

Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Fenton Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Merve Durgut

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2020



Investigation of Treatability of Textile Industry Wastewater by Fenton Processes



Merve Durgut

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

November 2020

Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Fenton Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Merve Durgut

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Kasım 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Fenton Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/11/2020

Merve Durgut

İmza

ÖZET

Tekstil endüstrisi, dünyadaki en büyük su tüketicilerindendir. Aynı zamanda da kimyasal veya biyolojik arıtım için kolayca uygun olmayan, yüksek miktarlarda organik bileşikler içeren, en büyük atık su üreticilerinden biridir. Tekstil endüstrisi atık suyu; orta düzey organik madde seviyelerine yol açan artık boyalar, yüksek konsantrasyonlarda tuzlar, deterjanlar ve sabunlar, yağlar, sülfür ve sodalarla ilişkili koyu bir lila renk sunar.

Bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisi atık suyunun karakteristik özellikleri ve bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton prosesi ile arıtılabilirlik çalışmaları araştırılmıştır. Homojen ve heterojen Fenton prosesleri ile renk giderim verimini artırmak amacıyla, Fe^{+2} (demir (II)) konsantrasyonu, H_2O_2 (hidrojen peroksit) konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı, çalışma süresi, karıştırma hızı ve pH parametrelerinin optimum değerleri incelenmiş, optimizasyon çalışmaları sonucunda Fenton prosesi ile renk giderimi verimi %98'in üzerine çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fenton Proses, İleri Oksidasyon, Tekstil Endüstrisi Atık Su Arıtımı.

SUMMARY

The textile industry is one of the largest water consumers in the world. It is also one of the largest producers of wastewater, containing large amounts of organic compounds that are not readily suitable for chemical or biological treatment. Textile industry waste water; It presents a deep lilac color associated with residual dyes, high concentrations of salts, detergents and soaps, oils, sulfur and soda leading to moderate levels of organic matter.

In this study the characteristics and textile industry effluent with an Advanced Oxidation Process with Fenton process treatability studies were investigated. In order to increase the color removal efficiency with homogeneous and heterogeneous Fenton processes, the optimum values of Fe^{+2} (iron (II)) concentration, H_2O_2 (hydrogen peroxide) concentration, working temperature, working time, mixing speed and pH parameters were examined. As a result of the optimization studies, the color removal efficiency has increased over 98% with the Fenton process.

Keywords: Fenton Process, Advanced Oxidation, Textile Industry Waste Water Treatment.

TEŞEKKÜR



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SU YAPISI	4
2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Su Kaynakları.....	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Su Özellikleri.....	4
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN ARITMA YÖNTEMLERİ	16
4. FENTON PROSES	18
4.1. Çalışma pH'ı	23
4.2. Demir İyonu Konsantrasyonu.....	24
4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu	25
4.4. Kirleticinin İlk Konsantrasyonu	26
4.5. Çalışma Sıcaklığı.....	26
4.6. Kimyasal Pıhtılaşma	27
4.7. Reaksiyon Süresi	27
4.8. Karıştırma Hızı	27

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. HETEROJEN FENTON SİSTEMLERİNİN ARAYÜZEY MEKANİZMALARI.	28
5.1. Yüzey Aktif Demirin Neden Olduğu Homojen Fenton Mekanizması	28
5.2. Heterojen Kataliz Mekanizması	28
5.3. Heterojen Fenton sistemlerinde ROS	29
6. FENTON PROSESİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	30
6.1. Fenton Prosesinin Avantajları.....	30
6.2. Fenton Prosesinin Dezavantajları	30
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	31
8. MATERYAL VE YÖNTEM	37
8.1. Materyal	37
8.1.1. Atık su.....	37
8.1.2. Kimyasallar.....	37
8.1.3. Katalizör	37
8.1.4. Cihazlar.....	38
8.2. Yöntem	38
8.2.1. Deneysel yöntem	38
8.2.2. Analiz yöntemi.....	39
8.2.3. Deneysel hesaplama.....	40
9. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
9.1. Katalizör Karakterizasyonu	41
9.2. Homojen Fenton Prosese Etki Eden Parametreler.....	42
9.2.1. Homojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi	43
9.2.2. Homojen Fenton prosese pH etkisi.....	45

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

9.2.3. Homojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi	47
9.2.4. Homojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi	49
9.2.5. Homojen Fenton prosese sürenin etkisi	50
9.2.6. Homojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi	53
9.3. Heterojen Fenton Prosese Etki Eden Parametreler	54
9.3.1. Heterojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi	54
9.3.2. Heterojen Fenton prosese pH değerinin etkisi	56
9.3.3. Heterojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi	58
9.3.4. Heterojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi	59
9.3.5. Heterojen Fenton prosese çalışma süresinin etkisi	61
9.3.6. Heterojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi	63
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR DİZİNİ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. Atık su arıtımı için İOP uygulamaları (Bergendahl and O'Shaughnessy 2004)	31
9.1. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün SEM görüntüsü	41
9.2. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün EDS spektrumu	41
9.3. Homojen Fenton prosese katalizör konsantrasyonu etkisi	44
9.4. Homojen Fenton prosese pH etkisi.....	46
9.5. Homojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi	48
9.6. Homojen Fenton prosese sıcaklığın etkisi	50
9.7. Homojen Fenton prosese sürenin etkisi.....	52
9.8. Homojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi	54
9.9. Heterojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi	56
9.10. Heterojen Fenton prosese pH etkisi.....	57
9.11. Heterojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi	59
9.12. Heterojen Fenton prosese sıcaklığın etkisi.....	61
9.13. Heterojen Fenton prosese sürenin etkisi	63
9.14. Heterojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tekstil atık su karakterizasyonu	5
2.2. Tekstil yaş işlemenin her aşamasında üretilen bazı kirleticilerin listesi ve atık su özellikleri (Holkar vd., 2016), (Arslan, 1999), (Baburşah, 2004).	14
3.1. Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi	16
9.1. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün EDS elemental analizi	42
9.2. BET analizi sonuçları	42
9.3. Homojen Fenton proses için optimum katalizör miktarının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	43
9.4. Değişen katalizör konsantrasyonları ve renk analizi sonuçları	43
9.5. Değişen katalizör konsantrasyonları ve % renk giderimi	44
9.6. Homojen Fenton proses için optimum pH değerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	45
9.7. Değişen pH değerleri ve renk analizi sonuçları	45
9.8. Değişen pH değerleri ve % renk giderimi	46
9.9. Homojen Fenton proses için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	47
9.10. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve renk analizi sonuçları	47
9.11. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve % renk giderimi	48
9.12. Homojen Fenton proses için optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerler	49
9.13. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve renk analizi sonuçları	49
9.14. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve % renk giderimi	50
9.15. Homojen Fenton proses için optimum sürenin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	51
9.16. Değişen süre değerleri ve renk analizi sonuçları	51
9.17. Değişen çalışma süresi değerleri ve % renk giderimi	52
9.18. Homojen Fenton proses için optimum karıştırma hızının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	53

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.19. Değişen karıştırma hızı değerleri ve renk analizi sonuçları	53
9.20. Değişen karıştırma hızı değerleri ve % renk giderimi	53
9.21. Heterojen Fenton proses için optimum katalizör miktarının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	54
9.22. Değişen katalizör miktarları ve renk analizi sonuçları	55
9.23. Değişen katalizör miktarları ve % renk giderimi	55
9.24. Heterojen Fenton proses için optimum pH değerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	56
9.25. Değişen pH değerleri ve renk analizi sonuçları	57
9.26. Değişen pH değerleri ve % renk giderimi	57
9.27. Heterojen Fenton proses için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	58
9.28. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve renk analizi sonuçları	58
9.29. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve % renk giderimi	59
9.30. Heterojen Fenton proses için optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	60
9.31. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve renk analizi sonuçları	60
9.32. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve % renk giderimi	60
9.33. Heterojen Fenton proses için optimum sürenin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	61
9.34. Değişen süre değerleri ve renk analizi sonuçları	62
9.35. Değişen çalışma süresi değerleri ve % renk giderimi	62
9.36. Heterojen Fenton proses için optimum karıştırma hızının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri	63
9.37. Değişen karıştırma hızı değerleri ve renk analizi sonuçları	64
9.38. Değişen karıştırma hızı değerleri ve % renk giderimi	64
9.39. Tekstil endüstrisi atık suyuna ait bulunan optimum deneysel koşulların karşılaştırılması	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Abs/dk	Dakikadaki absorbansta meydana gelen değişim
dk	Dakika
g	Gram
g/l	Litrede gram olarak
M	Molar çözelti
mg/l	Litrede miligram olarak
ml	Mililitre
nm	Nanometre
pH	Asitlik değeri
t	Zaman (dakika)
T	Sıcaklık (°C)
°C	Celsius sıcaklık derecesi
%	Yüzde
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EC	Elektriksel İletkenlik
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PE	Polietilen
ppm	Parts per million
rpm	Rounds per minute
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
TÇKM	Toplam Çözünmüş Katı Madde
TOK	Toplam Organik Karbon
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su, açıkça çevre biliminde önemli bir konudur; çevrenin her yerinde hayati öneme sahip bir maddedir. Su, Dünya yüzeyinin yaklaşık %70'ini kaplar. Geniş bir tuzlu su rezervuarı olarak okyanuslarda, yüzey suyu olarak göllerde ve nehirlerde, yeraltında, su buharı olarak atmosferde ve katı buz olarak kutup buzullarında meydana gelir. Su, tüm canlı sistemlerin önemli bir parçasıdır ve yaşamın içinden evrimleştiği ve içinde yaşamın var olduğu ortamdır. Tüm dünyada gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin sürekli ekonomik gelişimi ve büyümesi, su talebinde önemli bir artışa yol açmaktadır (Patel ve Vashi, 2015).

Yüksek kaliteli su kaynaklarına yönelik dünya çapındaki talebin, azalan arz nedeniyle öngörülebilir gelecekte karşılanması zor olacaktır. Su kaynaklarının arz ve talebindeki dengesizlik, önümüzdeki birkaç on yıl içinde her ülkenin karşı karşıya olduğu büyük bir sorun haline gelecektir (Patel ve Vashi, 2015).

Yüzey ve yeraltı sularının bilinçsiz bir şekilde kullanılması ve küresel ısınmaya bağlı olan kuraklık sonucunda yaşayan tüm canlılar için temel yaşam kaynağı olan suyun gün geçtikçe hızlı bir şekilde kirlenmesi ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Hızla artan dünya nüfusu ve buna bağlı olarak temiz su ihtiyacı küresel boyutta bir su krizini gündeme getirmiştir.

Bir ülkenin suyunun kalitesi doğrudan insanların yaşam kalitesiyle bağlantılıdır. Su kıtlığı ve evlerde temiz içme suyu erişiminin olmaması, küresel çapta hızla yayılan COVID-19 gibi bulaşıcı ve salgın hastalıkların yayılmasını daha da kötüleştirmektedir. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü verilerine göre Türkiye ne yazık ki su azlığı çeken ülkeler arasında yer almaktadır. Bu sebeple temiz suyun önemi vurgulanmalı ve kullanılabilir su kaynaklarının çok iyi yönetilmesi gerekmektedir.

Atık su arıtmanın temel amacı, atık su olarak adlandırılan kalan su çevreye geri deşarj edilmeden önce mümkün olduğunca fazla askıda katı maddeyi uzaklaştırmaktır. Katı madde bozunurken suda yaşayan bitki ve hayvanların ihtiyacı olan oksijeni tüketir. Atık su uygun şekilde arıtılmazsa, çevre ve insan sağlığı olumsuz etkilenebilir. Bu etkiler, balıklara

ve yaban hayatı popülasyonlarına verilen zararı, oksijen tükenmesini, kumsalların kapatılmasını ve eğlence amaçlı su kullanımına ilişkin diğer kısıtlamaları, balık ve kabuklu deniz hayvanlarının toplanmasına ilişkin kısıtlamaları ve içme suyunun kirlenmesini içerebilir.

Atık su, yüzey suyu ve yeraltı sularında birçok organik kirleticinin varlığı, kirlenmiş toprak, tarımsal akış, endüstriyel atık su ve tehlikeli bileşiklerin depolama sızıntısından kaynaklanabilir. Bu organik bileşiklerin suda bulunması, çoğu insanlara, hayvanlara ve genel olarak su yaşamına toksik, endokrin bozucu, mutajenik veya potansiyel olarak kanserojen olduğundan halk sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Birçok organik kirletici, çok daha az konsantrasyonlarda mevcut olsa bile toksik ve zararlı olarak kabul edilir. Bu nedenle, kirli sudan uzaklaştırılmaları önemli derecede önceliğe sahiptir. Sonuç olarak, bu kirletici maddelerin etkili bir şekilde işleme tabi tutulması zorunludur. Bazı durumlarda biyolojik süreçler gibi geleneksel arıtma yöntemleri, mevcut kirleticilerin inatçı doğası nedeniyle etkili değildir. Bu nedenle, mevcut bu tür organik maddeleri ayrıştırmak için oksidasyon prosesleri tercih edilir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Tekstil atık sularının düşük biyolojik olarak bozunabilir doğasından ötürü, geleneksel biyolojik arıtma prosesleri, atık su içeren boyaların verimli bir şekilde uzaklaştırılmasında alternatif teknolojiler bulmak için genellikle etkisizdir. Bu amaca yönelik yaygın yöntemlerden bazıları şunlardır: aktif karbon üzerine adsorpsiyon, pıhtılaşma / flokülasyon, ardından sedimantasyon veya çözünmüş hava flotasyonu ve ters osmoz. Bununla birlikte, bu yöntemler tamamen kirletici maddeyi sudan katı bir faza veya çamura transfer ettikleri için tamamen etkili değildir.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), en güçlü oksitleyici türlerden biri olan hidroksil radikallerinin kullanımına dayanan kimyasal oksidasyon prosesleridir. Boyalar da dahil olmak üzere farklı inatçı bileşikleri etkili bir şekilde parçalayabildikleri için tekstil atık sularının arıtılmasında sıklıkla kullanılırlar.

İleri oksidasyon prosesleri ile atık su arıtmanın bir amacı, kimyasal kirletici maddelerin ve bunların toksisitelerinin, temizlenmiş atık suların akarsulara veya en azından geleneksel bir kanalizasyon arıtımına yeniden verilebileceği ölçüde azaltılmasıdır.

Fenton proses, tekstil endüstrisi, kağıt endüstrisi, fenol bileşikleri içeren endüstriler, antibiyotik ve pestisit içeren atık sular gibi birçok endüstriyel atık suların arıtımı amaçlı kullanılabilir. Diğer ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında; basit ve ekonomik oluşu, kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir.

Yüksek lisans tezi kapsamında yürütülen bu çalışmanın amacı, tekstil atık sularının Fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin ve homojen/heterojen Fenton proseslerinin verimliliğinin araştırılmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan yüksek KOİ'li atık su Edirne'de bulunan entegre bir tekstil fabrikasından herhangi bir ön arıtmaya tabi tutulmadan dengeleme havuzundan temin edilmiştir. Katalizör olarak heterojen Fenton proses için Fe^{3+} / MnO_2 ve homojen Fenton proses için $Fe(II)$ çözeltisi kullanılmıştır. Atık suyun pH'sı 12 olarak ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda, başlangıç değerleri olarak pH değeri 2, H_2O_2 konsantrasyonu 200 ppm, çalışma sıcaklığı 30 °C, çalışma süresi 120 dakika olarak seçilmiş ve optimum katalizör miktarı belirlenerek bir sonraki parametreye geçilmiştir.



2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SU YAPISI

2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Su Kaynakları

Tekstil endüstrisindeki atık su, liflerin boyutlandırılması, ovma, haşıl sökme, ağartma, yıkama, merserizasyon, boyama ve apreleme gibi tekstil imalat ve işlemenin çeşitli aşamalarında üretilir. Artık boyalar (orta düzey organik madde seviyelerine yol açan), yüksek konsantrasyonlarda tuzlar (sodyum klorür gibi), deterjanlar ve sabunlar, yağ ve gres, sülfür ve sodalarla ilişkili güçlü bir renk içerir. Boyama işleminde, kumaşlara düşük fiksasyon nedeniyle dünya boya üretiminin %1-20'sinin kaybedildiği tahmin edilmektedir.

Boyalar, suda yüksek çözünürlük oluşturan karmaşık bir aromatik ve polimerik yapıya sahiptir ve aynı zamanda genellikle toksik ve biyolojik olarak parçalanamaz, ekosistemler için son derece tehlikelidirler. Boya kirliliği nedeniyle ortaya çıkabilecek bazı problemler arasında güneş ışığının boyalar tarafından emilmesi, su bitkilerinin fotosentezini etkilemesi ve yüksek kanserojen kabul edilen azo boyalarının bozulmasıyla aromatik aminlerin üretilmesi olasılığı bulunmaktadır.

Tekstil endüstrisi, kimyasal veya biyolojik arıtım için kolayca uygun olmayan, kayda değer miktarlarda organik bileşikler içeren büyük miktarlarda atık su üretir. Tekstil atık sularının arıtma maliyeti son yıllarda hızla artmaktadır. Bu nedenle maliyeti daha etkin atık su arıtma yöntemleri için araştırmalar artmaktadır. Tekstil atıklarının çoğu yüksek düzeyde KOİ'ye sahiptir ve bazik ortamlarda hidroliz genellikle diğer işlemlerin uygulanmasından önce yapılır.

2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Su Özellikleri

Vilar vd. (2011) tarafından yapılmış olan çalışmada kullanılan ham tekstil atık sularının kısa bir karakterizasyonu Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Atık su, sanayi şirketi (Vizela, Portekiz) tarafından herhangi bir işleme tabi tutulmadan önce toplanmıştır. Tekstil atık suyu, farklı boyaların karışımından, ılımlı bir organik yükten ($KOİ = 1020 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ve $TOK = 382.4 \text{ mg L}^{-1}$), yüksek bir alkaliden kaynaklanan bir lila renk sunar.

Çizelge 2.1. Tekstil atık su karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	10,80
Sıcaklık (°C)	31,2
İletkenlik (mS cm ⁻¹)	13,6
TSS (mg L ⁻¹)	<3
TOK (mg L ⁻¹)	382
KOİ (mg O ₂ L ⁻¹)	1020
BOİ ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	110
BOİ ₅ /KOİ	0,11
Klorür (mg Cl L ⁻¹)	4578
Toplam Nitrojen (mg N L ⁻¹)	32,4
Amonyak (mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	0,8
Nitrit (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	<0.2
Nitrat (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	7,5
Fosfat (mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹)	<0.2
Sülfat (mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)	265

pH ve yüksek iletkenlik, yüksek konsantrasyonda klorür iyonları (yaklaşık 4.6 g L⁻¹) ile ilişkilidir. Sülfat, fosfat, amonyum, nitrit ve nitrat, mevzuatın getirdiği deşarj sınırlarını aşmayan orta / düşük konsantrasyonlarda mevcuttur. BOİ₅ / KOİ (0.1) 'in düşük oranı, tekstil atık suyunun düşük biyobozunurluğunu ortaya koymaktadır (Vilar vd., 2011).

