

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FENTON OKSİDASYONU İLE ARITIMI

Serpil YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2008

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FENTON OKSİDASYONU İLE ARITIMI

SERPİL YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 01/02/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir

Yrd.Doç.Dr.Bilgehan NAS
(Danışman)

Prof.Dr.Ali BERKTAY
(Üye)

Doç.Dr.M.Faik SEVİMLİ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON OKSİDASYONU İLE ARITIMI

Serpil YILMAZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Bilgehan NAS

2008, 54 Sayfa

Jüri : Yrd.Doç.Dr.Bilgehan NAS

Prof.Dr. Ali BERKTAY

Doç.Dr.M.Faik SEVİMLİ

Bu çalışmada, metal kaplama endüstrisi krom kaplama banyolarından deşarj edilen atıksulardaki Cr^{6+} , KOİ ve renk parametrelerinin fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılacak olan atıksu, Konya’ da faaliyet gösteren ve tüfek üretimi yapan bir işletmeye ait krom kaplama atölyesinden temin edilmiştir. Ayrıca sentetik atıksu kullanılarak Cr^{6+} giderim çalışmaları yapılmıştır. Krom kaplama tesisi atıksu numunesinde Cr^{6+} ve KOİ giderimi, sentetik atıksu numunesinde ise Cr^{6+} ve renk giderimi araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında krom kaplama tesisi atıksuyunda optimum pH=3.5, 200 mg/L H_2O_2 dozunda optimum FeSO_4 konsantrasyonu Cr^{6+} giderimi için 1200 mg/L olup giderim %43, KOİ giderimi için optimum FeSO_4 konsantrasyonu 500 mg/L olup giderim %60 olarak belirlenmiştir. Sentetik atıksuda yapılan çalışmalarda ise, optimum pH=1.5, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 800 mg/L ve optimum FeSO_4 konsantrasyonu 800 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında %97 Cr^{6+} giderilirken, % 99 renk parametresi giderimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal kaplama endüstrisi, Krom kaplama, Cr^{6+} , Fenton, oksidasyon.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

TREATMENT OF METAL PLATING WASTEWATER USING FENTON PROCESS

Serpil YILMAZ

Selçuk University

**Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering**

Supervisor : Asst.Prof.Dr.Bilgehan NAS

2008, 54 Pages

Jury : Asst. Prof.Dr.Bilgehan NAS

Prof.Dr.Ali BERKTAY

Assoc.Prof.Dr. M.Faik SEVİMLİ

In this study, the removal of Cr^{+6} , COD and Colour parameters in waste water discarded from chrome plating tanks by the oxidation of fenton is studied. The waste water is provided from a chrome plating plant at a factory located in Konya manufacturing guns. In addition to this, some experiments with synthetic waste water have been done. The removal of Cr^{+6} , COD are investigated at the chrome plating plant waste water samples and Cr^{+6} , colour removal at the synthetic samples. The optimum pH value at chrome plating plant waste water samples are determined as 3.5, the optimum FeSO_4 concentration for Cr^{+6} removal in 200mg/L H_2O_2 is 1200mg/L which is 43%, optimum FeSO_4 concentration for COD is 500mg/L which is equal to 60%. At the studies with synthetic waste water the optimum pH is determined as 1.5, optimum H_2O_2 concentration as 800mg/L, optimum FeSO_4 concentration as 800mg/L. Under these conditions, 97% of Cr^{+6} removal and 99% colour parameters removal have been obtained.

Keywords : Metal plating industry, Chrome plating, Cr^{6+} , Fenton, Oxidation.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında bana her türlü desteği veren ve çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren sevgili danışmanım Yrd.Doç.Dr. Bilgehan NAS'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım kıymetli Doç.Dr. M.Faik SEVİMLİ hocama teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren sevgili hocam Yrd.Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ ve Arş.Grv.Ahmet AYGÜN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgisi, dostluğu ve her zaman yanımda olduğu için Recep Kaan SİNAN' a sonsuz teşekkürler...

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; özellikle yüksek lisans eğitimimde laboratuvar çalışmam ve tez yazımım sırasında manevi desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve sevgili iki aileme de çok teşekkür ediyorum.

Çevre Mühendisi Serpil YILMAZ
Konya, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1.Metal Kaplama Endüstrisi.....	3
2.1.1.Metal Kaplama Endüstrisinin Tanımı	3
2.2.Elektrolitik Yolla Metal Kaplamacılığı.....	4
2.2.1.Metal Kaplama İşlemi.....	4
2.2.2.Metal Kaplamada İzlenen Aşamalar	6
2.2.2.1. Polisaj İşlemi	6
2.2.2.2.Yüzey Temizleme İşlemi.	6
2.2.2.3.Elektrolitik ve Kimyasal Parlatma	6
2.2.2.4.Banyolarda Kaplama.....	7
2.2.3.Krom Kaplama İşlemi	7
2.3. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	8
2.4.Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Arıtım Alternatifleri	9
2.4.1.Siyanürlü Atıksuların Arıtımı	11

2.4.2.Kromlu Atıksuların Arıtımı.....	12
2.5.Fenton Oksidasyonu Genel Esasları.....	15
2.5.1.Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları.....	16
2.5.1.1. Redoks Reaksiyonları.....	16
2.5.1.2. Koagülasyon Reaksiyonları	17
2.5.2.Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler	17
2.5.2.1.Demir İyonu türünün etkisi	17
2.5.2.2.Demir İyonu konsantrasyonunun etkisi	18
2.5.2.3.Sıcaklığın etkisi	19
2.5.2.4.pH etkisi	19
2.5.2.5.H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	19
2.5.2.6.Reaksiyon süresinin etkisi.....	20
2.5.2.7.UV ışınlarının etkisi	20
2.5.2.8.Havalandırma etkisi	21
2.6. Fenton Oksidasyonu avantaj ve dezavantajları	21
2.7. Fenton ve modifiye fenton prosesleri ile yapılan bazı arıtım çalışmaları	22
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksu ve Özellikleri	27
3.2. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları	28
3.2.1.Optimizasyon Çalışması	28
3.3. Fenton Oksidasyonu Uygulaması	29
3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemler	31
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	34
4.1. Ham Atıksu ile Yapılan Çalışmalar	34

4.1.1.Uygun pH seçimi	34
4.1.2 Uygun FeSO ₄ miktarının belirlenmesi	36
4.2.Sentetik Numune ile Yapılan Çalışmalar	38
4.2.1 Uygun pH seçimi	38
4.2.2 Uygun H ₂ O ₂ miktarının belirlenmesi	40
4.2.3. Uygun FeSO ₄ miktarının belirlenmesi	42
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	45
KAYNAKLAR	51

SİMGELER

ABS	: Alkil benzen sülfonat
AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık kesikli reaktör
Al	: Alüminyum
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
°C	: Santigrad derece
Cd	: Kadmiyum
Cl ₂	: Klorür
CN ⁻	: Siyanür
cm	: Santimetre
Cr ⁶⁺	: Krom +6 değerlikli
Cr ³⁺	: Krom +3 değerlikli
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
F ⁻	: Florür
Fe ²⁺	: Demir +2 değerlikli
Fe ³⁺	: Demir +3 değerlikli
FeSO ₄	: Demirsülfat
g	: Gram
Hg	: Civa
H ₂ SO ₄	: Sülfürikasit
HRT	: Hidrolik alıkonma süresi
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
K ₂ Cr ₂	: Potasyum dikromat
KHP	: Potasyum hidrojen phthalate
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kW	: Kilowatt
l	: Litre
LAS	: Lineer alkil benzen sülfonat
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
µm	: mikro metre
mS	: mikrosiemens
N	: Azot
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni	: Nikel
NO ₂ -N	: Nitrit Azotu
OH ⁻	: Hidroksil
O ₃	: Ozon
Pt-Co	: Platin-Kobalt
Pb	: Kurşun
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetmeliği
SO ₂	: Kükürtdioksit
SO ₃	: Kükürttrioksit

SO ₄	: Kükürttetraoksit
TOK	: Toplam Organik karbon
UV	: Ultraviyole
V	: Volt
W	: Watt
ZSF	: Balık Biyodeneyi
Zn	: Çinko

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Kaplama prosesinin genel akım şeması.....	3
Şekil 2.2. Kromat indirgeme tesisinin akım şeması.....	13
Şekil 2.3. Metal kaplama atıksularında krom arıtımı yapan bir tesisin akım şeması.....	14
Şekil 2.4. Krom ve siyanür arıtımı yapan bir tesisin akım şeması.....	14
Şekil 3.1. Jar test düzeneği.....	30
Şekil 3.2. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	31
Şekil 3.3. KOİ hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	32
Şekil 3.4. Fenton Prosesi Çalışmalarında Kullanılan HACH DR 5000 direkt okumalı spektrometre	33
Şekil 3.5. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan FC6S Velp Scientifica marka jar testi.....	33
Şekil 4.1. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	35
Şekil 4.2. KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	35
Şekil 4.3. Cr^{6+} gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	37
Şekil 4.4. KOİ gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	37
Şekil 4.5. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	39
Şekil 4.6. Cr^{6+} gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişim	41
Şekil 4.7. Renk gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	41
Şekil 4.8. Cr^{6+} gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	43
Şekil 4.9. Renk gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Sektör: Metal sanayii (elektrolitik kaplama, elektroliz usulüyle kaplama) (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 15.5)..	11
Çizelge 2.2. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları.....	22
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri	28
Çizelge 4.1. Cr^{6+} ve KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	34
Çizelge 4.2. Cr^{6+} ve KOİ gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	36
Çizelge 4.3. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi	39
Çizelge 4.4. Cr^{6+} ve Renk gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	40
Çizelge 4.5. Cr^{6+} ve Renk gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	43

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artması, şehirleşme ve endüstrileşme sonucu çeşitli kirleticiler sulara karışmakta ve su kaynaklarının kalitelerinin bozulmasına, nihayetinde de kirlenmesine neden olmaktadır. Su kaynaklarını kirleten maddeler arasında ağır metaller, çevrede ve canlılarda birikme özelliği göstermeleri, toksik özellikleri ve çeşitli sağlık sorunlarına sebep olmaları dolayısı ile ayrı bir öneme sahiptir ve mutlaka sulardan giderilmeleri gerekmektedir. Eser miktarlarda bile toksik etki yapan bu metaller arasında en önemli grubu Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, As, gibi metaller oluşturmaktadır.

