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu atıksuda fenton ve fotofenton proseslerinin etkinliği KOİ, renk ve TOK analizleri yapılarak değerlendirilmiştir.

4.1. Kullanılan Atıksu Numunesi

Fenton ve fotofenton deneylerinde aynı özellikteki atıksu kullanılmış olup atıksu 42 Evler Eysel ve Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi havalandırma havuzu girişinden alınmıştır. Deneyler farklı zamanlarda alınan numunelerle gerçekleştirilmiş olup, kullanılan atıksu özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

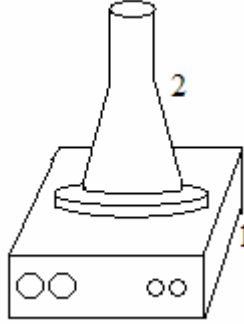
Tablo 4. 1: Kombine Atıksu Arıtma Tesisinden Alınan Ham Atıksu Numunesinin Özellikleri

Parametre	Atıksu 1	Atıksu 2
KOİ (mg/L)	464	669
TOK (mg/L)	134	171
Absorbans	3.882	3.927
pH	7.75	7.56

4.2. Fenton Prosesi Deneyleri

4.2.1. Fenton prosesi deney düzeneği

Fenton deneyleri 300 ml'lik erlenlerde yapılmıştır. Atıksu ile reaktiflerin karışması için erlenler manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1: Deney düzeneği, 1. Manyetik karıştırıcı, 2.Erlen

Fenton deneylerinde reaktif olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (%30'luk) kullanılmış ve bu maddeler Merck'ten temin edilmiştir. Numunelerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla derişik H_2SO_4 (Merck) ve 1 N NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.2. Fenton prosesi deney programı

Kombine atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun ilk olarak pH'ı ölçülmüştür. Fenton prosesi uygulamaları farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir

Orijinal pH değerinde ilk olarak sabit bir H_2O_2 değeri seçilmiş ve bu değer için değişik Fe^{+2} dozları denenmiştir. En uygun Fe^{+2} dozuna karar verildikten sonra bu doz için değişik H_2O_2 dozları kullanılmış ve giderim verimine reaktif dozlarının etkisi bulunmaya çalışılmıştır.

Orijinal pH değerinde gerçekleştirilen deneylerde kaba filtre kağıdından süzülen atıksu 300 mL olarak erlenlere alınmıştır. İlk olarak atıksu numunesinin H_2O_2 miktarı (2 mL/L) sabit tutularak Fe^{+2} dozu 1.27 g/L–5 g/L aralığında eklenmiş ve

5 dakika 100 rpm'de arkasından 20 dakika 50 rpm'de karıştırılmıştır. Hızlı ve yavaş karıştırma süreci sonunda numuneler 1 saat süreyle çökmeye bırakılmıştır. Üst duru fazdan alınan numuneler Millipore AP40 filtre kağıdından süzildükten sonra KOİ, absorbans ve TOK ölçümleri yapılmış, oluşan çamur tartılmıştır. Elde edilen sonuçlardan giderim verimleri hesaplanmıştır. Çalışmanın sonraki aşamasında, bir önceki aşamada elde edilen optimum Fe^{+2} dozu sabit tutularak 2 ml/L – 5 ml/L aralığında değişen miktarlarda H_2O_2 eklenmiştir. Fenton reaktifleri eklendikten sonra erlenler manyetik karıştırıcı üzerine konulmuş ve 5 dakika 100 rpm'de arkasından 20 dakika 50 rpm'de karıştırılmıştır. Hızlı ve yavaş karıştırma süreci sonunda numuneler 1 saat süreyle çökmeye bırakılmıştır. Üst duru fazdan alınan numuneler Millipore AP40 filtre kağıdından süzildükten sonra KOİ, absorbans ve TOK ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan giderim verimleri hesaplanmış ve böylece atıksu numunesinin orijinal pH değeri için en uygun fenton reaktif dozları bulunmuştur. Çöken çamurda suyun uçurulması ve 105°C'de kurutma sonrası miktar tayini yapılmıştır.

pH parametresinin reaksiyona etkisini belirlemek için yürütülen fenton prosesi deneylerinde atıksuyun pH'ı derişik H_2SO_4 kullanılarak $pH=3 \pm 0.2$ olacak şekilde ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış 300 mL süzölmüş atıksu numunesine değişik dozlarda Fe^{+2} ve H_2O_2 eklenerek çalışılmıştır. Hazırlanan numuneler 5 dakika 100 rpm'de, 20 dakika 50 rpm'de manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Reaksiyon sırasında oluşan demir floklarının daha iyi çökmesi için 1 N NaOH çözeltisi ile pH 7-8 aralığına ayarlanmış ve 1 saat boyunca çökmeye bırakılmıştır. Üst duru fazdan alınan numuneler Millipore AP40 filtre kağıdından süzöldükten sonra KOİ, absorbans ve TOK ölçümleri yapılmış, oluşan çamur tartılmıştır.

4.3. Fotofenton Prosesi Deneyleri

4.3.1. Fotofenton prosesi deney düzeneği

Fotofenton deneyleri 5 L hacimli plexiglass reaktörde yürütölmüştür. Reaktör içerisine kuvars kılıfla yerleştiren 4 adet 15 Watt'lık UV-C lambaları (toplam 60 Watt) ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Reaktörde süspansiyon hacmi 2 L'dir.

Atıksu ile kullanılan kimyasalların tam karışımını sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı (300 rpm) kullanılmıştır.



Şekil 4. 2: Fotofenton deney düzeneği

4.3.2. Fotofenton prosesi deney programı

Fotofenton deneyleri de iki farklı pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Değişik aydınlatma sürelerinde yürütülen fotofenton deneylerinde fenton deneylerinde bulunan optimum dozlar kullanılmıştır.

Atıksuyun orijinal pH'ında gerçekleştirilen fotofenton deneylerinde süzülen atıksudan 2 L alınarak reaktöre konulmuş içerisine belirlenen dozlarda Fe^{+2} ve H_2O_2 reaktifleri eklenmiş ve hemen karıştırma ve aydınlatma başlatılmıştır. Başlangıçtan itibaren her 5 dakikada bir 20 mL hacimli numuneler alınmış ve çökmeye bırakılmışlardır. Çökmenin tamamlanmasından sonra üst duru fazdan alınan numuneler süzülerek KOİ, absorbans ve TOK okumaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan giderim verimleri hesaplanmış ve aydınlatmanın reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Işınlama tamamlandıktan sonra oluşan çamur miktarı belirlenmiştir.

Fotofenton deneyleri pH 3 değerinde de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında süzülen atıksudan 2 L alınarak reaktöre konulmuş ve derişik H_2SO_4 ile

atıksuyun pH değeri 3 ± 0.2 değerine ayarlanmıştır. Fenton deneylerinde belirlenen optimum Fe^{+2} ve H_2O_2 reaktif dozları eklenmiş ve hemen aydınlatma ve karıştırmaya başlanmıştır. Farklı ışınlama sürelerinde belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak çökelmeye bırakılmıştır. Süzülen süpernatant örneklerinde KOİ, absorbans ve TOK ölçümleri yapılmıştır. Aydınlatma tamamlandıktan sonra artık H_2O_2 miktarının hesaplanması amacıyla bir miktar numune ayrıldıktan sonra ışınlanmış numunenin pH'ı 1 N NaOH çözeltisi ile demir floklarının en iyi çökme aralığı olan pH 7-8 aralığına getirilmiştir. 1 saat çökme sonucunda üst duru fazdan alınan numune süzülerek KOİ, absorbans ve TOK ölçümleri yapılmıştır. Çökme tamamlandıktan sonra reaksiyon sonrası oluşan çamur miktarı da belirlenmiştir.

4.4. Analiz Yöntemleri

Kombine atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu bütün deneylere başlamadan önce kaba filtre kağıdından süzülmüştür. Deneylerde fenton reaktifleri olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) ve H_2O_2 (Merck) kullanılmıştır. Atıksuyun pH değerleri derişik H_2SO_4 ve 1N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır.

Absorbans ölçümleri CADAS 200 spektrofotometresi ile 200-500 nm dalgaboyu aralığında yapılmıştır. KOİ Standard Methods (AWWA,95)'da verilen 'Close Reflux Titrimetrik Metodu' ile belirlenmiştir. TOC parametresi ise TOC 1200 Termo Euroglass cihazı kullanılarak ASTM Standards D 4129-98 metoduna uygun olarak ölçülmüştür.

KOİ parametresine girişim yapması nedeniyle KOİ analizlerinden önce artık H_2O_2 miktarı molibdat-kataliz iyodometrik titrasyon ile belirlenmiştir. (Kang ve diğ. 1999)

Fenton ve fotofenton deneyleri tamamlandıktan sonra çökme sonucu oluşan üst duru faz Millipore AP40 filtre kağıtları ile süzülmüştür.

Atıksu analiz yöntemleri EkA'da verilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Atıksulardan Fenton Prosesiyle Renk Giderim Çalışmaları

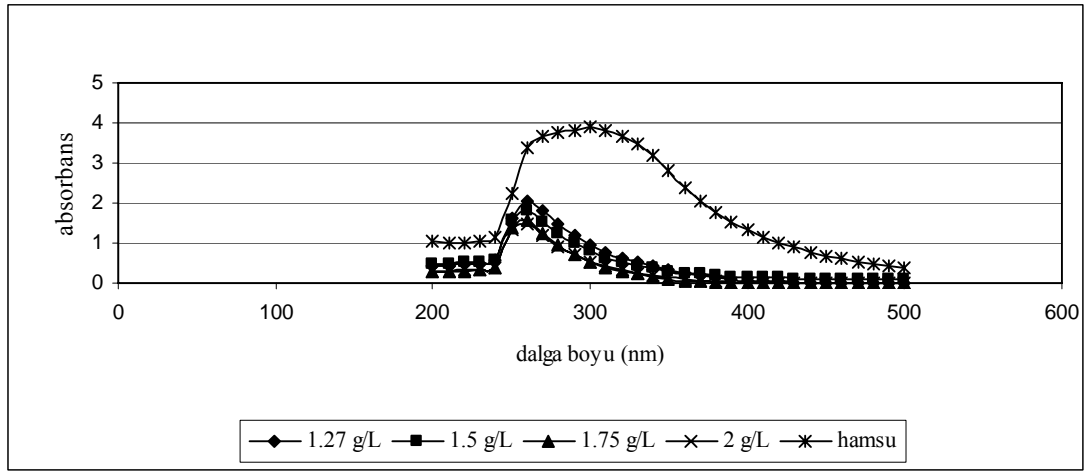
Fenton ve fotofenton prosesi uygulanarak arıtılmış atıksu numunesinin 200-500 nm dalgaboyu aralığında gerçekleştirilen absorbands okumaları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5. 1: Fenton ve Fotofenton Deneyle Sonucu Elde Edilen Absorbans Verileri

Deney No	Deney Tipi	Fe Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Fe/H ₂ O ₂ Molar Oranı	pH	Absorbans	Süre (dak.)
	Ham	-	-	-	Orj.	3.882	
1	Fenton	1.27	2	0.15	Orj.	0.965	25
2	Fenton	1.5	2	0.18	Orj.	0.794	25
3	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	0.523	25
4	Fenton	2	2	0.24	Orj.	0.867	25
5	Fenton	1.27	2	0.15	3	0.446	25
6	Fenton	1.5	2	0.18	3	0.916	25
7	Fenton	1.75	2	0.21	3	0.319	25
8	Fenton	2	2	0.24	3	0.579	25
9	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	0.523	25
10	Fenton	1.75	3	0.14	Orj.	1.397	25
11	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	1.068	25
12	Fenton	1.75	4.5	0.09	Orj.	1.174	25
13	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	0.755	25
14	Fenton	1.75	2	0.21	3	0.319	25
15	Fenton	1.75	3	0.14	3	0.646	25
16	Fenton	1.75	4	0.11	3	0	25
17	Fenton	1.75	4.5	0.09	3	0.3	25
18	Fenton	1.75	5	0.08	3	0.575	25
19	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	1.068	25
20	Fenton	2.5	4	0.15	Orj.	3.786	25
21	Fenton	3	4	0.18	Orj.	3.6	25
22	Fenton	4	4	0.24	Orj.	3.772	25
23	Fotofenton	3	4	0.18	Orj.	3.769	20
24	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	3.719	45
25	Fotofenton	4	4	0.24	3	0.51	30
26	Fotofenton	4	4	0.24	3	0.568	120

Farklı dozlarda reaktiflerle orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton ve fotofenton deneylerinden elde edilen absorbans verileri ve renk giderim verimleri Şekil 5.1 – Şekil 5.9’da gösterilmiştir.

2 ml/L H₂O₂ sabit dozunda 1.27-2 g/L arasında değişen Fe⁺² dozları ile orijinal pH değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu elde edilen absorbans verileri Şekil 5.1’de verilmiştir.

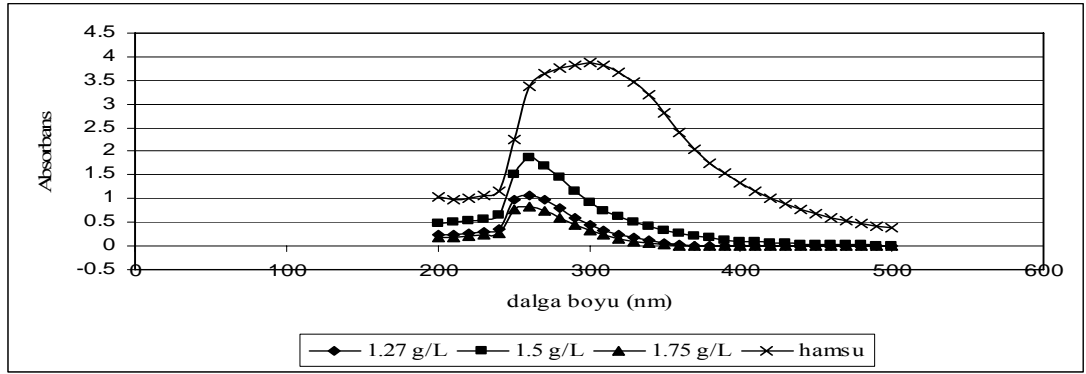


Şekil 5. 1: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbans verilerinin grafiği (orijinal pH, 2 mL/L H₂O₂, 1.27-2 g/L Fe⁺²)

Şekil 5.1.’den görüldüğü gibi sabit H₂O₂ dozunda orijinal pH değerinde Fe⁺² dozu arttırıldıkça birbirine yakın absorbans verileri elde edilmiş ve yüksek oranlarda renk giderim verimleri sağlanmıştır.

1, 2, 3 ve 4 nolu deneysel çalışmalarda 2 mL/L H₂O₂ sabit oksidant miktarına karşılık 1.27, 1.75 ve 2 g/L Fe⁺² dozlarıyla çalışıldığında sırasıyla %75, %87 ve %86 renk giderim verimi sağlanmıştır. Demir dozunun 1.75 g/L ‘den 2.0 g/L’ye arttırılmasıyla verimde belirgin bir değişim olmamıştır.

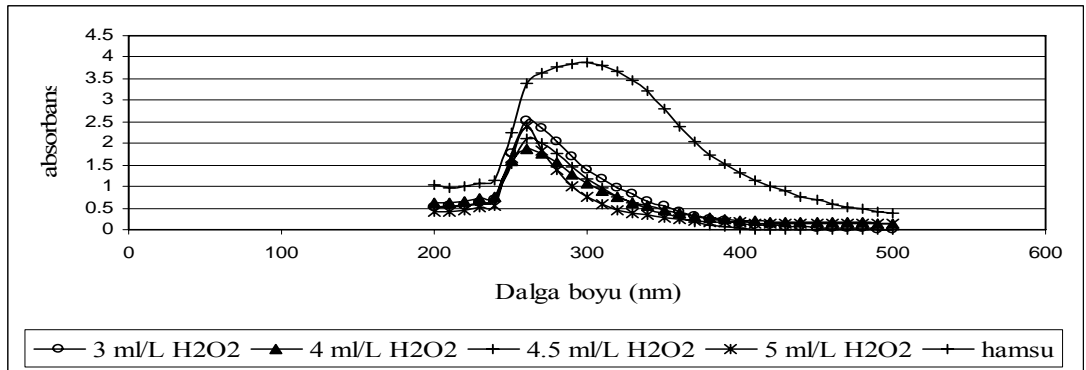
Şekil 5.2, 2 ml/L sabit H₂O₂ dozunda 1.27 g/L’den başlayıp 2 g/L ‘ye kadar arttırılan demir dozları ile pH=3 değerinde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5. 2: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbans verilerinin grafiği (pH=3, 2 mL/L H₂O₂, 1.27-2 g/L Fe⁺²)

Bu çalışmalarda elde edilen verimler 1.27, 1.5 , 1.75 ve 2 g/L demir dozları için sırasıyla %89, %76, %92 ve %85'tir. Çalışmalar sonucunda pH=3 değerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen renk giderim veriminin orijinal pH değerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen renk giderim veriminden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ancak orijinal pH verilerine paralel olarak demir dozu aşırı yükseldiğinde renk giderim veriminde az bir miktarda olsa düşme meydana geldiği görülmüştür. Bu şartlarda en yüksek verim 1.75 g/L Fe⁺² dozunda %92 ile elde edilmiştir.