Renk

Sudaki renk, doğal metalik iyonların (demir ve manganez), planktonların ve yabani otların varlığından kaynaklanabilir; örneğin, demir oksitler kırmızımsı suya, manganez oksitler ise kahverengi veya acı suya neden olur. Tekstil ve boyama operasyonlarından kaynaklanan endüstriyel atıklar, suya önemli derecede renk verebilirler. Renkli endüstriyel atık su, dereye boşaltılmadan önce veya genel ve endüstriyel uygulamalara uygun hale getirmek için rengin giderilmesi gerekebilir çünkü az miktarda renk suyun kirlenmesi olarak görülebilir ve ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Genellikle renkli su, insan sağlığı ve su ortamı üzerinde olumsuz etkiler yaratır. Su bitkilerinin büyümesi için ışık çok önemlidir ve renkli su, ışığın nüfuz

etmesini sınırlandırabilir. Bu nedenle, çok renkli bir su kütlesi, sudaki yaşamın sürdürülmesini olumsuz yönde etkiler ve bu da ekosistemin uzun vadede bozulmasına yol açabilir. Dolayısıyla çok renkli su, sucul bitkiler ve alg büyümesi üzerinde önemli etkilere sahiptir (Patel ve Vashi, 2015).

pH

Elektronik pH ölçümünün temel ilkesi, hidrojen iyonlarının aktivitesinin, standart bir algılama elektrodu (cam elektrot) ve bir referans elektrot (kalomel elektrot) kullanılarak potansiyometre ölçümü ile belirlenmesidir. pH, çeşitli çözülmüş bileşiklerle elde edilen asit-baz dengesinin bir ölçümüdür. Çoğu doğal suda pH, karbondioksit (CO_2), karbonat (CO_3) ve bikarbonat (HCO_3) denge sistemi tarafından kontrol edilir. Ortamın pH'ı, mikrobiyal büyüme hızı üzerinde derin bir etkiye sahiptir. pH, metabolik enzimlerin işlevini etkiler. Asidik koşullar (düşük pH) veya bazik koşullar (yüksek pH) enzimin yapısını değiştirir ve büyümeyi durdurur. Çoğu mikroorganizma, 6.5-8.5 pH aralığında iyi performans gösterir. Bununla birlikte, bazı enzim sistemleri aşırı pH'ı tolere edebilir ve asidik veya bazik ortamlarda gelişebilir. Aşırı pH seviyeleri, partikül madde varlığı, toksik kimyasalların birikmesi ve artan alkalinite seviyeleri, atık sularda görülen yaygın problemlerdir (Patel ve Vashi, 2015).

İletkenlik

EC (iletkenlik), sulu bir çözeltinin bir elektrik akımı taşıma yeteneğinin sayısal bir ifadesidir. Bu yetenek iyonların varlığına, toplam konsantrasyonlarına, hareketliliğine, değerliliğine ve bağlı konsantrasyonuna ve ölçüm sıcaklığına bağlıdır. Sudaki iletkenlik, klorür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonları (negatif yük taşıyan iyonlar) veya sodyum, magnezyum, kalsiyum, demir ve alüminyum katyonları (pozitif yük taşıyan iyonlar) gibi inorganik çözülmüş katıların varlığından etkilenir. Ayrıca, suyun EC'si aslında bir tuzluluk ölçüsüdür. Aşırı yüksek tuzluluk bitkileri etkileyerek belirli bir iyonun (sodyum gibi) spesifik toksisitesini artırabilir ve ayrıca köklerin etrafındaki daha yüksek ozmotik basınç, bitki tarafından verimli bir su emilimini engeller. Yağ, fenol, alkol ve şeker gibi organik bileşikler elektrik akımını çok iyi iletmezler ve bu nedenle su içindeyken düşük iletkenliğe sahiptirler. İletkenlik sıcaklıktan da etkilenir, su ne kadar sıcaksa iletkenlik o kadar yüksek olur. Bu nedenle iletkenlik 25 ° C'de rapor edilir. Tersine, sulu çözelti içinde ayrılmayan organik bileşik molekülleri çok zayıf bir akım iletir (Patel ve Vashi, 2015).

Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), asidik koşullar altında güçlü bir kimyasal oksidan ile bir numunenin organik madde içeriğini oksitlerken kullanılan oksijen miktarı olarak tanımlanır. KOİ tayininde, organik madde (glikoz gibi biyolojik olarak oksitlenebilir ve selüloz gibi biyolojik olarak inert) tamamen CO₂ ve H₂O'ya oksitlenir. Aralarında farklılaşmadığı için, KOİ değerleri BOİ değerlerinden daha büyüktür (bakterilerin biyolojik olarak oksitlenebilir maddeyi stabilize etmek için ihtiyaç duyduğu oksijen miktarını temsil eder). Dahası, biyolojik olarak aktif malzemenin doğada var olan koşullar altında stabilize edileceği oranla ilgili herhangi bir kanıt sağlamaz. Bu nedenle KOİ testi, evsel ve endüstriyel atıkların kirlilik mukavemetini ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. KOİ testinin en büyük avantajı, BOİ tespiti için gereken 5 güne kıyasla tespitin 3 saatte tamamlanması ve bu nedenle hataların oluştuğu gün düzeltilmesi için adımlar atılabilmesidir. KOİ, endüstriyel atıkların analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. KOİ testi, toksik koşulları ve biyolojik olarak dirençli organik maddelerin varlığını göstermede faydalıdır. Test, sonuçların alınma hızı nedeniyle arıtma tesislerinin işletilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Patel ve Vashi, 2015).

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) basitçe, aerobik koşullar altında ayrışabilir organik maddeyi stabilize ederken bakterilerin ihtiyaç duyduğu oksijen miktarı olarak tanımlanır. Ayrışabilir terimi, organik maddenin bakteriler için yiyecek görevi görebileceği ve enerjinin oksidasyonundan türetildiği anlamına gelir. BOİ, atık suların nispi oksijen gereksinimlerini belirlemek için kullanılır. BOİ, kirliliğin boyutu hakkında fikir verir. BOİ testi, esasen, doğada meydana gelenlere mümkün olduğunca benzer koşullar altında bir atıkta bulunan organik maddeyi kullanırken, canlı organizma tarafından tüketilen oksijenin ölçülmesini içeren bir biyoanaliz prosedürüdür (Patel ve Vashi, 2015).

BOİ tayini, akarsuların arıtma kapasitesini ölçmek için kullanılır ve deşarj edilen atıkların kalitesini kontrol etmenin bir yolu olarak düzenleyici makamlara hizmet eder. Atık BOİ ile ilgili bilgiler, arıtma tesislerinin tasarımında önemli bir husustur (Patel ve Vashi, 2015).

Sertlik

Sert sular genellikle, köpük veya köpük üretmek için önemli miktarda sabun gerektiren ve aynı zamanda su boruları, ısıtıcılar, kazanlar ve suyun sıcaklığının önemli ölçüde artırıldığı diğer birimlerde kireç oluşturan sular olarak kabul edilir. Başlangıçta su sertliği, suyun sabunu çöktürme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Sertlik, tortul kayalardan, sızıntıdan ve topraktan akıştan çok değerli metalik katyonlardan kaynaklanır. Bu tür iyonlar, çöktürmeler oluşturmak için sabunla ve kireç oluşturmak için suda bulunan belirli anyonlarla reaksiyona girebilir. İki ana iyon olan kalsiyum ve magnezyum birçok tortul kayaçta bulunur, en yaygın olanı kireçtaşı ve tebeşirdir. Ayrıca çok çeşitli endüstriyel ürünlerde bulunurlar ve gıdanın ortak bileşenleridirler. Yukarıda bahsedildiği gibi, diğer çok değerlikli iyonlar, örneğin alüminyum, baryum, demir, manganez, stronsiyum ve çinko gibi toplam suyun sertliğine küçük bir katkı da yapılırlar. Sert suyun insanlar üzerinde bazı olumsuz etkileri olabilir, yani kanserler ve kardiyovasküler hastalıklar (Patel ve Vashi, 2015).

Mevcut uygulamaya uygun olarak toplam sertlik, her ikisi de kalsiyum karbonat (mg / L cinsinden) olarak ifade edilen kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonlarının toplamı olarak tanımlanır. Ayrıca iki tipte tanımlanmaktadır: karbonat sertliği ve karbonat olmayan sertlik. Kireçlenmeye yol açtığı için karbonat sertliği esasen önemlidir. Karbonat olmayan sertliğe eskiden kalıcı sertlik denir, çünkü kaynatılarak giderilemez. Karbonat olmayan sertlik katyonları sülfat, klorür ve kalsiyum ve magnezyumun nitrat iyonlarıyla ilişkilidir (Patel ve Vashi, 2015).

Sertlik, analizine göre üç türe ayrılır: (i) toplam sertlik, (ii) kalsiyum sertliği ve (iii) magnezyum sertliği (Patel ve Vashi, 2015).

Yağ ve Gres

Yağ ve gres, arıtma tesisi verimliliğini belirlemek ve arıtma sırasındaki zorlukların üstesinden gelmek için faydalıdır. Ticari atık sularda yağ ve gres varlığı oldukça yaygındır. Yağ ve gres kaynakları, işlemde kullanılan doğal hammaddeler ve / veya makinelere uygulanan yağlayıcılardır. Yağ ve gres fraksiyonunun hidrokarbonlar, lipitler, yağ asitleri, sabunlar, katı yağlar ve mumlar ve sıvı yağlar içerdiği bildirilmektedir (Patel ve Vashi, 2015).

Klorür

Doğal su, endüstriyel atık su ve hatta bazı yüzey suları değişen miktarlarda klorür içerir. Klorür iyonu formundaki klor, su ve atık sudaki başlıca inorganik anyonlardan biridir. İçilebilir suda, klorür konsantrasyonlarının ürettiği tuzlu tat değişkendir ve suyun kimyasal bileşimine bağlıdır. 250 mg / L içeren bazı sular, katyon sodyum ise tespit edilebilir bir tuzlu tada sahip olabilir. Öte yandan, baskın katyonlar kalsiyum ve magnezyum olduğunda 1000 mg / L'ye kadar içeren sularda tipik tuzlu tat olmayabilir. Atık sudaki klorür konsantrasyonu, ham suya göre daha yüksektir çünkü sodyum klorür yaygın bir diyet maddesidir ve sindirim sisteminden geçerken değişmeden kalır. Deniz kıyısı boyunca, kanalizasyon sistemine tuzlu su sızması nedeniyle klorür daha yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Ayrıca endüstriyel işleme artırılabilir. Klorür içeriği, büyüyen bitkilerin yanı sıra metal borulara ve yapılara da zarar verebilir (Patel ve Vashi, 2015).

Fenol

Fenoller, aromatik bileşiklerin en önemli gruplarıdır. Yaygın olarak karbolik asit olarak bilinir. Mikrop öldürücü ve dezenfektan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenol biyolojik olarak 700 mg / L'ye kadar aerobik ve 200 mg / L'ye kadar anaerobik olarak arıtılabilir. Fenolik bileşikler bazen yüzey doğal sularında ve endüstriyel kaynaklarda bulunur. Su ortamındaki fenoller, doğal madde bozunması, endüstriyel faaliyetler ve tarımsal uygulamalardan kaynaklanabilir. Klorlu fenoller, düşük konsantrasyonlarda bile insanlar için hayati tehlike oluşturabilir. Varlıkları, düşük ppm konsantrasyonlarında bile hoş olmayan bir koku ve tat verir (Patel ve Vashi, 2015).

Toksisite derecelerine göre 60-400 mg / L maksimum kabul edilebilir konsantrasyon aralığıdır. Atık sularda ve kirli sularda çeşitli türlerde inorganik maddelerin varlığı kolorimetrik prosedürü engeller ve numuneler ön arıtma, damıtma ve ekstraksiyona tabi tutulmalıdır. Fenol, benzenin hidroksil türevleri olarak tanımlanır ve yoğunlaşmış çekirdekleri evsel ve endüstriyel atık suda oluşabilir. Bu tür suların klorlanması, klorofenol, p-klorofenol, 2,6-diklorofenol ve 2,4 diklorofenol içerebilen kokulu ve tadı hoş olmayan klorofenolleri üretebilir (Patel ve Vashi, 2015).

Toplam çözünmüş katılar

Çözünmüş katılar, su numunelerindeki en önemli sorundur; bu nedenle, TÇKM (Toplam Çözünmüş Katı Madde) tespitleri ve spesifik iletkenlik ölçümleri büyük ilgi görmektedir. Kirli su analizinde TÇKM tespitlerinin normalde çok az değeri vardır çünkü bunların herhangi bir doğruluk derecesi ile yorumlanması zordur. Yüksek oranda mineralize olmuş atığın aralıklı olarak boşaltılması yoğunlukta değişikliklere neden olabilir; bu amaçla, toplam çözünme katı testi, bu tür bir değişikliği tespit etmek için iyi bir avantaj olarak kullanılabilir (Patel ve Vashi, 2015).

Endüstriyel atıklar, keşif amaçlı analizlerin muhtemelen önemli bilgiler sağlayabilecek tüm tespitleri içermesi gereken çok çeşitli malzemeleri içerir. Bu nedenle, yaygın olarak evsel atık su uygulanan tüm katı testler önemlidir. Pek çok endüstriyel atık, alışılmadık miktarlarda çözülmüş inorganik tuzlar içerir ve bunların mevcudiyeti, toplam katı testi ile kolayca tespit edilir. Bunların konsantrasyonu ve doğası, atığın anaerobik arıtmaya duyarlılığını belirleyen faktörlerdir (Patel ve Vashi, 2015).

Toplam alkalilik

Alkalinite, suyun asitleri nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Suyun alkalinitesi öncelikle bikarbonat, karbonat ve hidroksit iyonlarının varlığından kaynaklanır. Boratlar, silikatlar ve fosfatlar gibi zayıf asitlerin tuzları da katkıda bulunabilir. Bazı organik asitlerin tuzları, kirli veya anaerobik suda alkaliniteye katkıda bulunabilir, ancak katkıları genellikle ihmal edilebilir düzeydedir. Bikarbonat, alkaliliğin ana şeklidir. Bir numunenin alkalinitesi, asitleri nötralize etme kapasitesinin ölçüsüdür. Titre edilebilir tüm bazların toplamıdır. PH 7.0'ın üzerindeki yüksek alkali sular, acı bir tat ve kaygan bir his yaratabilir ve ayrıca cildin kurummasına neden olabilir. Hızlı pH değişimlerine karşı koruma veya tampon görevi görmesi ve suyu asit yağmurlarına karşı daha az savunmasız hale getirmesi nedeniyle balık ve su yaşamı için alkalinite önemlidir (Patel ve Vashi, 2015).

Florür

Flor (F), havamızda, toprağımızda ve suyumuzda bulunan doğal olarak oluşan bir elementtir. Florür, Dünya'nın kabuğundaki en elektronegatif element ve en bol bulunan

elementtir. Florür günlük hayatımızda görece bol miktarda bulunabilir, en yaygın olarak içme suyumuzda ya dış yardımı olarak yapay olarak eklenir ya da ülkenin bazı bölgelerinde doğal olarak oluşur. Florspat veya kriyolit olarak oluşur. Doğal sudaki florür konsantrasyonu esas olarak suyun temas halinde olduğu florür içeren kayaların çözünürlüğüne bağlıdır. Deniz suyundaki florür konsantrasyonu 0.8-1.4 ppm'dir (Patel ve Vashi, 2015).

İstisnai olarak, florürler böcek öldürücü olarak ve birçok endüstriyel işlemde kullanılır. Florür, yeterli miktarda yutulduğunda oldukça toksiktir. Ortalama 1 mg / L'de daha düşük konsantrasyona sahip florür, diş çürümelerinin önlenmesindeki rolü nedeniyle içme suyunun temel bir bileşeni olarak kabul edilir. Aşırı serbest florürlere maruz kalmak, insanlar ve tüm yaşam formları için ölümcül olabilir. Fazla florür konsantrasyonu (> 1.5 mg / L) içeren uzun süreli su alımı, beyin hasarı, Alzheimer sendromu, tiroid bozukluğu, kemik hastalığı, dişlerin beneklenmesi, osteoporoz, artrit, kırılğan kemikler, kanser, kısırlık gibi çeşitli hastalıklara neden olur (Patel ve Vashi, 2015).

Sülfat

Doğal suda, sülfat iyonu kayda değer miktarlarda bulunur. Suda fazla miktarda bulunduğunda insanlar üzerinde katartik etki gösterir. Kamusal ve endüstriyel su kaynaklarında kazanlarda ve ısı eşanjörlerinde sert ölçek oluşturma eğilimindedir.

Sülfat, en az toksik anyonlardan biridir. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda katarsis, dehidratasyon ve gastrointestinal tahriş gözlenir. 300-400 mg / L sülfat içeren sular acı bir tada sahiptir ve 1000 mg / L veya daha fazla sülfat içerenler bağırsak rahatsızlığına neden olabilir. Sülfatlar, atık suyun taşınması ve arıtılması sırasında iki ciddi sorundan dolayı olarak sorumludur, yani oksijensiz koşullar altında sülfatların bakteriler tarafından H_2S 'ye indirgenmesinden kaynaklanan koku ve kanalizasyon korozyon sorunları. Hidrojen sülfiti sülfürik aside oksitleyebilen bakteriler her zaman evsel atık suda bulunur ve bu da ciddi kanalizasyon korozyon sorunlarına yol açar ve H_2S 'nin kendisi kötü bir kokuya sahiptir. Doğal suda bulunan sülfat içerikleri, kamusal ve endüstriyel su kaynaklarının uygunluğu açısından büyük önem taşımaktadır. Yüksek sülfat, insanlarda dehidrasyona ve ishale neden olabilir. Çocuklar genellikle yetişkinlere göre sülfata daha duyarlıdır. Ayrıca, yüksek sülfat seviyeleri şiddetli ve kronik ishale ve bazı durumlarda hayvanlarda ölüme neden olabilir (Patel ve Vashi, 2015).

Fosfat

Fosfor, doğal sulara ve atık suda hemen hemen sadece çeşitli fosfatlar formunda bulunur. Bu formlar genellikle ortofosfatlar ve toplam fosfatlar olarak sınıflandırılır. Bunlar çözünebilir formda, döküntü parçacıklarında veya suda yaşayan organizmaların vücutlarında meydana gelebilir. Çeşitli fosfat türleri, çeşitli kaynaklardan gelen atık suya karışır. Su, çamaşır yıkama veya diğer temizlik preparatları için kullanıldığında daha büyük miktarlarda aynı bileşikler ilave edilebilir, çünkü bu materyaller birçok ticari temizlik preparatının ana bileşenleri olur. Tatlı sulara büyük miktarlarda fosfat bulunması, kanalizasyon ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirliliği gösterir. Rahatsızlığa neden olan mikroorganizmaların büyümesini teşvik eder. Fosfat yüzey sularında sorunlara sahip olsa da varlığı atık suların biyolojik olarak parçalanması için gereklidir (Patel ve Vashi, 2015).

Sodyum

Sodyum, saf haliyle su üzerinde yüzen hafif bir alkali metaldir. Bununla birlikte, kimyasal olarak çok aktiftir ve nadiren saf halde bulunur. Hemen hemen tüm sodyum bileşikleri suda kolayca çözündüğünden, tüm doğal sular sodyum içerir. Sodyum, öncelikle sodyum klorür (tuz) ve sodyum sülfat (tuz keki) olarak kullanılır. Sodyum, bitki ve hayvanların canlı hücrelerinde osmotik basıncı koruyan süreçlerde yer alan önemli bir biyolojik kimyasaldır. Fazla sodyum kritik dengeyi bozar ve insanlarda fazla tuz (sodyum klorür) alımı kalp hastalığı ve yüksek tansiyon ile ilişkilendirilmiştir. Tuz toleransı birçok bitkinin bir özelliğidir, ancak çevre düzenlemesi ve atık suyun yeniden kullanım seçenekleri dahil olmak üzere tarımsal amaçlar için, bitki kalitesinde ve üretimde önemli kayıplar, bitkilerin çevresindeki artan sodyumdan kaynaklanmaktadır. Hayvanlar daha yüksek sodyum konsantrasyonlarına toleranslıdır. Koyunların ve sığırların toprak yemesi, sert toprağı dişleriyle sıyırması yaygındır, burada oluk çizgileri boyunca tuz ekstrüzyonları meydana gelir. Birçok hayvan, tuzlu yeraltı sularını temiz yağmur suyuna tercih eder (Patel ve Vashi, 2015).