Ağır metaller metal kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atıksular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu sebeple, metal kaplama endüstrisi, endüstriyel atıksuların arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar metal kaplama proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Kaplama çeşitliliğinden dolayı atıksuların ağır metal içeriği karmaşık ve yüksek, rengi koyu ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri yüksektir. Uygulanan prosese, kaplama türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun ağır metal içeriği, pH'sı, rengi ve KOİ değeri farklılıklar gösterir.

Metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtılması amacıyla farklı sistemler geliştirilmiştir. Bunların arasında siyanürlerin oksidasyonu, +6 değerlikli kromun +3 değerlikli hale indirgenmesi ve çöktürülmesi, asit artıkların nötralizasyonu, metal artıklarının kimyasal yolla çöktürülmesi, iyon değiştirme, ters ozmos, nötralizasyon, adsorbsiyon arıtma teknolojileri sıralanabilir. Metal endüstrisi atıksularının biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin metal kaplama atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir.

Fenton prosesinin farklı endüstrilerin atıksularının arıtılmasına yönelik araştırmaların yaygın olmasına rağmen metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan atıksuların fenton oksidasyonu ile arıtımına ilişkin çalışmalara literatürde çok fazla rastlanmamaktadır. Ancak, Renk, KOİ ve ağır metal gideriminde geleneksel arıtma yöntemlerinin yanında ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton prosesinin kullanımı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada; metal kaplama endüstrisi atıksularında krom kaplama banyolarından deşarj edilen atıksularda Cr^{6+} , KOİ ve renk parametrelerinin fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Konya ilinde faaliyet gösteren tüfek fabrikaları yoğun bir şekilde krom, nikel, çinko ve alüminyum kaplama yapmaktadırlar ve atıksuları alıcı ortamlar için önemli derecede tehdit oluşturmaktadır. Çalışma ile elde edilecek sonuçların mevcut atıksu arıtma tesislerinin rehabilitasyonunda da önemli veriler ortaya koyması beklenmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

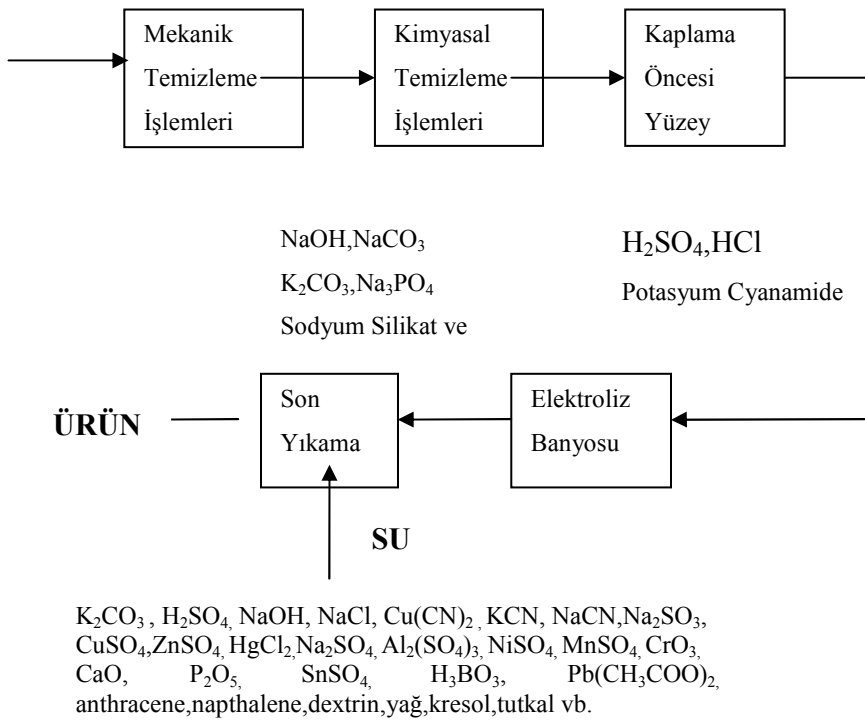
2.1. Metal Kaplama Endüstrisi

2.1.1. Metal kaplama endüstrisinin tanımı

Metal yüzeyini işleyerek, kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan bu endüstri dalı, çok çeşitli işlemleri içermektedir. Bununla beraber bir sınıflama yapılacak olursa, prosesler genel olarak üç ana grupta toplanır.

1. Temizleme ve ara kaplama
2. Boyama
3. Metal kaplama

Şekil 2.1.'de genel olarak bir kaplama prosesinin akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.1. Kaplama prosesinin genel akım şeması (Demir ve ark. 2000)

2.2. Elektrolitik Yolla Metal Kaplamacılığı

2.2.1. Metal kaplama işlemi

Doğa koşulları ve benzeri oksitleyici ortamda kullanılan birçok metallerin (elementlerin) aşınmaya uğramasını önlemek için üstüne, bu ortamlardan etkilenmeyen başka elementle kaplanmasına "Galvanoteknik" kaplamacılık denmiştir (Yonar 1979).

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi bir çok metal işleme yönteminde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni elektrolitik kaplamadır. Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir. Kaplama koruma yada süsleme amacıyla uygulanır ya da her iki neden söz konusudur. Elektrolitik şekillendirme metal birikiminin kullanıldığı başka bir yöntemdir. Bu yöntemde biriken tabakanın kalınlığı normal kaplamada uygulananadan çok daha fazladır ve yüzeyde biriken metal birikim tamamlandıktan sonra yüzeyden ayrılabilir. Metalin kalınlığı kendi başına yetecek ve dayanıklı olacak şekilde ve biriktiği yüzeyin geometrik şeklini alacak ölçüde olmalıdır.

Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır. Elektriksel araçlar ise ana güç kaynağından gerekli düşük gerilimi (doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edici araçlardır. Bazı hallerde motor jeneratörler'de kullanılmaktadır. Bu arada kaplama hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim vardır (Uyanık 1992).

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir, kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve

diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir, bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi ve diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleride önemlidir, özellikle sıcaklık, karıştırma ve elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı önem taşır. Anotun kimyasal özellikleri önemli iken bunun yanında katotun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar (Berkem 1978).

2.2.2. Metal kaplamada izlenen aşamalar

2.2.2.1. Polisaj işlemi

Polisaj işlemi tek motorlu sistemlerden tam otomatik sürekli sistemlere (band polisajı) geçmiş büyük bir aşama göstermiştir. Zamak, pirinç (sarı) parçaların önce çelik telden fırçalarla çapakları alınır. Ayrıca özel keçe ve özel cilalarla kumaştan veya sisal fırçalarla parlatılmaları sağlanır. Kaplanacak yüzeyler bir ayna parlaklığına getirilir.

2.2.2.2. Yüzey temizleme işlemi

Yüzeyi yağ ve cila artıklarından organik yağlardan oluşan kirlilik alkalik sıcak yağlama banyolarında sabunlaştırma ile giderilebilir. Hazır terkipler (ilaçlar) % 5 - 10 oranında suda eritilerek 65 - 70 °C' de 15 - 20 dakika müddet ile işleme tabi tutulurlar. Terkipte genellikle “sudkostik, soda, trisodyum fosfat” ile inhibitör veya emülgatör gibi yardımcı kimyasallar bulunur.

Demir ve çelikten imal edilmiş parçaların yüzeyindeki oksit ve pasın giderilmesi için tuz ruhu, sülfürik asit tek başına veya her ikisinin karışımı muhtelif konsantrasyonlarda kullanılır. Pas ve kireç çözücüsü, yüksek kesafeti, etkin pas alıcı ve kireç sökücü özelliğiyle, temel metale etki vermeyen özelliğiyle geniş bir kullanım alanını kapsar. Parça yüzeyinde kaynak ve lehimleme sonucu oluşan pisliklerin giderilmesinde de pas ve kireç sökücü kullanılmaktadır.

2.2.2.3 Elektrolitik ve kimyasal parlatma

Metal, elektrolitik bir pilde anot olarak kullanılır. Metalin çözünmesi o şekilde olur ki, yüzeydeki pürüzler kalkar ve yüzey düz ve parlak olur. Elektrolitik parlatma işlemi her metal için özel terkiplerde (özel banyolarda) yapılır.

Dışarıdan bir potansiyel uygulamadan, metali kendisini çözen bir banyoya daldırıp kimyasal çözünmeye uğratarak yüzeyinin düzeltilmesi işlemi ise kimyasal

parlatmadır. Reaksiyonun yürüyüşü elektrolitik parlatmaya benzer, tek farkı burada iki ayrı elektrot (anot ve katot) olmayıp, anot ve katot olarak oluşmakta ve anodik bölgeler film yardımıyla aşınmaktadır.

2.2.2.4 Banyolarda kaplama

Parçalar elektrolite daldırılır ve akım verilir, bazı durumlarda da parçalar akım altında asılır. Aksi halde metal yüzeyinde bir oksit tabakası oluşur. Kaplama işleminin aralıksız devam etmesi gereklidir. Birbirini takip eden kaplama banyolarında da parçalar havada bekletilmemelidir. Akım kesilmesi gibi durumlarda ise son kaplanmış veya yarı kaplanmış parçalar bir sonraki yıkama banyosunda bekletilmelidir. En son kaplamadan çıkan parçalar (kaplama işlemi biten parçalar) demineralize sıcak suda 95 °C' de 5 - 10 dakika bekletilir ve işlem tamamlanmış olur.

2.2.3 Krom kaplama işlemi

Galvontechnik elektroliz usulü ile krom kaplama, kuruluş amaçları ve özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

- Parlak, dekoratif krom kaplama ve soğuk krom banyoları
- Sert krom kaplama banyoları,
- Özel krom kaplama banyoları
 - Tetrakrommat Banyosu=krom banyosu
 - Kendi kendini ayarlayan krom banyosu
 - Çatlaksız - Gözeneksiz krom kaplama banyoları
 - Mesamatlı (İri Dokulu) Krom kaplama banyoları
 - Krom Banyosu

Yukarıda değişik adlarla sınıflandırılan krom banyolarının elektrolit yapılarının kökleri aynıdır.