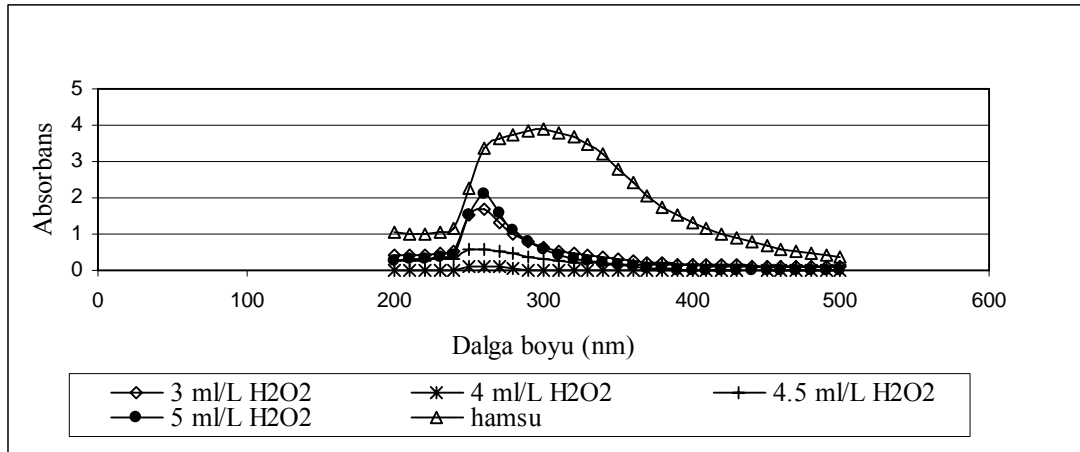
Şekil 5.3, orijinal pH değerinde 1.75 g/L sabit Fe⁺² dozu ile 3-5 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozları ile gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen absorbans verilerini göstermektedir.



Şekil 5. 3: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbans verilerinin grafiği (1.75 g/L Fe⁺², 3-5 ml/L H₂O₂, orijinal pH)

Önceki çalışmada elde edilen 1.75 g/L optimum Fe^{+2} dozu sabit alınarak farklı H_2O_2 miktarlarının (3 ml/L-5 ml/L) prosesin renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 1.75 g/L Fe^{+2} dozu ile orijinal pH değerinde yapılan deneysel çalışmalarda H_2O_2 dozu arttıkça renk giderim veriminin artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Kullanılan 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H_2O_2 dozları ile sırasıyla %64, %72, %70 ve %81 oranında renk giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda en yüksek renk giderim verimi 1.75 g/L Fe^{+2} dozu için 5 ml/L H_2O_2 dozu kullanılması ile %81 olarak elde edilmiştir.

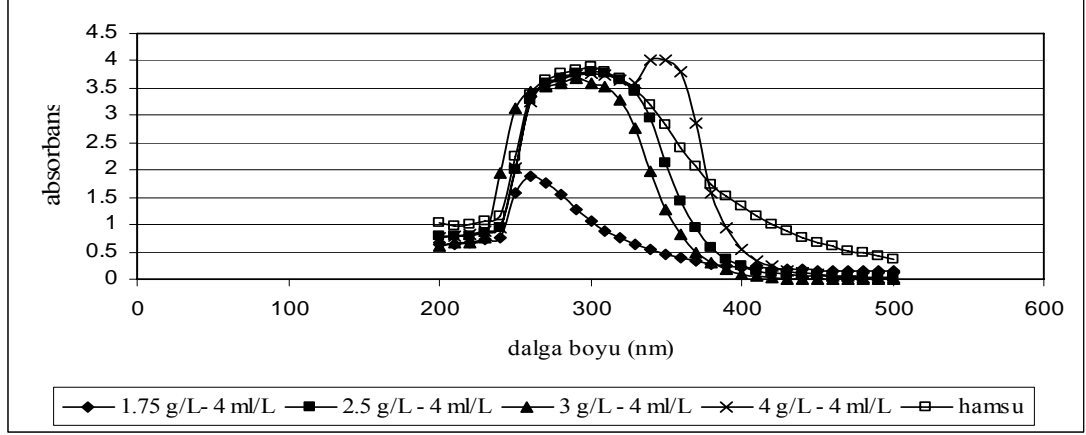
pH=3 değerinde 1.75 g/L Fe^{+2} ve 3-5 ml/L arası değişen H_2O_2 dozları ile gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen absorbans verileri Şekil 5.7'de grafik olarak verilmiştir.



Şekil 5. 4: Farklı fenton prosesi serileri absorbans verilerinin grafiği (1.75 g/L Fe^{+2} , 3-5 ml/L H_2O_2 , pH=3)

Şekil 5.4'e göre pH=3'te yürütülen deneysel çalışmalarda önceki çalışmalara paralel sonuçlar elde edilmiştir. pH=3 değerinde gerçekleştirilen deneylerde edilen verilerin bir önceki çalışmaya paralel sonuçlar ortaya koyduğu ve pH=3 değerinde gerçekleştirilen deneylerde daha fazla renk giderimi sağlandığı gözlenmiştir. Kullanılan 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H_2O_2 dozları için elde edilen renk giderim verimleri sırasıyla %83, %100, %92 ve %85'tir. Bu şartlarda gerçekleştirilen fenton deneylerinde 4 ml/L H_2O_2 dozu ile %100 giderim verimi sağlanmıştır.

Şekil 5.5 4 ml/L sabit H₂O₂ dozunda 1.75 g/L ile 4 g/L arasında değişen Fe⁺² dozu ile orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen absorbans verileri ve renk giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 5. 5: Farklı fenton prosesi serilerinin absorbans verilerinin grafiği (orijinal pH, 4 ml/L H₂O₂, 1.75-4 g/L Fe⁺²)

Bu grafiklerden hareketle demir dozu 1.75 g/L'den başlayarak 4 g/L'ye doğru arttırıldığında renk giderim veriminin azalma eğilimi gösterdiği söylenebilir. Bu çalışmada en yüksek giderim verimi 1.75 g/L Fe⁺²-4 ml/L H₂O₂ dozları ile gerçekleştirilen fenton prosesinde %72 ile elde edilmiştir. 2.5, 3 ve 4 g/L Fe⁺² dozları ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verimler 1.75 g/L Fe⁺² dozunda elde edilen verimin çok gerisinde kalmış ve %10 civarından yukarıya çıkamamıştır. Bu sonuçlardan hareketle Fe⁺² dozunun aşırısının renk giderimini olumsuz yönde etkilediği bir kez daha görülmüştür.

pH=3 değerinde, düşük Fe⁺² ve H₂O₂ dozları uygulandığında renk giderim verimlerinin daha yüksek oranlarda olduğu yapılan deneysel çalışmalar sonucunda görülmüştür.

Fenton prosesi deneysel çalışmalarının sonuçlarına göre, kullanılan atıksu numunesinde %100 oranında renk giderimi pH=3 değerinde 1.75 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile sağlanmıştır.

Kombine atıksulara uygulanan fenton prosesleri sonucu elde edilen verilerden, bu prosesin kombine atıksu arıtma tesislerinde ön çökeltim prosesi ardından uygulandığında renk gideriminde iyi sonuçlar verebileceği sonucuna varılmıştır.

Fenton prosesiyle elde edilen renk giderim verimleri Tablo 5. 2’de verilmiştir.

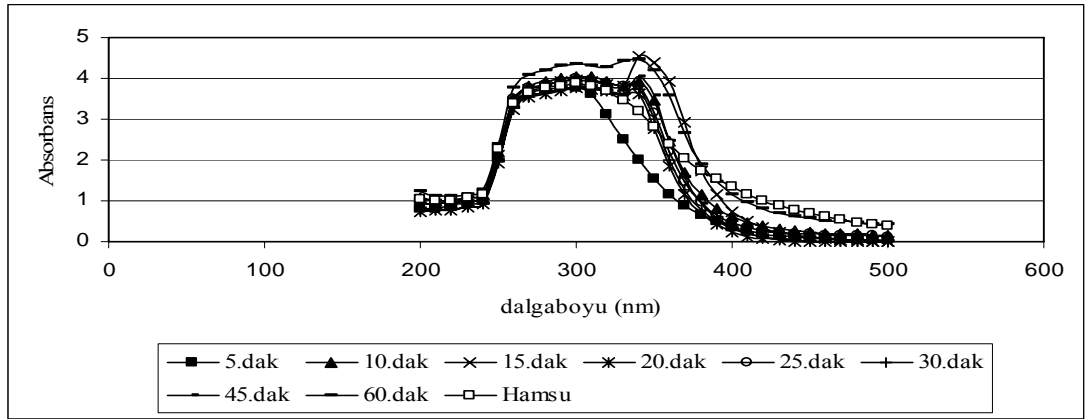
Tablo 5. 2: Fenton Prosesiyle Elde Edilen Renk Giderim Verimleri

Deney No	pH	Fe ⁺² Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Absorbans Verim (%)
1	Orj.	1.27	2	75
2	Orj.	1.5	2	80
3	Orj.	1.75	2	87
4	Orj.	2	2	86
5	3	1.27	2	89
6	3	1.5	2	76
7	3	1.75	2	92
8	3	2	2	85
9	Orj.	1.75	2	87
10	Orj.	1.75	3	64
11	Orj.	1.75	4	72
12	Orj.	1.75	4.5	70
13	Orj.	1.75	5	81
14	3	1.75	2	92
15	3	1.75	3	83
16	3	1.75	4	100
17	3	1.75	4.5	92
18	3	1.75	5	85
19	Orj.	1.75	4	72
20	Orj.	2.5	4	2
21	Orj.	3	4	7
22	Orj.	4	4	3

5.2. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle Renk Giderim Çalışmaları

UV ışınlarının fenton prosesine etkisini incelemek üzere 30, 60, 120 ve 150 dakika ışınlama süreleri ile fotofenton prosesleri yürütülmüştür.

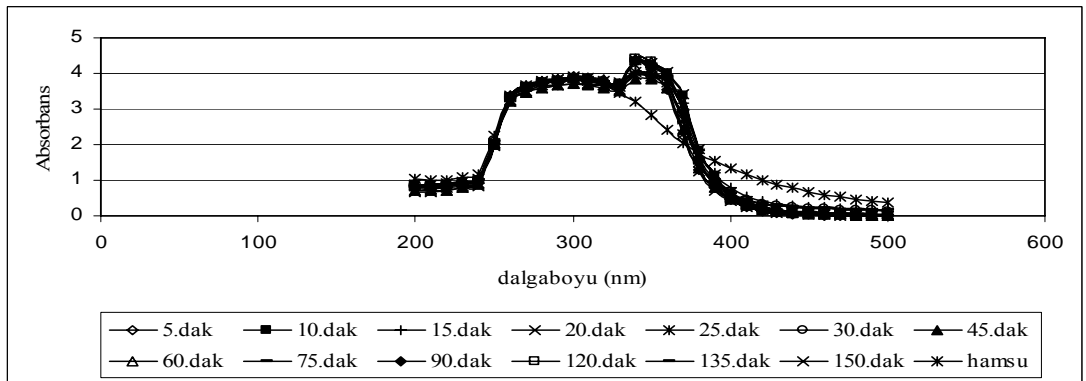
Şekil 5.6’daki grafikte orijinal pH değerinde 3 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile 60 dakika boyunca aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyi absorbans verileri görülmektedir.



Şekil 5. 6: Fotofenton prosesi için absorbans verilerinin grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, t=60 dakika)

Fotofenton prosesi için 3 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile orijinal pH değerinde istenilen oranlarda renk giderim verimine ulaşamamıştır. Bu şartlar altında elde edilen en yüksek renk giderim verimi %3 ile 45. dakikada gözlenmiştir.

4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH değerinde 150 dakika süreyle aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton prosesi sonucu elde edilen absorbans verileri Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



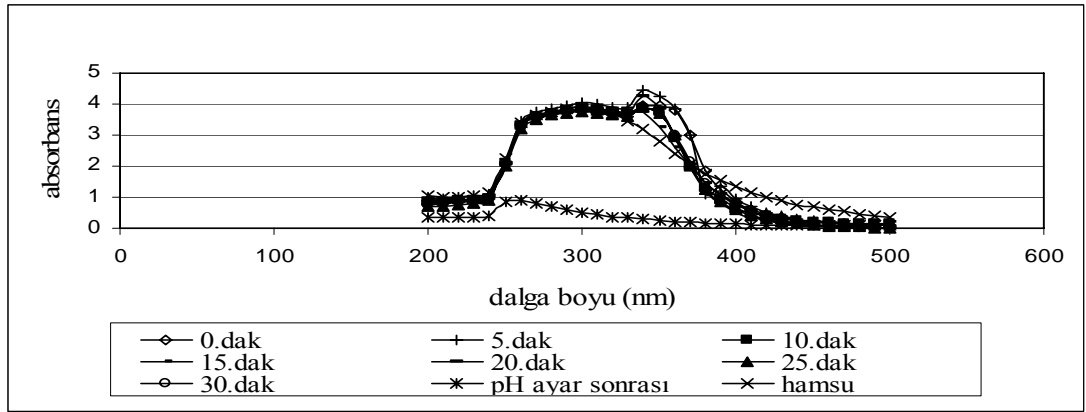
Şekil 5. 7: Fotofenton prosesi absorbans verileri (orijinal pH , 4 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, t=150 dakika)

Bu deneysel çalışma sonucu elde edilen absorbans serileri 3 g/L Fe⁺² ve 4ml/L H₂O₂ orijinal pH fotofenton serisi verilerine paralel olarak hamsu absorbans verilerinden yüksek çıkmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen fotofenton deneyi sonucu en

yüksek verim 45 dakika sonunda %4 ile elde edilmiştir. Bu verilerden hareketle H₂O₂'nin UV ile giderim sağladığı ortamda demir dozu artı kaldığı ve fazla demirin renk probleminin sebebi olduğu düşünülebilir.

Fotofenton çalışmalarının 2. aşamasında tüm şartlar aynı kalmak üzere sadece pH değeri değiştirilerek, pH'ın proses verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

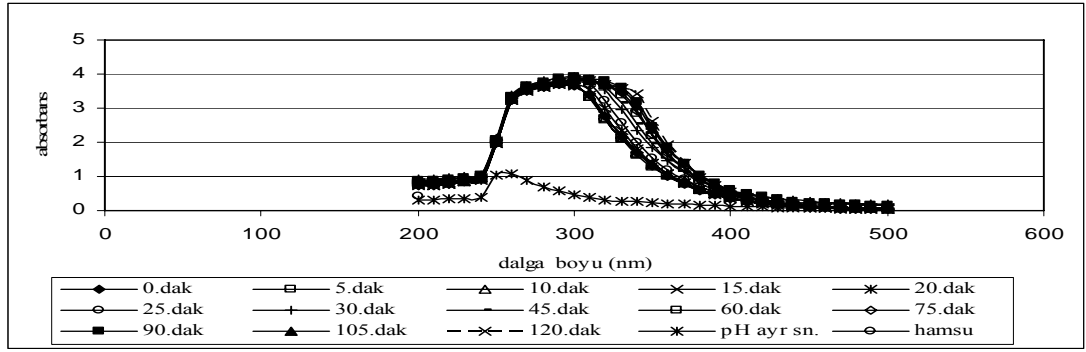
4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile pH=3 değerinde 30 dakika süreyle aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyi sırasında 5 dakikalık periyotlarda alınan numunelerin absorbans verileri Şekil 5.8'de gösterilmektedir.



Şekil 5. 8: 30 dakika ışınlatma süresi için fotofenton prosesi absorbans verileri (pH=3, 4 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂,)

Burada reaksiyon devam ederken alınan numunelerin renk giderim verimleri orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneyleri ile paralellik gösterse de reaksiyonun sonunda pH ayarlanıp demir floklarının çökmesi sonucu elde edilen renk giderim verimi %87 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon devam ederken alınan numunelerde en yüksek renk giderim verimi ise 25. dakika sonunda %4 olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.9, 120 dakika boyunca aydınlatma ile pH=3 değerinde 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları varlığında gerçekleştirilen fotofenton deneyi absorbans verilerini göstermektedir.