Ağır metaller (Cu, Pb, Mn ve Cd)

AAS (Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi), ilgilenilen kimyasal element tarafından absorbe edilen radyasyonu ölçerek çevresel numunelerde bulunan kimyasal elementlerin, özellikle ağır metallerin miktarlarını ölçmek için bir tekniktir. Bu, numune radyasyonla

uyarıldığında üretilen spektrumları okuyarak yapılır. Atomlar ultraviyole veya görünür ışığı emer ve daha yüksek enerji seviyelerine geçiş yapar. Islak ve kuru yağışta eser metaller üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artmıştır çünkü eser metaller olumsuz çevresel ve insan sağlığı etkilerine sahiptir. Krom, kurşun, cıva, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller çok küçük miktarlarda bile son derece toksiktir. Bu elementlerden herhangi biri ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunda, canlı organizmalar tolerans için güçlü bir doğal seçime tabi tutulur. Metallerden kaynaklanan çevresel kirlenme, genetik adaptasyondan ziyade fenotipik esneklik veya fizyolojik uyum yoluyla çoğu türün hayatta kalması için açıkça çok şiddetli olan fizyolojik baskılar uygular. Ağır metaller, akut, kronik veya subkronik, nörotoksik, kanserojen, mutajenik veya teratojenik olabilen biyotoksik etkilerinden dolayı insanlar da dahil olmak üzere canlı organizmalar için zehirlidir. Kadmiyum çok düşük seviyelerde toksiktir; ayrıca osteomalazi, artmış kan basıncı ve miyokardiyal disfonksiyonlar gibi kemik kusurları ile de ilişkilidir. Kadmiyuma şiddetli maruziyet akciğer ödemine ve ölüme neden olabilir. Sigara içmenin ayrıca kadmiyumun daha yüksek biyoakümüülasyonuna katkıda bulunan bir faktör olduğu bildirilmiştir. Bazı bilim adamları, kurşunun zehirli ağır metallerin en önemlisi olduğunu ve inorganik formların yiyecek ve su yutulması ve solunması yoluyla emildiğini bildirdi. Kurşunun teratojenik etkilerinin yanı sıra zehirlenmesi de hemoglobin sentezinin engellenmesine neden olur; böbreklerde, eklemlerde ve üreme sistemlerinde işlev bozuklukları; merkezi sinir sisteminde akut ve kronik hasar, vb. Kronik baş ağrısı ve baş dönmesi olan işçiler, havai fişek fabrikasında çalışanlar gibi kafa derisi saç örneklerinde daha yüksek Cr ve Pb seviyelerine sahiptir (Patel ve Vashi, 2015).

Tekstil atık sularının içeriği ve karakterizasyonu işletmelerin üretim yöntemlerine göre farklılık göstermektedir ve kirletici parametreler oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu yüzden, arıtımında kullanılacak yöntemler belirlenmeden önce atık suyun kompozisyonu tespit edilerek proses seçiminin yapılması oldukça önemlidir (Baburşah, 2004). Çizelge 2.2’de tekstil yaşı işleminin her aşamasında üretilen bazı kirleticilerin listesi ve atık su özellikleri verilmiştir.

Haşıllama işlemi, kumaşın hazırlanmasına yönelik ilk adımdır ve elyafı daha güçlü hale getirmek ve kopmaları azaltmak için nişasta, polivinil alkol ve karboksimetil selüloz (Liu vd., 2010) gibi haşıl maddelerinin eklenmesini içerir. Ancak bu maddeler boyama, baskı ve terbiye gibi diğer işlemleri engeller. Örneğin, nişasta, elyafın içine boya nüfuzunu engeller. Bu nedenle, haşıllama aşaması sırasında eklenen tüm malzemeleri hidroliz veya enzimler, sodyum bromür,

sodyum klorür ve hidrojen peroksit gibi bir oksidasyon ajanı (Babu vd., 2007) uygulayarak ortadan kaldırmak için ikinci bir adım olarak haşıl sökme gereklidir (Yaseen ve Scholz, 2019).

Çizelge 2.2. Tekstil yaş işlemenin her aşamasında üretilen bazı kirleticilerin listesi ve atık su özellikleri (Holkar vd., 2016), (Arslan, 1999), (Baburşah, 2004).

Proses	Kullanılan kimyasallar	Atık su karakteristikleri
Haşılama	Nişasta, selüloz, polivinil asetat, poliakrilat ve yapıştırıcı	Az atık su hacmi, yüksek BOİ, KOİ ve TAM
Haşıl sökme	Enzimler, asit ve alkali	Çok yüksek BOİ ve TKM (haşılamada nişasta kullanılmış ise)
Yıkama	Sıcak kostik soda, klor, peroksitler, silikat, sodyum bisülfid, deterjanlar	Kirletici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri
Ağartma	NaOCl, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , HCl, kostik soda, sodyum bisülfid	Yüksek TKM, yüksek çözünmüş katılar ve orta dereceli BOİ
Merzerizasyon	Konsantre kostik soda ve asit yıkama	Düşük BOİ ve TKM Nötralizasyondan önce oldukça alkali
Boyama	Boyalar ve kullanılan yardımcı kimyasallar	Yüksek renk, TÇM, BOİ ve pH, düşük TAM, toksikler
Apreleme	Pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar	Düşük hacimde çeşitli bileşenler ve toksisite

Yıkama aşaması, yağları ve balmumlarını gidermek ve liflerden kirlenmeyi askıya almak için sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya sodyum karbonat gibi alkali solüsyonu ekleme işlemidir. Daha sonra ağartma işlemi hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, hipoklorit ve perasetik asit gibi ağartıcı kimyasallar eklenerek istenmeyen renk veya kremi görünümün giderilmesi, liflerin beyazlığının ve parlaklığının artırılması için kullanılmaktadır (Babu vd., 2007).

Ardından merserizasyon işlemi, konsantre sodyum hidroksit ve asit çözeltileri ekleyerek elyaf görünümünü, mukavemetini ve boya alımını artırır. Aşındırma, ağartma, indirgeme ve merserize etme işlemlerinden sonra lifleri nötrale etmek için asetik asit veya formik asit içeren nötrleştirme ajanlarının uygulanması gerekir. Bradbury vd. (2000), formik asidin, yeterli derecede nötralizasyon sağlayan ve sınırlı miktarda su kullanarak düşük bir BOİ değeri sağlayan verimli, ucuz ve ekolojik bir bileşik olarak kullanılmasını önermiştir (Yaseen ve Seholz, 2019).

Boyama ve baskı işlemleriyle ilgili olarak, boyama, renklerin liflere çözelti olarak uygulanmasıdır, baskı ise rengin kalın bir macun olarak eklenmesiyle yapılır. Boyalar ve kumaş arasındaki bağlanmayı iyileştirmek için metaller, tuzlar, yüzey aktif maddeler, organik işlem yardımcıları, sülfür ve formaldehit gibi farklı kimyasallar eklenmiştir. Tekstil fabrikalarında kullanılan başlıca boya türleri direkt, bazik, dispers, reaktif, pigment ve teknedir. Tekstil işleminin son kısmı olan apreleme işlemi, formaldehit bazlı ajanlar eklenerek kumaş yumuşatma, çapraz bağlama ve su geçirmezliğin elde edildiği bitim aşamasıdır (Babu vd., 2007).



3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN ARITMA YÖNTEMLERİ

Tekstil atık sularından renk gideriminde yaygın olarak kullanılan prosesler dört sınıfa ayrılabilir. Bunlar: (i) kolagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyon gibi fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler, (ii) kimyasal oksidasyon yöntemleri, (iii) aerobik ya da anaerobik parçalanma gibi biyolojik yöntemler, (iv) elektrodializ gibi elektrokimyasal yöntemlerdir (Namal, 2017).

Çizelge 3.1’de tekstil atık suyuna uygulanan farklı arıtma yöntemleri, uygulama alanları, performans ve dezavantajları (Bianchi vd., 1998), (Baburşah, 2004) verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi

Proses	Uygulama alanı	Performans	Dezavantajları
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Tam renk giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Tam renk giderimi, ucuz	Köpüklenme
Filtrasyon	Ana veya son arıtma	Yüksek performans, su ve tuz geri kazanımı	Konsantre akımın ele alınması ve bertarafı
Biyolojik ayrışma Aktif çamur	Ana arıtma	KOİ, N giderimi	Yüksek artan KOİ, N, renk ve deterjan
Koagülasyon Flokülasyon	Ön, ana ve son arıtma	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Her zaman etkili değil, çamur bertarafı
Ozonlama	Son arıtma	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorpsiyon	Ön ve son arıtma	Yeni adsorbentler etkili ve ucuz, suyun geri kullanımı	Yüksek bertaraf veya Rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	Son arıtma	Renk ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı

Tekstil atık sularının düşük biyolojik olarak bozunabilir doğasından ötürü, geleneksel biyolojik arıtma sistemleri; atık su içeren boyaların verimli bir şekilde uzaklaştırılması için alternatif teknolojiler bulmak için genellikle etkisizdir. Bu amaca yönelik yaygın yöntemlerden bazıları şunlardır: aktif karbon üzerine adsorpsiyon, pıhtılaşma / flokülasyon, ardından sedimentasyon veya çözünmüş hava flotasyonu ve ters osmoz. Bununla birlikte, bu yöntemler tamamen kirletici maddeyi sudan katı bir faza veya çamura transfer ettikleri için büyük ölçüde etkili değildir. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP'ler), en güçlü oksitleyici türlerden biri olan hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) kullanımına dayanan kimyasal oksidasyon prosesleridir. Saldırıları çok seçici değildir, bu da boyalar da dahil olmak üzere farklı inatçı bileşikler etkili bir şekilde parçalayabildikleri için tekstil atık sularının arıtımında kullanım için yararlı bir özelliktir. Çoğu İOP, hidroksil radikallerinin üretilmesi için titanyum dioksit gibi bir yarı iletken veya hidrojen peroksit veya ozon gibi güçlü oksitleyicilerle kombine UV radyasyonunu kullanır. İOP'lerdeki en son gelişme, UV foton kaynağı olarak güneş radyasyonunun kullanılmasıdır ve bu yöntemlerin uygulanması yapay enerji gereksinimlerini oldukça azaltmaktadır (Vilar vd., 2011).

Halen kimyasal oksidasyon işlemleri kullanılarak boyaların bozunması hakkında bazı bilgiler olmasına rağmen, bu bilgilerin çoğu, saf boya çözeltilerinden veya simüle edilmiş atık sulardan spesifik boyaların uzaklaştırılması ile sınırlıdır. Gerçek tekstil atık sular için güneş fotokatalitik işleminin kinetiği hakkında bilgi oldukça yetersizdir. Rodriguez vd. (2002), Pekakis vd. (2006) ve Pe'rez vd. (2002), gerçek tekstil atık sularının fotokatalitik süreçleri kullanarak arıtılmasını araştırmış, ancak hiçbiri güneş ışığını UV radyasyon kaynağı olarak kullanmamıştır. Pilot tesis ölçeğinde güneş fotokatalitik reatmanının kullanımı konusunda bu teknolojinin endüstriyel ölçekte uygulanmasını sınırlayan yayınlanmış çalışmalar bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmanın temel amacı, gerçek bir tekstil atık suyunun farklı İOP'lar, UV / H_2O_2 , UV / TiO_2 , UV / TiO_2 / H_2O_2 , Fenton ve güneş-foto-Fenton tarafından bozulma verimliliğini pilot ölçekte güneş ışığı kullanarak değerlendirmektir (Vilar vd., 2011).

4. FENTON PROSES

İleri oksidasyon süreçlerinden biri olarak heterojen Fenton reaksiyonları, su veya topraktaki refrakter organikleri etkili bir şekilde bozabilmektedirler.

Yüksek derecede reaktif hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$), asidik pH aralıklarında geri dönüştürülebilir katı katalizörler ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonlardan üretilir. Bu nedenle, heterojen Fenton reaksiyonları geniş bir şekilde ilgi çekmiştir.

Heterojen Fenton reaksiyonu, 1894'te klasik homojen Fenton reaksiyonunun (yani Fe^{2+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonun) keşfinden yaklaşık 100 yıl sonra keşfedilmiştir (He vd., 2015).

Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} tuzları karışımının doğrudan atık suya ilave edildiği bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri oksidasyon olarak adlandırılmaktadır.

Homojen ve heterojen Fenton benzeri işlemler arasındaki temel fark, katalitik reaksiyonların meydana geldiği farklı konumları içerir. Homojen sistemde, kataliz işlemi tüm sıvı fazında meydana gelebilirken, heterojen sistemde kataliz işlemi her zaman katalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen sistemde katalizin meydana geldiği pozisyon, H_2O_2 ve diğer reaktanların katalizör yüzeyine difüzyon ve adsorpsiyon işlemlerinin kataliz işlemi için önemli olabileceğini belirler (Wang vd., 2016).

Fenton (F) ve ilgili reaksiyonlar, organik veya inorganik bileşikler oksitleyen aktif oksijen türleri oluşturmak için peroksitlerin (genellikle hidrojen peroksit (H_2O_2)) demir iyonlarıyla reaksiyonlarını kapsar. Fenton reaksiyonu H.J.H. 1894 yılında Fenton ve H_2O_2 'nin tartarik asidi oksitlemek için demir (Fe^{2+}) tuzları ile aktive edilebileceğini bildirmiştir. Son birkaç on yılda OH reaksiyonlarının önemi kabul edilmiş ve sulu çözeltideki organik ve inorganik bileşiklerle OH reaksiyonları için 1700'ün üzerinde oran sabitleri tablolastırılmıştır.

Yakın geçmişte Fenton reaksiyonu, atık su arıtma işleminde verimli bir şekilde birçok tehlikeli organik maddenin atık sudan uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Neyens ve Baeyens, 2003).

Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995; Gürtekin, 2008).

Denk. (4.1) Fenton reaksiyonu olarak bilinir ve H_2O_2 'nin hidroksil radikallerine ayrıştırılması için demirli ve ferrik iyonların oksidasyonunu ima eder. Genellikle Fenton kimyasının çekirdeği olarak kabul edilir. Ayrıca, tüm süreci anlamak için diğer reaksiyonlar da dikkate alınmalıdır:



Üretilen ferrik iyonlar, tekrar demir iyonu ve denklemde gösterildiği gibi daha fazla radikal oluşturmak üzere fazla hidrojen peroksit ile reaksiyona sokularak azaltılabilir. Bu reaksiyona Fenton benzeri reaksiyon denir ve Fenton reaksiyonundan daha yavaştır ve etkili bir döngüsel mekanizmada Fe^{2+} rejenerasyonuna izin verir. Fenton benzeri reaksiyonda, demir iyonu rejenerasyonunun dışında hidroperoksil radikalleri (O_2H) üretilir. Hidroperoksil radikalleri organik kirleticilere de saldırabilir, ancak hidroksil radikallerinden daha az duyarlıdır. Hidroksil radikalleri üretmek için H_2O_2 sürekli olarak tüketilirken, az miktarda ilave edilen demirin bir katalizör görevi gördüğüne dikkat edilmelidir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Radikallerin oluşumu, sulu bir çözelti içinde karmaşık bir reaksiyon dizisini içerir.



Yeni oluşan ferrik iyonlar hidrojen peroksiti katalize ederek su ve oksijene ayrışmasına neden olabilir. Reaksiyonlarda demir iyonları ve radikalleri de oluşur. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

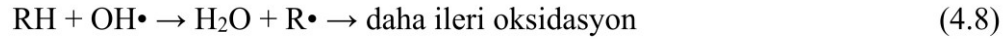


Hidrojen peroksitin ferrik iyonlarla olan reaksiyonuna Fenton-like reaksiyon denir.



Reaksiyon (denklem 4.7) 'de görüldüğü gibi, H_2O_2 hem OH temizleyici hem de başlatıcı olarak görev yapabilir.

Hidroksil radikalleri, oldukça reaktif olan ve daha fazla oksitlenebilen organik radikaller ($\text{R}^\bullet$) üreten protonların çıkarılmasıyla organikleri (RH) oksitleyebilir.



Reaktanların konsantrasyonları sınırlayıcı değilse, organikler CO_2 'ye, suya ve ikame edilmiş organikler durumunda inorganik tuzlara tam dönüşüm ile tamamen detoksifiye edilebilir.



Bu denklem H_2O_2 'nin ayrışmasında H^+ mevcudiyetinin gerekli olduğunu ileri sürmekte ve maksimum miktarda hidroksil radikalleri üretmek için bir asit ortamına ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Ayrıca radikal bir zincir oksidasyonunu başlatan bir hidrojen atomu soyutlayabilirler.



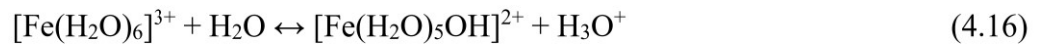
Reaksiyon (4.10) 'da üretilen organik serbest radikaller daha sonra Fe^{3+} ile oksitlenebilir, Fe^{2+} ile indirgenebilir veya aşağıdaki reaksiyonlara göre dimerize edilebilir.



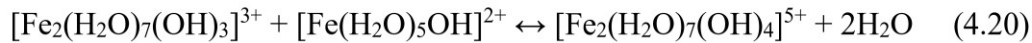
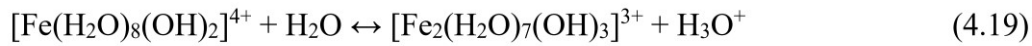
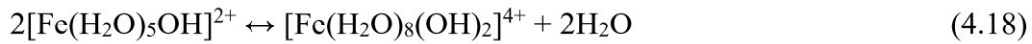


Reaksiyon dizisi (1), (2), (10) ve (13), Fenton reaktif zinciri için mevcut kabul edilmiş şemayı oluşturur.

Yukarıdaki redoks reaksiyonlarında (8) ve (9) üretilen demir iyonları, hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek ferrik hidroksit kompleksleri oluşturur.



pH değeri 3 ve 7 arasındayken, yukarıdaki kompleksler oluşmaktadır.



Bu reaksiyonlar, Fenton reaktifinin pıhtılaşma kapasitesini açıklar. Çözünmüş askıda katı maddeler tutulur ve çökeltirilir. Fenton oksidasyon adımı sürekli olarak büyük miktarlarda küçük flokların gözlemlendiği unutulmamalıdır. Bu flokların çökmesi çok uzun zaman alır, bazen bir gece boyunca sürebilir. Polimer kullanarak kimyasal pıhtılaşma bu nedenle gereklidir. Fenton reaktifinin, H_2O_2 / $FeSO_4$ oranına bağlı olarak daha önce bahsedildiği gibi farklı işlem fonksiyonlarına sahip olduğu bilinmektedir. Kullanılan Fe^{2+} miktarı H_2O_2 'ninkini aştığında, işlem kimyasal pıhtılaşma etkisine sahip olma eğilimindedir. İki miktar tersine çevrildiğinde, işlem kimyasal oksidasyon etkisine sahip olma eğilimindedir (Neyens ve Baeyens, 2003).