Krom kaplama banyolarının birbirinden ayıran önemli noktalar ise şunlardır.

- Krom asit konsantrasyonları
- Yabancı asit cinsler ve miktarları
- Banyoların kaplama sıcaklıkları
- Kaplama akım yoğunlukları
- Kaplama kalınlıkları ve kaplama süreleri ,kuruluş amaçları

Krom kaplama tesislerinin kuruluşunda banyo çeşitlerine göre çok değişik özellikler taşımaz.

Galvano teknikte en önemli faktör, kaplanacak malzeme yüzeyinin temizliğidir. Parçalar krom elektrolitlere daldırılmadan önce tabi tutulacağı işlemler çok önemlidir. Kaplanacak yüzeyin temizliği yetersiz ise yapılan tüm çalışmalar boşunadır. Malzeme, zaman ve enerji kaybına sebep olunur.

Krom kaplanacak parçanın (kalıp, silindir, mil, vs.) şekline göre gereken polisajı yapılır. Çünkü, önce yüzeyindeki polisaj, cila vs. artıkları giderilmelidir. Organik yağlardan oluşan kirlilik, alkalik sıcak yağ alma banyolarında sabunlaştırma yolu ile giderilebilir. Kaplanacak parça, % 5-10 gibi oranda suda eritilerek hazırlanan çözeltiyle, 65-70 °C’ de ve 5-15 dakika gibi müddetle temizlemeye tabi tutulur.

Burada en etken kimyasallar Na_3PO_4 – NaOH – Na_2CO_3 ’ tır. Elektrolitik yağ almada da bu maddelerle birlikte bazı ilave tuzlar (emülgatör ve inhibitör) kullanılmaktadır. Dolayısıyla normal hidrojen gazı miktarı, anotta çıkan oksijen gazının iki katı olduğundan temizleme etkisi katotta daha fazladır. Mineral yağlar sabunlaşmazlar, bunlara değişik uygulama gerekmektedir.

2.3. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Metal kaplama işlemlerinde oluşan atıksuların her birinin kimyasal karakterleri ve hacimleri farklıdır. Sıyırma, yıkama, temizleme ve kaplama işlemlerinden oluşan atık sular; karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi kaçaklarını veya atıklarını ve siyanür konsantratlarını içerir. Ayrıca siyanürlü

alkalama suları, derişik asit ve pikle atıkları, asitli çalkalama suları, kromatlar, derişik alkali maddeler, metal bileşikleri, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar metal kaplama tesislerinde oluşan diğerk atıklar olarak sayılabilir.

Metal kaplama tesislerinde oluşan toplam sıvı atıklar fazla hacimli değıldir, ancak çok tehlikelidir. Oldukça toksik atıklardır. En önemli toksik bileşenleri metaller, asitler, krom, nikel, kalay ve siyanürlerdir.

Metal kaplama tesislerinin atık suları hem alkali hem de asidik özellikte olabilir. Siyanürlü veya temizleme banyolarının kullanımı ile oldukça yüksek pH'lı buna karşılık kromat banyoları için asidik atıklar verir. Krom kaplama tesislerinden krom içeriğı yüksek atıklar, çinko kaplama tesislerinde de siyanürlü atıklar gelir (şengöl 1991).

2.4. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Arıtım Alternatifleri

Metal kaplama atıkları toksik metal tuzlarını ve siyanürleri içerir. Siyanür artıkları, hidrojen siyanürün oluşumunu önlemek üzere asitli atıklardan ayrılmalıdır. Siyanür içeren atıklar aynı zamanda nikel içeren atıklardan ayrılmalıdır. Çünkü nikel siyanürün arıtılması güçtür. Elektrokaplama endüstrilerinin proses atıksularını ayrı ayrı toplaması ve arıtılmasının bir diğerk önemli nedeni de, farklı işlemlerde farklı amaçlar için kullanılan kimyasalların aynı tankta bir araya geldiğinde patlayıcı reaksiyonlara girebilmesi ve tehlikeli kimyasalların oluşumuna neden olabilmesidir. Güçlü asit ve bazın yanyana gelmesi ile patlayıcı reaksiyonların olması, asitlerin siyanürle reaksiyona girip öldürücü hidrojen siyanürün oluşumuna yol açması bu tip reaksiyonlara verilebilecek örneklerdir. Ayrıca proses atıksularının ayrı tanklarda toplanması arıtımı daha kolaylaştırır ve arıtmadaki verimi artırır.

Metal kaplamada kullanılan kaplama tuzlarını geri kazanmak üzere iyon değışimi veya ters ozmoz kullanılmaktadır. Krom kaplama tesislerinden gelen atık suların kromunun arıtılması gereklidir. Metal kaplama tesisleri atık sularında uygulanması gereken arıtma işlemlerini řu şekilde özetlemek mümkündür.

- Siyanürlerin oksidasyonu
- +6 değerlikli kromun +3 değerlikli hale indirgenmesi ve çöktürülmesi
- Asit atıkların nötralizasyonu
- Metal atıklarının kimyasal yolla çöktürülmesi
- Çökeltim
- İyon değişimi
- Ters ozmos
- Nötralizasyon

Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon redüksiyon iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojisi, ters osmoz, adsorpsiyon gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır (Kratochvil ve Volesky 1998). Bu teknolojiler ağır metal iyonlarının yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda verimli arıtım sağlamakta ancak özellikle çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarındaki metallerin (1-100 mg/L) arıtımında etkisiz kalmakta veya çok pahalı olmaktadır. Ayrıca bu ileri teknolojik işlemlerle tam olarak metallerin arıtılamaması, pahalı ekipman ihtiyaçları, yüksek kimyasal madde ve enerji ihtiyaçları ve işlem sonucunda toksik özellikte çamur oluşturma gibi dezavantajları da vardır.

Çevre ve Orman Bakanlığı' nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı yönetmeliğinde belirtildiği üzere elektrolitik metal kaplama sanayi sektörü metal sanayi sektörü içerisinde yer almaktadır. Buna göre SKKY' de verilmekte olan çizelge 2.1.' de elektrolitik metal kaplama endüstrisi atıksularının karakterizasyonunda dikkate alınan önemli parametreler belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Sektör: Metal sanayii (elektrolitik kaplama, elektroliz usulüyle kaplama) (SKKY, Tablo 15.5)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/l)	100	-
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
NİTRİT AZOTU (NO ₂ -N)	(mg/L)	5	-
AKTİF KLOR	(mg/L)	0.5	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	1	-
KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	-
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F ⁻)	(mg/L)	50	-
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	3	-
KADMIYUM (Cd)	(mg/L)	-	0.2
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	2	-
pH	-	6-9	6-9

2.4.1. Siyanürlü atıksuların arıtımı

CN içeren çinko kaplama atıkları alkalidir. Ancak siyanürün tam olarak giderilebilmesi için pH > 8.5 olması gerekir. pH'ı yükseltmek için ortama NaOH ilave edilir. pH değeri, pH metre ile otomatik olarak ayarlanır (Şengül 1991).

Siyanür arıtımında uygulanan yöntemleri şu şekilde özetlemek mümkündür:

- A) Klor ve hipokloritler ile kimyasal oksidasyon
- B) Potasyom permanganat ile kimyasal oksidasyon
- C) Ozon ile kimyasal oksidasyon

- D) Elektrokimyasal oksidasyon
- E) Biyolojik yöntemler
- F) Fiziksel ve kimyasal yöntemler

2.4.2. Kromlu atıksuların arıtımı

Metal kaplama tesislerinden gelen kromlu atıksuların arıtılması için kimyasal çöktürme işlemi uygulanır. Altı değerlikli krom önce üç değerlikli hale indirgenir ve daha sonra kireç ile çöktürülür. Bu arıtma süreci indirgeme ve çöktürme adımlarından oluşmaktadır.

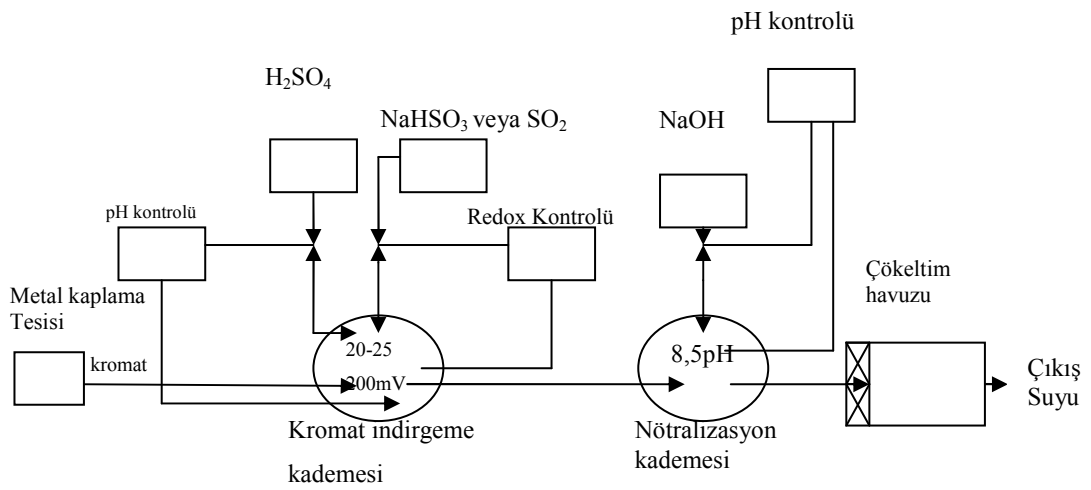
Kromlu atıkların indirgenmesinde kullanılan indirgen maddeler demir sülfat, sodyum metabisülfid veya kükürt dioksittir. Ferro sülfat ve sodyum metabisülfid kuru halde veya çözelti halinde beslenebilir. SO_2 ise sisteme doğrudan doğruya gaz silindirlerden difüze edilir. Krom gidermede kullanılan ferro sülfat çeşitli endüstriyel proseslerde yan ürün olarak elde edilebildiğinden ucuz bir indirgendir. Ferro sülfat, kromik asit ve kromatları krom sülfata dönüştürür. Bu indirgen maddenin en önemli sakıncası verdiği çamur miktarının diğer reaktiflere kıyasla biraz daha fazla olmasıdır.