Şekil 5. 9: 120 dakika ışınlatma süresi için fotofenton prosesi absorbans verileri (pH=3, 4 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂)

Reaksiyonun devam etmesi sırasında alınan numunelerde renk giderim verimi %6 ile 15. dakikada elde edilmiştir. 120 dakika aydınlatma sonrasında pH, demir floklarının en iyi çökme aralığına getirilmiş ve çökme ardından üst duru fazda belirlenen renk giderim verimi %86 olmuştur.

pH=3 değerinde yürütülen fotofenton deneyleri ile orijinal pH değerinde yürütülen fotofenton deneylerinden daha yüksek oranda renk giderim verimleri elde edilmiştir. 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile pH=3 değerinde 30 dakika aydınlatma sonucu elde edilen %87'lik verim fotofenton deneylerinde elde edilen en yüksek verimdir. Tüm şartlar aynı iken ışınlatma süresini 30 dakikadan 120 dakikaya çıkarmak renk giderim verimini değiştirmemiştir. pH=3 değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneylerinde iyi oranda renk giderimi elde etmek için pH değerinin demir floklarının en iyi çökme aralığına getirilmesinin önemi bu deneysel çalışmalarda da görülmüştür.

Atıksularda fotofenton prosesiyle gerçekleştirilen renk giderimi çalışmalarında elde edilen % giderim verimleri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5. 3: Fotofenton Prosesiyle Elde Edilen Renk Giderim Verimleri

Deney No	pH	Fe ⁺² Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Süre (dak.)	Renk Giderim Verim (%)
23	Orj.	3	4	45	3
24	Orj.	4	4	45	4
25	3	4	4	30	87
26	3	4	4	120	86

5.3. Atıksulardan Fenton Prosesiyle KOİ Giderimi Çalışmaları

Kombine atıksuların fenton ve fotofenton prosesleri ile arıtılması amacıyla yapılan çalışmalarda KOİ giderimi de amaçlanmış ve elde edilen giderim verimleri Tablo 5.4'de gösterilmiştir

Tablo 5. 4: Atıksuyun Fenton ve Fotofenton Prosesleriyle Arıtılmasından Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri

Deney No	Deney Tipi	Fe Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Fe/H ₂ O ₂ Molar Oranı	pH	KOİ (mg/L)	KOİ (verim) (%)	Süre (dak.)	Artık H ₂ O ₂ (mg/L)
1	Fenton	1.27	2	0.15	Orj.	463.84	0	25	0
2	Fenton	1.5	2	0.18	Orj	463.38	0	25	180.2
3	Fenton	1.75	2	0.21	Orj	418.78	9	25	183.6
4	Fenton	2	2	0.24	Orj	436.62	6	25	187
5	Fenton	1.27	2	0.15	3	365.25	21	25	3.4
6	Fenton	1.5	2	0.18	3	428.15	8	25	1.7
7	Fenton	1.75	2	0.21	3	356.8	23	25	1.7
8	Fenton	2	2	0.24	3	356.8	23	25	1.7
9	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	418.78	10	25	183.6
10	Fenton	1.75	3	0.14	Orj.	457.14	1	25	229.5
11	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	330.75	29	25	391
12	Fenton	1.75	4.5	0.09	Orj.	109.95	76	25	384.2
13	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	552.6	0	25	569.5
14	Fenton	1.75	2	0.21	3	356.8	23	25	1.7
15	Fenton	1.75	3	0.14	3	457.6	1	25	1.7
16	Fenton	1.75	4	0.11	3	318.6	31	25	1.7
17	Fenton	1.75	4.5	0.09	3	527.53	0	25	1.7
18	Fenton	1.75	5	0.08	3	598	0	25	0.85
19	Fenton	3	2	0.36	Orj.	263.54	43	25	107.1
20	Fenton	3	4	0.18	Orj.	155.53	62	25	3.4
21	Fenton	3	5	0.14	Orj.	70	85	25	5.1
22	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	330.75	29	25	391
23	Fenton	2.5	4	0.15	Orj.	598	0	25	391
24	Fenton	3	4	0.18	Orj.	175.53	62	25	391
25	Fenton	4	4	0.24	Orj.	52.33	89	25	1.7
26	Fenton	5	4	0.3	Orj.	504.5	0	25	18.1
27	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	552.6	0	25	569.5
28	Fenton	3	5	0.14	Orj.	70	85	25	5.1
29	Fenton	4	5	0.19	Orj.	70	85	25	0.85
30	Fotofenton	3	4	0.18	Orj.	114.4	75	30	-
31	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	27.6	94	5	-
32	Fotofenton	4	4	0.24	3	84	82	30	-

Farklı dozlarda fenton reaktifi kullanılarak orijinal pH ve pH 3 değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde değişen H₂O₂ dozları için elde edilen KOİ giderim verim grafikleri Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12, de gösterilmiştir.

Tablo 5.4'e göre orijinal pH değerinde düşük fenton reaktifi dozları kullanıldığında iyi bir KOİ giderim verimi elde edilememiştir. 2 ml/L sabit H₂O₂ oksidant dozunda 1.27, 1.5, 1.75 ve 2.0 g/L Fe⁺² dozları için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %0, %0, %9 ve %6'dır. Bu şartlar altında gerçekleşen fenton deneylerinde en iyi verim %9 olarak 1.75 g/L Fe⁺² ile 2 ml/L H₂O₂ dozları kullanıldığında elde edilmiştir.

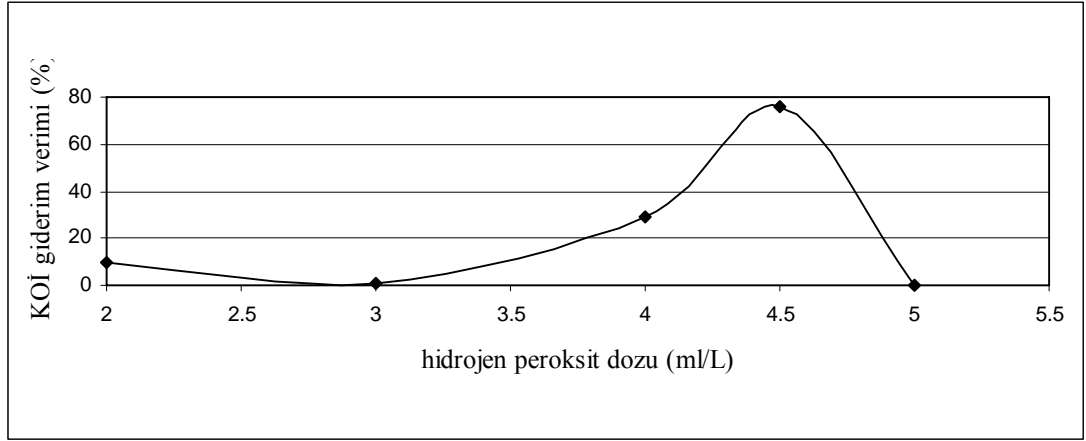
pH=3 değerinde gerçekleştirilen deneylerde ise orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinden daha iyi giderim verimleri elde edilmekle beraber giderim verimleri yine de düşük değerlerde kalmıştır. pH=3 değerinde gözlenen başka bir nokta ise kullanılan H₂O₂'nin hemen hepsinin harcanmış olmasıdır. Bu harcanmanın KOİ giderim verimini arttırdığı söylenebilir. pH=3 değerinde 2 ml/L H₂O₂ sabit dozu ile kullanılan 1.27, 1.5, 1.75 ve 2.0 g/L Fe⁺² dozlarıyla elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %21, %8, %23, %23'tür. Fe⁺² dozunun 1.75 g/L 'den 2.0 g/L 'ye artırılması KOİ gideriminde pek etkili olmamıştır.

Tablo 5.4'e göre 3 g/L Fe⁺² dozu ile birlikte kullanılan 2, 4 ve 5 ml/L H₂O₂ dozları için sırasıyla %43, %62 ve %85 oranlarıyla KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. 3 g/L Fe⁺² dozundaki KOİ giderim verimi H₂O₂ dozunun artmasıyla artma eğilimi göstermiştir. 3 g/L Fe⁺² ve 5 ml/L H₂O₂ dozunda %85 ile elde edilen KOİ giderim verimi bu fenton serisinde elde edilen en yüksek verim olarak görülmektedir.

Tablo 5.4'den görüldüğü gibi sabit 4 ml/L H₂O₂ dozu için artan Fe⁺² dozları verim artışına sebep olmaktadır. Ancak; Fe⁺² dozunun 4 g/L'den 5 g/L'ye artırılması KOİ giderim veriminde düşüşe neden olmuştur. Bu şartlar altında gerçekleştirilen fenton deneylerinde Fe⁺² dozunun 4 g/L'de tutulmasının yeterli olacağı görülmüştür. 4 ml/L H₂O₂ sabit dozunda kullanılan 1.75, 3, 4 ve 5 g/L Fe⁺² dozlarıyla elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %29, %62, %89 ve %0'dır.

Tablo 5.4’de görüldüğü gibi 5 ml/L H₂O₂ dozu ile birlikte kullanılan 1.75, 3 ve 4 g/L Fe⁺² dozları için sırasıyla %0, %85 ve %85 oranlarında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Fe⁺² dozunun 3 g/L’den 4 g/L’ye yükseltilmesi bu H₂O₂ dozu için KOİ giderim verimini etkilememiştir. Bu çalışmada bir önceki çalışmaya paralel sonuçlar elde edilmiştir.

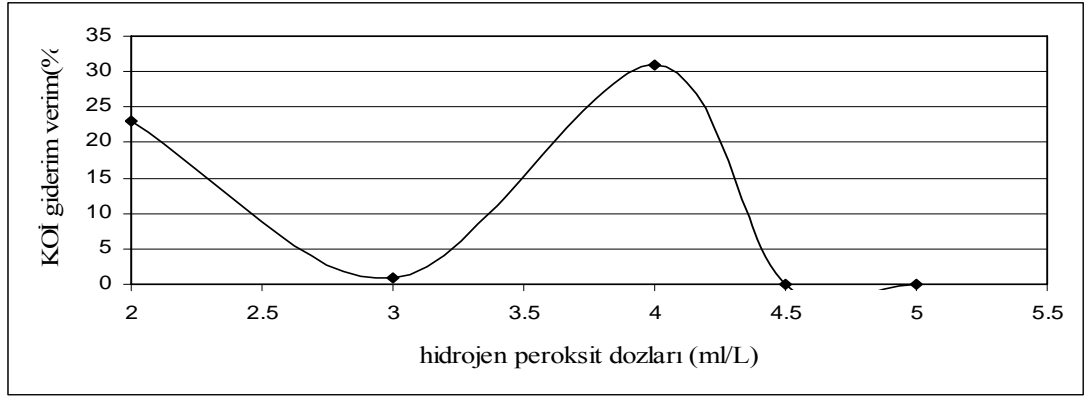
Şekil 5.10, 1.75 g/L sabit Fe⁺² dozu ile 2-5 ml/L arasında değişen dozlarda H₂O₂ kullanılarak orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinin KOİ giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 10: Farklı fenton prosesi serilerinin KOİ giderimi verim grafiği (orijinal pH , 1.75 g/L Fe⁺², 2-4.5 ml/L H₂O₂)

Şekil 5. 10’a göre 1.75 g/L sabit Fe⁺² dozu ile birlikte kullanılan 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H₂O₂ dozları için KOİ giderim verimleri sırasıyla %10, %1, %29, %76 ve %0 olarak elde edilmiştir. Artan H₂O₂ dozu ile KOİ giderim veriminin artış eğilimi gösterdiği ancak H₂O₂ dozunun 4.5 ml/L’den 5 ml/L’ye artırılmasının KOİ giderim verimini olumsuz yönde etkileyerek düşmesine ve hatta 0 olmasına neden olduğu grafikten görülmektedir.

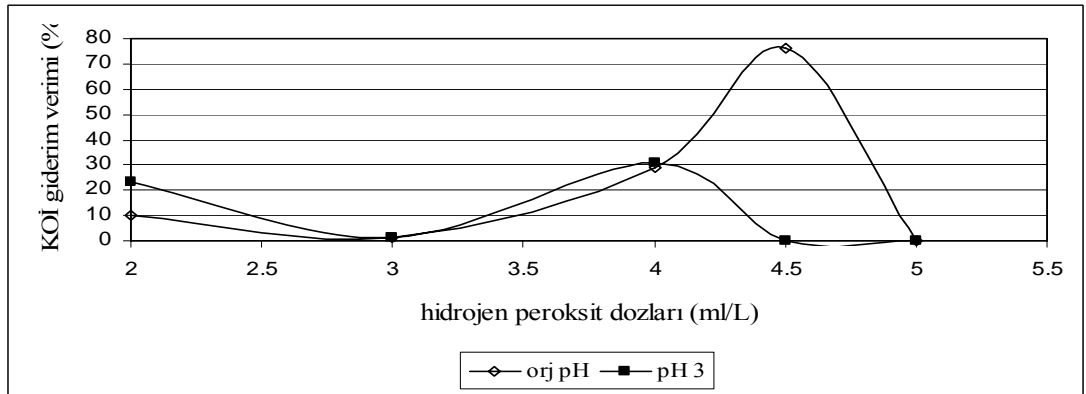
Şekil 5.11, pH=3 değerinde 1.75 g/L L sabit Fe⁺² dozu ile 2-5 ml/L arasında değişen dozlarda H₂O₂ dozlarının kullanılması ile gerçekleştirilen fenton deneylerinin KOİ giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 11: Farklı fenton prosesi serilerinin KOİ giderim verim grafiği (pH=3, 1.75 g/L Fe⁺², 2-4.5 ml/L H₂O₂)

pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinde 1.75 g/L Fe⁺² ile birlikte kullanılan 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H₂O₂ dozları için elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %23, %1, %31, %0 ve %0'dır. Düşük demir dozlarıyla gerçekleştirilen bu deneylerde etkili bir KOİ giderim verimi elde edilememiştir.

Şekil 5.12'de orijinal pH ve pH 3 değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılma grafiği verilmiştir.



Şekil 5. 12: Eşit fenton reaktif dozları kullanılarak orijinal pH ve pH 3 değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılma grafiği (1.75 g/L Fe⁺², 2-4.5 ml/L H₂O₂)

Şekil 5.12'ye göre orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinde KOİ giderim veriminde belirgin bir artış meydana gelmemiştir. Sadece 4.5 ml/L H₂O₂ dozunda KOİ giderim veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir.

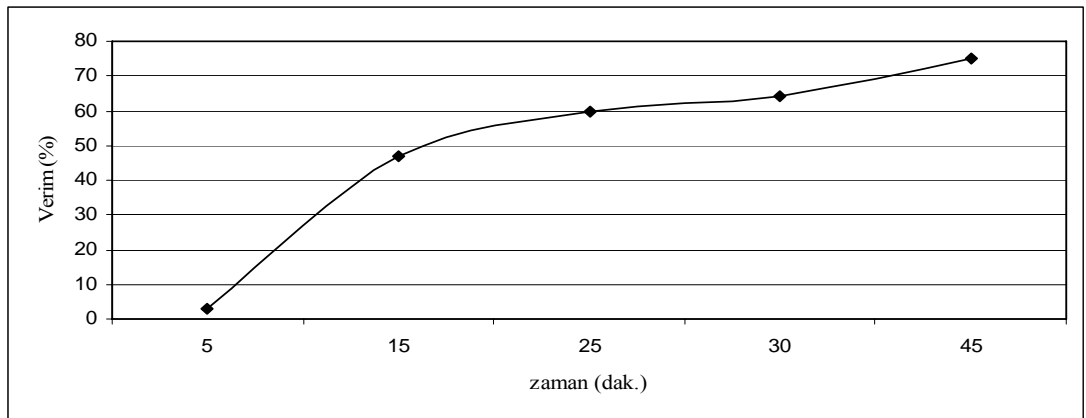
Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinin sonuçlarına bakıldığında etkili KOİ giderim veriminin orijinal pH değerinde elde edildiği görülmektedir.

Fenton prosesinde yüksek KOİ giderim verimleri 3 g/L ve üzerindeki Fe⁺² dozlarında elde edilmiştir. Bu dozlar etkin bir renk giderimi için gereken Fe⁺² dozlarının yaklaşık 2 katıdır. 3 g/L Fe⁺²-5 ml/L H₂O₂ reaktif dozlarıyla %85 oranında KOİ giderim verimi elde edilirken bu oran 4 g/L Fe⁺²-4 ml/ H₂O₂ reaktif dozlarıyla %89 oranına yükselmektedir.

5.4. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle KOİ Giderimi Çalışmaları

Fotofenton prosesiyle gerçekleştirilen deneylerde elde edilen veriler Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de gösterilmiştir.