Reaksiyon (13), hem zincir sonlandırma reaksiyonu [reaksiyon (2)] hem de Fenton kimyasının yayılma reaksiyonu (10) ile rekabet eder. Fe^{2+} , RH ve Fe^{3+} arasındaki hidroksil radikali için bu rekabet, hidrojen peroksidin üretken olmayan ayrışmasına yol açar ve hidroksile (oksitlenmiş) organik bileşiklerin verimini sınırlar. Bu nedenle, bozunma işleminin etkinliğini maksimize etmek için Fe^{2+} , RH ve Fe^{3+} arasındaki stokiometrik ilişki kurulmalıdır (Neyens ve Baeyens, 2003).

Fenton sisteminin temel özelliklerinin, reaktif koşulları, yani $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2O_2]$ ve reaksiyon karakteristikleri (pH, sıcaklık ve organik ve inorganik bileşenlerin miktarı) olduğuna inanılmaktadır. Bu parametreler genel reaksiyon verimini belirlediğinden, hidroksil radikal üretimi ve tüketimi açısından bu parametreler arasındaki karşılıklı ilişkileri anlamak önemlidir (Neyens ve Baeyens, 2003).

Fenton işlemi oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilir. Ayrıca, gerekli reaktifler kolayca temin edilebilir, saklanması ve kullanımı kolaydır, güvenlidir ve çevreye zarar vermezler. Ancak iki ana dezavantaj tespit edilmiştir. Birincisi, hidrojen peroksitin ve kendi kendine çözülmesinin radikal süpürücü etkisi nedeniyle oksidanların israfı ile ilgilidir. İkincisi, sürekli demir iyonu kaybına ve katı çamur oluşumuna karşılık gelir. Fenton çamuru ile çeşitli ekonomik ve çevresel dezavantajlar olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle, H_2O_2 'nin verimli kullanılmasına izin veren teknolojiler araştırılmalıdır. Ayrıca, demir iyonlarının geri kazanılması ve daha sonra geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması için bir girişimde bulunulmalıdır. Atık su arıtımına Fenton oksidasyonunun uygulanmasına ilişkin mevcut literatürün kapsamlı analizine dayanarak, aşağıdaki optimum koşullar açıklanmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Demir bazlı ileri oksidasyon proseslerinde ferrik iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki yavaş katalitik reaksiyonların hız sınırlayıcı basamak olduğu bilinmektedir. Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda Fenton-benzeri prosesi olarak görülmektedir. Başka bir ifadeyle Fenton prosesi aşırı H_2O_2 kullanıldığında Fenton-benzeri prosesidir (Yalabık, 2010).

Fenton benzeri süreçler heterojen ve homojen Fenton benzeri süreçlerden oluşur. Heterojen Fenton benzeri işlemler, Fenton reaktifindeki Fe^{2+} 'nin katı bir katalizör ile değiştirilmesiyle oluşturulabilirken, homojen Fenton benzeri işlemler, diğer metal iyon (lar) / metal iyon-organik ligand komplekslerinin ve H_2O_2 'nin bir kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Fenton benzeri sistemlerde pH, H_2O_2 dozajı, katalizör dozajı ve reaksiyon sıcaklığı, Fenton benzeri reaktifin oksidasyon kapasitesi üzerindeki önemli etkileri nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir. Bu nedenle, bu parametrelerin sistematik olarak girilmesi ve analizi gereklidir (Wang vd., 2016).

4.1. Çalışma pH'ı

Fenton prosesi, esas olarak demir ve hidrojen peroksit türlendirme faktörlerinden dolayı çözelti pH'ına büyük ölçüde bağlıdır. Fenton reaksiyonu için optimum pH'ın, hedef substrata bakılmaksızın 3 civarında olduğu bulunmuştur (Rivas vd., 2001).

Fenton reaktifinin aktivitesi, nispeten aktif olmayan demir oksohidroksitlerin varlığı ve ferrik hidroksit çökelti oluşumu nedeniyle daha yüksek pH'ta azalır. Bu durumda, daha az serbest demir iyonlarının varlığı nedeniyle daha az hidroksil radikalleri üretilir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli, artan pH ile azalır. Redoks çifti $\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ için oksidasyon potansiyelinin pH 0'da NHE'ye karşı 2.59 V ve pH 14'te NHE'ye karşı 1.64 V olduğu bildirilmiştir. Ek olarak, hidrojen peroksitin kendiliğinden bozunması yüksek pH'da hızlandırılmış ve 3'ün altındaki pH'da, bozunma etkinliğinde azalma gözlenmiştir. Çok düşük pH değerlerinde, hidrojen peroksit ile diğer türlere göre daha yavaş reaksiyona giren demir kompleks türleri $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vardır. Bu olgu ayrıca mevcut olan demir iyonu konsantrasyonundan da etkilenmiştir. Ek olarak, peroksit, kararlı oksonyum iyonu $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ oluşturmak için yüksek konsantrasyonda H^+ iyonları varlığında çözülür. Oksonyum iyonları hidrojen peroksidi daha stabil hale getirir ve demir iyonlarıyla reaktivitesini azaltır. Bu nedenle, Fenton işleminin organik bileşikler ayrıştırma etkinliği hem yüksek hem de düşük pH'da azalır. Böylece yeterli bir pH kontrolü proses verimliliğini artıracaktır. Kullanılan tampon çözeltisinin tipinin degradasyon işlemi üzerinde de etkisi olduğu unutulmamalıdır. Asetik asit / asetat tamponu maksimum oksidasyon verimi verirken, en az fosfat ve sülfat tamponları ile gözlenir. Bu, bu koşullar altında oluşan kararlı Fe^{3+} komplekslerinin oluşumuna bağlanabilir. Bununla birlikte, reaksiyon tamponlaması işletme maliyetlerini arttıracaktır ve bu nedenle tamponların kullanımıyla ilgili nihai karar duruma göre değişir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Fenton benzeri işlemlerde pH, etkili atık su tedavisi için oldukça önemli bir parametredir. Bununla birlikte, daha önceki çalışmalarda araştırmacılar pH hakkında her zaman farklı sonuçlara vardılar. Heterojen Fenton benzeri işlemlerde, bazı çalışmalar 3'ün hala en iyi pH olduğunu sunarken, diğerleri nötr durumda (hatta alkali koşullar) daha iyi bir organik atık su arıtma verimliliği elde edebileceğini göstermektedir (Wang vd., 2016).

Bir metal iyonunun (Fe iyonu gibi) bir katalizörün yüzeyi üzerindeki farklı çözünürlükleri ve katalizör yüzeyi üzerindeki aktif alanların farklı aktiviteleri birincil neden

olabilir. Bazı katalizör türleri, esas olarak metal iyonlarının katalizör yüzeyinden çözülmesi yoluyla katalitik bir rol oynayabilirken, diğer katalizör türleri esas olarak yüzeylerindeki aktif bölgeler yoluyla performans gösterebilir. Önceki durumda, pH'daki artış, metalik iyonların katı katalizör yüzeyinden sızmasını durdurabilir / yavaşlatabilir ve hidroliz ve çökeltme nedeniyle sulu fazdaki metal iyonlarını etkisiz hale getirebilir. İkinci durumda, katalizörler pH'a daha dirençli olabilirler çünkü aktif bölgelerden katalitik rol oynarlar (Wang vd., 2016).

Bununla birlikte, farklı sonuçlar olmasına rağmen, tüm araştırma sonuçları organik atık su tedavisinde kullanılan pH'nın herhangi bir sınırlama olmaksızın arttırılamayacağını göstermiştir; başka bir deyişle, atık su arıtımı için her zaman optimum bir pH değeri / aralığı vardır (Wang vd., 2016).

Yukarıdaki açıklamaya göre, optimum pH aralığının araştırılması, ancak deneysel olarak belirlenebilen karmaşık fakat önemli bir konu olabilir. Bununla birlikte, önceki çalışmalar pH aralığının genişlemesi için olumlu bir eğilim sunmuştur, çünkü en azından bazı çalışmalar (özellikle heterojen sistemlerde) nötr / alkalın koşullar altında tatmin edici bir atık su arıtma verimliliği göstermiştir (Wang vd., 2016).

4.2. Demir İyonu Konsantrasyonu

Genellikle, demir iyonu konsantrasyonundaki artışla bozunma hızı da artar. Bununla birlikte, artış derecesinin bazen Lin ve Lo (1997)'nin da bildirdiği gibi belirli bir demir iyonu konsantrasyonunun üzerinde değişken olduğu görülmektedir (Rivas vd., 2001). Ayrıca, demir iyonlarındaki büyük miktarda bir artış, atık su debisinin, toplam çözünmüş katı içeriğinde bir artışa katkıda bulunacak olan, unutulmuş demir tuzlarının miktarında bir artışa yol açacaktır ve buna izin verilmemektedir. Bu nedenle, organik maddeleri mineralize etmek ve demir iyonlarının optimum yüklenmesini sağlamak için laboratuvar ölçekli çalışmalara ihtiyaç vardır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Katalizör dozajındaki bir artış, atık sudaki organik maddelerin uzaklaştırılma oranını arttırmak için bazen yararlıdır. Bununla birlikte, katalizör herhangi bir sınırlama olmaksızın eklenemez. Hem heterojen hem de homojen Fenton benzeri işlemlerde katalizörün aşırı yüklenmesi, atık su arıtımı sırasında olumsuz bir etkiye sahip olabilir, yani süpürücü etkisi meydana gelebilir (Wang vd., 2016).

Yukarıdaki açıklamaya göre hem heterojen hem de homojen Fenton benzeri işlemlerde katalizör yükünün optimizasyonu gerçekleştirilmelidir. Ek olarak, heterojen Fenton benzeri işlemler için, stabilitesinin bir çalışmasının sonuçlarına bağlı olarak katalizör geri dönüşümü kullanılması da önerilir (Wang vd., 2016).

4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonu, bozunma işleminin genel verimliliğine karar vermede önemli bir rol oynar. Genellikle kirleticinin % bozunmasının hidrojen peroksit dozajındaki artışla birlikte arttığı gözlenmiştir. Bununla beraber, işletim oksidan dozajını seçerken dikkatli olunmalıdır. Fenton işlemi sırasında kullanılmayan hidrojen peroksit kısmı KOİ'ye katkıda bulunur (Lin ve Lo, 1997) ve bu nedenle fazla miktarda önerilmez. Ayrıca, hidrojen peroksitin varlığı organizmaların birçoğu için zararlıdır ve Fenton oksidasyonunun biyolojik oksidasyon için bir ön işlem olarak kullanıldığı gencl bozulma verimliliğini önemli ölçüde etkileyecektir. Hidrojen peroksitin bir başka olumsuz etkisi, büyük miktarlarda hidrojen peroksitte oluşan üretilen hidroksil radikallerinin atılmasıdır. Bu nedenle, hidrojen peroksitin dozajı, miktarın tamamı kullanılacak şekilde ayarlanmalıdır ve bu, laboratuvar ölçekli çalışmalara dayanılarak kararlaştırılabilir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Bazı araştırmacılar, aşamalı olarak H_2O_2 ilavesinin bir atık suyun arıtma etkinliğini arttırmanın iyi bir yolu olduğunu bulmuşlardır. Tipik çalışmalardan biri Zhangetal (Zhang vd., 2012)'dir. Çalışmalarında, düzenli depolama sahası sızıntı sularını işlemek için bir Fenton benzeri proses kullanıldı ve aşamalı olarak H_2O_2 ilavesi uygulandı. Çalışma sonuçları, kademeli olarak H_2O_2 ilavesinin daha iyi bir atık su arıtımı verimliliği (tek bir adımdan %15.6 daha yüksek) verebileceğini göstermiştir. H_2O_2 'nin daha ılımlı dağılımı atık suyun gelişmiş arıtımını açıklamaktadır. Ayrıca, bu olgu için bir açıklama olarak incelememizde H_2O_2 'nin ayrışmasında bir gecikme de önerilmektedir. İlk olarak, H_2O_2 'nin adım adım ilavesi, H_2O_2 konsantrasyonundaki dramatik artışı hafifletebilir. İkincisi, H_2O_2 'nin adım adım eklenmesi, H_2O_2 'nin (özellikle alkalın koşullar altında) hızlı ayrışmasını önleyebilir. H_2O_2 'nin stabilitesi üzerinde pH'ın önemli bir etkiye sahip olduğu iyi bilinmektedir, yani asidik koşullar H_2O_2 'nin stabilitesi için yararlıdır, alkalın koşulları H_2O_2 'nin ayrışmasını hızlandıracaktır. H_2O_2 'nin tamamı bir adımda eklenirse, ayrışma nedeniyle daha fazla H_2O_2 boşalabilir (Wang vd., 2016).

4.4. Kirleticinin İlk Konsantrasyonu

Genellikle kirleticilerin daha düşük başlangıç konsantrasyonu tercih edilir. Ancak büyük miktarda atık suyun arıtılmasının olumsuz etkilerinin seyreltme oranı sabitlenmeden önce analiz edilmesi gerekmektedir. Gerçek endüstriyel atık sular için, herhangi bir bozulma Fenton oksidasyonu ile gerçekleştirilmeden önce seyreltme esastır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

4.5. Çalışma Sıcaklığı

Sıcaklığın bozunma hızı üzerindeki etkisini gösteren sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca, ortam koşulları iyi bir verimlilikle güvenle kullanılabilir. Aslında, (Lin ve Lo, 1997) 30°C'lik bir optimum sıcaklık bildirirken, (Rivas vd., 2001), sıcaklık 10'dan 40 °C'ye çıkarıldığında bile bozunma veriminin etkilendiğini bildirmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ekzotermik doğası nedeniyle 40 °C'nin üzerine çıkması bekleniyorsa, soğutma önerilir. Hidrojen peroksidin verimli kullanımı, hidrojen peroksidin suya ve oksijene hızla ayrışması nedeniyle azalır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

Atık su arıtma sıcaklığının organik atık suyun tedavi verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Fenton benzeri işlemler için kullanılan sıcaklık tipik olarak 25-30 °C civarında olmasına rağmen, tekstil atık suları gibi kaçınılmaz gerçeklerin varlığı genellikle 50 °C ve daha yüksek olduğu için daha yüksek sıcaklığın etkisi hala bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Sıcaklık, katalizör dozajını azaltmak için faydalı olabilir. Daha düşük bir sıcaklık (20-40 °C) uygulandığında, araştırmacılar her zaman aynı bakış açısına sahiptir, yani arıtma verimliliği sıcaklığı artırarak iyileştirilebilir, çünkü daha yüksek sıcaklıklar reaksiyon aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmek için daha fazla enerji sağlayabilir ve daha sonra Arrhenius denkleminde göre reaksiyon hızı sabitini artırarak reaksiyonu hızlandırır (Wang vd., 2016).

Yukarıdaki açıklamaya göre, sıcaklığın artırılması atık su arıtımı için her zaman faydalı olsa da atık su sıcaklığı 40°C'den yüksek olduğunda özel dikkat gösterilmelidir. Farklı katalizörler organik bozunma reaksiyon hızı için farklı performanslar sunabileceğinden, deneysel olarak spesifik bir optimum sıcaklık belirlenmelidir (Wang vd., 2016).

4.6. Kimyasal Pıhtılaşma

Fenton oksidasyonundan sonra, çözünebilir demirin konsantrasyonunu belirtilen sınırlarda tutmak için kimyasal pıhtılaşma adımı önerilir. Lin vd. (1997), kimyasal pıhtılaşmanın, toplam çözünmüş katıların konsantrasyonunun belirtilen sınırların altında kontrol edilmesinde etkinliğini göstermiştir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2013).

4.7. Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresi atık sudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Organik madde içeriği düşük olan atık sularda reaksiyon süresi az iken yüksek organik madde içeriğine sahip atık sularda oldukça yüksek reaksiyon süreleri olabilmektedir.

4.8. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı arttıkça giderim veriminin daha yüksek olduğunu söylenebilir.



5. HETEROJEN FENTON SİSTEMLERİNİN ARAYÜZEY MEKANİZMALARI

Homojen Fenton mekanizmasına, yüzeyleri yıkanmış demir ve mineral yüzeyindeki heterojen kataliz olmak üzere iki olası ara yüzey mekanizması önerilmiştir. Ancak bu iki mekanizmayı birbirinden ayırmak güçtür ve her iki mekanizma da birlikte bulunabilir (He vd., 2015).

5.1. Yüzey Aktif Demirin Neden Olduğu Homojen Fenton Mekanizması

Bazı heterojen Fenton sistemlerinde, bazı demir bazlı materyaller, özellikle asidik pH altında, sürekli bir çözünme kaynağı olarak işlev görür ve bu da homojen bir Fenton reaksiyonu ağırlıklı mekanizmaya katkıda bulunur. pH sadece yüzey demir süzme işlemini değil, aynı zamanda indüklenen homojen Fenton reaksiyonlarında demir spekülasyonunu ve reaktivitesini de etkiler (He vd., 2015).

Kabul edilmelidir ki, demir esaslı katalizörün neden olduğu homojen Fenton mekanizmasının oranı, farklı reaksiyon sistemleri için değişir ve süzülen demir miktarı ile basitçe belirlenemez. Örneğin Hartmann vd. (2010), 50-80 mg / L demir iyonlarının homojen bir Fenton reaksiyonu başlatabileceğini öne sürmüştür. Bununla birlikte, Kwan ve Voelker'in (2002) araştırması, 0.34 mg / L süzülmüş Fe^{3+} 'in ferrihidrit / H_2O_2 sisteminde pH 3'te formik asidin genel oksidasyonuna zaten katkıda bulunduğunu göstermiştir. Yani tekrar vurgulamak gerekirse bu iki mekanizmayı birbirinden ayırmak güçtür ve her iki mekanizma da birlikte bulunabilir (He vd., 2015).

5.2. Heterojen Kataliz Mekanizması

Heterojen Fenton reaksiyonları, hızlı difüzyon süreci nedeniyle genellikle reaktan adsorpsiyonu, yüzey kimyasal reaksiyonu ve ürün desorpsiyonunu içeren kinetik proseslerle kontrol edilir (He vd., 2015).

Bazı heterojen Fenton sistemleri, iki aşamalı bir bozunma kinetik süreci, yani bir başlangıç yavaş indüksiyon periyodu ve takibinde bir hızlı oksidasyon periyodu ile karakterize edilmektedir. Araştırmacılar, indüksiyon periyodunu yüzey demiri süzdürme ve heterojen

kataliz dahil heterojen reaksiyonlar olarak ve ikinci kinetik aşamayı, süzülen demirin indüklediği homojen Fenton reaksiyonları olarak varsaymaktadır (He vd., 2015).

Katalizör tüketimine bağlı azalan reaktivite ve pH ayarlamalarına bağlı çamur arıtma ihtiyacı gibi homojen Fenton reaksiyonunun dezavantajlarının üstesinden gelmek mümkündür. Bununla birlikte, iyi bilinen homojen Fenton mekanizmasından farklı olarak, heterojen Fenton reaksiyonlarının ardındaki mekanizma, katı katalizörler, H_2O_2 , ana organik bileşikler, üretilen reaktif oksijen türleri (ROS), bozunma yan ürünleri ve diğer ortaklar arasındaki karmaşık etkileşimler nedeniyle çözölememiş ancak çalışmalar devam etmektedir. Reaksiyon mekanizmalarının ve Fenton kimyasının anlaşılması; verimli heterojen Fenton teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması için çok önemlidir (He vd., 2015).