Sülfidler, bisülfidler, metabisülfidler ve serbest kükürt dioksit aktif indirgen maddelerdir. Bu bileşikler ferro sülfatın yerine indirgen madde olarak kullanılabilirler ve çok daha az çamur oluştururlar.

Krom (+6) 'nın indirgenmesi olayı düşük pH değerlerinde çok verimli bir şekilde gerçekleştiğinden dolayı, kimyasal indirgen maddenin asidik özellikte olması gereklidir. Ferro sülfat indirgen madde olarak kullanıldığında, Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e oksitlenir. Cr^{6+} ise Cr^{3+} 'e indirgenir. Eğer metabisülfid veya kükürt dioksit kullanılırsa, SO_3 kökü SO_4 'e dönüştürülür. Asitlendirme bikromatları kromik (krom+3) tuzlarına indirger. Bu nedenle indirgenmeyi asidik ortamda yapmak ve bunu takiben alkali ortamda çöktürme yapmak gerekir.

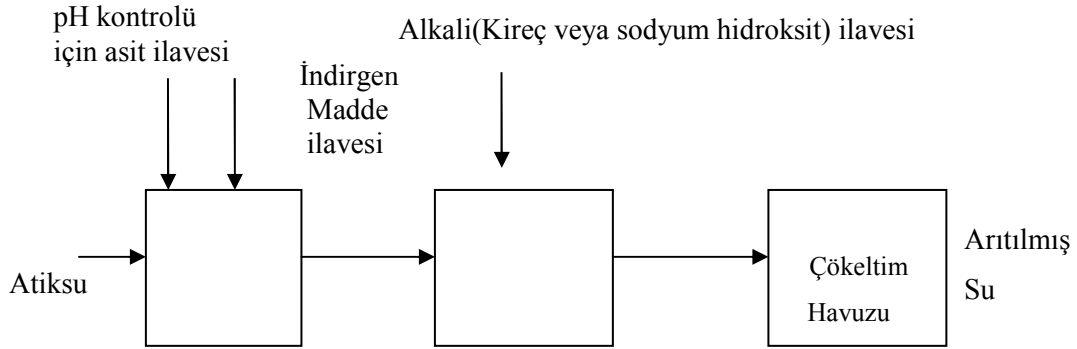
Kromun indirgenmesi sodyum metabisülfite kullanılarak da yapılabilir. Bu durumda indirgeme H_2SO_3 ile olur. H_2SO_3 aşağıdaki kütle dengesine göre iyonize olur. Metabisülfite kullanıldığında, $Na_2S_2O_5$ sodyum bisülfite hidrolize edilir;

İndirgenme tamamlandıktan sonra pH=9-10'a yükseltilerek krom hidroksit halinde krom (+3) çöktürülür. Bu prosesin akım şeması Şekil 2.2.' de görülmektedir.



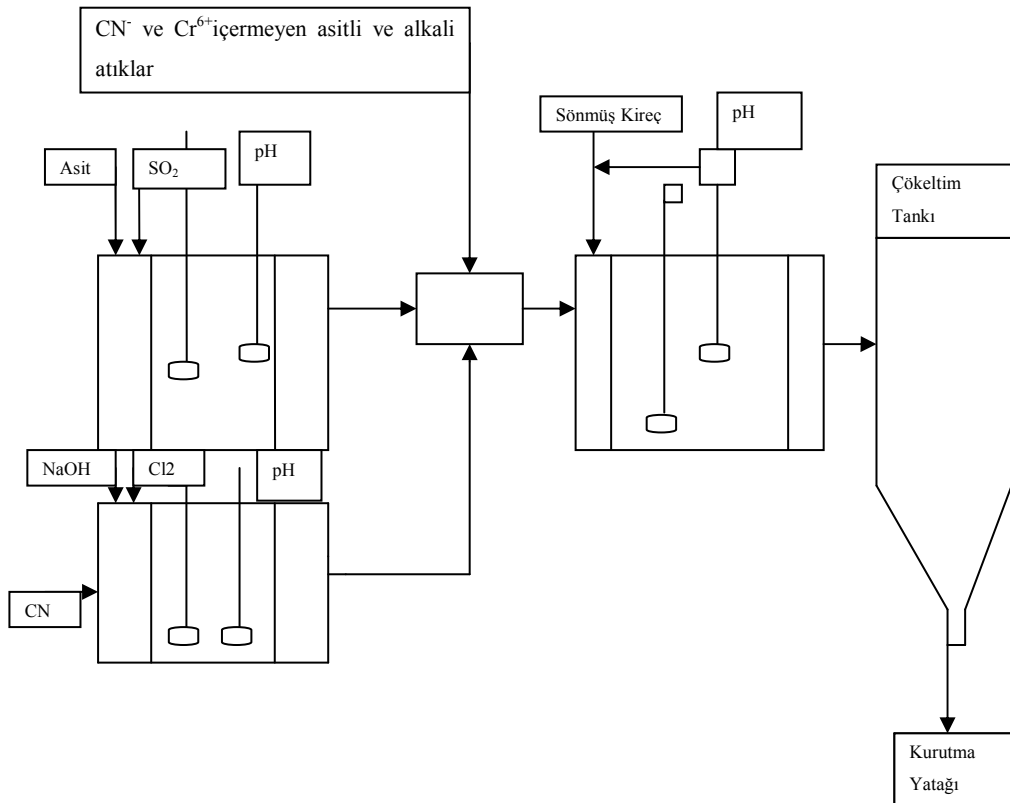
Şekil 2.2. Kromat indirgeme tesisinin akım şeması (Şengül 1991)

Şekil 2.3.'de kromlu atıksuların arıtımında kullanılan bir tesisin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.3. Metal kaplama atıksularında krom arıtımı yapan bir tesisin akım şeması

Krom ve siyanür arıtımı yapan bir tesisin akım şeması Şekil 2.4.' de görülmektedir.



Şekil 2.4. Krom ve siyanür arıtımı yapan bir tesisin akım şeması (Şengül 1991)

2.5. Fenton Oksidasyonu Genel Esasları

Fenton metodu, 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilmiş bir metottur. Fe^{2+} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitlenme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit ferro iyonu sistemi “ Fenton reaktifi” olarak bilinmektedir (Spetch ve diğ., 1996).

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir. (Kang ve Hwang 2000).

1. Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2 – 5 arasındadır.
2. Önce Fe^{2+} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{2+} bu esnada Fe^{3+} e yükseltgenir.
3. Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe^{3+} floklarının en uygun çökebilme aralığı olan $\text{pH} = 7 - 8$ ' e getirilir.
4. Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{3+} floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler dolayısıyla bertarafı zor olmaktadır.

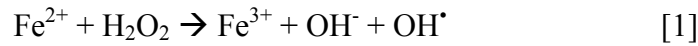
2.5.1. Fenton oksidasyonu reaksiyonları

2.5.1.1. Redoks reaksiyonları

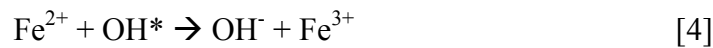
Fenton oksidasyonu reaksiyonunun temeli yüksek oksitleme kapasitesine sahip OH* radikallerinin oluşumudur. Fenton reaksiyonunun mekanizması oldukça komplekstir ve kararlı sonuçlar alabilmek için optimum şartlar korunmalıdır. Fe²⁺ ve hidrojen peroksidin reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır. Fenton oksidasyonu için en uygun değer olan pH 3-4 değeri sürekli kontrol edilerek stabil kalması sağlanmalıdır (Kang ve Hwang 2000, Neyens and Baeyens 2003).

Organik maddelerin ve Fe²⁺ iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde Reaksiyon 1'deki kompleks reaksiyonlar meydana gelir (Walling ve Kato 1971).

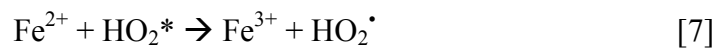
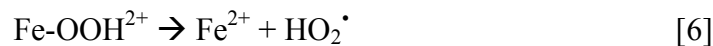
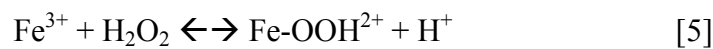
Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Chamarro ve diğ., 2001).

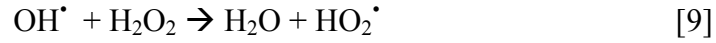
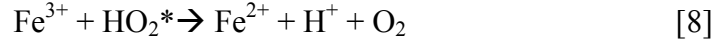


Ortamdaki Fe²⁺ hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonuyla Fe³⁺'e yükseltgenir.



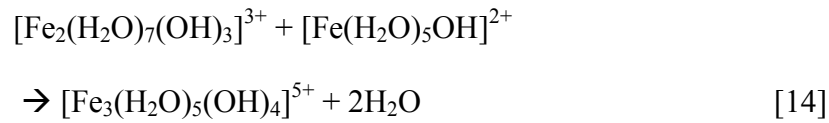
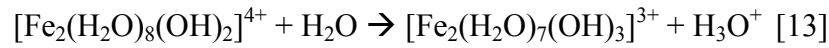
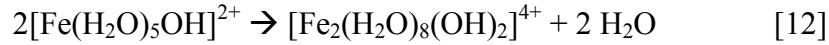
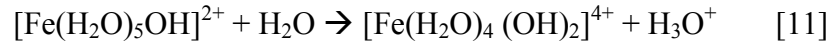
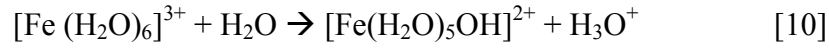
Fe³⁺ ün katalitik etkisiyle hidroksil ve hidroperoksil radikal oluşum mekanizmaları ile hidrojen peroksit bozunur.





2.5.1.2. Koagülasyon reaksiyonları

Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk giderimi açısından da avantaj sağlamaktadır. Demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir (Kuo 1992).



2.5.2 . Fenton oksidasyonuna etki eden faktörler

2.5.2.1 . Demir iyonu türünün etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H_2O_2 bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe^{2+} veya Fe^{3+} tuzlarından hangisinin reaksiyonun katalizinde kullanıldığının önemi olmadığı vurgulanmış, ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (<10-25 mg/l gibi) Fe^{2+} 'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Reaksiyon 15'den de görüleceği gibi; klorür veya sülfat tuzlarının ortamda bulunması, yüksek hızlı uygulamalarında Cl_2 oluşumu dışında başka bir olumsuzluğa yol açmaz (Kuo 1992).