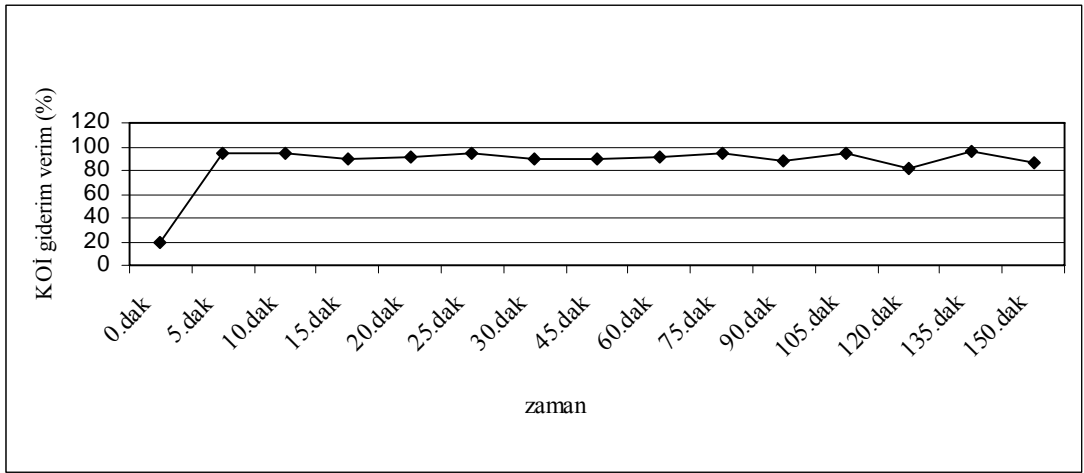
Şekil 5.13, 3 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH değerinde 45 dakika aydınlatma sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerde KOİ giderim verimini göstermektedir.



Şekil 5. 13: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, 45 dakika)

Bu şartlarda gerçekleştirilen fotofenton prosesinde 5, 15, 25, 30 ve 45.dakikada alınan numunelerde elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %3, %47, %60, %64 ve %75'tir. Aydınlatma süresi uzadıkça KOİ giderim verimi artma eğilimi göstermiştir. 45 dakika sonunda elde edilen %75'lik giderim verimi bu seri için en yüksek verimdir.

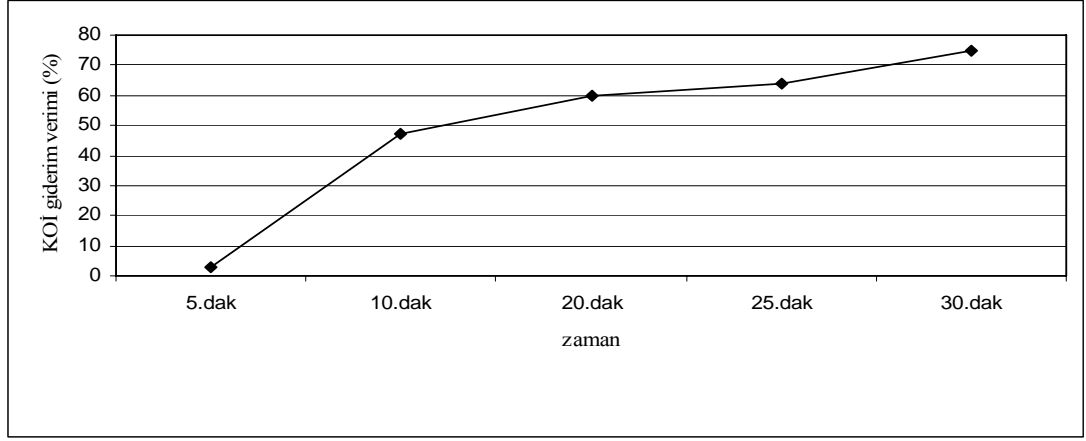
Şekil 5.14'te 4 g/L Fe⁺² ve 4ml/L H₂O₂, dozlarıyla orijinal pH değerinde 150 dakika aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneylerinde belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerin KOİ giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 5. 14: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (orijinal pH, 4 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, 150 dakika)

Bu fotofenton serisinde ilk 5 dakikada elde edilen KOİ giderim verimi reaksiyon boyunca fazla değişim göstermemiştir. Bu dozlarda orijinal pH değerinde aydınlatma süresinin 5 dakikadan uzun olmasının gerekli olmadığı görülmüştür. Bu şartlarda 5. dakikada elde edilen KOİ giderim verimi %94'tür.

Şekil 5.15, 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozlarıyla pH=3 değerinde 30 dakika aydınlatmayla gerçekleştirilen fotofenton deneylerinde belirli aralıklarla alınan numunelerin KOİ giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 15: Fotofenton serisi KOİ giderim verim grafiği (pH=3, 4 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, 30 dakika)

pH= 3 değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneyinde elde edilen en yüksek verim 30.dakikanın sonundaki %82'lik orandır. Bu şartlarda gerçekleşen fotofenton deneylerinde aydınlatma süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmış ancak 20.dakikadan sonra fazla değişim göstermemiştir. Buna göre aydınlatma süresinin 20 dakika olmasının yeterli olduğu söylenebilir.

Fotofenton proseslerinde de fenton proseslerinde olduğu gibi yüksek KOİ giderim verimleri orijinal pH değerlerinde kısa süreli aydınlatma periyotları ile elde edilmiştir.

Fotofenton proseslerinde en yüksek verimi %94 ile 4 g/L Fe⁺² ve 4ml/L H₂O₂ dozlarıyla 5 dakika aydınlatma ile elde edilmiştir.

5.5. Atıksulardan Fenton Prosesiyle TOK Giderimi Çalışmaları

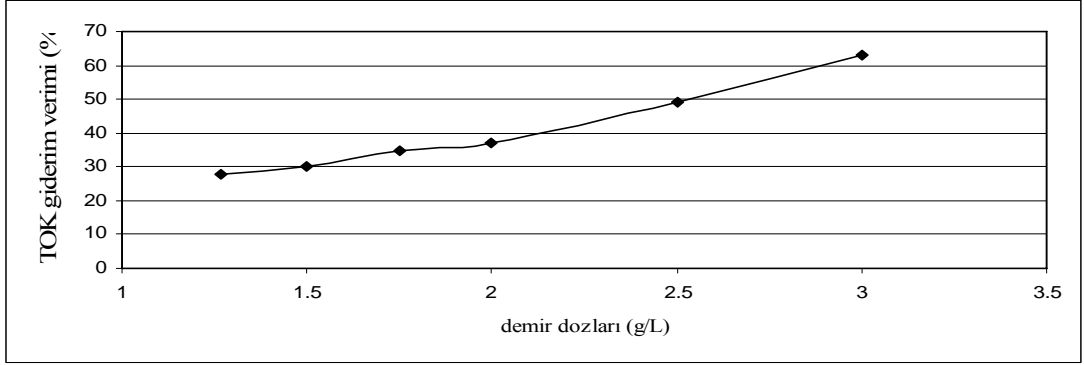
Karışık atıksularda değişik fenton reaktif dozları kullanılarak orijinal pH ve pH 3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton ve fotofenton deneylerinde TOK giderim verimleri belirlenmiştir. Elde edilen verimler Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5. 5: Farklı Çalışma Şartları İçin Fenton ve Fotofenton Prosesleriyle Elde Edilen TOK Giderim Verileri

Deney No	Deney Tipi	Fe Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Fe/H ₂ O ₂ Molar Oranı	pH	TOK (mg/L)	TOK (verim)	Süre (dak.)
1	Fenton	1.27	2	0.15	Orj.	96	28	25
2	Fenton	1.5	2	0.18	Orj.	94	30	25
3	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	87	35	25
4	Fenton	2	2	0.24	Orj.	85	37	25
5	Fenton	2.5	2	0.3	Orj.	69	49	25
6	Fenton	3	2	0.36	Orj.	50	63	25
7	Fenton	1.27	2	0.15	3	129	4	25
8	Fenton	1.5	2	0.18	3	174	0	25
9	Fenton	1.75	2	0.21	3	110	18	25
10	Fenton	2	2	0.24	3	90	33	25
11	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	87	35	25
12	Fenton	1.75	3	0.14	Orj.	104	22	25
13	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	95	29	25
14	Fenton	1.75	4.5	0.09	Orj.	104	22	25
15	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	67	50	25
16	Fenton	1.75	2	0.21	3	110	18	25
17	Fenton	1.75	3	0.14	3	47	65	25
18	Fenton	1.75	4	0.11	3	72	44	25
19	Fenton	1.75	4.5	0.09	3	38	71	25
20	Fenton	1.75	5	0.08	3	50	63	25
21	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	95	29	25
22	Fenton	2.5	4	0.15	Orj.	58	57	25
23	Fenton	3	4	0.18	Orj.	44	67	25
24	Fenton	4	4	0.24	Orj.	58	57	25
25	Fenton	5	4	0.3	Orj.	102	40	25
26	Fenton	3	2	0.36	Orj.	50	63	25
27	Fenton	3	4	0.18	Orj.	44	67	25
28	Fenton	3	5	0.14	Orj.	39	71	25
29	Fenton	5	4	0.3	Orj.	102	40	25
30	Fenton	5	5	0.24	Orj.	96	44	25
31	Fenton	5	6	0.20	Orj.	98	43	25
32	Fenton	5	4	0.3	3	86	50	25
33	Fenton	5	5	0.24	3	98	43	25
34	Fenton	5	6	0.20	3	108	37	25
35	Fotofenton	3	4	0.18	Orj.	22	84	60
36	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	14	90	45
37	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	23	83	60
38	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	23	83	150
39	Fotofenton	4	4	0.24	3	22	84	30
40	Fotofenton	4	4	0.24	3	90	47	120

Farklı dozlarda Fe⁺² ve H₂O₂ kullanılarak gerçekleştirilen fenton ve fotofenton deneyleri sonucu elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 5.16 - Şekil 5.20'de gösterilmiştir.

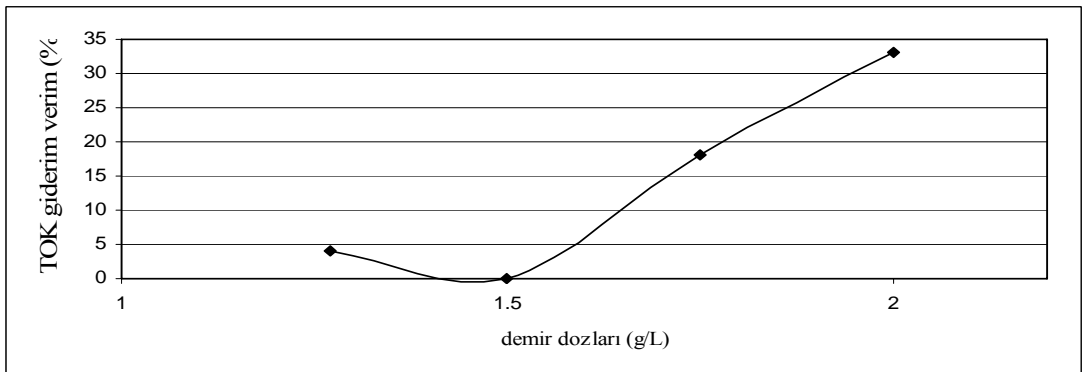
Şekil 5.16. 2 ml/L sabit H₂O₂ dozunda 1.27-3 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 16: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH , 2 ml/L H₂O₂, 1.27-3 g/L Fe⁺²)

2 ml/L H₂O₂ dozu ile birlikte kullanılan 1.27, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5 ve 3 g/L Fe⁺² dozları için elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla %28, %30, %35, %37, %49 ve %65'tir. 2 ml/L H₂O₂ dozu ile orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinde artan Fe⁺² dozlarıyla TOK giderim verimleri artmıştır.

Şekil 5.17, 2 ml/L sabit H₂O₂ dozunda 1.27-3 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimlerini göstermektedir.

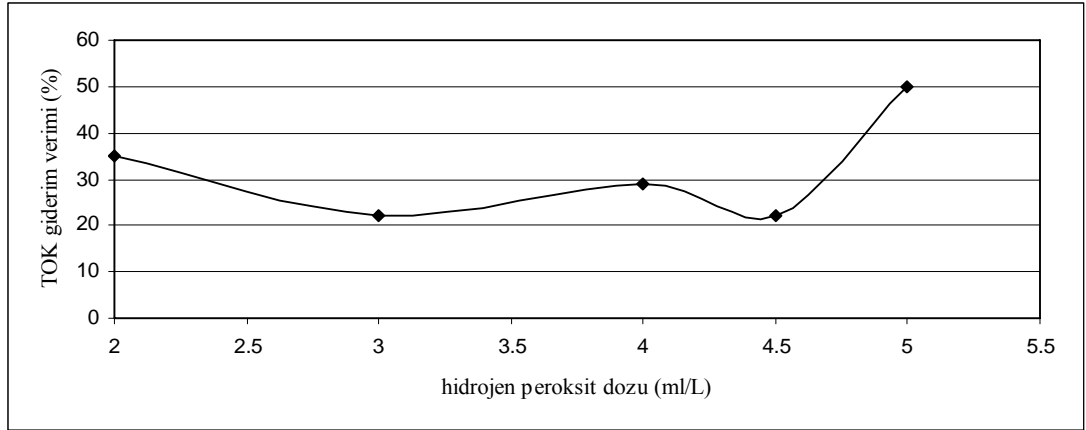


Şekil 5. 17: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (pH=3, 2 ml/L H₂O₂, 1.27-2 g/L Fe⁺²)

1.27, 1.5, 1.75 ve 2.0 g/L Fe^{+2} dozları için sabit 2 ml/L H_2O_2 dozunda pH=3 değerinde sırasıyla %4, %0, %18 ve %33 oranlarında TOK giderim verimleri elde edilmiştir.

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 birlikte değerlendirildiğinde TOK giderim veriminin bu reaktif dozları için orijinal pH değerinde pH=3 değerine göre daha iyi gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

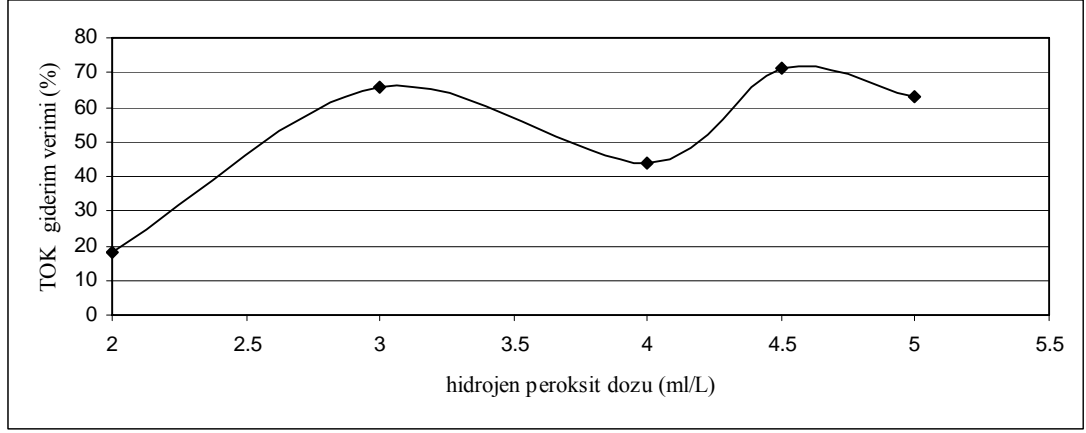
Şekil 5.18'de, 1.75 g/L Fe^{+2} dozunda 2-5 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla orijinal pH değerinde yürütülen fenton deneyleri sonucu elde edilen TOK giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 5. 18: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 1.75 g/L Fe^{+2} , 2-5 ml/L H_2O_2)

1.75 g/L Fe^{+2} dozu ile birlikte kullanılan 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H_2O_2 dozları için orijinal pH değerinde sırasıyla %35, %22, %29, %22 ve %50 oranlarında TOK giderim verimleri elde edilmiştir. H_2O_2 dozunun 3 ila 4.5 ml/L arasında değişmesi TOK giderim verimini etkilemediği ancak doz 5 ml/L 'ye artırılması giderim veriminin %50'ye yükselmesini sağlamıştır.

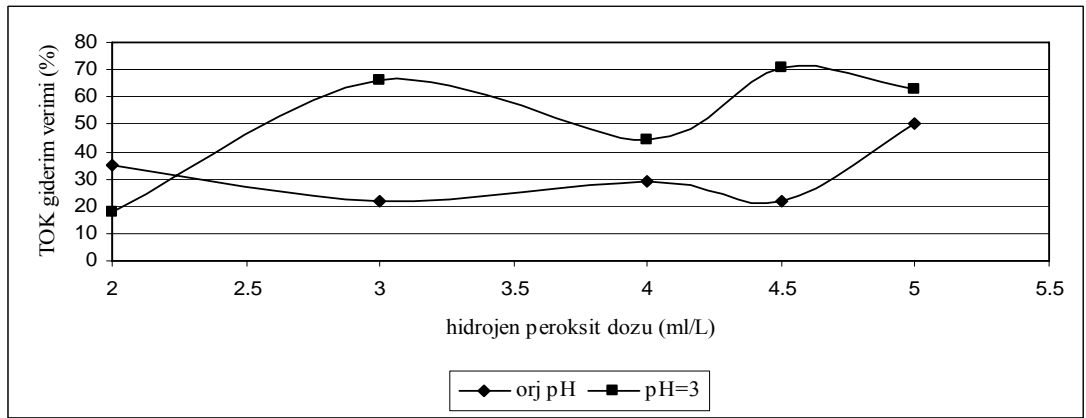
Şekil 5.19, pH=3 değerinde 1.75 g/L Fe⁺² dozunda 2-5 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarıyla gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 19: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (pH=3, 1.75 g/L Fe⁺², 2-5 ml/L H₂O₂)

Bu şartlar altında yürütülen fenton deneyinde elde edilen verimler 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H₂O₂ dozları için sırasıyla %18, %65, %44, %71 ve %63'tür.