Arayüz reaksiyonları, ROS'un üretilmesini ve kullanılmasını içermektedir, bunlar heterojen Fenton mekanizmasının hayati parçalarıdır. Katalizörlerin hazırlanmasına ve performansına odaklanan diğer yayınlanmış incelemelerden farklı olarak bu makale, demir esaslı malzemelerle katalize edilen heterojen Fenton reaksiyonlarının temel ara yüzey mekanizmalarını inceler, bu da ek olarak heterojen Fenton reaksiyonlarının arttırılması için içgörüler sağlayabilir (He vd., 2015).

5.3. Heterojen Fenton sistemlerinde ROS

Demir esaslı malzemelerle katalize edilen heterojen Fenton sistemlerinde, ROS (reaktif oksijen türleri) katalizörlerin sınırlı adsorpsiyon kapasitesi ve H_2O_2 'nin zayıf oksidasyon potansiyeli nedeniyle organik kirleticilerin bozulmasından sorumludur.

Oluşturulan ROS tartışmalı olmasına rağmen (Pham vd., 2009), OH, H_2/O_2^- ve yüksek değerlikli demir türleri olmak üzere 3 ana ROS türü vardır.

- Hidroksil radikali (OH) heterojen Fenton sistemlerinde en sık saptanan oksidandır.
- Hidroperoksil radikali (HO_2)
- Ve onun konjuge edilmiş bazında süperoksit anyonu (Pignatello vd., 2006) genellikle saptanır ve OH ile birlikte bulunur.

6. FENTON PROSESİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

6.1. Fenton Prosesinin Avantajları

Zararlı atıkların arıtılmasında Fenton reaktiflerinin kullanımı önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

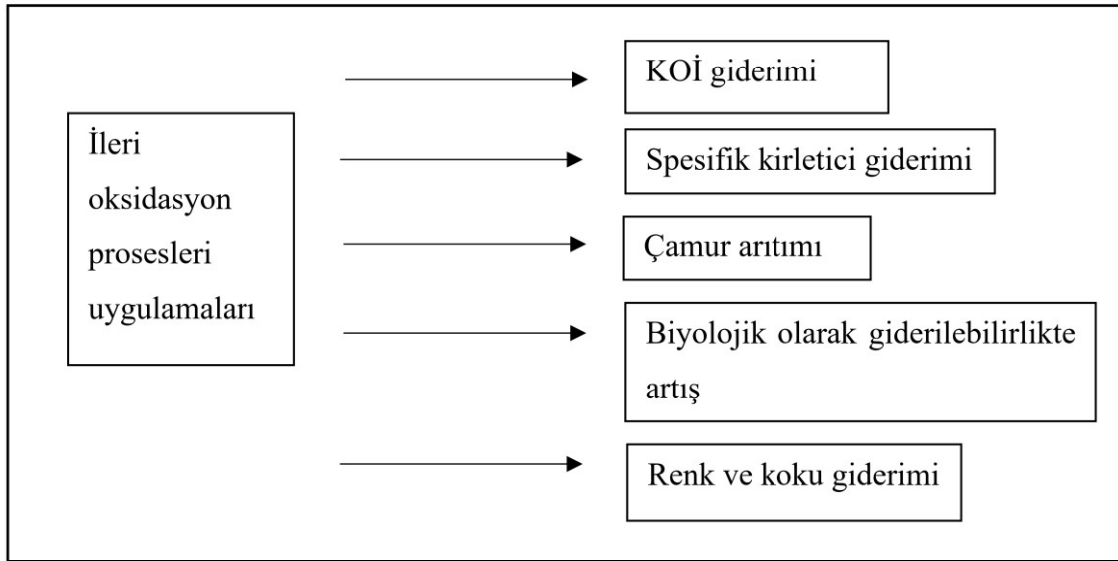
- Fe^{+2} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler.
- Fenton reaksiyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etme yeteneği çok yüksektir.
- Fe^{+2} tuzları ve H_2O_2 ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem ekonomiktir.
- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz.
- İstenirse organik kirleticiler tamamen H_2O ve CO_2 'ye dönüştürülebilir.
- Mevcut fiziko-kimyasal arıtma tesislerine çok az bir ek masrafla uygulanabilir.

6.2. Fenton Prosesinin Dezavantajları

Yukarıda belirtilen tüm avantajlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajlarıdır.

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda, atık su arıtımına yönelik yaygın olarak kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlar için sıklıkla kullanılan ileri oksidasyon proseslerinin uygulamaları Şekil 7.1’de verilmiştir (Çalık, 2008).



Şekil 7.1. Atık su arıtımı için İOP uygulamaları (Bergendahl and O’Shaughnessy 2004)

Hidroksil radikal üretiminin etkinliği, ileri oksidasyon prosesleri uygulanması açısından önemlidir. Çevre sorunlarındaki artış ve endüstriyel atık sularındaki kısıtlamalar nedeniyle, ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) geliştirilmesi hala önemini korumaktadır. İOP'lerle ilgili çalışmalar, artan renk giderme yüzdesi ile kimyasal miktarını azaltmayı hedefleyen araştırmacılar için gündemde olan bir konudur. Günümüzde, dünyada çevreyi korumak için tekstil atık sularının temizlenmesine yönelik artan bir ilgi vardır. Hükümetin kısıtlaması ve su kirliliği kontrol yönetmeliği nedeniyle, atık su bu bölgelerde yaşayan insanların sağlığı üzerinde olumsuz bir etkiye neden olan boyaları içermemelidir. Bu nedenle, çeşitli renk giderme yöntemleri araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Renk kaynaklı boya maddelerini ortadan kaldırmak için genellikle Fenton işlemi tercih edilir. Bilim adamları, radikallerin, özellikle de hidroksil radikalının oluşumunu içeren hidrojen peroksitin (yani Fenton prosesi) ayrışması için olası bir mekanizma sundular (bkz. Denklem (7.1)) (Çetinkaya vd., 2018).



Yukarıdaki denklemde de görüldüğü üzere Fe(II) Fe(III)'e oksitlendi ve hidroksil radikalleri üretildi. Bu tür (yani, (OH)) güçlü bir oksitleyici ve çift bağlar ek olarak veya hidrojen atomlarının çıkarılması ile reaksiyona eğilimindedir. Literatürde, homojen reaksiyon içeren sürece Fenton süreci denir. Çevresel açıdan kabul edilebilir ve çok reaktif okside serbest radikallerin, yani hidroksil radikallerin üretimine dayalı bir sistemdir (Ertugay, 2017). Foto-Fenton sürecinde bu reaksiyona ek olarak aşağıdaki reaksiyon oluşur (Denklem (7.2) ve (7.3)) (Çetinkaya vd., 2018).



Literatürde, organik kirliliğin tekstil atık suyundan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler (örneğin çöktürme, pıhtılaşma, iyon değişimi vb.) uygulanmıştır. Bununla birlikte, bazıları genellikle organik bileşiklerin veya diğer işlemlerin ayrıştırılmasından sonra yeni problemler veya atıklar üretir. Fenton süreci, hidroksil radikal yolunda meydana gelen en etkili süreçlerden biridir. Bu işlem renk giderimi (yani organik bileşiklerin ayrışması) ve ayrıca Fenton reaktiflerinin miktarının ve reaksiyon süresinin azaltılması için geçerlidir (Çetinkaya vd., 2018).

Tekstil endüstrisi, üretim süreçlerinde büyük miktarda kimyasal bileşik kullanır. Bunların arasında boyalar, deterjanlar, balmumları, yüzey aktif maddeler, çözücüler, tuzlar ve diğer organik bileşikler sayılabilir. Sonuç olarak tekstil atık su, Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOD₅) ile KOİ (BOD₅/KOİ) arasında düşük bir oran olarak ifade edilen yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerini temsil eden yüksek organik kirlilikli madde yüklemesi içerir. Bu atık suyun çevreye veya biyolojik arıtma tesisine deşarj edilmesinden önce kimyasal bir arıtmanın gerekli olduğu anlamına gelir (GülPavas vd., 2017).

Fenton proses verimliliği, reaksiyon süresinin düşüklüğü ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle en çok incelenen ileri oksidasyon proseslerinden biridir (Pignatello vd., 2006).

He vd. (2015), heterojen Fenton reaksiyonu, geri dönüştürülebilir katı katalizörler ve H₂O₂ arasındaki asidik pH'ta ve hatta çevresel reaksiyonlardan yüksek oranda reaktif hidroksil radikalleri (OH) üretebilir olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle, su veya topraktaki refrakter

organikleri etkili bir şekilde oksitleyebilen ve ümit verici çevre dostu bir iyileştirme teknolojisi haline gelmiştir. Karmaşık tepkime sistemi nedeniyle, heterojen Fenton reaksiyonlarının ardındaki mekanizma henüz çözülememiştir. Fenton kimyasının anlaşılması, verimli heterojen Fenton teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması için çok önemlidir. Demir esaslı malzemeler genellikle yüksek katalitik aktiviteye, düşük maliyete, ihmal edilebilir toksisiteye ve kolay geri kazanıma sahiptir ve üstün tipte heterojen Fenton katalizörleridir. Bu nedenle, bu makalede demir esaslı materyallerle katalize edilen heterojen Fenton reaksiyonlarının temel ve önemli arayüz mekanizmalarını incelenmektedir. OH, hidroperoksil radikalleri / süperoksit anyonları ($\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$) ve yüksek değerli demir, farklı oksidasyon reaktivitesi ve seçiciliğe sahip olan üç ana reaktif oksijen (ROS) türüdür. ROS jenerasyonunun mekanizmalarına dayanarak heterojen Fenton sistemlerinin ara yüzey mekanizmaları, yüzeyden süzülen demir, heterojen kataliz mekanizması ve heterojen reaksiyona bağlı homojen mekanizma tarafından uyarılan homojen Fenton mekanizması olarak sınıflandırılabilir. Karakteristik demir bazlı malzemelerle katalize edilen farklı heterojen Fenton sistemleri kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmiştir.

Birgül ve Akal Solmaz (2007)'a göre bugüne dek tekstil atık sularından KOİ ve renk giderimi amacıyla birçok çalışma yapılmış ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Fenton prosesi ile ozonlama prosesi birbirine oldukça yakın sonuçlar vermekte olup, işletim kolaylığı, ilk yatırım masrafları ve işletme masrafları dikkate alındığında tekstil atık sularından KOİ ve renk giderimi için Fenton prosesinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Kang vd. (2002), sırasıyla KOİ ve rengi simüle etmek için reaktif mavi boya R94H ile karıştırılmış polivinil alkol içeren sentetik tekstil atık suyunun arıtılması için Fenton işlemini (oksidasyon ve pıhtılaşmayı içeren) incelemiştir. Arıtma sonuçları, esas olarak hidroksil radikal oksidasyonunun ilk aşamasında meydana gelen Fenton prosesi ile yaklaşık %95 oranında renk gideriminin 5 dakikada sağlandığını ve sonraki ferrik pıhtılaşmanın sadece küçük bir rol oynadığını göstermiştir. Buna ek olarak, KOİ giderimi için kabul edilebilir bir verimlilik elde etmek için önemli miktarda Fenton reaktifi gerektiği öngörülmüştür.

Bali ve Karagözoğlu (2007), polivinil alkol ve reaktif boya (remazol turquoiseblue G-133) içeren sentetik bir tekstil atık suyundan renk giderimi için Fenton prosesi (oksidasyon ve pıhtılaşmayı içeren), ferrik koagülasyon ve H_2O_2 / piridin / Cu (II) sistemini incelemiştir. Optimum $[\text{Fe (II)}]: [\text{H}_2\text{O}_2]$ molar oranında 1,21: 1 oranında Fenton reaktifi ile yaklaşık %95'lik

bir renk giderme verimi elde edilmiş ve H_2O_2 / piridin / Cu (II) sistemi için %92'lik bir renk giderimi kaydedilmiştir.

Değermenci vd. (2014)'e göre Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik madde içeren endüstriyel atık su arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yüksek organik madde içeren endüstriyel bir atık suyun Fenton prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu tip atık sular yüksek kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) nedeniyle önemli çevresel problemlere sebep olabilirler. Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla; Fe^{+2} , H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} dozu sırasıyla 4, 10 g L⁻¹ ve 1.61 g L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında KOİ giderim verimi %88 olarak bulunmuştur.

Bianco vd. (2011)'e göre bu çalışmada, gerçek endüstriyel atık su arıtımında uygulanacak optimum çalışma koşullarını anlamak için kimyasal Fenton oksidasyonunun kapsamlı deneysel çalışmasını gerçekleştirilmiştir. Farklı atık sulardan kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) giderilmesinin etkinliğini geniş bir başlangıç KOİ içeriği aralığında analiz edilmiş. İşlemin verimliliğini değerlendirerek yaklaşık %80 oranında maksimum KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Farklı reaktiflerin nihai verimdeki rolünü anlamak için, Fenton reaktifleri (H_2O_2 ve Fe^{2+}) üzerinde faktöriyel deneysel bir yaklaşım uygulanmış ve analitik bir ikinci derece model geliştiren sonuçları analiz etmişlerdir.

Perez vd. (2002)'nin yapmış olduğu çalışmada bir hidrojen peroksit ağartma işlemi sırasında üretilen tekstil atık sularının arıtılmasında Fenton reaktifi ve ışınlamanın eşzamanlı kullanımı araştırılmıştır. Toplam organik karbon azaltımı açısından değerlendirilmiştir. Atıkların bazı kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi GC-MS ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıçtaki atık su benzeri KOİ ve renklerin diğer kirlilikle ilgili özellikleri de ölçülmüştür. Kompleks reaktif sistemi, yani ışık yoğunluğu, sıcaklık, pH, Fe (II) ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarını yöneten ana parametreler incelenmiştir. Fe (II) 'nin 0 ila 400 ppm ve H_2O_2 'in 0 ila 10,000 ppm arasındaki konsantrasyonları kullanılmıştır. 25°C'nin üzerindeki ve 70°C'ye kadar olan sıcaklıklar, organik yük azaltma üzerinde faydalı bir etki göstermektedir. Güneş ışığı ışınlamının etkinliğini sağlamak amacıyla farklı ışık kaynakları altında bir dizi deney yapılmıştır. Fenton, Fenton-benzeri ve foton-Fenton reaksiyonlarının kombinasyonunun, bu tip

bir atık suların arıtımı için oldukça etkili olduğu ve teknik uygulama için çalışmadan kaynaklanan çeşitli avantajların olduğu kanıtlanmıştır.

Gaspar vd. (2017), tarihsel olarak Fenton'un karanlık veya aydınlatma koşulları altındaki tepkisi homojen bir süreç olarak kabul edilir. Fenton reaktifinin en önemli özelliği, özellikle demir (II) sülfat tuzu (FeSO_4) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2) sadece demir (II) iyonlarını kullanan etkili bir katalizör olması nedeniyle hazırlanışıyla ilgilidir. Bu çalışmada, FeSO_4 ve H_2O_2 'nin sulu karışımında pH 2.5 ve pH 3'te demir oksit (Fe_2O_3) nanopartikülleri (NP'ler) tespit edilmiştir. Fe_2O_3 NP'ler ayrıca $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 ve FeCl_3 'ün H_2O_2 ile karıştırıldığı tespit edilmiştir. Fe_2O_3 NP'lerin boyut dağılımı Dinamik Işık Saçılımı (DLS) parçacık analizörleri ile ölçülmüştür. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri, FeSO_4 / H_2O_2 karışımında farklı demir oksit fazlarının varlığını ve nanopartikül boyutlarını doğrulamıştır. Sulu FeSO_4 / H_2O_2 sisteminde, pH 3'te, serbest demir iyonları konsantrasyonu, 3.1×10^{-6} M'lik bir konsantrasyon gösteren İndüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) analizi ve Döngüsel Voltametri (CV) ile serbest demir ile ölçülmüştür. Tespit edilen iyon konsantrasyonu 4.4×10^{-6} M idi. Fenton koşulları, pH 2.5 ve pH 3 altında, bu Fe_2O_3 NP'ler iki pestisit, üç tekstil boyası ve türetilmiş bir fenol bileşiğini bozunmaya uğratmıştır. UV-vis Spektroskopi ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizleri, kirleticilerin bozunma seviyesini belirlemiştir. Elde edilen sonuçlar, Fenton reaksiyonunun heterojen bir katalitik süreç olarak değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Wang vd. (2015), Fenton benzeri süreçler son yıllarda geniş çapta incelenmiştir ve organik atıksu arıtımı için umut verici kabul edilmektedir. Yüksek verimli atık su arıtma talebi nedeniyle, yeni ve yüksek verimli bir organik atık su arıtma yöntemi geliştirmek için Fenton benzeri işlemlerin çalışma durumunun bir özeti gereklidir. Bu derlemede hetero / homojen Fenton benzeri işlemlerde bazı önemli etki parametreleri (pH, H_2O_2 dozu, katalizör dozajı, sıcaklık) ve daha sonra fiziksel alan / fenomen destekli hetero- / homo-gen Fenton- benzer süreçler sunulmaktadır. Bundan sonra, çeşitli Fenton benzeri prosesler için katalizör tipleri ve atık su arıtma maliyetlerinin değerlendirilmesi özetlenir ve tartışılır. Son olarak, gelecekteki olası araştırma yönleri ve Fenton benzeri süreçler için bazı yönergeler verilmiştir. En sık kullanılan AOP'lardan biri, katalizör olarak Fe^{2+} 'nın kullanıldığı oksiton ve oksidan olarak hidrojen peroksit (H_2O_2)' dir. Fenton işleminin mekanizması sıklıkla tanımlanmıştır. Organiklerin oksidasyonu için ve toksik olmama (H_2O_2 gibi H_2O_2 gibi çevresel açıdan güvenli

türlere ayrılabilir) için yüksek performans ve basitlik (oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta çalıştırılır) gibi birçok avantajı vardır. Bu avantajlara dayanarak, Fenton işlemi zeytinyağı değirmeni atık suyu, tekstil atık su, laboratuvar atık su, pestisit atık su, kozmetik atık su, atık su boyası, yeşil zeytinlerden fermantasyon salamura, farmasötik atık su, mantar pişirici atık su, kâğıt hamuru değirmeni atık maddeleri ve fenolik atık su arıtma tesislerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Fenton işlemi geniş çapta incelenmiş ve yukarıdaki atık su işlemlerinde iyi performans göstermesine rağmen, hala yüksek işletme maliyeti, sınırlı optimum pH aralığı (her zaman en iyi pH 3 civarında çalışır), büyük miktarda demir çamuru ve homojen katalizörün (Fe^{2+}) geri dönüşümündeki zorluklar gibi bazı dezavantajları vardır. Ayrıca, yığın iyonları için gerekli olan demir iyonunun konsantrasyon aralığı 50-80 ppm'dir ve bu, atık suyun çevreye doğrudan deşarjı için Avrupa Birliği (AB) direktiflerinin getirdiği 2 ppm sınırının açıkça üzerindedir.



8. MATERYAL VE YÖNTEM

8.1. Materyal

8.1.1. Atık su

Bu çalışmada kullanılan yüksek KOİ'li atık su Edirne'de bulunan entegre bir tekstil fabrikasından herhangi bir ön arıtmaya tabi tutulmadan dengeleme havuzundan temin edilmiştir. Atık suyun pH'sı 12 olarak ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar süresince atık su PE şişelerde ve +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Atık suyun başlangıç değeri olarak renk 0,758 abs ve dalga boyu λ 656 nm olarak ölçülmüştür.

8.1.2. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıktadır. Atık su numunelerinin pH değerlerini ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich) ve sülfürik asit (H₂SO₄) (Merck) kimyasalları kullanılmıştır.

Tüm oksidasyon proseslerinde hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır.