2.5.2.2 Demir iyonu konsantrasyonunun etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu, verimi arttırıcı etkide bulunamaz. Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder (Bishop 1968).

Bir atıksuya Fenton prosesinin uygulanabilmesi için (Bishop 1968);

- Organik madde konsantrasyonuna bakılmaksızın reaksiyonun makul bir zaman diliminde gerçekleşmesi için minimum demir konsantrasyonu 3-15 mg/L arasında olması,
- Fe/Organik Kirlilik Yüğü = 1/10-50 (Ağırlık/Ağırlık) mertebesinde bulunması,
- Atıksuyun karakteristiğinin, Fe'i bağlayarak etkinliğini giderecek fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve okzalik asit gibi maddeleri belirgin ölçüde içermemesi gerekmektedir.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için, uygulamada, gerekli demir konsantrasyon aynı zamanda $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı şeklinde de ifade edilmektedir. Bu amaçla kullanılan genel aralık değerleri: 1/5-25 (Ağırlık/Ağırlık) şeklindedir (Bishop 1968).

2.5.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık artışı Fenton reaksiyonunun hızını arttırır. Bu hız artışı 20 °C'nin altında daha güçlüdür. Sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkması H₂O₂'yi H₂O ve O₂'ye bozunduracağından oksidasyon verimi düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir (Bishop 1968).

Yüksek kirlilikte atıkların ön arıtma işlemleri için Fenton uygulamasında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H₂O₂ ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarında sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.

2.5.2.4. pH'ın etkisi

Fenton uygulamalarında optimum pH:2-4 aralığındadır. pH 3.5'den düşük olduğu zaman, H₂O₂ ve Fe²⁺ daha karardır. Bazik bölgede verimin düşmesi sulu Fe²⁺ iyonunun Fe³⁺ kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır. FeSO₄ ilavesi ile pH'da düşme meydana gelir. Bunun sebebi içerisinde serbest halde H₂SO₄ bulundurmasıdır. H₂O₂ ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa, H₂O₂'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere yöneldiği söylenebilir (Duman 2006).

2.5.2.5. H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Organik bileşikleri okside edecek olan hidroksil radikalleri doğal olarak kendiliğinden oluşmamaktadır. Bu tür arıtma prosesi için laboratuardaki uygulamalarda zincirleme oluşan reaksiyonların profili açıklayıcı olabilmektedir.

Bilindiği üzere, her reaksiyon basamağında kendine özgü bir reaksiyon hızı vardır. Eğer ortamda yeterince H_2O_2 bulunmuyorsa proses esnasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Fazladan H_2O_2 ilavesiyle reaksiyonlar seri olarak devam ettirilebilir. Bu toksisite giderme maksatlı atıksu arıtımında sık sık gözlemlenebilir. H_2O_2 optimum dozuna ulaşıldığında KOİ giderimi ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir. Optimum dozun üzerindeki H_2O_2 ilavesi ise verimi arttırmadığı gibi, verimlilik kontrolü için yapılacak olan KOİ, BOİ gibi deneysel çalışmalarda girişime neden olması açısından sıkıntı doğurur.

2.5.2.6. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve H_2O_2 konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır.

Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir (Aydın 2002).

2.5.2.7. UV ışınlarının etkisi

UV ışınlarının Fenton uygulamasına olan pozitif etkileri literatürde birçok çalışmada belirtilmiştir. Bir örnek olarak, farklı ışın yoğunluklarında Fenton uygulaması yapılmış olan bir çalışmada EQ 1023-4Z H.Peschl, civa orta basınç lambası kullanılarak 160 kW/m^3 'lük UV ışın yoğunluğunda TOK gideriminde %70'lik bir verim elde edilmiştir. Aynı deney karanlıkta tekrarlandığında verimin %17 mertebesinde kaldığı gözlemlenmiştir.

Buradan açıkça ışıklı ortamın Fenton reaksiyonunun verimini artırdığı görülmektedir. Demir katalizör bulunmasa dahi UV ışınları H₂O₂'den hidroksil radikalleri oluşmasını sağlayabilmektedir.

2.5.2.8. Havalandırma etkisi

Oksijene doymuş ortamda yapılan Fenton uygulaması reaksiyonlarının düzenli yürümesini sağlayacaktır.



Reaksiyon 16.'da görülen hidroksil radikali organik maddeyi, organik radikale dönüştürmektedir. Serbest oksijenin varlığında Reaksiyon 17 gerçekleşerek peroksil radikali meydana gelerek oksitlenme zinciri başlar. Oksijen yokluğunda ise Reaksiyon 18 meydana gelerek yeni bir organik tür meydana gelir. Burada moleküler yapının parçalanmasının aksine bir büyüme söz konusudur.

2.6. Fenton Oksidasyonu Avantaj ve Dezavantajları

Fenton oksidasyonu ve koagülasyon proseslerinin avantajları bulunmaktadır. Sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Çizelge 2.2' de Fenton Metodunun avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Flaherty ve Huang 1992).

Çizelge 2.2. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım ihtiyacı az	İlave Kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı proseslere uygunluğu	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlama süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1 – 2 saat)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur arıtımı	Özel emniyet düşüncesi
Düşük çıkış KOİ değeri	
Kolay uygulanan proses olması	

2.7. Fenton ve Modifiye Fenton Prosesleri ile Yapılan Bazı Arıtım Çalışmaları

Literatür incelendiğinde Fenton oksidasyonunun pek çok kirletici parametrenin arıtımı için kullanılmış olduğu görülmektedir.

Bali ve diğ., (2004) tarafından yapılan çalışmada, tekstil boyamada kullanılan Direct Yellow 12 (DY12) ve Direct Red 28 (DR28) içeren sentetik atıksularının oksidasyonunda UV, UV+H₂O₂, Foto-Fenton kullanmıştır. Elde edilen sonuçlar UV veya H₂O₂'nin tek başına kullanılması durumunda renk giderme veriminin ihmal edilebilir seviyelerde olduğunu göstermiştir. Elde edilen max. mineralizasyon verimleri ve reaksiyon süreleri DY12 ve DR28 için sırasıyla %100-60 dak ve %98-90 dak.'dır.

Aydın ve diğ., (2002) tarafından yapılan çalışmada, Afyon alkaloidleri atıksularının arıtımında fenton prosesini kullanmıştır. Gerçek işletme koşulları

dikkate alınarak havasız reaktörün besleme suyunun seyreltilmesi ardışık kesikli reaktör (AKR) çıkış suyu ile yapılmış ve başlangıç KOİ' sinin %1.6-2'sini oluşturan ve biyolojik arıtmadan gelen mikrobiyal ürünlerin de bulunduğu bu çıkış suyu kullanılarak Fenton oksidasyonu yapılmış ve 600 mg/l FeSO_4 ve 200 mg/l H_2O_2 optimum dozlarında fenton oksidasyonu ile KOİ'de %90, renkte ise %95 giderim sağlanmıştır.

Tekin ve diğ., (2005) tarafından yapılan çalışmada, ilaç atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini arttırmak amaçlı Fenton oksidasyonunu ön arıtım olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonu sonucu %45-65 değerleri arasında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Fenton prosesinin hemen ardından ardışık kesikli reaktör (AKR) ile aerobik arıtım uygulandığında KOİ giderim veriminin % 98'e ulaştığını ve deşarj standartlarının sağlandığını belirtmişlerdir.

Esplugas ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada, fenol parçalanmasında fotokatalitik oksidasyon, O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve Fenton proseslerinin karşılaştırılması üzerine yaptıkları çalışma sonucunda reaksiyonunun diğer reaksiyonlara göre çok daha hızlı olduğu, fotokatalitik ve UV proseslerine nazaran yaklaşık 40 kat, ozon ile oksidasyona nazaran ise 5 kat hızlı olduğu görülmüştür. O_3/UV 'de max. fenol parçalanması %92.6; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 'de %93.4; UV 'de %24.2; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'de %90.6; $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'de %99.4; fotokatalitik oksidasyonda %77.7 iken ozon ve Fenton ile oksidasyonda %100 giderim sağlanmıştır.

Dutta ve ark. (2001) metilen mavisinin Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranını 1/1 (mol/mol) olarak belirlemişlerdir. Çalışmada pH = 2,2- 2,6 iken 1 sa sonunda boya giderimi %98'den fazla ve KOİ giderimi de %81 olarak bulunmuştur.

Lin ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada aniyonik alkil benzen sülfonat (ABS) ve lineer alkil benzen sülfonat (LAS) içeren evsel ve endüstriyel deterjan atıksularının Fenton metodu ile arıtımını incelemişlerdir. Kinetik çalışmanın da yer aldığı çalışmalarının sonucunda optimum Fe^{2+} dozu = 90 mg/L, optimum H_2O_2

dozu = 60 mg/L, arıtma süresi = 50 dk ve optimum pH = 3 olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında ABS ve LAS giderimi %95'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Kang ve ark. (2000) tekstil atıksularındaki rengin giderimi için foto-Fenton metodunu denemişlerdir. Bu çalışmada 30 dk'lık bir reaksiyon süresi sonunda %96'lık bir renk giderim verimi elde edilmiş, ancak KOİ giderim verimi %36'larda kalmıştır. Optimum pH = 3-5, optimum Fe^{2+} dozu = 20 mg/L, optimum H_2O_2 dozu 100 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen en başarılı UV ışık şiddeti de 64 W değerindedir.

Saltmıras ve ark. (2000) Etilen Thioura'yı (ETU) anodik Fenton, elektrokimyasal Fenton ve klasik Fentonla arıtmaya çalışmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda en iyi verimin anodik Fenton uygulamasında elde edildiği görülmüştür. Bulunan optimum Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı: 1/10'dur. Ayrıca ETU'nın anodik Fenton ve elektrokimyasal Fenton ile gideriminde reaksiyon sıfıncı derece bir reaksiyon olarak bulunmuştur.