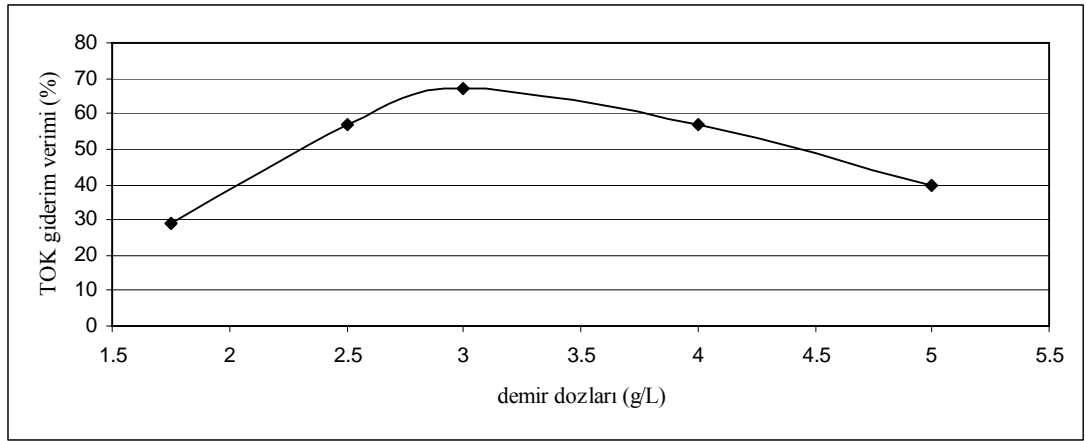
1.75 g/L sabit Fe⁺² ve 2-5 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu elde edilen TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 5.20'de verilen grafikte yapılmıştır.



Şekil 5. 20: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimlerini karşılaştırma grafiği (1.75 g/L Fe⁺², 2-5 ml/L H₂O₂)

TOK giderim verimleri farklı pH değerlerinde farklı noktalarda artma ve azalma eğilimi göstermiş olsa da genel olarak bu dozlarda pH=3 değerinde yürütülen deneylerde orijinal pH değerinde elde edilen giderim oranları daha yüksektir.

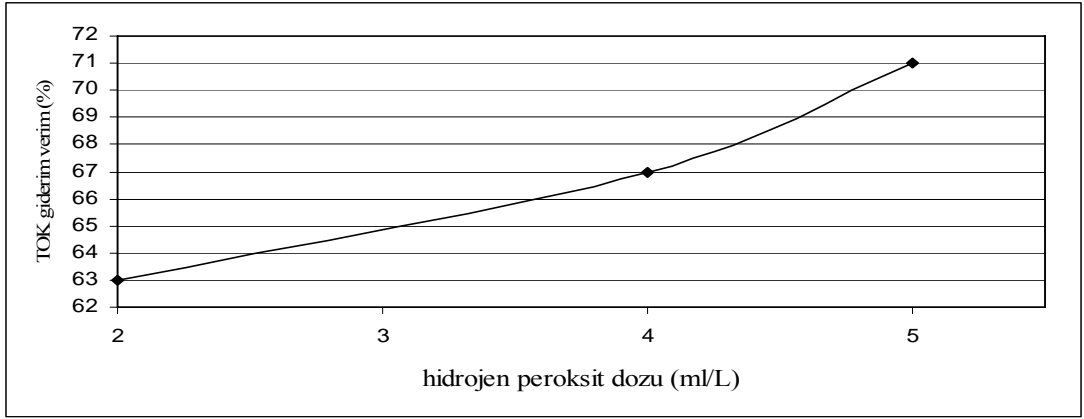
Şekil 5.21’de 4 ml/L H₂O₂ sabit dozunda 1.75-5 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimleri gösterilmektedir.



Şekil 5. 21: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 4 ml/L H₂O₂, 1.75-5 g/L Fe⁺²)

4 ml/L H₂O₂ dozu ile birlikte kullanılan 1.75, 2.5, 3 ve 4g/L Fe⁺² dozları için sırasıyla %29, %57, %67 ve %57 oranlarında elde edilmiştir. Bu noktada 4 ml/L H₂O₂ dozu ile fenton prosesinde Fe⁺² dozunun 3 g/L’den 4 g/L’ye yükseltilmesi verimde azalma meydana getirmiştir.

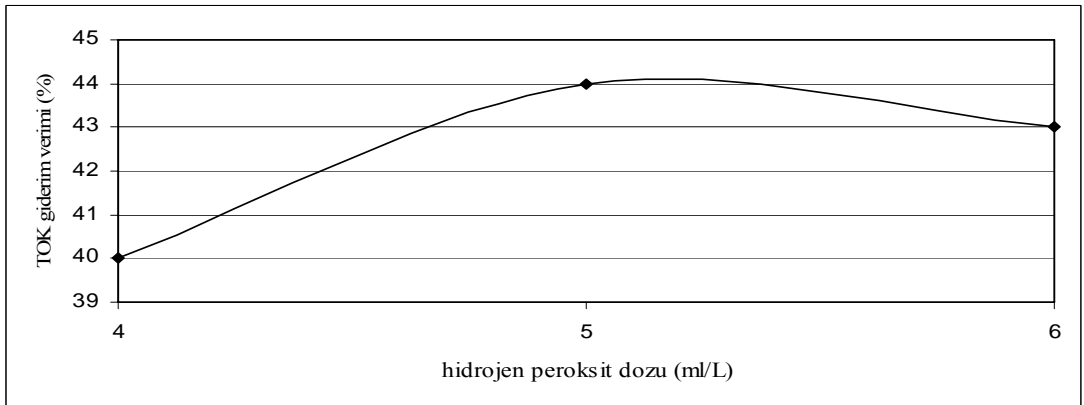
Şekil 5. 22’de, 3 g/L sabit Fe⁺² ve 2-5 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 5. 22: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderimi verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe⁺², 2-5 ml/L H₂O₂)

Bu şartlar altında yürütülen fenton deneyinde elde edilen verimler 2, 4, ve 5 ml/L H₂O₂ dozları için sırasıyla %63, %67 ve %71'dir. Artan H₂O₂ dozları için TOK giderim verimi çok belirgin olmamakla beraber artma eğilimi göstermiştir.

Şekil 5.23, 5 g/L Fe⁺² dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarında orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneylerinin TOK giderim verimlerini göstermektedir.

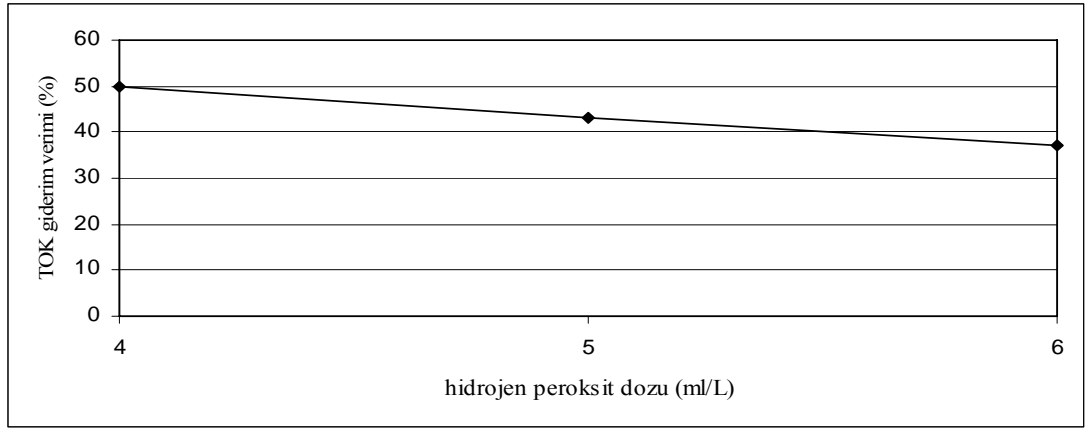


Şekil 5. 23: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 5 g/L Fe⁺², 4-6 ml/L H₂O₂, orijinal pH)

Kullanılan 4, 5 ve 6 ml/L H₂O₂ dozları için elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla %40, %44 ve %43'tür. 5 g/L sabit Fe⁺² dozunda orijinal pH değerinde H₂O₂

dozunun değişen miktarlarının verimde belirgin bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

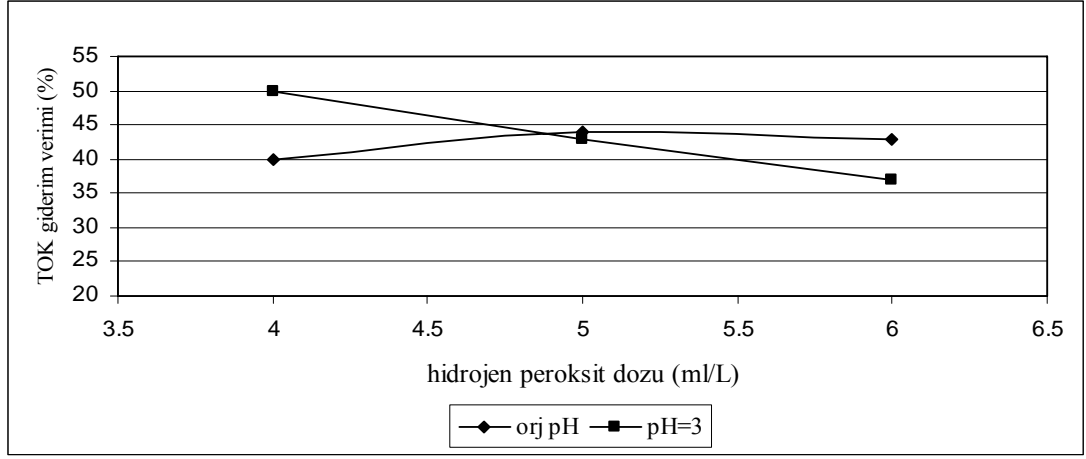
Şekil 5.24, 5 g/L Fe⁺² dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarında pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda elde edilen TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 24: Farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 5 g/L Fe⁺², 4-6 ml/L H₂O₂)

4, 5 ve 6 ml/L H₂O₂ dozları için sırasıyla %50, %43 ve %37 TOK giderim verimlerine ulaşılmıştır. 5 g/L sabit Fe⁺² dozunda artan H₂O₂ dozları verimde azalma meydana getirmiştir.

Şekil 5.25’de orijinal pH ve pH=3 değerlerinde 5 g/L Fe⁺² dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarıyla gerçekleştirilen TOK giderim verimlerinin karşılaştırması yapılmıştır.



Şekil 5. 25: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen farklı fenton deneyleri ile elde edilen TOK giderim verim grafiği karşılaştırma grafiği (5 g/L Fe^{+2} , 4-6 ml/L H_2O_2)

Grafikten görüldüğü gibi orijinal pH ve pH=3 değerinde 5 ml/L H_2O_2 dozunda elde edilen TOK giderim veriminde belirgin bir değişim olmazken, 4ve 6 ml/L H_2O_2 dozları farklı pH değerlerinde farklı değişimlere uğramışlardır.

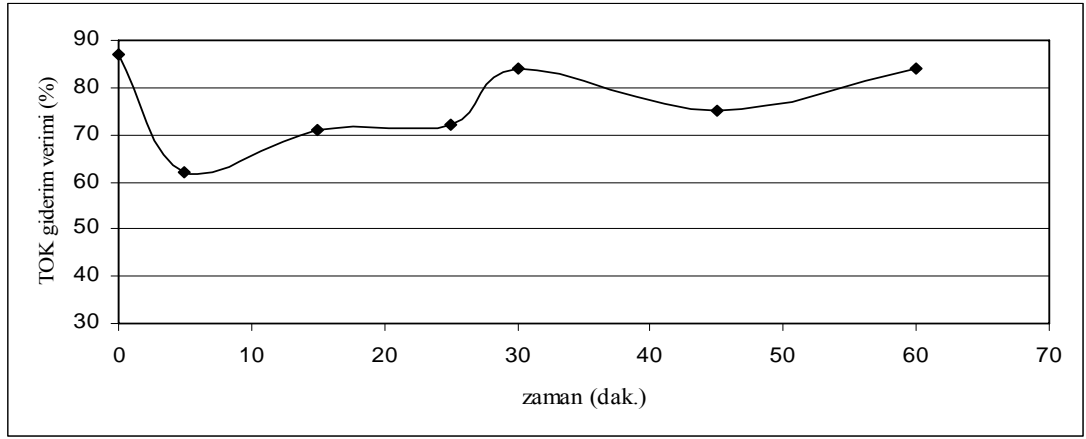
Deneyisel çalışmalardan elde edilen sonuçlar TOK giderim veriminde pH parametresinin etkin bir rol oynamadığını göstermiştir.

Fenton deneylerinde en yüksek verim 3 g/L Fe^{+2} -5 ml/L H_2O_2 reaktif dozları ve 1.75 Fe^{+2} -5 ml/L H_2O_2 reaktif dozları kullanılarak orijinal pH değerinde %71 olarak elde edilmiştir. Bu durumda TOK parametresinin demir dozundan ziyade H_2O_2 dozu ile değişim gösterdiği düşünülebilir.

5.6. Atıksulardan Fotofenton Prosesiyle TOK Giderimi Çalışmaları

Fotofenton prosesi ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de grafik olarak verilmiştir.

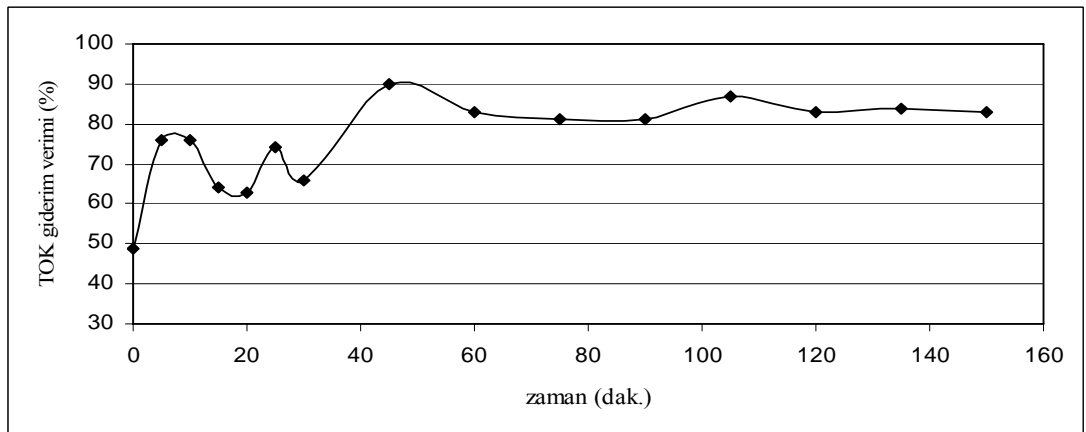
Şekil 5.26, 3 g/L Fe^{+2} ve 4 ml/L H_2O_2 dozlarıyla orijinal pH değerinde 60 dakika aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyleri sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerin TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 26: Fotofenton deneyi TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 3 g/L Fe⁺², 4 ml/L H₂O₂, 60 dakika)

Bu şartlarda aydınlatmanın başladığı ilk anda giderim verimi %87 olarak belirlenmiştir. Aydınlatma devam ettikçe verimde azalma gözlenmiş ancak 30. dakikanın sonunda TOK giderim verimi %84'e ulaşmıştır. Bu noktadan sonra aydınlatma devam etmiş, ancak belirgin bir verim artışı meydana gelmemiştir.