8.1.3. Katalizör

Katalizör olarak heterojen Fenton proses için Fe (III) / MnO₂ ve homojen Fenton proses için Fe (II) çözeltisi kullanılmıştır. Fe (II) çözeltisini hazırlamak için demir (II) sülfat hepta hidrat (Fe(SO₄)₂.7H₂O) (Merck) kullanılmıştır.

Heterojen fenton prosesinde kullanılmak üzere ağırlıkça %8 Fe(III) içeren Fe(III)/MnO₂ katalizörü çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Fe(NO₃)₃.9H₂O ve MnO₂ 100 ml saf su içinde ısıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözölmüştür. Çözeltiye damla damla NH₄OH (%26) ilave edilerek pH değeri 9'a ayarlanmıştır. Amonyum hidroksit ilavesi tamamlandıktan sonra çözelti 65°C sabit sıcaklıkta 300 rpm karıştırma hızında 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen çökelek filtre edilip 105°C etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan çökelek kül fırınında 600°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir (Asci ve Cam, 2017).

8.1.4. Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve ekipmanlar şu şekildedir:

- Ohaus marka Starter 3000 model masa tipi pH metre
- Ohaus marka Pioneer Plus Serisi analitik terazi
- Memmert marka su banyosu
- Hach Lange marka DR 3900 model spektrofotometre

8.2. Yöntem

8.2.1. Deneysel yöntem

Deneysel yöntem olarak, homojen Fenton prosesi ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) ve heterojen Fenton prosesi (katalizör/ H_2O_2) kullanılmıştır.

Homojen Fenton prosesi deney prosedürü

Deneysel çalışmanın ilk kısmında aşağıdaki homojen Fenton prosesi deney prosedürü aşamaları sırasıyla takip edilmiştir:

- Atık sudan 20 ml alınarak pH değeri 2M H_2SO_4 çözeltisi ile belirlenen değerlere ayarlandı.
- pH değeri ayarlanan numunelere belirlenen derişimlerde 20 ml hacminde katalizör eklendi.
- Belirlenen derişimlerde 10 ml hacminde hidrojen peroksit eklendi ve Fenton reaksiyonu başlatıldı.
- Her numunenin hacmi 50 ml olacak şekilde hazırlandı ve erlenlerin ağzı alüminyum folyo ile kapatıldı.
- Önceden sıcaklığı belirlenen değere ayarlanmış olan numuneler çalkalamalı su banyosunda reaksiyon için belirlenen sürelerde bekletildi.
- Su banyosundan alınan numunelerin pH değeri 2M NaOH çözeltisi kullanılarak koagülasyon için bazik koşullar ayarlandı.

- Elde edilen çözelti numuneleri için spektrofotometrede ölçüm yapıldı ve ölçüm sonucunda okunan değerlerle optimum koşullar belirlendi.

Heterojen Fenton prosesi deney prosedürü

Deneysel çalışmanın ikinci kısmında aşağıdaki heterojen Fenton prosesi deney prosedürü aşamaları sırasıyla takip edilmiştir:

- Atık sudan 20 ml alınarak pH değeri 2M H₂SO₄ çözeltisi ile belirlenen değerlere ayarlandı.
- pH değeri ayarlanan numunelere belirlenen miktarlarda tartılarak katalizör ilave edildi.
- Belirlenen derişimlerde 30 ml hacminde hidrojen peroksit eklendi ve Fenton reaksiyonu başlatıldı.
- Her numunenin hacmi 50 ml olacak şekilde hazırlandı ve erlenlerin ağzı alüminyum folyo ile kapatıldı.
- Önceden sıcaklığı belirlenen değere ayarlanmış olan numuneler çalkalamalı su banyosunda reaksiyon için belirlenen sürelerde bekletildi.
- Su banyosundan alınan numunelerin pH değeri 2M NaOH çözeltisi kullanılarak koagülasyon için bazik koşullar ayarlandı.
- Süzgeç kağıdı kullanılarak çözeltiler filtre edildi.
- Elde edilen çözelti numuneleri için spektrofotometrede ölçüm yapıldı ve ölçüm sonucunda okunan değerlerle optimum koşullar belirlendi.

8.2.2. Analiz yöntemi

Renk analizi yönteminde, Hach Lange marka DR 3900 model spektrofotometre kullanılarak tekstil endüstrisi atık su için renk 656 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak renk giderim verimi hesaplanmıştır.

8.2.3. Deneysel hesaplama

Deneysel verilerin ifade edilmesinde kullanılan renk giderim verimleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_o - C_s}{C_o} \times 100 \quad 8.1$$

Denklem 8.1’de bahsedilen “C₀” değeri başlangıç abs değerini, “C_s” değeri ise Fenton prosesi sonrası çıkış abs değerini ifade etmektedir.

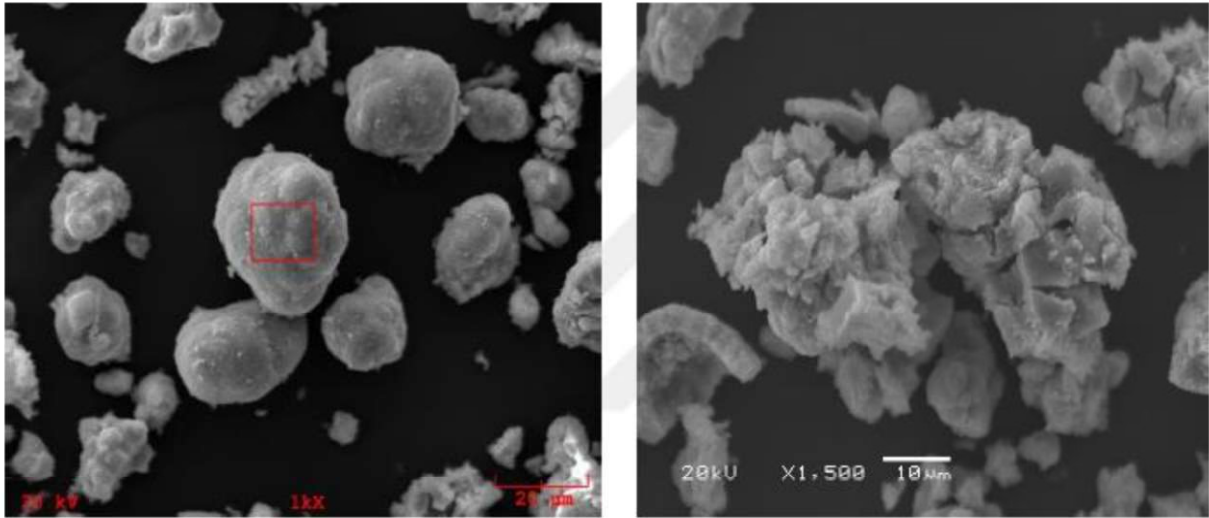
Örnek hesaplama:

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_o - C_s}{C_o} \times 100 = \frac{0,758 - 0,055}{0,758} = 0,92744 \times 100 = 92,744 \%$$

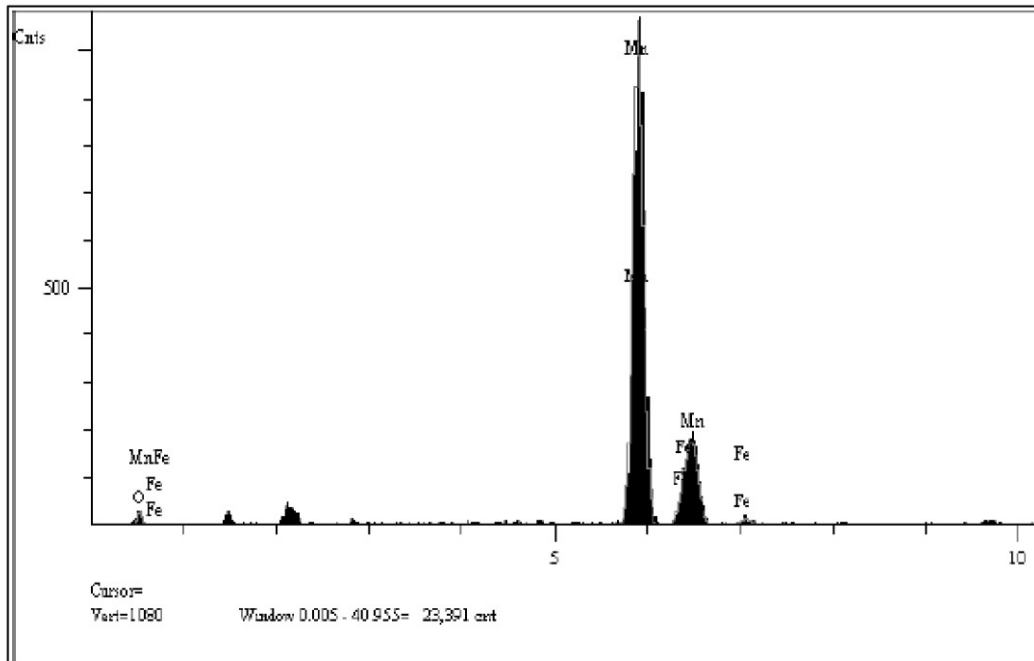
9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen Fe(III)/MnO₂ katalizörünün yapısı hakkında SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları bilgi verir. Şekil 9.1’de katalizörün farklı büyüklükte partiküllerinin olduğu ve partiküller arası boşlukların bulunduğu görülmüştür.



Şekil 9.1. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 9.2. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün EDS spektrumu

EDS analizi numune içindeki elementlerin yüzdeleri belirler. Element yüzdeleri, analiz sonucunda elementlerin verdiği piklerin (Şekil 9.2’de görülmektedir) altındaki alanlarla orantılıdır. Çizelge 9.1’de verilen sonuçlar incelendiğinde hazırlamış olduğumuz Fe(III)/MnO₂ katalizöründeki demir oranı %8,889 olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.1. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün EDS elemental analizi

Bileşen	Mol derişimi	Derişim
Fe	8,448	8,889
O	4,995	1,506
Mn	86,558	89,605
Toplam	100,000	100,000

Çizelge 9.2. BET analizi sonuçları

	Fe(III)/MnO ₂
Yüzey Alanı (m ² /g)	30,9114
Gözenek Boyutu (nm)	2,0109

Çizelge 9.2’de verilen BET analizi sonuçlarına göre Fe(III)/MnO₂ katalizörünün gözenek boyutu 2 nm-50 nm arasında olduğundan mezo-gözenekli katalizörler sınıfına girer ve bu tür katalizörlerin geniş gözenek açıklıkları sebebiyle bileşiklerin kütle transferi problemlerini en aza indirgediği söylenebilir.

9.2. Homojen Fenton Prosese Etki Eden Parametreler

Homojen Fenton proses için katalizör olarak Fe (II) çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda; demir iyonu konsantrasyonu, pH değeri, hidrojen peroksit konsantrasyonu, sıcaklık, çalışma süresi ve karıştırma hızının bu prosese olan etkisi incelenmiştir.

9.2.1. Homojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi

Başlangıç değerleri olarak tekstil endüstrisi atık suyunun rengi 0,758 ve lambda 656 nm olarak ölçülmüştür. Çizelge 9.3'te verilmiş olan parametrelerin değerleri başlangıç koşulları olarak seçilmiş ve optimum katalizör miktarı belirlenerek bir sonraki parametreye geçilmiştir.

Çizelge 9.3. Homojen Fenton proses için optimum katalizör miktarının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 ppm
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Çizelge 9.4'te verilmiştir.

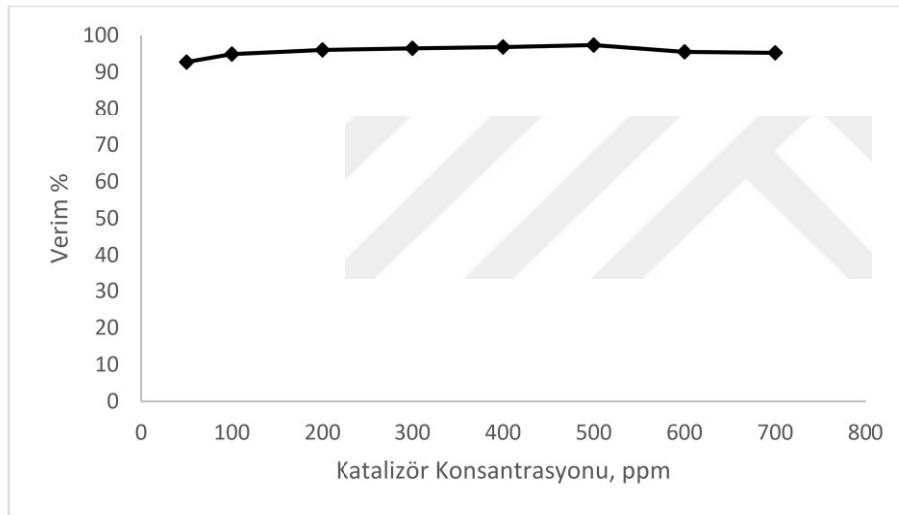
Çizelge 9.4. Değişen katalizör konsantrasyonları ve renk analizi sonuçları

Katalizör konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk, abs
50	0,055
100	0,039
200	0,03
300	0,027
400	0,024
500	0,02
600	0,034
700	0,036

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 9.5. Değişen katalizör konsantrasyonları ve % renk giderimi

Katalizör konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk giderimi, %
50	92,74
100	94,85
200	96,04
300	96,43
400	96,83
500	97,36
600	95,51
700	95,25



Şekil 9.3. Homojen Fenton prosese katalizör konsantrasyonu etkisi

Elde edilen deneysel sonuçlar dikkate alındığında homojen Fenton prosesi için optimum katalizör konsantrasyonu %97,36 renk giderim verimi ile 500 ppm olarak saptanmıştır. Şekil 9.3'te optimum katalizör konsantrasyonundan sonra tersine bir eğilim gözlenir ve katalizör konsantrasyonu arttıkça denklem 9.1'de verildiği gibi demir iyonları hidroksil radikalleri üzerinde süpürücü bir etki oluşturmaktadır (Zhang vd., 2016).



9.2.2. Homojen Fenton prosese pH etkisi

Atık sudan her bir numune için 20 ml alınarak Çizelge 9.6’da belirtilen farklı pH değerlerinde numuneler hazırlanmış ve homojen Fenton deney prosedürü aşamaları takip edilmiştir.

Çizelge 9.6. Homojen Fenton proses için optimum pH değerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm
pH	1.5, 2, 3, 4, 5
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve pH etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.7’de verilmiştir.

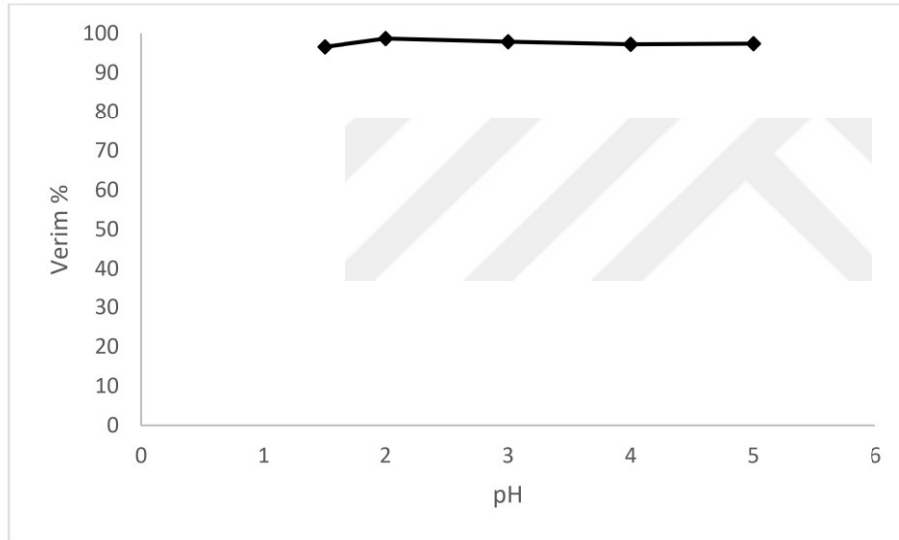
Çizelge 9.7. Değişen pH değerleri ve renk analizi sonuçları

pH değerleri değişimi	Renk, abs
1.5	0,026
2	0,016
3	0,018
4	0,021
5	0,02

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.8. Değişen pH değerleri ve % renk giderimi

pH değerleri değişimi	Renk giderimi, %
1.5	96,56
2	97,48
3	97,62
4	97,22
5	97,36



Şekil 9.4. Homojen Fenton prosese pH etkisi

Elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum çalışma pH değeri %98,68 renk giderim verimi ile 2’dir. Asidik koşullarda demir iyonu daha aktif olduğundan daha fazla miktarda hidroksil radikalleri üretilir. pH’deki artış, metalik iyonların katı katalizör yüzeyinden sızmasını yavaşlatabilir ve hidroliz ve çökeltme nedeniyle sulu fazdaki metal iyonlarını etkisiz hale getirebilir. Şekil 9.4’te artan pH değeriyle birlikte verimin düştüğü gözlenmiştir.

9.2.3. Homojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi

Çizelge 9.9’da verilen deneysel parametreler kullanılarak homojen Fenton prosesi deney prosedürü takip edilmiş ve farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında numuneler hazırlanmıştır.

Çizelge 9.9. Homojen Fenton proses için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	50, 100, 200, 300, 400 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.10’da verilmiştir.

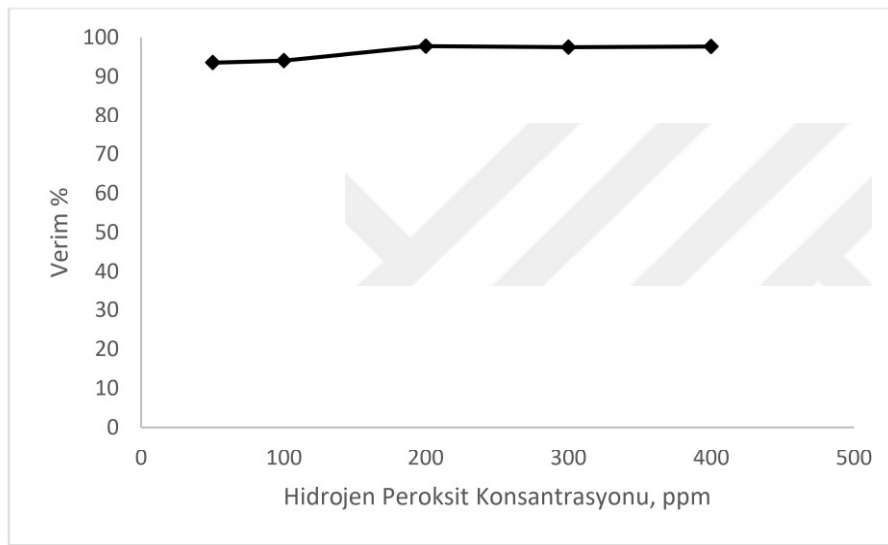
Çizelge 9.10. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve renk analizi sonuçları

Hidrojen peroksit konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk, abs
50	0,049
100	0,045
200	0,017
300	0,019
400	0,018

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.11. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve % renk giderimi

Hidrojen peroksit konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk giderimi, %
50	93,53
100	94,06
200	97,75
300	97,49
400	97,62



Şekil 9.5. Homojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi

Şekil 9.5'te elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum hidrojen peroksit çalışma konsantrasyonu %97,75 renk giderim verimi ile 200 ppm'dir. Fenton işlemi sırasında kullanılmayan hidrojen peroksit kısmı KOİ'ye katkıda bulunur (Lin ve Lo, 1997) ve bu nedenle fazla miktarda önerilmez.