Huang ve ark. (1999) petrokimyasal atıksuların ileri arıtımında elektro-Fenton yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Aynı zamanda klasik Fentonu da denemişler ve sonuçları mukayese etmişlerdir. İki oksidasyon uygulamasında da aynı koşullar altında arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. Fe^{2+} = 1200 mg/L, H_2O_2 = 600 mg/L ve pH = 3,5 civarında uygulanan klasik Fenton oksidasyonunda KOİ giderimi %35 bulunurken bu değer elektro-Fenton oksidasyonunda da %86'ya çıkmıştır.

Huang ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada yüksek KOİ içeren atıksuyun elektro-Fentonla arıtımını incelemişler ve %98 civarında bir KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Lau ve ark. (2001) klasik Fenton oksidasyonu ile sızıntı suyunun arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda 1 g KOİ başına 0,28 g Fe^{2+} ve 0,18 g H_2O_2 kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe^{2+} dozu = 300 mg/L

ve optimum H_2O_2 dozu = 200 mg/L bulunmuştur. Bu şartlar altında giriş KOİ değeri 15700 mg/L iken çıkış KOİ değeri 447 mg/L'ye kadar düşmüştür.

Yu ve ark. (1998) Fenton prosesi ile 4,4'-diaminostilben-2,2'-disülfonik asit içeren atıksuyun arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Optimum Fe^{2+} dozu 150 mg/L ve optimum H_2O_2 dozu 2000 mg/L olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında KOİ gideriminde %90 ve renk gideriminde de %95 civarında verimler elde edilmiştir.

Sheu ve Weng (2001) tarafından yapılan çalışmada üretim sırasında kostik kullanan bir Olefin tesisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen optimum pH = 1,8-2,4 olmuştur. Ayrıca optimum reaksiyon süresi = 50 dak, optimum T = 90°C, optimum Fe^{2+} dozu = 100 mg/L ve optimum H_2O_2 /KOİ oranı = 1,1 olarak bulunmuştur. Elde edilen KOİ giderim verimi ise %99,5'in üzerindedir.

Heidmann ve Calmano (2007) yaptıkları çalışmada laboratuvar ortamında ağır metallerin (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , $Cr_2O_7^{2-}$) giderimi için alüminyum elektrotlu bir Elektrokoagülasyon sistemi tasarlamışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu, metal sayısı ve akım yoğunluğu gibi parametreler ve bunların Elektrokoagülasyon prosesine etkileri incelenmiştir. 50–5000 mg/l arasındaki Zn, Cu, Ni ve Ag başlangıç konsantrasyonları giderme hızını etkilememekte, daha yüksek başlangıç konsantrasyonları ise daha hızlı bir Cr giderimi sağlamaktadır. Akım yoğunluğunu arttırmak elektrokoagülasyonu hızlandırmakta fakat etkinliğini azaltmaktadır. Zn, Cu ve Ni aynı giderme hızını göstermiştir. Bu çalışma, incelenen metallerin giderim mekanizmalarını göstermektedir. Zn, Cu, Ni ve Ag iyonları hidrolize olup ve hidroksit halinde çökmektedir.

Gao ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada atık sularındaki Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirmek ve sonrasında tüm kromu 0,5 mg/l değerinin altına düşürmek için birleşik bir Elektrokoagülasyon-flokülasyon prosesi tasarlanmışlardır. Cr^{6+} 'yı indirmek için asidik ortam uygulanmış ve krom hidroksit ve demir hidroksitin çökmesi için koagülasyonda nötral ortamın daha yararlı olduğu bulunmuştur. Demir hidroksit oluşumu bir tüpten basınçlı havanın koagülasyon ünitesine verilmesi ile sağlanmıştır. Hava sadece demiri okside etmekle kalmamakta aynı zamanda

partiküllerinde karışmasını sağlamaktadır. Atık sulardaki kromu 0,5 mg/l değerinin altına çekmek için iki aşamalı elektroflotasyon düzeneği kullanılmaktadır. Arıtma için optimum şartlar: koagülasyondaki pH 5-8, güç tüketimi 1,5 mS/cm iletkenlikte 1 kW/m³ su olarak bulunmuştur. Koagülasyonda alüminyum iyonları eklenirse filtrasyona gerek kalmadan deşarj edilebilmektedir.

Suksabye ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada yatak fabrikalarında kullanılan dolgu işleminin yan ürünü olan coir pith ile elektrokaplama atıksularında Cr⁶⁺ giderimini araştırmışlardır. Çalışmada maksimum giderme; %2 (w/v) dozaj, 75 µm'den küçük partikül boyutu, 1647 mg/l başlangıç konsantrasyonu, sistem pH değeri 2 ve 18 saatlik denge zamanında elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymaktadır. 15, 30, 45, 60°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 138.04, 197.23, 262.89 ve 317.65 mg Cr⁶⁺/g coir pith. Termodinamik parametreler endotermik bir prosesi göstermektedir. Desorpsiyon çalışması ve X-Ray adsorpsiyonu (XANES), Cr⁶⁺ formunun Cr³⁺ formuna dönüştüğünü göstermektedir. FT-IR spektrumları coir pith yapısındaki ligninde bulunan karbonil ve metoksi gruplarının, kromun adsorpsiyon mekanizmasında gerekli olabileceğini göstermektedir. Coir pith yüzeyinde indirgenen Cr³⁺ karbonil ve metoksi gruplarına, oksijen üzerinde bulunan bir çift elektron ile koordine kovalent bağ yaparak bağlanmaktadır.

Chen ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada elektro kaplama atık sularından yüksek derişimde kromatın arıtılması için atık demir kullanılmışlardır. Demir kullanılmasının nedenleri iki atığın aynı anda arıtılması, elektro kaplama atık suyunun düşük pH değeri iki atık arasındaki reaksiyonu kolaylaştırması, baz gereksinimi azaltılarak etkin pH kademelendirilebilmesi şeklinde sıralanabilir. Tüm kromat indirgemeleri; pH 1,7 için hidrolik bekleme süresi (HRT) 98 dakika, pH 1,5 için 40 dakika, pH 1,3 için 20 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, farklı pH değerlerinde tüm kromat indirgeme için optimum HRT süreleri elde edilmiştir. Etkin pH değerini düşürmek için birkaç asit kullanılmasına rağmen kromatla reaksiyona giren hidrojen iyonlarından dolayı etkin pH yükselmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Metal kaplama endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada Konya ilinde faaliyet gösteren tüfek fabrikasına ait krom kaplama ünitesinden temin edilen ham atıksu numunesi ile laboratuarda sentetik olarak hazırlanmış belirli konsantrasyonda krom içeren numuneler kullanılmıştır.

Atıksuyun temin edildiği tesiste ana hammadde olarak çelik ve ahşap kullanılmaktadır. Çelik tüfeğin namlu, şarjör borusu, kasa vs. parçalarında kullanılmaktadır. Atıksu oluşumu ise bu çelik parçaların kaplamasında açığa çıkmaktadır. Tesiste alüminyum, nikel ve krom kaplama yapılmaktadır. Kaplama banyolarında, kaplanacak metal parçalar öncelikle yağ alma banyosuna alınır. Burada metal yüzey üzerindeki yağlar alınmasının ardından banyo boşaltılarak atıksuyu proses atıksuyu olarak arıtma tesisine ulaşır. Yağ alma banyosundan çıkan metal parçalar durulama banyosuna verilir. Durulama banyosundan belirli periyotlarda çıkan durulama atıksuları arıtma tesisine verilir. Ardından metal parçalar kostik banyosunda bekletilir. Kostik banyosu da belirli aralıklarla boşaltılır ve buradan çıkan atıksular da arıtma tesisine verilir.

Çalışmada kullanılan atıksu, arıtma tesisine ulaşan bu sudan temin edilmiştir. Fenton oksidasyonunun Cr^{6+} giderimine uygulanabilirliği öncelikle bu ham atıksu numunesi üzerinde incelenmiştir. Sentetik numune laboratuvar ortamında, 500 mg/l Cr^{6+} içeren numune olacak şekilde hesaplanmış $K_2Cr_2O_7$ ' nin saf suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Ham atıksu numunesinin ve sentetik atıksu numunesinin karakteristiği Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Fenton çalışmaları ham atıksu ile yapıldıktan sonra elde edilen bulgulardan yararlanılarak krom içeren sentetik numunelerde fenton çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri

Parametre	Ham Atıksu	Sentetik Atıksu
pH	6.12	3
Cr ⁶⁺ , mg/L	1000	500
KOİ, mg/L	168	-
Renk (Pt-Co)	-	1000

3.2. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Özellikleri belirlenen numunelere yapılacak olan Fenton uygulaması ile optimizasyon çalışması hedeflenmiştir.

3.2.1. Optimizasyon çalışması

Karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra Fenton oksidasyonu uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Literatürde Fenton uygulamalarında laboratuvar ölçekli çalışmalarda pH, çökelme süresi, Fe²⁺ ve H₂O₂ dozları için optimizasyon çalışmalarının yapıldığı bildirilmektedir. Bu çalışma kapsamında optimizasyon denemeleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

- **pH optimizasyonu:** Literatürden elde edilen bilgiye göre Fenton oksidasyonu için belirlenen optimum pH, 2.5-4 aralığındadır. Bu çalışmada ilk aşamada, optimum pH belirlemesi için sabit Demir (Fe²⁺) ve Hidrojen peroksit (H₂O₂) dozlamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir.
- **Çökelme süresi optimizasyonu:** Başlangıçta sabit bir Fe²⁺ ve H₂O₂ kabul edilerek reaktörlere dozlanmış ve oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonundaki çökelme aşamasında 1., 2. ve 3. Saatlerde üst yüzey suyundan alınan numunelerde karakterizasyon işleminin yapıldığı

parametreler analizlenmiştir. Çökelme süresi sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum çökelme süresi 1 saat olarak belirlenmiş ve çalışmanın sonraki kısmında bu süre kullanılmıştır. Çalışmada 3 saat için 1' er saatlik periyotlarla elde edilen sonuçlar bulunmuş, ancak sağlıklı sonuçlar elde edilemediğinden bulunan değerler sonuçlar bölümüne yansıtılmamıştır.

• ***Fe²⁺ dozu optimizasyonu:*** H₂O₂ dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda Fe²⁺ uygulanarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış Cr⁶⁺, KOİ ve renk analizleri yapılmıştır. Her bir Fe²⁺ dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.