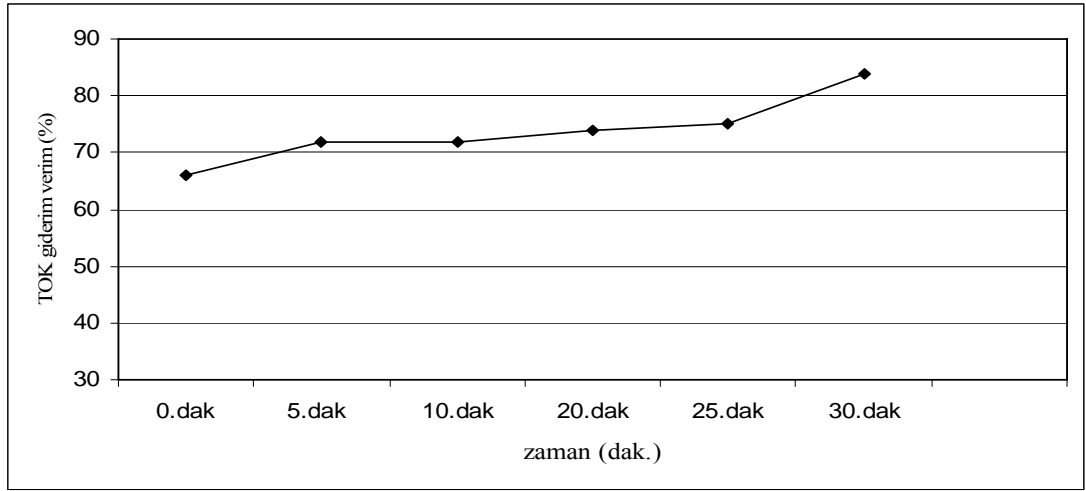
Şekil 5.27, 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH değerinde 150 dakika aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 27: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (orijinal pH, 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂, 150 dakika)

Bu şartlarda gerçekleştirilen fenton deneyinde TOK giderim verimi 5. dakikada %76'ya ulaşmış bu noktadan ilk 20 dakika boyunca belirgin bir değişim göstermemiştir. Aydınlatma devam ettikçe 45. dakikada %90 giderim verimine ulaşılmıştır. 45. dakikadan sonra devam eden aydınlatma veriminde belirgin bir değişim meydana getirmemiştir.

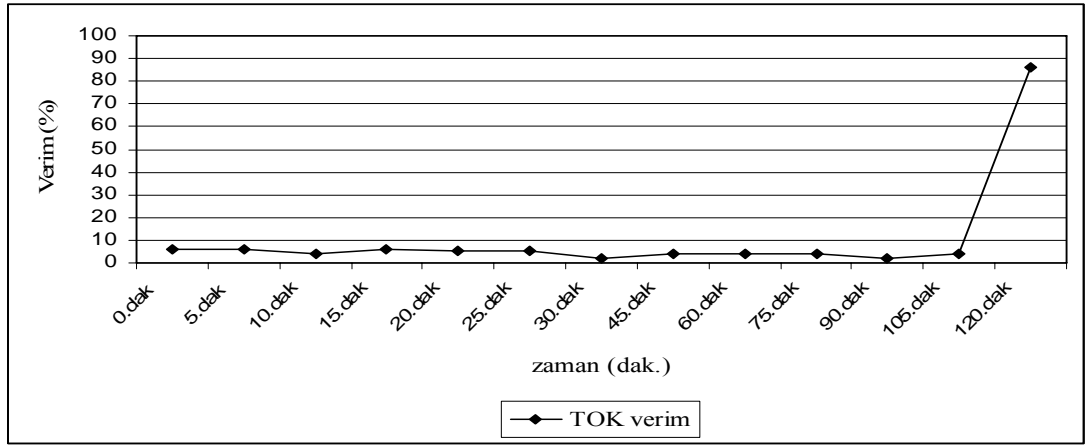
Şekil 5.28, 4 g/L Fe^{+2} ve 4 ml/L H_2O_2 dozlarıyla pH=3 değerinde 30 dakika aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyi sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerin TOK giderim verimlerini göstermektedir.



Şekil 5. 28: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (4 g/L Fe^{+2} ve 4 ml/L H_2O_2 , pH=3, 30 dakika)

Başlangıçta elde edilen %66 oranındaki TOK giderim verimi belirgin bir değişim göstermemekle beraber genel olarak artma eğilimi göstermiştir. 30 dakika aydınlatma sonrası pH değeri demir floklarının en iyi çökme aralığına ayarlanmış ve çökme gerçekleşmiştir. Bu noktada en yüksek verim %84 ile elde edilmiştir.

Şekil 5.29, 4 g/L Fe^{+2} ve 4 ml/L H_2O_2 dozlarıyla pH=3 değerinde 120 dakika aydınlatma ile gerçekleştirilen fotofenton deneyi sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerin TOK giderim verimlerini göstermektedir



Şekil 5. 29: Fotofenton deneyi sırasında belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK giderim verim grafiği (pH=3, 4 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂, 120 dakika)

120 dakikalık aydınlatma süresi sonunda giderim verimi %86 olmuştur. Bu değer bir önceki çalışmada 30 dakika aydınlatma sonrasında elde edilen değerle atıksu numuneleri farklı zamanlarda alındığından karşılaştırılmaz.

Fotofenton deneylerinde orijinal pH ve pH=3 değerlerinde elde edilen TOK giderim verimleri arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Bu durumda pH=3 değerinde çalışmanın verime belirgin bir katkı yapmadığı söylenebilir.

Orijinal pH değerinde çalışıldığında daha kısa aydınlatma sürelerinde daha iyi giderim verimleri elde edilmiştir. pH=3 değerinde çalışıldığında en yüksek verimin pH ayarı yapıp çökmenin tamamlanmasının ardından elde edildiği görülmüştür.

5.7. Fenton ve Fotofenton Proseslerinde Oluşan Çamur Miktarları

Karışık atıksulara değişken demir ve hidrojen peroksit dozları uygulanarak gerçekleştirilen fenton ve fotofenton deneyleri sonucunda oluşan kimyasal çamur miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5. 6: Fenton ve Fotofenton Prosesleri Sonucu Oluşan Kimyasal Çamur Miktarları

Deney No	Deney Tipi	Fe Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Fe/H ₂ O ₂ Molar Oranı	pH	Çamur (g/L)	Süre (dak.)
1	Fenton	1.27	2	0.15	Orj.	6.34	25
2	Fenton	1.5	2	0.18	Orj.	10.15	25
3	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	9.02	25
4	Fenton	2	2	0.24	Orj.	6.5	25
5	Fenton	1.27	2	0.15	3	7.79	25
6	Fenton	1.5	2	0.18	3	13.16	25
7	Fenton	1.75	2	0.21	3	5.31	25
8	Fenton	2	2	0.24	3	7.14	25
9	Fenton	1.75	2	0.21	Orj.	9.02	25
10	Fenton	1.75	3	0.14	Orj.	9.46	25
11	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	9.99	25
12	Fenton	1.75	4.5	0.09	Orj.	8.94	25
13	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	8.75	25
14	Fenton	1.75	2	0.21	3	9.31	25
15	Fenton	1.75	3	0.14	3	9.46	25
16	Fenton	1.75	4	0.11	3	8.84	25
17	Fenton	1.75	4.5	0.09	3	14.79	25
18	Fenton	1.75	5	0.08	3	16.3	25
19	Fenton	1.75	4	0.11	Orj.	9.99	25
20	Fenton	3	4	0.18	Orj.	19.7	25
21	Fenton	4	4	0.24	Orj.	14.76	25
22	Fenton	5	4	0.3	Orj.	15.8	25
23	Fenton	1.75	5	0.08	Orj.	8.75	25
24	Fenton	3	5	0.14	Orj.	12.54	25
25	Fenton	4	5	0.19	Orj.	16.98	25
26	Fenton	5	4	0.3	Orj.	15.8	25
27	Fenton	5	5	0.24	Orj.	22.8	25
28	Fenton	5	6	0.20	Orj.	22	25
29	Fenton	5	4	0.3	3	31.5	25
30	Fenton	5	5	0.24	3	31.6	25
31	Fenton	5	6	0.20	3	27.1	25
32	Fotofenton	4	4	0.24	Orj.	10.45	150
33	Fotofenton	4	4	0.24	3	8.1	120
34	Fotofenton	4	4	0.24	3	12.68	30

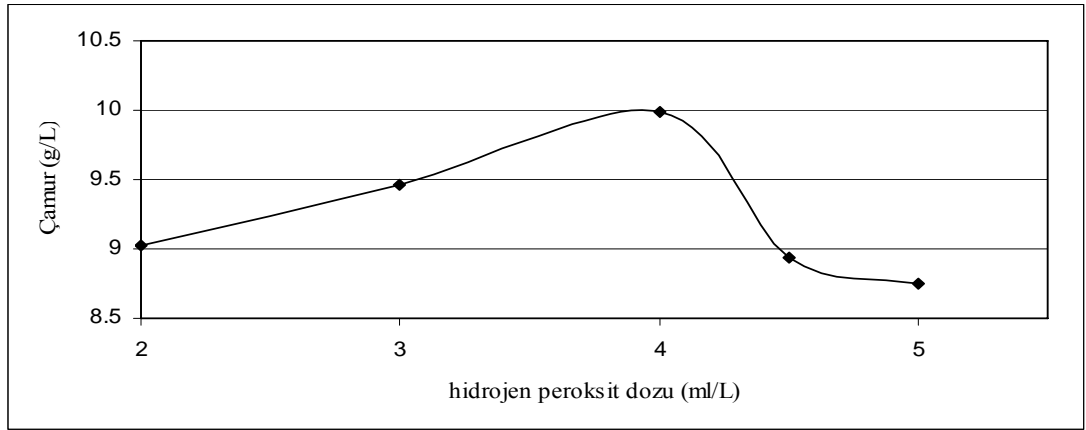
Karışık atıksu ile farklı dozlarda Fe⁺² ve H₂O₂ kullanılarak orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton ve fotofenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktar grafikleri Şekil 5.30 - Şekil 5.36'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6'ya göre 2 ml/L H₂O₂ sabit dozunda 1.27-2 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarları 1.27, 1.5, 1.75 ve 2.0 g/L Fe⁺² dozları için sırasıyla 6.34, 10.15,

9.02 ve 6.46 g/L'dir. Bu şartlarda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu 1.27 ve 2.0 g/L Fe^{+2} dozları için hemen hemen aynı miktarda çamur oluştuğu, bu miktarın bu deney serisi için elde edilen en az çamur miktarı olduğu ve en yüksek çamur miktarının 1.5 g/L Fe^{+2} dozu için oluştuğu söylenebilir.

2 ml/L H_2O_2 sabit dozunda 1.27-2 g/L arasında değişen Fe^{+2} dozlarıyla pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarları ise 1.27, 1.5, 1.75 ve 2.0 g/L Fe^{+2} dozları için sırasıyla 7.79, 13.16, 5.31 ve 7.14 g/L'dir. pH=3 değerindeki fenton reaksiyonlarında da 1.27 ve 2.0 g/L Fe^{+2} dozları için hemen hemen aynı miktarda çamur oluştuğu ve en yüksek çamur miktarının 1.5 g/L Fe^{+2} dozu için oluştuğu söylenebilir. Bu seri için en az çamur miktarı ise 5.31 g/L ile 1.75 g/L Fe^{+2} dozu kullanıldığında meydana gelmiştir.

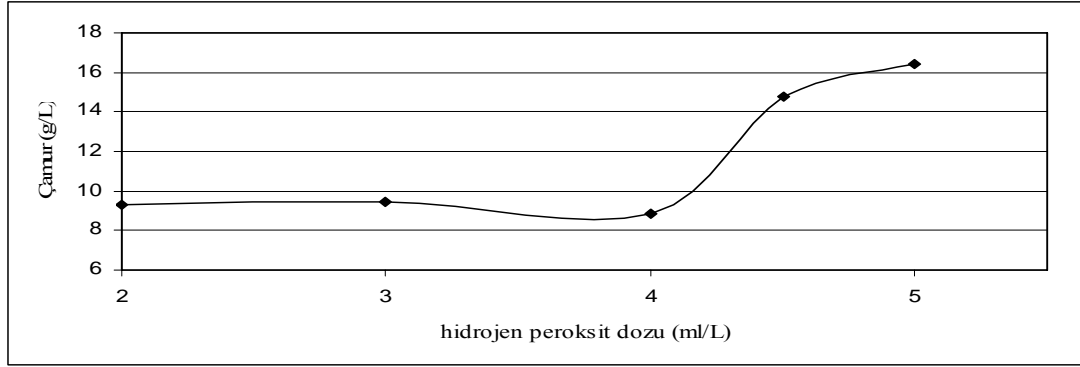
Şekil 5.30, 1.75 g/L sabit Fe^{+2} dozu ile 2-5 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 30: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarının grafiği (orijinal pH, 1.75 g/L Fe^{+2} , 2-5 ml/L H_2O_2)

Kullanılan 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H_2O_2 dozları için oluşan çamur miktarları sırasıyla 9.02, 9.46, 9.99, 8.94 ve 8.75 g/L'dir.

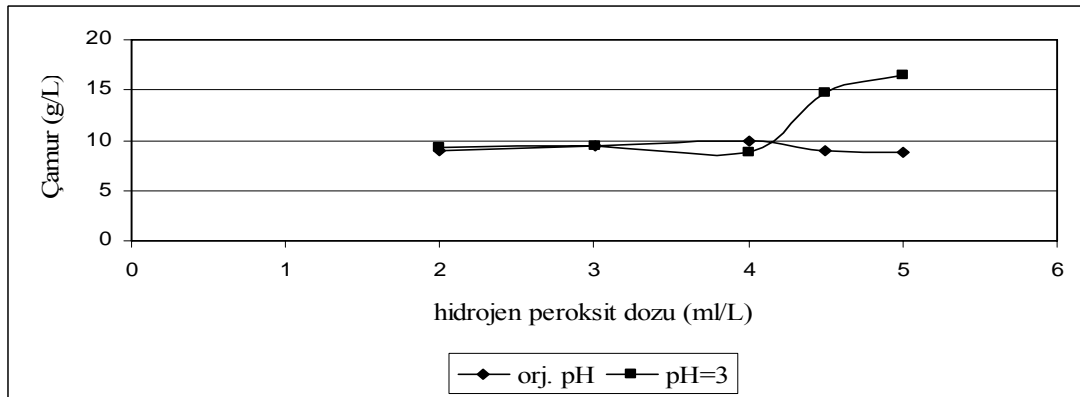
Şekil 5.31, 1.75 g/L sabit Fe^{+2} dozu ile 2-5 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 31: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (1.75 g/L Fe^{+2} , 2-5 ml/L H_2O_2 , pH=3)

Kullanılan 2, 3, 4, 4.5 ve 5 ml/L H_2O_2 dozları için oluşan çamur miktarları sırasıyla 9.31, 9.46, 8.84, 14.79 ve 16.43 g/L'dir. 2, 3 ve 4 ml/L H_2O_2 dozlarında elde edilen çamur miktarları orijinal pH değerindeki çamur miktarları ile benzerlik göstermektedir.

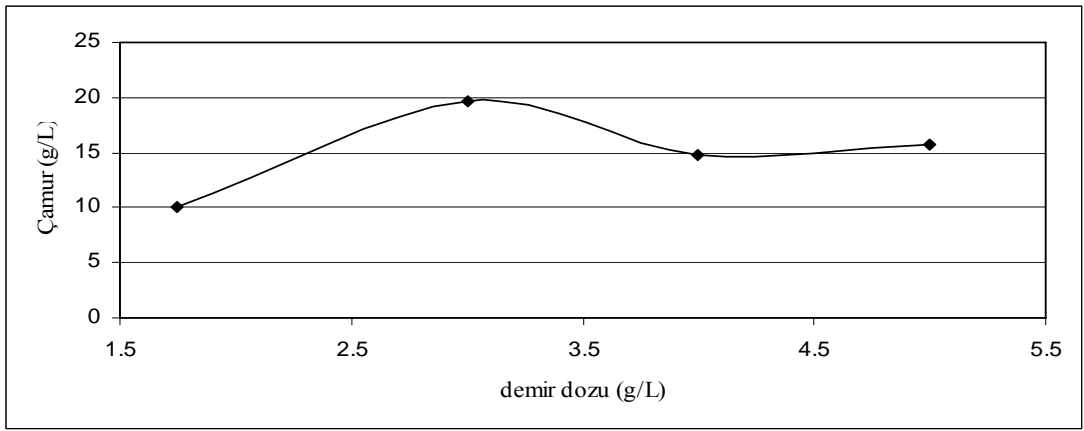
Şekil 5.32'de orijinal pH ve pH=3 değerinde 1.75 g/L sabit Fe^{+2} dozu ile 2-5 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla gerçekleştirilen fenton deneylerinde oluşan kimyasal çamur miktarlarının karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 5. 32: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarını karşılaştırma grafiği (1.75 g/L Fe^{+2} , 2-5 ml/L H_2O_2)

2-4 ml/L H₂O₂ miktarlarında pH'ın çamur miktarı üzerine etkisi gözlenmedi. Ancak, 4 ml/L'nin üzerindeki H₂O₂ miktarlarında pH=3 değerinde yürütülen çalışmalarda orijinal pH değerine göre daha fazla çamur oluştuğu gözlemlendi.