9.2.4. Homojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi

Çizelge 9.12’de verilen deneysel parametreler kullanılarak homojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Çizelge 9.12. Homojen Fenton proses için optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve çalışma sıcaklığı etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.13’de verilmiştir.

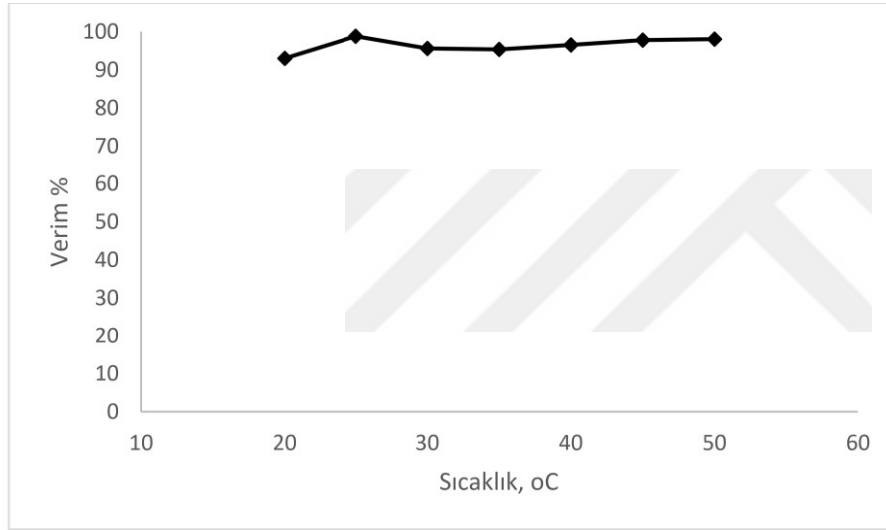
Çizelge 9.13. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve renk analizi sonuçları

Çalışma sıcaklığı değişimi, °C	Renk, abs
20	0,053
25	0,012
30	0,033
35	0,035
40	0,026
45	0,017
50	0,015

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.14’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.14. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve % renk giderimi

Çalışma sıcaklığı değişimi, °C	Renk giderimi, %
20	93,00
25	98,41
30	95,64
35	95,38
40	96,57
45	97,76
50	98,02



Şekil 9.6. Homojen Fenton prosese sıcaklığın etkisi

Elde edilen analiz sonuçlarına bakılarak %98,41 renk giderim verimiyle optimum çalışma sıcaklığının 25°C olduğu söylenebilir ve bu durum Şekil 9.6’da görülmektedir. Fenton proses için optimum çalışma sıcaklığının 20 ila 40°C arasında olduğu bilinmektedir.

9.2.5. Homojen Fenton prosese sürenin etkisi

Homojen Fenton prosese çalışma süresinin etkisini incelemek için 5 ile 240 dakika arasında değişen farklı sürelerde deneysel çalışma yöntemi tekrar edilmiştir. Çizelge 9.15’te deneysel parametrelerin değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.15. Homojen Fenton proses için optimum sürenin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	25 °C
Süre	5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve sürenin etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.16’da verilmiştir.

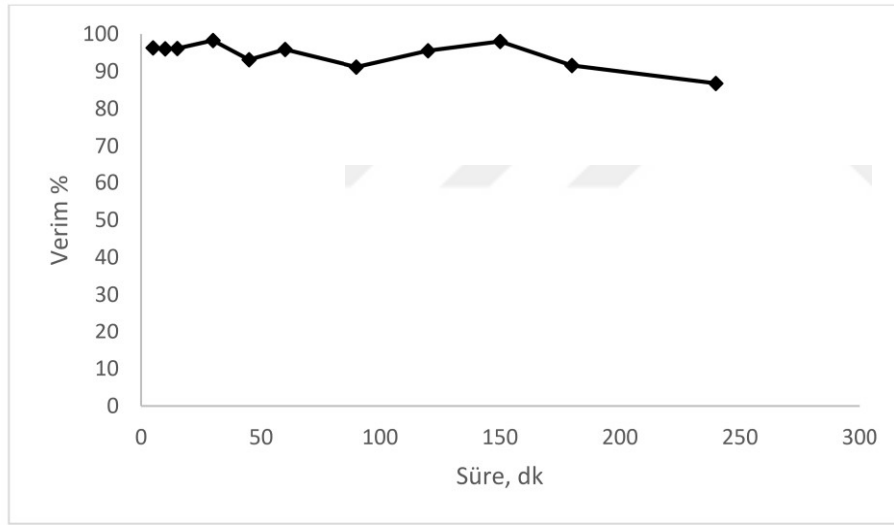
Çizelge 9.16. Değişen süre değerleri ve renk analizi sonuçları

Süre, dk	Renk, abs
5	0,028
10	0,03
15	0,029
30	0,013
45	0,052
60	0,031
90	0,067
120	0,034
150	0,015
180	0,064
240	0,1

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.17. Değişen çalışma süresi değerleri ve % renk giderimi

Süre, dk	Renk giderimi, %
5	96,30
10	96,04
15	96,17
30	98,28
45	93,14
60	95,91
90	91,16
120	95,51
150	98,02
180	91,55
240	86,80



Şekil 9.7. Homojen Fenton prosese sürenin etkisi

Elde edilen deneysel sonuçlara göre, Fe(II) çözeltisi katalizörü ile yapılan çalışmada 30 dakika sonunda maksimum %98,28 renk giderimi verimi elde edilmiştir. Daha sonra artan reaksiyon süresi ile renk giderimi Şekil 9.7’de azalan bir dalgalanma göstermiştir.

9.2.6. Homojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisi Çizelge 9.18’de verilen deneysel parametreler yardımıyla incelenmiştir.

Çizelge 9.18. Homojen Fenton proses için optimum karıştırma hızının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	25 °C
Süre	30 dk
Karıştırma hızı	40, 100, 160 rpm

Homojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve karıştırma hızının etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.19’da verilmiştir.

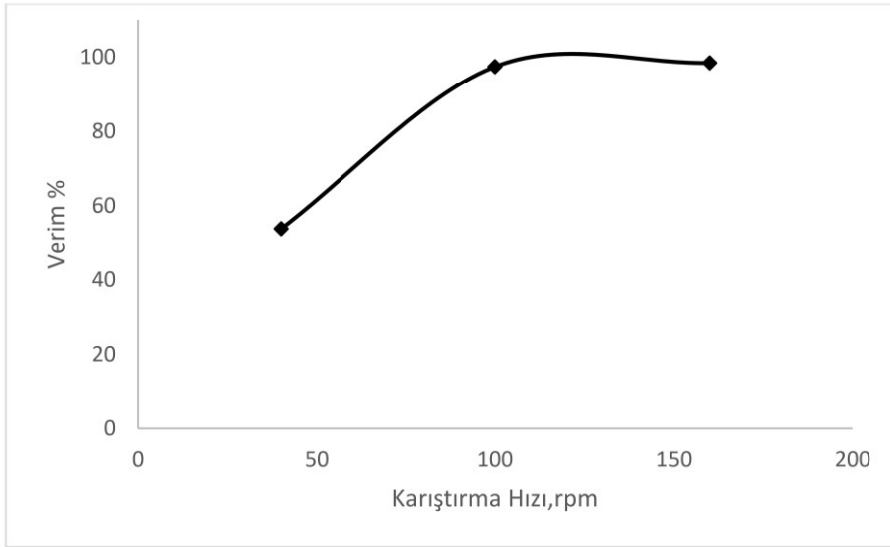
Çizelge 9.19. Değişen karıştırma hızı değerleri ve renk analizi sonuçları

Karıştırma hızı, rpm	Renk, abs
40	0,35
100	0,02
160	0,012

Elde edilen analiz sonuçlarına göre Denklem 8.1 ile hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.20’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.20. Değişen karıştırma hızı değerleri ve % renk giderimi

Karıştırma hızı, rpm	Renk giderimi, %
40	93,01
100	97,36
160	98,42



Şekil 9.8. Homojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi

Homojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi Şekil 9.8’de de görüldüğü üzere karıştırma hızı arttıkça renk giderim verimi artmaktadır.

9.3. Heterojen Fenton Prosese Etki Eden Parametreler

9.3.1. Heterojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi

Çizelge 9.21’de verilmiş olan parametrelerin değerleri heterojen Fenton proses deneysel çalışmaları için başlangıç koşulları olarak belirlenmiş ve optimum katalizör miktarı belirlenerek bir sonraki parametre olan pH değerinin belirlenmesi ile ilgili deneysel çalışmaya geçilmiştir.

Çizelge 9.21. Heterojen Fenton proses için optimum katalizör miktarının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	1, 2, 4, 6, 8 g/L
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Çizelge 9.22’de verilmiştir.

Çizelge 9.22. Değişen katalizör miktarları ve renk analizi sonuçları

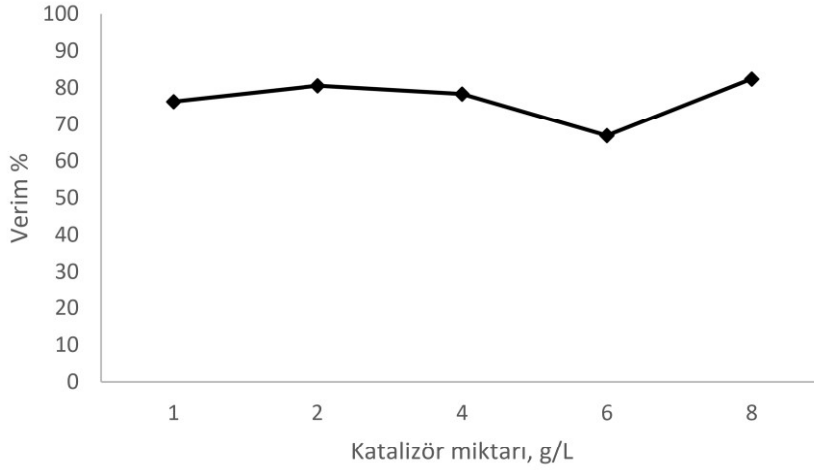
Katalizör miktarı, g/L	Renk, abs
1	0,18
2	0,147
4	0,164
6	0,251
8	0,133

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.23’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.23. Değişen katalizör miktarları ve % renk giderimi

Katalizör miktarı, g/L	Renk giderimi, %
1	76,25
2	80,60
4	78,36
6	66,88
8	82,45

Fazla demir iyonu ek arıtma sistemi gerektirdiği için istenmez bu sebeple optimum katalizör miktarı olarak 2 g/L seçilmiştir. Şekil 9.9’da heterojen Fenton prosese katalizör konsantrasyonundaki değişimin etkisi görülmektedir.



Şekil 9.9. Heterojen Fenton prosese katalizör miktarının etkisi

9.3.2. Heterojen Fenton prosese pH değerinin etkisi

Heterojen Fenton deney prosedürü kısmında verilen aşamalar takip edilerek tekstil atık su ile Çizelge 9.24’de belirtilen farklı pH değerlerinde numuneler hazırlanmıştır.

Çizelge 9.24. Heterojen Fenton proses için optimum pH değerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	2 g/L
pH	1.5, 2, 3, 4, 5
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve pH etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.25’te verilmiştir.

Çizelge 9.25. Değişen pH değerleri ve renk analizi sonuçları

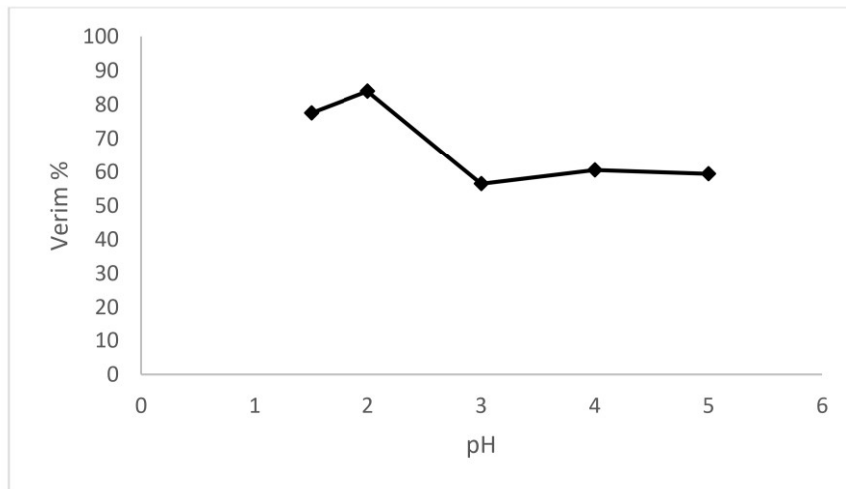
pH değerleri değişimi	Renk, abs
1.5	0,17
2	0,122
3	0,33
4	0,299
5	0,308

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.26'te gösterilmiştir.

Çizelge 9.26. Değişen pH değerleri ve % renk giderimi

pH değerleri değişimi	Renk giderimi, %
1.5	77,57
2	83,90
3	56,46
4	60,55
5	59,36

Fenton proses en iyi pH değeri 2-3 civarında çalışır. Literatür kısmında destekler çalışmalardan bahsedilmiştir. Şekil 9.10'da optimum çalışma pH değerinin deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil atık su için heterojen Fenton proses yönteminde 2 olduğu görülmektedir.



Şekil 9.10. Heterojen Fenton prosese pH etkisi

9.3.3. Heterojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi

Çizelge 9.27’de verilen deneysel parametreler kullanılarak heterojen Fenton prosesi deney prosedürü takip edilmiş ve farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında numuneler hazırlanmıştır.

Çizelge 9.27. Heterojen Fenton proses için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	2 g/L
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	50, 100, 200, 300, 400 ppm
Sıcaklık	30 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.28’de verilmiştir.

Çizelge 9.28. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve renk analizi sonuçları

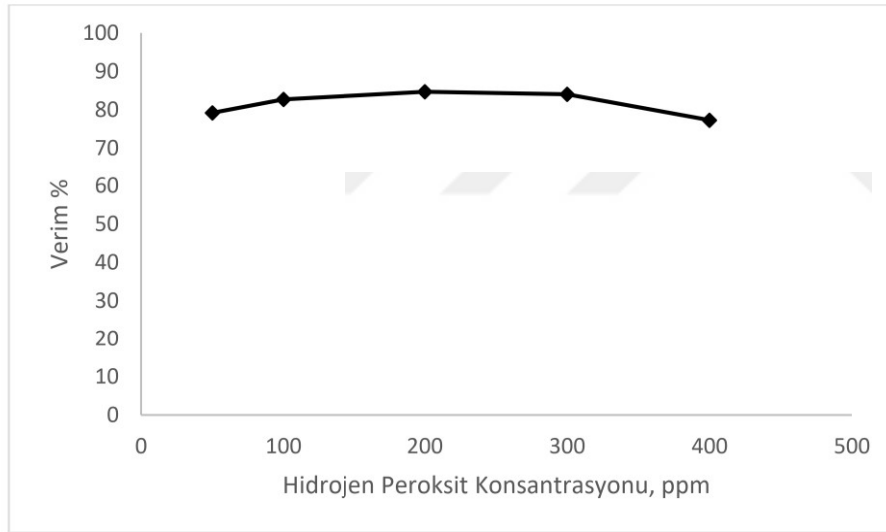
Hidrojen peroksit konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk, abs
50	0,158
100	0,131
200	0,116
300	0,121
400	0,172

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.29’da gösterilmiştir.

Çizelge 9.29. Değişen hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri ve % renk giderimi

Hidrojen peroksit konsantrasyonu değişimi, ppm	Renk giderimi, %
50	79,15
100	82,71
200	84,69
300	84,03
400	77,31

Elde edilen deneysel veriler grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.11’de görüldüğü üzere hidrojen peroksit fazlası verimi düşürmüştür ve bu durum istenmemektedir, çünkü bu türler organik yükün doğrudan oksidasyonundan sorumlu olan OH gibi bazı ara maddelerle reaksiyona girebilir.



Şekil 9.11. Heterojen Fenton prosese hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi

9.3.4. Heterojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi

Çizelge 9.30’da verilen deneysel parametreler kullanılarak heterojen Fenton prosese çalışma sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Çizelge 9.30. Heterojen Fenton proses için optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	2 g/L
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	25, 30, 35, 40, 45, 50 °C
Süre	120 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

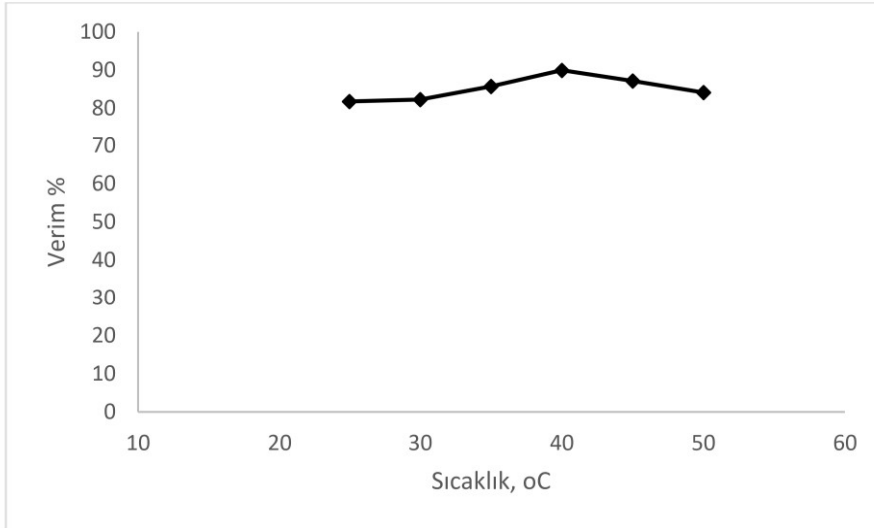
Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve çalışma sıcaklığı etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.31’de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.32’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.31. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve renk analizi sonuçları

Çalışma sıcaklığı değişimi, °C	Renk, abs
25	0,138
30	0,134
35	0,108
40	0,105
45	0,110
50	0,12

Çizelge 9.32. Değişen çalışma sıcaklığı değerleri ve % renk giderimi

Çalışma sıcaklığı değişimi, °C	Renk giderimi, %
25	81,79
30	82,32
35	85,75
40	86,14
45	85,48
50	84,16



Şekil 9.12. Heterojen Fenton prosese sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın 50°C'nin üzerinde olduğu durumlarda hidrojen peroksit kendiliğinden H_2O ve O_2 'ye ayrıştığı bilinmektedir. Şekil 9.12'de görüldüğü üzere optimum verim çalışma sıcaklığı 40°C olduğunda meydana gelmiş ve sıcaklık arttıkça verimin düştüğü görülmüştür.