• ***H₂O₂ dozu optimizasyonu:*** Bir önceki aşamada belirlenen optimum Fe²⁺ dozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H₂O₂ dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H₂O₂ dozu belirlenmiştir.

3.3. Fenton Oksidasyonu Uygulaması

Fenton oksidasyonu için Fe²⁺ ve H₂O₂'in stok çözeltileri hazırlanmış ve uygulanacak dozlar için reaktör hacmini etkilemeyecek şekilde seyreltmeler yapılarak ara stoklar da oluşturulmuştur. Fe²⁺ kaynağı olarak FeSO₄.7H₂O tuzu ve H₂O₂ kaynağı olarak da Merck 1,13 g/ml ve %35'lik H₂O₂ çözeltisi kullanılmıştır. Fe²⁺ çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti konsantrasyonu reaktöre dozlanacak Fe²⁺ miktarına göre hesaplanmıştır. Yani dozlama FeSO₄.7H₂O ile hazırlanan çözeltiden yapılmış, ancak eklenen miktar istenen Fe²⁺ miktarını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Çökelme öncesi pH ayarlamalarında ise 1 N NaOH ve 1 N H₂SO₄'den yararlanılarak nötralizasyon yapılmıştır. Nötralizasyon işlemi için yaygın olarak kireç kullanılmakla birlikte literatürde bunun yanında NaOH kullanımına da rastlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise NaOH, nötralizasyon işlemi için seçilmiştir. Deneyler jar test düzeneğinde (Şekil 3.1) ham

atıksu numunesi için 200 ml'lik cam beherlerde 200 ml sıvı hacminde, sentetik numune için 500 ml'lik cam beherlerde 500 ml sıvı hacminde gerçekleştirilmiştir.

Fenton oksidasyonu uygulaması şematik olarak Şekil 3.2'de görülmektedir ve sırasıyla aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır:

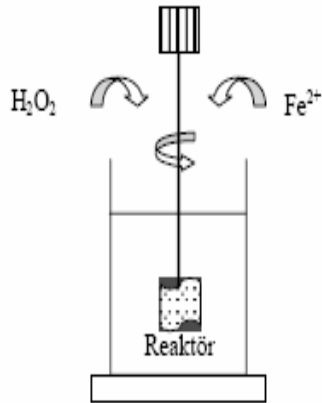
- Sisteme Fe^{2+} ilavesi
- Sisteme H_2O_2 ilavesi
- Hızlı karıştırma (5 dk süreyle 200 devir/dk)
- Yavaş karıştırma (55 dk süreyle 15 devir/dk)
- pH ayarlaması (7-8'e 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 ile)
- Çökeltme (60 dk.süreyle)



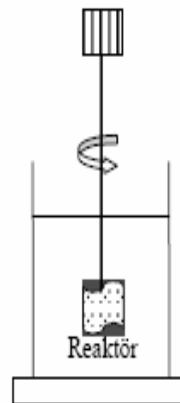
Şekil 3.1. Jar test düzeneği

Zaman ve hız kontrollü karıştırıcı

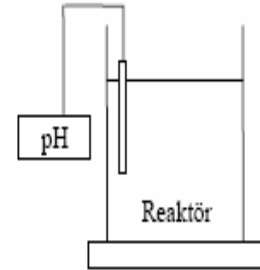
Zaman ve hız kontrollü karıştırıcı



Hızlı Karıştırma



Yavaş Karıştırma



Çökelme

Şekil 3.2. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

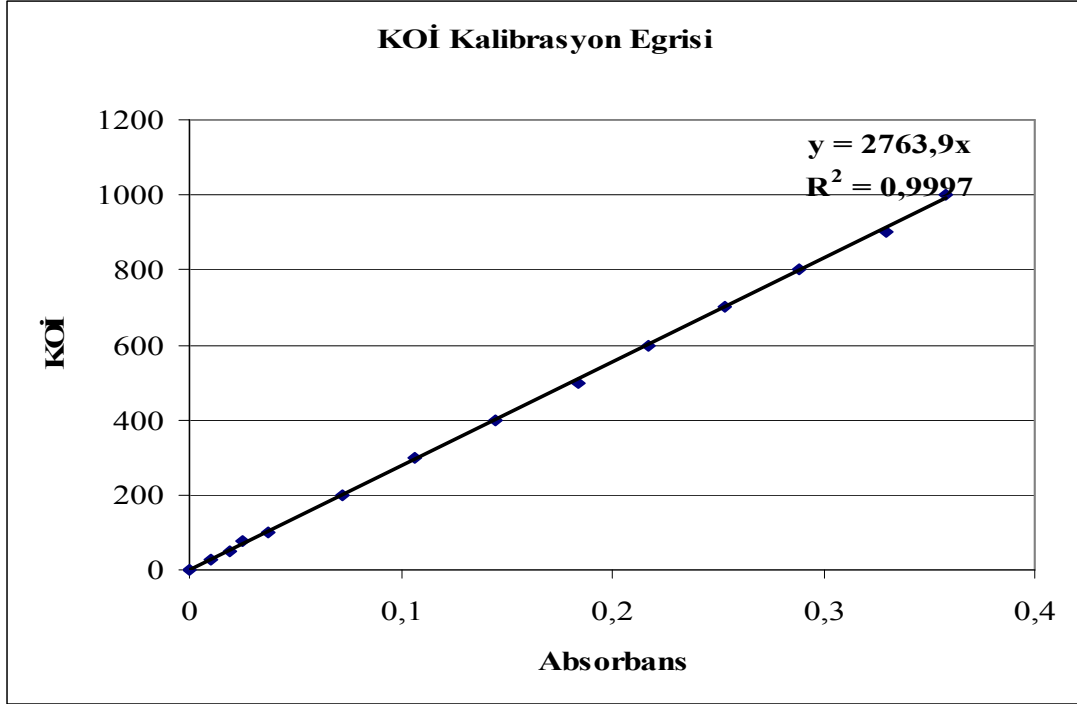
3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemler

Arıtmada elde edilen verimleri ve işletme şartlarını takip etmek amacıyla Cr^{6+} , KOİ ve renk analizleri yapılmıştır.

Analizlerde kullanılan cihaz ve yöntemler şunlardır:

- **pH:** Standart Metod 4500 H⁺- B Elektrometric metoda göre WTW Multiparameter 340 i marka pH metre ile ölçülmüştür. (APHA,AWWA,WEF 2005)
- **KOİ (mg/L):** Standart Metod 5220-D Closed Reflux Colorimetric metoda göre yapılmıştır. (APHA,AWWA,WEF 2005) Adsorbans ölçümleri ise HACH Lange, DR 5000 UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir. Potasyum hidrojen phthalate (KHP) ile 0-1000 mg/L arasında farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve KOİ değerleri kolorimetrik olarak ölçülmüştür. Elde edilen değerler ile KOİ kalibrasyon eğrisi

oluşturulmuştur. (Şekil 3.3) Kalibrasyon eğrisinden adsorbans değerlerine karşılık gelen KOİ değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen denklem yardımıyla deney çalışmalarında ölçülen adsorbans değerlerinden KOİ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. KOİ hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi

- **Renk (Pt-Co):** Standart Metod 2120, spektrofotometric metoda göre HACH Lange, DR 5000 UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir. (Şekil 3.4) (APHA,AWWA,WEF 2005)
- **Cr⁶⁺ (mg/L):** Cr⁶⁺ tayini SM 3500-Cr B colorimetric metodu ile metodu HACH Lange, DR 5000 UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir.(APHA,AWWA,WEF 2005)

➤ **Jar Testi:** FC6S Velp Scientifica marka jar testi cihazı ile fenton oksidasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.5) Cihaz farklı devirlerde zaman ayarlı olarak çalıştırılabilmektedir.



Şekil 3.4. Fenton Prosesi Çalışmalarında Kullanılan HACH DR 5000 direkt okumalı spektrofotometre



Şekil 3.5. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan FC6S Velp Scientifica marka jar testi

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Ham Atıksu Numunesi ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmada kullanılan atıksu numunesi, Konya’da faaliyet gösteren bir tüfek fabrikasına ait krom kaplama ünitesinden temin edilmiştir.

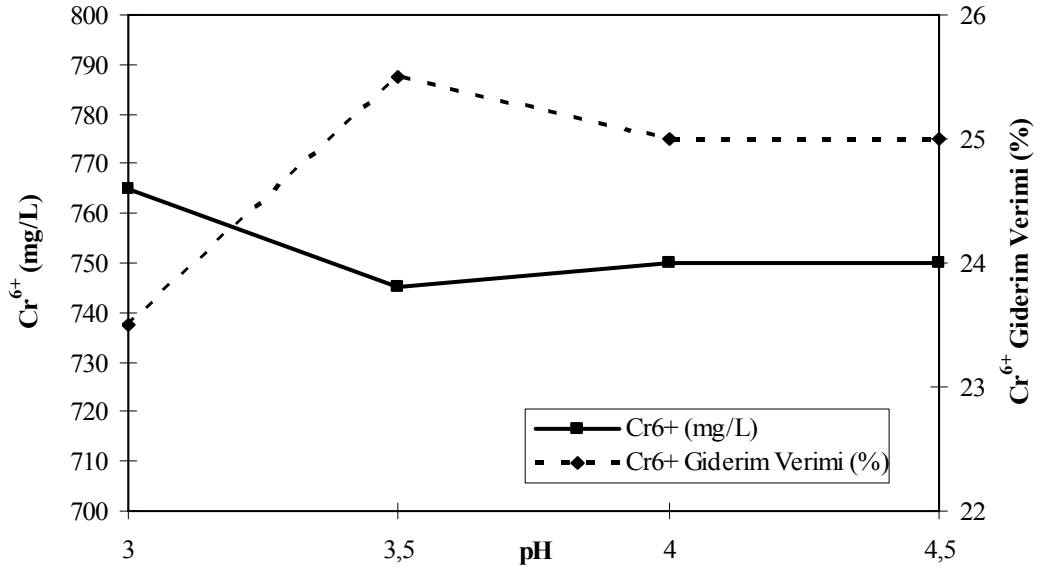
4.1.1 Uygun pH seçimi

Fenton prosesinde uygun pH seçimi için 3-4.5 arasındaki değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri alkaliniteye bağlı olarak 1 N H₂SO₄ ve 1 N NaOH kullanılarak pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerine ayarlanmıştır. Ham atıksuyun pH değeri 6.12’dir. Her bir numuneye 200 mg/L H₂O₂ ve 200 mg/L FeSO₄ ilave edilerek, 5 dk. hızlı, 55 dk. yavaş karıştırma işlemleri ve nötralizasyon işleminin yapılmasından sonra 60 dk. süreyle çökelme işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Fenton prosesi ile farklı pH’lardaki Cr⁶⁺ giderim grafikleri Şekil 4.1’de ve KOİ giderim grafikleri Şekil 4.2’ de verilmektedir.