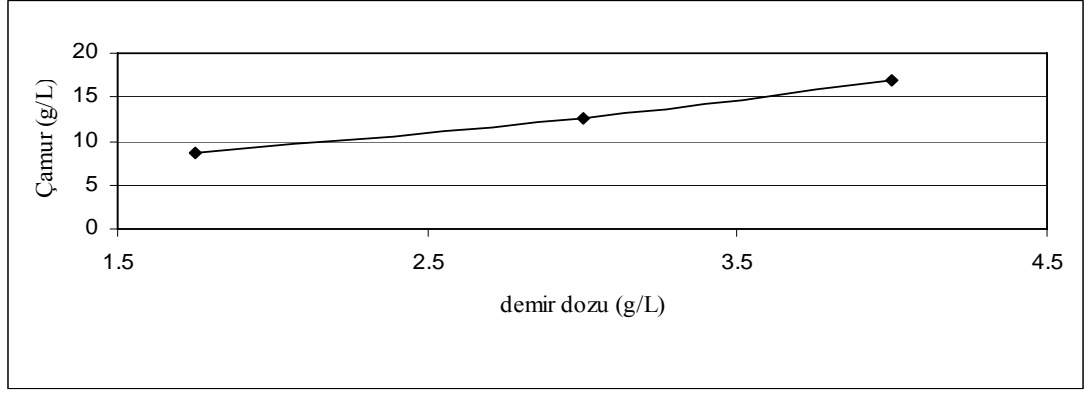
Şekil 5.33, 4 ml/L H₂O₂ dozu ve 1.75-5 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla orijinal pH değerinde yürütülen deneyler sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 33: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (4 ml/L H₂O₂, 1.75-5 g/L Fe⁺², orijinal pH)

Kullanılan 1.75, 3 ,4 ve 5 g/L Fe⁺² dozları için sırasıyla 9.99, 19.7, 14.76ve 15.8 g/L çamur oluşumu gözlenmiştir.

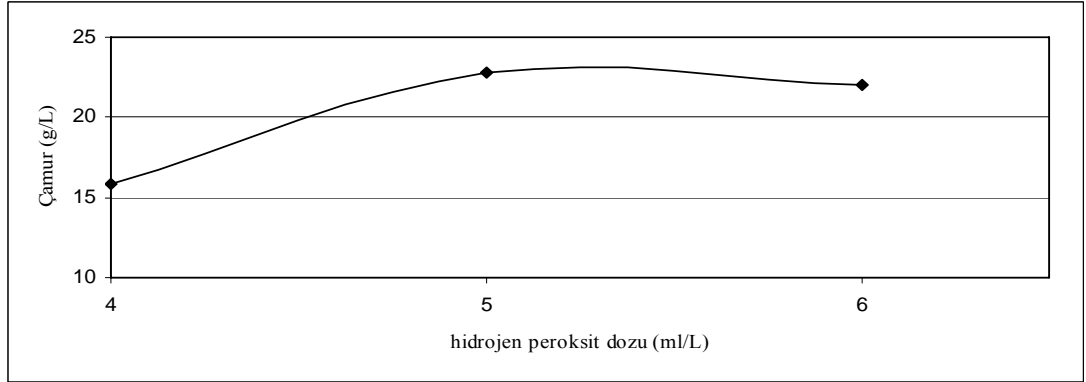
Şekil 5.34, 5 ml/L H₂O₂ dozu ve 1.75-4 g/L arasında değişen Fe⁺² dozlarıyla orijinal pH değerinde yürütülen deneyler sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 34: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (5 ml/L H₂O₂, 1.75-4 g/L Fe⁺², orijinal pH)

Kullanılan 1.75, 3 ve 4 g/L Fe⁺² dozları için sırasıyla 8.75, 12.54 ve 16.98 g/L çamur oluşumu gözlenmiştir.

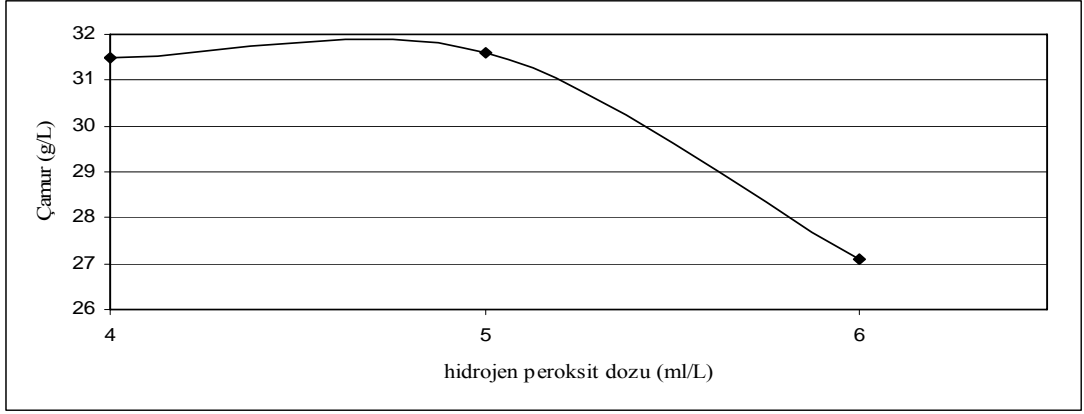
Şekil 5.35, 5 g/L sabit Fe⁺² dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H₂O₂ dozlarıyla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 35: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur grafiği (5 g/L Fe⁺², 4-6 ml/L H₂O₂, orijinal pH)

Kullanılan 4,5 ve 6 ml/L H₂O₂ dozları için oluşan çamur miktarları sırasıyla 15.8, 22.8 ve 22 g/L'dir. Bu şartlara gerçekleştirilen fenton deneylerinde H₂O₂ dozunun artırılması çamur miktarında belirgin bir değişim meydana getirmemiştir.

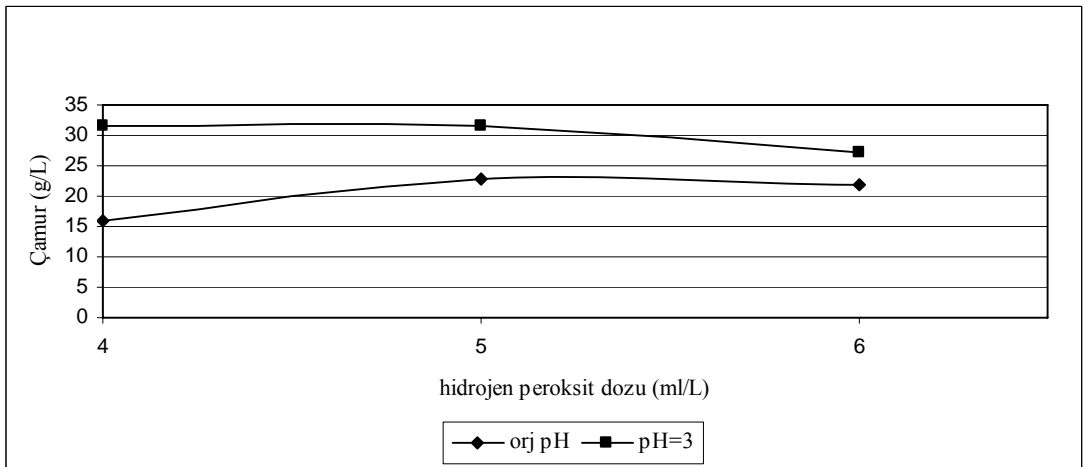
Şekil 5.36, 5 g/L sabit Fe^{+2} dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarını göstermektedir.



Şekil 5. 36: Farklı fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarı grafiği (5 g/L Fe^{+2} , 4-6 ml/L H_2O_2 , pH=3)

Kullanılan 4,5 ve 6 ml/L H_2O_2 dozları için oluşan çamur miktarları sırasıyla 31.5, 31.6 ve 27.1 g/L'dir.

Şekil 5.37'de 5 g/L sabit Fe^{+2} dozu ile 4-6 ml/L arasında değişen H_2O_2 dozlarıyla pH=3 ve orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarının karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 5. 37: Orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilen fenton deneyleri sonucu oluşan çamur miktarlarını karşılaştırma grafiği (5 g/L Fe^{+2} , 4-6 ml/L H_2O_2)

Orijinal pH değerinde oluşan çamur miktarı belirgin olmamakla birlikte pH=3 değerinde oluşan çamur miktarından %30 ila %50 arasında değişen oranlarda daha azdır.

Oluşan amur miktarı genel olarak artık H₂O₂ dozunun az olduğu reaksiyonlarda daha fazladır.

Tablo 5.6'ya göre fotofenton prosesleri sonucu oluşan çamur miktarlarında belirgin bir farklılık olmamıştır. 4 ml/L H₂O₂ ve 4 g/L Fe⁺² dozlarıyla gerçekleştirilen fotofenton prosesleriyle aynı dozlarla gerçekleştirilen fenton prosesi deneylerinden daha az çamur oluşumu gözlenmiştir. UV aydınlatmasının çamur oluşumunu azaltıcı bir etkisi olmuştur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çevre kirliliğine neden olan çoğu maddelerin gideriminde klasik arıtım metodları kullanılmaktadır. Ancak çeşitli endüstrilerden kaynaklanan organik maddelerin klasik yöntemlerle giderilmesi zordur. Bu tür maddelerin gideriminde ileri oksidasyon proseslerinden yararlanılabilir.

Bu çalışmada evsel ve endüstriyel atıksu arıtıma tesisi ön çökeltim havuzu çıkışından alınan atıksu numunesine renk, KOİ ve TOK giderimi amacıyla ileri oksidasyon proseslerinden olan fenton ve fotofenton prosesi uygulanmış ve bu iki ileri oksidasyon prosesinin bu atıksu için ön arıtım prosesi olarak uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak fenton prosesleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde elde edilen sonuçlardan yararlanılarak çalışmanın ikinci aşamasında fotofenton deneyleri yürütülmüştür.

Fenton deneyleri ilk olarak atıksuyun orijinal pH değerinde H₂O₂ dozu sabit alınarak gerçekleştirilmiş ve optimum Fe⁺² dozu bulunmuştur. Daha sonra ise bu Fe⁺² dozu için H₂O₂ dozları denenmiştir. Bütün deneyler koşullar aynı kalmak şartıyla pH=3 değerinde de yürütülmüş ve tüm deneysel çalışmalar için renk, KOİ ve TOK giderim verimleri hesaplanmıştır. Deneyler sonucu elde edilen en iyi giderim verimleri Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

Tablo 6. 1: Tüm Deneyler Sonucu Elde Edilen En Yüksek Giderim Verimleri

Deney Tipi	pH	Fe ⁺² Dozu (g/L)	H ₂ O ₂ Dozu (ml/L)	Renk Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)	TOK Giderim Verimi (%)
Fenton	3	1.75	4	100	31	44
Fotofenton	3	4	4	87	82	84
Fenton	Orj.	4	4	4	89	67
Fotofenton	Orj.	4	4	0	94	62
Fenton	3	1.75	4.5	92	0	71
Fenton	Orj.	3	5	6	85	71
Fotofenton	Orj.	4	4	4	90	90

Fenton deneyi ile renk giderim çalışmaları sonucunda renk gideriminin pH=3 değerinde genel olarak daha etkin bir şekilde giderildiği söylenebilir. Aynı şartlarda pH=3 değerinde gerçekleşen fenton deneylerinde elde edilen giderim verimleri orijinal pH değerinde elde edilen giderim verimlerinden %10 ila %30 daha yüksektir (Tablo 5.2). Renk giderim çalışmalarında 1.75 g/L Fe⁺² ve 4 ml/L H₂O₂ dozları ile pH=3 değerinde yürütülen deneyde %100 renk giderim verimi elde edilmiştir. Aynı şartlarda orijinal pH değerinde gerçekleştirilen deneyde ise bu verim %72'dir. Biyolojik arıtım öncesi bir ön arıtım basamağı olarak fenton prosesinin uygulandığı göz önüne alındığında, çalışılan atıksu için %72'lik renk gideriminin de yeterli olacağı düşünülebilir.

Renk giderim çalışmalarında Fe⁺² dozunun artırılması giderim verimini etkilemiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen deneylerde Fe⁺² dozu 1.75 g/L'den 4 g/L'ye yükseltildiğinde giderim verimi %72'den %3'e düşmüştür. Atıksuya eklenen aşırı demir dozu ortamda kalarak atıksuya renk vermiş ve giderim verimlerinin düşmesine neden olmuştur.

Fotofenton deneyleri ile renk giderimi çalışmaları da orijinal pH ve pH=3 değerlerinde yürütülmüştür. Fotofenton deneylerinde 3 g/L ve 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozunun farklı zaman periyotlarında aydınlatılması ile gerçekleştirilmiştir. Fotofenton deneylerinde orijinal pH değerinde yürütülen çalışmalarda renk giderim verimi pek sağlanamamıştır. Ancak pH=3 değerinde gerçekleştirilen deneylerde %80 civarında giderim elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler fotofenton prosesiyle renk gideriminde pH etkisini vurgulamaktadır. pH=3 değerinde 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozunda 30 dakika aydınlatma ile %87 oranında elde edilen giderim aydınlatma süresinin 120 dakikaya çıkarılmasıyla %86 olmuştur. Bu durumda fotofenton prosesiyle renk gideriminde pH=3 değerinde aydınlatma süresinin uzatılması verime katkı yapmamıştır. Bu nedenle 30 dakikalık aydınlatma süresi çalışılan atıksuda etkin bir renk giderimi için yeterlidir.

Çalışılan atıksu için renk gideriminde düşük reaktif dozlarıyla pH=3 değerinde gerçekleştirilen fenton prosesi önerilebilir. Böylece hem daha kısa sürede hem daha az enerji harcayarak hem de daha az reaktif madde kullanarak etkin bir renk giderimi

sağlanmış olur. Bunun sonucunda bertaraf edilmesi gereken çamur miktarı da az olacaktır.

Bu çalışmada yüksek renk giderim verimi için gerekli olan pH yapılan diğer çalışmalarda da bulunduğu gibi pH=3 değeri olmuştur. Ancak, tekstil, boya, ya da ilaç endüstrisi atıksuları gibi tek bir kaynaktan gelen atıksularda etkin bir renk giderimi daha düşük reaktif dozları ile elde edilirken çeşitli endüstrilerden gelen ve oldukça karışık olan bu kuvvetli atıksuda etkin bir renk giderimi için daha yüksek reaktif dozlarının kullanılması gerekli olmuştur.

Bu çalışmada incelenen bir diğer parametre ise KOİ olmuştur. Fenton ve fotofenton prosesleriyle KOİ giderim çalışmalarında deneyler renk giderim çalışmalarındaki gibi gerçekleştirilmiştir.

Fenton prosesi ile KOİ giderim çalışmalarında deneyler dozlar aynı kalmak şartıyla orijinal pH ve pH=3 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Böylece fenton prosesiyle KOİ giderimine pH etkisi incelenmiştir.

Fenton prosesi ile KOİ giderim çalışmalarında orijinal pH değerinde yüksek Fe^{+2} dozları kullanıldığında etkin bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Düşük Fe^{+2} dozlarıyla gerçekleştirilen deneylerde pH=3 değerinde orijinal pH değerinde elde edilen KOİ giderim verimlerine oranla bir miktar iyileşme görülmüştür. Ancak bu dozlarda H_2O_2 dozunun yükseltilmesi KOİ gideriminde düşüşe neden olmuştur. Ayrıca pH=3 değerinde harcanan H_2O_2 oldukça fazladır. Bu nedenle bu dozlarda giderimin iyi olmamasının nedeni H_2O_2 diğer organik maddelerce kullanılması ve radikal maddeler açığa çıkarması olarak düşünülebilir.

Fenton deneylerinde elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi 4 g/L Fe^{+2} ile 4 ml/L H_2O_2 dozları ile orijinal pH değerinde %89 olmuştur. 3 g/L Fe^{+2} ile 4 ml/L H_2O_2 dozları için elde edilen verim ise %85'tir. Bu durumda KOİ gideriminde orijinal pH değerinde 3 g/L veya 4 g/L Fe^{+2} ile 4 ml/L H_2O_2 reaktif miktarları etkili bir KOİ giderimi için uygundur diyebiliriz.

Fotofenton prosesiyle KOİ giderim çalışmaları 3 g/L ve 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozunun farklı zaman periyotlarında aydınlatılması ile gerçekleştirilmiştir. 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozu kullanılarak orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneyinde 10.dakika sonunda %94 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aynı dozlarla orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fenton deneyinde elde edilen KOİ giderim veriminin %89 olduğu düşünülürse verimdeki bu artışın aydınlatmanın etkisi olduğu söylenebilir.

Aynı dozlar için hem fenton hem fotofenton deneyleri ile orijinal pH değerinde yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Aydınlatma süresinin 10 dakika gibi kısa bir zaman olması ve oluşan çamur miktarının da düşük olması nedeniyle bu tür atıksu için fotofenton prosesi ön arıtım prosesi olarak önerilebilir.

Giderilmek istenen bir diğer parametre olan TOK deneyleri de renk ve KOİ deneyleri ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.

TOK giderimi amacıyla fenton deneyleri orijinal pH ve pH=3 değerlerinde yürütülmüştür. Orijinal pH değerinde 3 g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozunun kullanılması ile fenton deneyleri için en yüksek verim %71 oranında elde edilmiştir. %71 giderim verimi ayrıca pH=3 değerinde 1.75 g/L Fe⁺² dozu ile 4.5 ml/L H₂O₂ dozunun kullanıldığı fenton deneyi ile de elde edilmiştir. pH değerinin değişmesi bazı reaktif dozları için TOK giderim verimini artırırken bazıları için düşürmüştür. Bu nedenle pH değerinin fenton prosesiyle renk giderim çalışmalarına etkisi pek anlaşılamamıştır.