9.3.5. Heterojen Fenton prosese çalışma süresinin etkisi

Heterojen Fenton prosese çalışma süresinin etkisini incelemek için 5 ile 240 dakika arasında değişen farklı sürelerde deneysel çalışma yöntemi tekrar edilmiştir. Çizelge 9.33'te deneysel parametrelerin değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.33. Heterojen Fenton proses için optimum sürenin belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	2 g/L
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	40 °C
Süre	5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dk
Karıştırma hızı	160 rpm

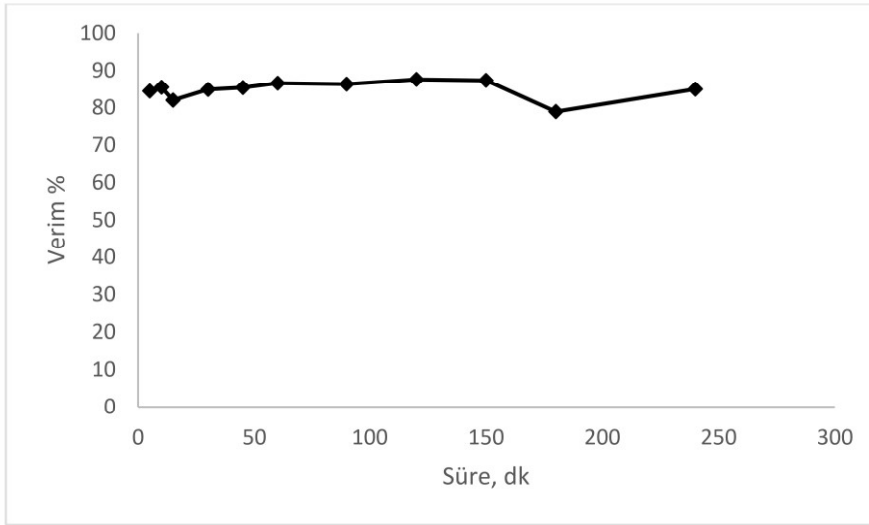
Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve sürenin etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.34'te verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.35'te gösterilmiştir.

Çizelge 9.34. Değişen süre değerleri ve renk analizi sonuçları

Süre, dk	Renk, abs
5	0,118
10	0,11
15	0,137
30	0,115
45	0,111
60	0,102
90	0,104
120	0,094
150	0,096
180	0,16
240	0,114

Çizelge 9.35. Değişen çalışma süresi değerleri ve % renk giderimi

Süre, dk	Renk giderimi, %
5	84,43
10	85,48
15	81,92
30	84,82
45	85,35
60	86,54
90	86,28
120	87,59
150	87,33
180	78,89
240	84,96



Şekil 9.13. Heterojen Fenton prosese sürenin etkisi

Şekil 9.13'te de görüldüğü üzere verimin pik yaptığı süre 120 dakikadaki %87,59'dır ancak 60. dakikadaki yüzde verim giderimi %86,54 ile arasında çok fark olmadığı için optimum reaksiyon süresi olarak 60 dk kabul edilmiş ve bir sonraki parametre olan karıştırma hızının etkisinin incelenmesine geçilmiştir.

9.3.6. Heterojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisi Çizelge 9.36'da verilen deneysel parametreler yardımıyla incelenmiştir.

Çizelge 9.36. Heterojen Fenton proses için optimum karıştırma hızının belirlenmesinde kullanılan deneysel parametrelerin değerleri

Parametre	Değer
Katalizör miktarı	2 g/L
pH	2
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm
Sıcaklık	40 °C
Süre	60 dk
Karıştırma hızı	40, 100, 160 rpm

Heterojen Fenton proses deney prosedürü aşamaları sırasıyla izlendikten sonra renk ölçüm analizi yapılmıştır ve karıştırma hızının etkisinin araştırılması ile ilgili analiz sonuçları Çizelge 9.37’de verilmiştir.

Çizelge 9.37. Değişen karıştırma hızı değerleri ve renk analizi sonuçları

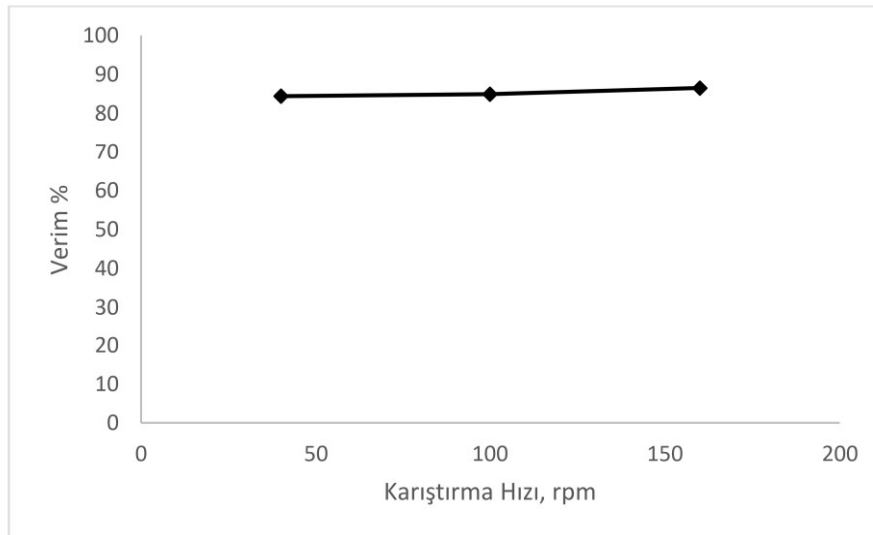
Karıştırma hızı, rpm	Renk, abs
40	0,118
100	0,114
160	0,102

Elde edilen analiz sonuçlarına göre hesaplanan renk giderimi değerleri Çizelge 9.38’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.38. Değişen karıştırma hızı değerleri ve % renk giderimi

Karıştırma hızı, rpm	Renk giderimi, %
40	84,43
100	84,96
160	86,54

Şekil 9.14’te karıştırma hızının artmasıyla verimin arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 9.14. Heterojen Fenton prosese karıştırma hızının etkisi

Tekstil endüstriyel atık suyunun Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada; optimum pH, H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{+2} konsantrasyonu miktarları, çalışma sıcaklığı, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı belirlenmiştir.

Öncelikle Fe^{+2} dozajının renk giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla Fe^{+2} içeren farklı miktarlarda katalizör (homojen Fenton için 50-700 ppm, heterojen Fenton için 0.05-0.4 gr), sabit H_2O_2 , pH, süre, karıştırma hızı ve sıcaklıkta Fenton prosesi uygulanmış olup renk giderim verimi Fe^{+2} dozajının artmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiş ancak belli bir seviyeden sonra katalizör fazlalığı kirliliğe sebep olmuştur.

Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 1.5 – 5 aralığında, sabit Fe^{+2} , H_2O_2 , süre, karıştırma hızı ve sıcaklıkta Fenton prosesi uygulanmıştır. Deneyler çalışma neticesinde en yüksek renk giderim verimi pH 2’de heterojen Fenton prosesi için %83,90 ve homojen Fenton prosesi için %98,68 olarak bulunmuştur. Literatür çalışmaları elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

Fenton prosesinde optimum H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla 50 – 400 ppm arasında 5 farklı H_2O_2 konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu H_2O_2 konsantrasyonlarında yüksek Fe^{+2} konsantrasyonunda, pH 2’de, sıcaklık 25°C’de, çalışma süresi 120 dk ve karıştırma hızı 160 rpm’de yapılan deneyler sonucunda renk giderim verimleri homojen Fenton prosesi için %97,75 ve heterojen Fenton prosesi için %84,69 olarak belirlenmiştir.

Optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla 20 – 50°C arasında 7 farklı sıcaklıkta çalışılmış ve yapılan deneyler sonucunda renk giderim verimleri homojen Fenton prosesi için 25°C’de %98,41 ve heterojen Fenton prosesi için 40°C’de %87,20 olarak bulunmuştur.

Reaksiyon süresinin Fenton prosese etkisini incelemek amacıyla 5 – 240 dk aralığında farklı sürelerde numuneler hazırlanmıştır, yapılan deneyler sonucunda renk giderim verimleri homojen Fenton prosesi için 30 dk’da maksimum %98,28 ve heterojen Fenton prosesi için 60 dk’da maksimum %86,54 olarak bulunmuştur.

Son olarak karıştırma hızının Fenton prosese etkisini incelemek amacıyla 40, 100 ve 160 rpm hızlarında karıştırma uygulanarak deneyler hem homojen hem de heterojen Fenton

proses için tekrar edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda karıştırma hızı arttıkça renk giderim veriminin arttığı açıkça görülmektedir.

Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla yapılan bu çalışmada; Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri sırasıyla belirlenmiş olup, bu optimum koşullar Çizelge 9.39'da verilmiştir. Yürütülen bu çalışma Fenton oksidasyon prosesinin endüstriyel tekstil atık sularında uygulanabileceğini destekler niteliktedir.

Çizelge 9.39. Tekstil endüstrisi atık suyuna ait bulunan optimum deneysel koşulların karşılaştırılması

	Homojen Fenton	% Renk giderim verimi	Heterojen Fenton	% Renk giderim verimi
Katalizör konsantrasyonu	500 ppm	97,36	2 g/L	80,60
pH	2	97,48	2	83,90
Hidrojen peroksit konsantrasyonu	200 ppm	97,75	200 ppm	84,69
Sıcaklık	25°C	98,41	40°C	86,14
Reaksiyon süresi	30 dk	98,28	60 dk	86,54
Karıştırma hızı	160 rpm	98,42	160 rpm	86,54

İleri oksidasyon proseslerinin en uygun sıcaklık aralığı 20-40°C olarak bildirilir. Sıcaklığın 50°C'nin üzerinde olduğu durumlarda hidrojen peroksit kendiliğinden H_2O ve O_2 'ye ayrışır. Sıcaklığın 20°C'nin altında olması kimyasal reaksiyonları yavaşlatır (Aytaç, 2013) (Kaya, 2018). Çizelge 9.39'da görüldüğü üzere deneysel yöntem ile bulunan optimum çalışma sıcaklığı literatürü destekler niteliktedir.

H_2O_2 veya Fe^{2+} fazlalığı zararlı olabilir, çünkü bu türler organik yükün doğrudan oksidasyonundan sorumlu olan hidroksil radikalleri gibi bazı ara maddelerle reaksiyona girebilir (Perez vd., 2002):



Böylece, farklı reaktif oranlarının reaksiyonlar üzerindeki etkisini kontrol etmek için, birkaç H_2O_2 / Fe (II) oranına sahip deneyler de gerçekleştirilmiştir.

Çözelti içinde büyük miktarlarda Fe^{2+} kullanılması, uygulanan bakış açısından olumsuz bir etkiye sahiptir, çünkü Fe^{2+} 'nin çıkarılması için ek bir arıtma basamağına ihtiyaç vardır ki bu istenmeyen bir maliyet masrafına neden olabilir.

Çok asitli bir ortam veya nötr-bazik bir ortam işlemi yavaşlatır. Yüksek pH değerleri için tespit edilen düşük aktivite, Fenton benzeri reaksiyonların gelişimini engelleyen bir süreç olan Fe(OH)_3 'ün oluşumu ve çökeltmesi ile açıklanabilir. pH değerlerinin optimumun altındaki aktivitesindeki azalma, Fe (III) 'ün çözeltide farklı kompleks türler oluşturduğu anlaşılabılır (Percz vd., 2002).

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fenton proses ile oldukça yüksek renk giderme verimleri elde edilmektedir. Fenton proste, pH, sıcaklık ve reaktiflerin konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekliliği önem arz etmektedir. Ayrıca gerek boyar madde yapısı ve gerekse de atık suda bulunan boya yardımcı kimyasalların ve iyonların renk giderimini etkilediği ve bu faktörlerin de Fenton prosesle renk gideriminde dikkate alınması gerektiği görülmektedir. Fenton proses ile diğer ileri oksidasyon yöntemlerinin renk giderimi bakımından karşılaştırıldığı çalışmalarda, Fenton proses ile daha yüksek renk giderim verimleri elde edildiği açıkça görülmektedir.

Fenton proste kimyasal madde kullanımı, çamur oluşumu gibi dezavantajları mevcuttur. Ancak, düşük maliyet, reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle sınırlamasının olmaması, teknolojinin basit olmasından dolayı tekstil atık sularından renk gideriminde oldukça cazip bir öneme sahip olduğu görülmüştür.

Heterojen Fenton reaksiyonları, yapısal stabilite ve katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği, geniş uygulama pH aralığı, yüksek oksidasyon verimliliği ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle çeşitli İOP'ler arasında göze çarpmaktadır. Ara yüzeysel H_2O_2 ayrışmasını, olası aktif metal çözünmesini ve organik adsorpsiyonu ve olası homojen Fenton zincir reaksiyonlarını içeren heterojen reaksiyonlar, heterojen Fenton sistemlerinin kompleks reaksiyon mekanizmalarına katkıda bulunur. Daha kapsamlı bir reaksiyon mekanizmaları bilgisi, bu tür umut verici bir teknolojinin endüstriyel uygulamasını destekleyecektir (He vd., 2015).

Homojen bir katalizör, heterojen bir katalizör ile karşılaştırıldığında kolayca kullanılabilir, çünkü karşılık gelen inorganik bileşik, homojen bir sistemde doğrudan hedef katalizör olarak kullanılabilir. Ek olarak, bazı özel homojen katalizörler de incelenmiştir (Wang vd., 2016).

Homojen ve heterojen Fenton benzeri işlemler arasındaki temel fark, katalitik reaksiyonların meydana geldiği farklı konumları içerir. Homojen sistemde, kataliz işlemi tüm sıvı fazında meydana gelebilirken, heterojen sistemde kataliz işlemi her zaman katalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen sistemde katalizin meydana geldiği pozisyon, H_2O_2 ve diğer

reaktanların katalizör yüzeyine difüzyon ve adsorpsiyon işlemlerinin kataliz işlemi için önemli olabileceğini belirler.

Flokülasyon, filtrasyon, pıhtılaşma ve çökeltme gibi geleneksel atık su arıtma prosesleri, sudan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili değildir. Bu nedenle, bu kirleticiler su ortamında birikme ve kalma potansiyeline sahiptir. Organik kirleticilerin hidroksil radikalleri tarafından oksidasyonuna dayanan gelişmiş oksidasyon süreçleri, ortaya çıkan bu kirleticileri ortadan kaldırmak için etkili bir yöntem olarak düşünülebilir.

Oksidasyon prosesleri arasında, Fenton proseslerinin çalıştırılması kolaydır, güvenli ve nispeten ucuzdurlar, hızlı reaksiyonlar üretirler ve çevreye zarar vermeyen reaktifler gerektirirler. Bununla birlikte, homojen Fenton prosesleri, dar bir pH aralığında çalışma ve demir içeren çamur oluşumu gibi belirli sınırlamalardan muzdariptir. Ek olarak, demir iyonlarının yenilenmesi mümkün değildir ve nihai atık, demir konsantrasyonu için deşarj standartlarını karşılayacak şekilde arıtılmalıdır.

Heterojen Fenton olarak bilinen bir süreçte, bir destek ortamında demir türlerinin sabit kalması, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için etkili bir yaklaşımdır. Bu süreçte, katalizörün kararlılığı ve demir iyonlarının çözelti içine süzülmesi önemli roller oynar ve reaksiyonların hızını kontrol eder. Fenton süreçleri kirleticileri her zaman mineralize etmese de biyolojik olarak parçalanabilirliklerini önemli ölçüde artırabilirler. Bu nedenle, Fenton reaksiyonlarını biyolojik proseslerle entegre ederek, daha yüksek verimlilik ve daha düşük maliyetlerle gelişmiş bir arıtma prosesi geliştirmek mümkündür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Asci, Y., Cam, M., 2017, Treatment of synthetic dye wastewater by using Fe/CuO particles prepared by co-precipitation: parametric and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 1-8.
- Aytaç, E., 2013, Oxidation of aqueous bisphenol a with the Fenton's reagent: the effects of operating parameters on process performance and toxicity evaluations, M.Sc. thesis, Istanbul Technical University, 161 p.
- Arslan I., Balcioglu I. A., Tuhkanen T., 1999, Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/ O₃, H₂O₂/ UV Process, *Environmental Technology*, 20, p.921-931.
- Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S., Kumar, T.P., 2007, Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment, *Journal of Cotton Science*, 11, p.141–153.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2013, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, p.557–572.
- Baburşah, S., 2004, Tekstil endüstrisi atık sularının gerikazanımı ve yeniden kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, s.117.
- Bali, U., Karagözoğlu, B., 2007, Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of remazol turquoise blue G-133, *Dyes Pigments*, 74, p.73–80.
- Bergendahl, J., O'Shaughnessy, M., 2004, Applications of advanced oxidation for wastewater treatment, WPI 508-831-5772, p.1-5.
- Bianchi, R., Verstraete, W., Vandevivere, P.C., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry; review of emerging Technologies, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72, p.289-302.
- Bianco, B., De Michelis, I., Veglio, F., 2011, Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): p.1733-1738.
- Bidga, R.J., 1995, Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), p.62-66.
- Birgöl, A., Akal Solmaz, S.K., 2007, Tekstil endüstrisi atık suları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bradbury, M.J., Collishaw, P.S., Moorhouse, S., 2000, Controlled rinsing: a stepchange in reactive dye application technology, *Colour Journal India Ann*, 5, p.73–80.
- Çalık D., 2008, tekstil atık sularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s.9.
- Çetinkaya, S.G., Morcali, M.H., Akarsu, S., Ziba, C.A., Dolaz, M., 2018, Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater, *Sustainable Environment Research*, p.1-6.
- Değermenci, G.D., Bayhan, Y.K., Değermenci, N., 2014, Yüksek organik madde içeren endüstriyel bir atık suyun Fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi / Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 4(2): s.17-22.
- Ertugay, N., Acar, F.N., 2013, Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study.
- Gaspar, M.O., Guzmán, C.F.C., Martínez, L.F.P., Reyes, L.G., Pérez, I.H., vd., 2017, Sizing the Fenton's catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353, p.527–535.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gomez, I., Gomez-García, M.A., 2017, Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment, *Journal of Environmental Management*, 191, p.189-197.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton proses, *Journal of Engineering Science*, p.229-236.
- He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D., 2015, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *University of Chinese Academy of Sciences*, p.1-6.
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.M., 2016, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*, 182, p.351-366.
- Kang S.F., Liao C.H., Chen M.C., 2002, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, p.923–928.
- Kaya, Ş., 2018, İleri oksidasyon prosesleri ile endüstriyel atık suların arıtılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 122, s20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997, Fenton process of treatment desizing wastewater, *Water Research*, 31, 8, p.2050-2056.
- Liu, R.R., Tian, Q., Yang, B., Chen, J., 2010, Hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of desizing wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7, p.111–118.
- Namal, O.Ö., 2017, Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı)* s.388-396.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, p.33–50.
- Patel, H., Vashi, R.T., 2015, Characterization And Treatment Of Textile Wastewater, e-kitap, 27-64, https://www.researchgate.net/publication/299849273_Characterization_of_Textile_Wastewater, erişim tarihi: 22.11.2020.
- Perez, M., Torrade, F., Domenech, X., Peral, J., 2002, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 36, p.2703–2710.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A., 2006, Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Environmental Science & Technology*, 37, (3), p.273-275.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P., 2001, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Water Research*, 35, p.387–396.
- Soares, P.A., Batalha, M., Souza, S.M.A.G.U., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2015, Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater, *Journal of Environmental Management*, 152, p.120-131.
- Vilar, V.J.P., Pinho, L.X., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., 2011, Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes, *Solar Energy*, 85, p.1927–1934.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, p.762–787.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yalabık, A.B., 2010, K-Asit'in foto-Fenton ileri oksidasyonunun modellenmesi, optimizasyonu ve toksisitelerinin incelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 127, s20.
- Yaseen, D.A., Scholz, M., 2019, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, International Journal of Environmental Science and Technology, volume 16, p.1193–1226.
- Zhang, J., Zhang, X., Wang, Y., 2016, Degradation of phenol by a heterogeneous photoFenton process using Fe/Cu/Al catalysts, RSC Advances 6, p.13168-13176.
- Zhang, H., Wu, X.G., Li, X.W., 2012, Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered-Fenton process, Chem. Eng. J. 210, p. 188–194.