TOK giderimi amacıyla fotofenton prosesleri 3 g/L ve 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozunun farklı zaman periyotlarında aydınlatılması ile gerçekleştirilmiştir. Fotofenton prosesiyle TOK gideriminde belirgin bir artış olmuştur. En yüksek verim 4g/L Fe⁺² dozu ile 4 ml/L H₂O₂ dozu kullanılarak orijinal pH değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneyinde 45.dakika sonunda %90'dır. Aynı şartlarla gerçekleştirilen fenton deneyinde ise bu oran %57'dir. TOK giderim verimindeki bu artışın nedeninin aydınlatma olduğunu söyleyebiliriz. Bu dozlar ile pH=3 değerinde gerçekleştirilen fotofenton deneyi ile 30 dakika sonunda % 84 oranında giderim

verimi elde edilmiştir. Bir çalışmada aydınlatma süresinin uzun olması diğer çalışmada ise pH ayarı yapılmasının gerekli olması seçilecek yöntem karar verilmesinde dikkate alınmalıdır.

Bu tür atıksulardan TOK giderimi çalışmalarında fotofenton prosesi yüksek giderim verimi sağlaması nedeniyle ön arıtım prosesi olarak tercih edilebilir.

Fenton ve fotofenton prosesleri ile KOİ ve TOK giderimleri gerçekleştirildiğinde elde edilen verilerin genellikle paralellik gösterdiği söylenebilir. KOİ giderim verimini artış gösterdiği deneylerde TOK giderim verimi de artış göstermiştir. Ancak bazı deneyler için KOİ giderim verimi artarken TOK veriminde belirgin bir değişim olmamıştır.

Bu atıksu ile aynı karaktere sahip bir atıksu için renk, KOİ ve TOK parametrelerinin gideriminde ön arıtım prosesi olarak fenton ve fotofenton prosesleri önerilebilir. Renk, KOİ ve TOK parametrelerinin aynı şartlarda fenton ve fotofenton proseslerinde farklı oranlarda değişim göstermesi nedeniyle çalışılacak metod, doz, pH ve gerekli ise aydınlatma süresi en çok giderilmek istenen parametreye göre belirlenmelidir. Ancak, seçilecek çalışma şartları diğer parametrelerde de kabul edilebilir verimi sağlamalıdır.

Fe^{+2} ve H_2O_2 'in yaygın şekilde bulunuşu, çevreye zarar vermeyişi, reaksiyonların kısa sürelerde gerçekleşmesi ve yüksek verimlerin elde edilmesi açısından fenton ve fotofenton prosesleri bu karaktere sahip bir atıksu için uygundur diyebiliriz. Ancak, oluşan çamurun bertaraf edilmesi ve reaksiyon sırasında köpük kontrolü yapılması gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] Arslan-Alaton, İ., Gürses, F., “Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun fenton_benzeri ve fotofenton_benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi”, *SKKD*,14, 11-16, (2004).
- [2] Aydın, A.F., Sarıkaya, H.Z., “Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı”, *İ.T.Ü. Dergisi*, Cilt 1, Sayı 1, (2002).
- [3] Benatti, C., Tavares, C.R.G., Guedes, T.A., “Optimization of fenton’s oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology”, *Journal of Environmental Management*, 80, 66-74, (2006).
- [4] Bali, U., Çatalkaya, Ç.E., Şengül, F., “Direct yellow 12 ve direct red 28 tekstil boyar maddelerinin oksidasyon yöntemleri (UV, UV/H₂O₂, Foto-fenton) ile arıtımı”, *1. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas ,13-15 Ekim, (2004).
- [5] Birgül, A., Akal Solmaz S. K., “Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması”, *Ekoloji*, cilt 15, sayı 62, 72-80, (2007).
- [6] Badawy, M.I., Ali, M.E.M., “Fenton’s peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, in pres,
- [7] Canizares, P., Lobato, J., Rodrigo, M.A., Saez, C., “Advanced oxidation process for the treatment of olive-oil mills wastewater”, *Chemosphere*, 67, 832-838, (2007).
- [8] Çokay, E., Şengül, F., “Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı”, *DEÜ. Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 8, Sayı 2, 1-9, (2006).
- [9] Du, Y., Zhou, M., Lei, L., “The role of oxygen in the degradation of ρ -chlorophenol by Fenton system”, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 108-115, (2007).
- [10] Enriquez, M.R., Shahin, N., Duran-de-Bazua, C., Lang, J., Olivers, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., “Optimization of the heterogenous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology”, *Solar Energy*, 77, 491-501, (2004).

- [11] Eryener, M.F., “Atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin incelenmesi.” Bitirme Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, İzmit, (2005).
- [12] Galvao, S.A.O., Mota, A.L.N., Silva, D.N., Moraes J.E.F., Nascimento, C.A.O., Chiavone-Filho, O., “Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel”, *Science of the Total Environment*, 367, 42-49, (2006).
- [13] Irmak, S., Yavuz, H.İ., Erbatur, Y.O., “Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and electro-Foto-fenton processes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 243-248, (2006).
- [14] Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T., “Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology”, *Chemosphere*, 41, 1287-1294, (2000).
- [15] Kavitha, V., Palanivelu, K., “The role of ferrous ion in fenton and photo-fenton processes for the degradation of fenol”, *Chemosphere*, 55, 1235-1243, (2004).
- [16] Kocaer, F.O., Alkan, F., “Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55, (2002).
- [17] Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C.S., Yeh, R.Y.L., Hung, Y.T., “Degradation and sludge production of textile dyes by fenton and photo-fenton processes” *Dyes and Pigments*, 73, 1-6, (2007).
- [18] Maciel, R., Sant’Anna Jr., G.L., Dezotti, M., “Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and Photo-Fenton reactions” *Chemosphere*, 57, 711-719, (2004).
- [19] Modrishahla, N., Behnajady, M.A., Ghanbary, F., “Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by fenton and photo-fenton processes” *Dyes and Pigments*, 73, 305-310, (2007).
- [20] Monteaguda, J.M., Carmona M., Duran, A., “Photo-fenton assisted ozonation of p-coumaric acid in aqueous solution” *Chemosphere*, 60, 1103-1110, (2005).
- [21] Nunez, L., Garcia-Hortal, J.A., Torrades, F., 2006. “Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using fenton and photofenton processes.” *Dyes and Pigments*, in pres,
- [22] Oktav, E., Çatalkaya, E.Ç., Şengül, F., “Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı” *DEÜ. Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 5, Sayı 3, 11-21, (2003).
- [23] Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J., “Fenton and Photo-fenton oxidation of textile effluents” *Water Research*, 36, 2703-2710, (2002).

[24] Shemer, H., Kunukçu, Y.K., Linden, K.G., “Degradation of the pharmaceutical Metronidezole via UV, Fenton and photoelectric Fenton process” *Chemosphere* , 63, 269-276, (2006).

[25] Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, Ş.S., Balta, H.T., Çeribaşı, İ.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetiş, Ü., “Use of fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater” *Journal of Hazardous Materials*, 136, 258-265, (2006).

[26] Tünay, O., 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, *İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası*, s.5,11,17-22.

[27] Yapsaklı, K., “Investigation of ozane/formic acid system by advenced oxidation process” Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2002).

[28] www.h2o2.com/index.html

EKLER

EK A: Analiz Yöntemleri

Bu çalışma kapsamında uygulanan analiz yöntemleri bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

A.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Bir suyun ya da atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda, kuvvetli bir kimyasal oksitleyici ile oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir.

a) Ölçüm Esasları

Dikromat reflux metodu, çeşitli oksidasyon maddelerini kullanan diğer metodlara kıyasla tercih edilir. KOİ analizinde, çoğu organik bileşiklerin teorik oksijen ihtiyacı değerinin %95-100' ü oranında kimyasal oksidasyon gerçekleştirilebilmektedir.

Çoğu organik maddeler, derişik asitler ile kaynatmak suretiyle oksitlenir. Numune geri soğutucu altında, belli miktarda potasyum dikromat çözeltisi ile ısıtılır. Parçalama işleminden sonra, indirgenmeden kalan dikromat iyonları, demir amonyum sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Böylece, organik maddenin oksitlenmesinde harcanan dikromat miktarı kantitatif olarak belirlenir. Dikromat fazlasının, demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyonu, ferroin indikatörüne karşı yapılır. Ortamda Cr^{+6} kalmadığında, demir amonyum sülfatdaki Fe^{+2} iyonları ferroin ile koyu kırmızı bir renk verir.

Potasyum dikromat bazı organik maddeleri (düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrokarbonlar, pridin, pirolidin vb.) yükseltmez. Bunlardan düz zincirli alifatiklerin yükseltgenmesi gümüş katalizör kullanılmasıyla mümkün olur. Klorür, nitrit gibi yükseltgenebilen bazı inorganik maddeler de artı hataya yol açarlar.

Bu çalışmada KOİ analizleri Standart Metodlar (AWWA, 1995)' da verilen 5220 C nolu metoda uygun olarak yapılmıştır.

b) Standart Metodlar (AWWA, 1995)'da verilen 5220 C "Close Reflux, Titrimetrik Metodu"na uygun olarak yapılan KOİ analizi:

Kullanılan Malzemeler

Standart 10 mL'lik kapaklı tüpler.
KOİ için ısıtıcı: 150 °C'ye ayarlanabilir.

Kullanılan Çözeltiler

a-) Standart potasyum dikromat çözeltisi (0,0167 M)

103 °C'ye ayarlı etüvde, önceden, iki saat kurutulmuş olan 4,913 g $K_2Cr_2O_7$ yaklaşık 500 mL distile suda çözülür. Daha sonra 167 mL konsantre sülfürik asit ile 33,3 g $HgSO_4$ eklenerek tamamen çözülür ve bu çözelti distile su ile 1 L'ye tamamlanır.

b-) Gümüşlü sülfürik asit reaktifi

5,5 g Ag_2SO_4/kg H_2SO_4 oranında bir çözelti hazırlamak için konsantre H_2SO_4 'e, Ag_2SO_4 eklenir. Ve Ag_2SO_4 'ın çözünmesi için 1-2 gün beklenir.

c-) Ferroin İndikatör Çözeltisi

Distile suda 1,485 g 1,10-fenantrolin monohidrat ve 695 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ çözülür ve 100 mL'ye distile su ile tamamlanır.

d-) Standart demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisi (yaklaşık olarak 0,10 M)

39,2 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ suda çözülür ve üzerine 20 mL derişik sülfürik asit ilave edilir. Soğuduktan sonra distile suyla 1 L'ye tamamlanır. Demir amonyum sülfat çözeltisi kullanıldığı gün, standart potasyum dikromat çözeltisine karşı ayarlanarak molaritesi bulunur.

Standart 10 mL'lik tüplere 2,5 mL distile su eklenir. Bu örneğin üzerine 1,5 mL potasyum dikromat , 3,5 mL de sülfürik asit çözeltisi ilave edilir ve iyice karıştırılır. Tüp oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 1-2 damla ferroin indikatörü damlatılarak DAS ile titre edilir. Buradan yola çıkarak aşağıdaki formülle DAS'ın molaritesi hesaplanır.

$$\text{DAS'ın molaritesi} = \frac{\text{Titre edilen } 0,0167 \text{ M } K_2Cr_2O_7 \text{ çözeltisinin hacmi (mL)}}{\text{Titrasyonda harcanan DAS'ın hacmi (mL)}} \times 0,10 \text{ M}$$

Deneyin Yürütülüşü

Deneyde kullanılacak olan standart tüpler önceden %20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanır. Tablo 5220:I'dan yararlanılarak numune ve çözelti hacimleri belirlenir. 2,5 mL numune veya distile suyla 2,5 mL'ye tamamlanan numune, standart tüpe aktarılır. Numunelerin üzerine 1,5 mL standart potasyum dikromat çözeltisi konur ve daha sonra 3,5 mL sülfürik asit çözeltisi ilave edilir. Tüpün ağzı sıkıca kapatılarak karıştırılır.

KOİ deneyinde; deneyde kullanılan araç-gereç ve ayıraçlardan gelebilecek ve çevreden bulaşabilecek organik maddelerin getireceği hatayı hesaplamak için şahit deney yürütülür. Şahit deney, numune ile aynı koşullarda, ancak numune yerine distile su kullanılarak yapılır.

Daha sonra bu tüpler KOİ ısıtıcısında ve 150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılır. 2 saat sonunda alınan numuneler oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Soğutulan numune ve şahit çözeltisi 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilerek, standart demir amonyum sülfat çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kırmızıya dönene kadar titre edilir. Titrasyon sonunda harcanan DAS' ın hacmi kaydedilir. Bu veriler ışığında KOİ aşağıdaki formül ile hesaplanır.

Deney Sonucunun Hesaplanması

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{(a-b) \cdot M \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{örnek}}}$$

- a : Şahit çözeltisinin DAS sarfiyatı (mL)
b : Numune çözeltisinin DAS sarfiyatı (mL)
M : DAS çözeltisinin molaritesi (M)
V_{örnek}: Kullanılan numune hacmi (mL)

A.2. Bakiye H₂O₂ Miktarının Hesaplanması

Atıksuların karakteristiğini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan parametrelerden biridir. Diğer yöntemlere oranla dikromat reflux metodu KOİ analizlerinde en çok tercih edilen yöntemdir. Ancak, bazı inorganik maddeler potasyum kromatı oksidant olarak kullanılırlar ve KOİ ölçümünde girişime neden olurlar. Bu nedenle bakiye H₂O₂ miktarının hesaplanması gerekir.

Bakiye H₂O₂ konsantrasyonunun ölçümünde Kang ve diğ. (1999) tarafından verilen iyodometrik titrasyon yöntemi benimsenmiştir.

Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması

Potasyum iyodür (KI) çözeltisinin hazırlanması: 1 gr KI, 100 mL distile suda çözülmüştür.

Amonyum molibdat çözeltisinin hazırlanması: 9 gr amonyum molibdat tetrahidrat 10 mL 6 N NH₄OH içerisinde çözülmüş ve daha sonra 24 gr NH₄NO₃ bu karışıma eklenerek toplam hacim 100 mL'ye distile su ilavesi ile tamamlanmıştır. Çözelti hazırlanırken amonyum molibdatın iyice çözülmüş olmasına dikkat edilmiştir.

Sülfirik asit çözeltisinin hazırlanması: 200 mL distile suyla %98'lik H₂SO₄'ten 50 mL dikkatli bir şekilde ilave edilerek 250 mL'lik çözelti elde edilmiştir.

Titrasyon çözeltisi: H₂O₂ konsantrasyonu belirlenecek numunenin titrasyonu 0,1 N sodyum tiyosülfatla yapılmış ve titrasyonda ilk dönüm noktasını yakalamak için nişasta indikatörü kullanılmıştır.

Prosedür

1. Erlenmayer içerisinde konan 50 mL numuneye 10 mL H₂SO₄ çözeltisi 10-15 mL KI çözeltisi ve 2 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenerek oldukça yavaş bir şekilde karıştırılmıştır.
2. Mevcut karışımı sodyum tiosülfatla titre etmeden önce 3 damla nişasta indikatörü eklenmiş ve titrasyon sırasında iyot kayıplarını minimize etmek için yine elle oldukça hassas bir karıştırma ve salınım yapılmıştır.
3. Rengin koyu lacivert konumundan renksiz hale geçtiği ilk dönüm noktasında titrasyon kesilmiştir.
4. Yukarıda anlatılan işlemler 50 mL distile su numunesi için tekrarlanarak ölçüm tamamlanmıştır.

Hesaplama

Hesaplama aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$H_2O_2 [mg / L] = \frac{(A_{numune} - A_{şahit}) \times Na_2S_2O_3 Normalitesi \times 17000}{mL Numune}$$

A_{numune}: Numune için harcanan Na₂S₂O₃ sarfiyatı (mL)

A_{şahit}: Şahit için harcanan Na₂S₂O₃ sarfiyatı (mL)

KOİ Değerinde Düzenleme Yapılması

Arıtılmış su numuneleri için, bakiye H₂O₂'nin eşdeğeri, Kang ve diğ. (1999) tarafından verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçülen KOİ değerlerinden bu girişim değeri çıkarılarak gerçek KOİ değerleri tayin edilmiştir. Kang ve diğ. (1999) tarafından verilen eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$KOİ (mg/L) = KOİ_m - f[H_2O_2]$$
$$f = 0,4706 - 4,06 \times 10^{-5} [H_2O_2]$$

Bu ifadelerde;

f= Düzeltme faktörü

KOİ_m= H₂O₂ girişimli ölçülen KOİ konsantrasyonu (mg/L) olarak kullanılmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İzmit'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini M.T.S. İlköğretim Okulunda tamamladı. Daha sonra Kadir Has Lisesi'ni bitirdi. 1999 yılında girdiği, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.