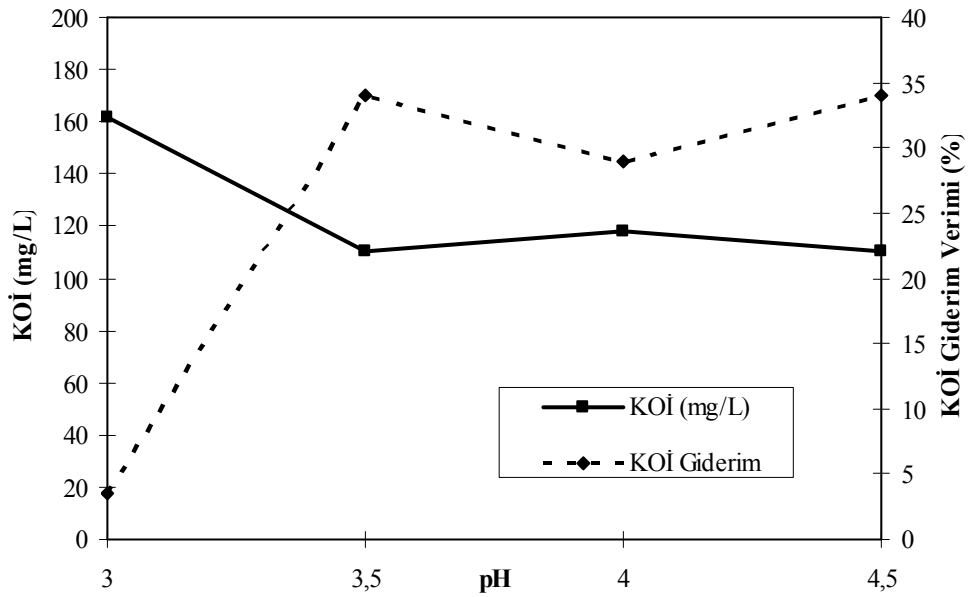
Çizelge 4.1. Cr⁶⁺ ve KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
(FeSO₄=200 mg/L, H₂O₂=200 mg/L)

pH	Ham atıksu Cr ⁶⁺ (mg/L)	Çıkış Cr ⁶⁺ (mg/L)	Cr ⁶⁺ Giderim Verimi (%)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi (%)
3	1000	765	23.5	168	162	3.5
3.5	1000	745	25.5	168	110	34
4	1000	750	25	168	118	29
4.5	1000	750	25	168	110	34

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi 200 mg/L H_2O_2 ve 200 mg/L $FeSO_4$ dozlarında pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde Cr^{6+} ve KOİ giderimi açısından pH değerinin verimi çok etkilemediği görülmektedir. Bu durumda pH=3.5 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır.



Şekil 4.1. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
($FeSO_4=200$ mg/L, $H_2O_2=200$ mg/L)



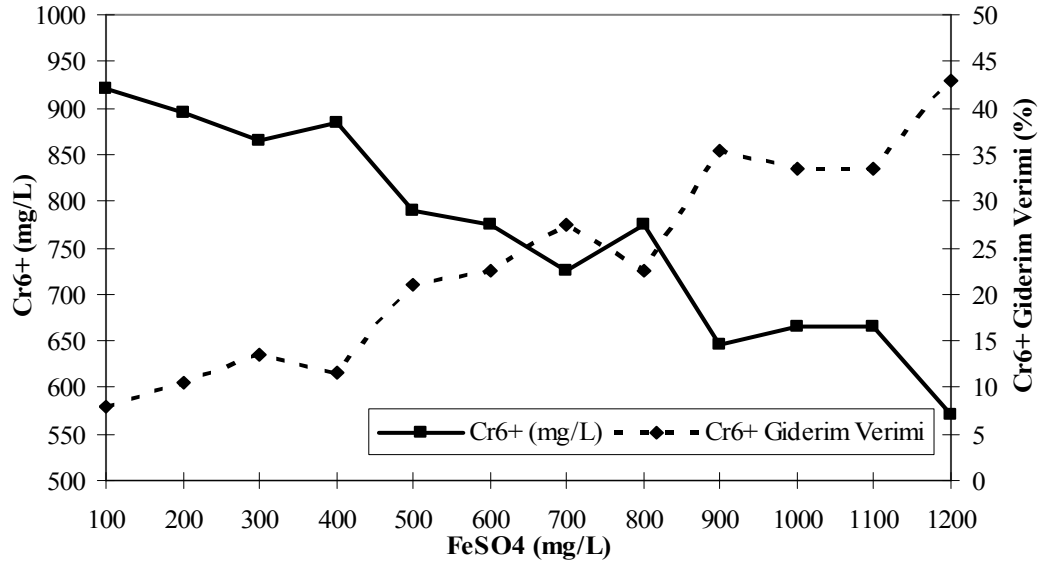
Şekil 4.2. KOİ gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
($FeSO_4=200$ mg/L, $H_2O_2=200$ mg/L)

4.1.2. Uygun FeSO₄ miktarının belirlenmesi

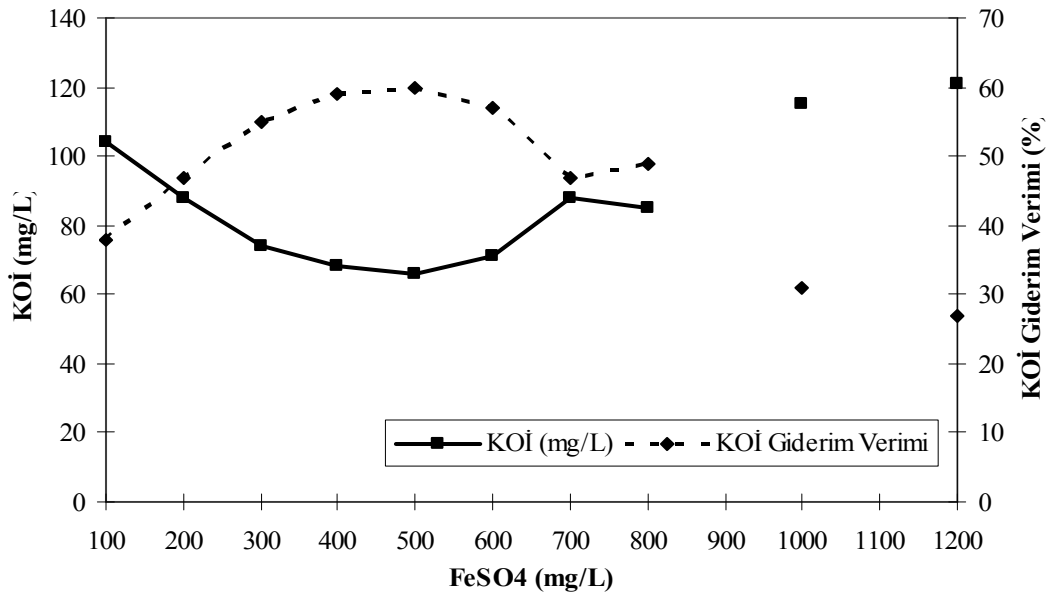
Uygun FeSO₄ miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 3.5 ve H₂O₂ dozu 200 mg/L’de sabit tutularak farklı FeSO₄ dozları ile çalışılmıştır. 100 mg/L - 1200 mg/L arasında değişen miktarlarda FeSO₄ ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında Cr⁶⁺ ve KOİ değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen Cr⁶⁺ giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri de Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cr⁶⁺ ve KOİ gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3.5, H₂O₂=200 mg/L)

Dozlanan FeSO₄ (mg/L)	Ham atıksu Cr⁶⁺ (mg/L)	Çıkış Cr⁶⁺ (mg/L)	Cr⁶⁺ Giderim Verimi (%)	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi (%)
100	1000	920	8	168	104	38
200	1000	895	10.5	168	88	47
300	1000	865	13.5	168	74	55
400	1000	885	11.5	168	68	59
500	1000	790	21	168	66	60
600	1000	775	22.5	168	71	57
700	1000	725	27.5	168	88	47
800	1000	775	22.5	168	85	49
900	1000	645	35.5	168	176	0
1000	1000	665	33.5	168	115	31
1100	1000	665	33.5	168	179	0
1200	1000	570	43	168	121	27



Şekil 4.3. Cr⁶⁺ gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3.5, H₂O₂=200 mg/L)



Şekil 4.4. KOİ gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3.5, H₂O₂=200 mg/L)

Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi 200 mg/L H_2O_2 dozunda ve $pH = 3.5$ değerinde $FeSO_4$ miktarı 1200 mg/L iken Cr^{6+} parametresi için en iyi verim (%43) elde edilmiştir. Cr^{6+} değerlerine bakıldığında $FeSO_4$ konsantrasyonu arttıkça Cr^{6+} giderim veriminin de arttığı görülmektedir. 1200 mg/L $FeSO_4$ konsantrasyonunda % 43 verimle Cr^{6+} giderimi elde edilmiştir. Ancak KOİ değerlerine bakıldığında $FeSO_4$ miktarı artışında 100 mg/L' den 500 mg/L' ye kadar KOİ giderim verimi artmakta olduğu görülmektedir. 500 mg/L' den 1200 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ giderim verimi giderek düşmektedir. Şekil 4.4' de görüldüğü gibi 900 ve 1100 mg/L $FeSO_4$ dozlarında ise ölçüm yapılamamıştır. Bu şartlar altında optimum $FeSO_4$ konsantrasyonu Cr^{6+} giderimi için 1200 mg/L olup giderim %43, KOİ giderimi için optimum $FeSO_4$ konsantrasyonu 500 mg/L olup giderim %60 olmaktadır.

4.2. Sentetik Numune ile Yapılan Çalışmalar

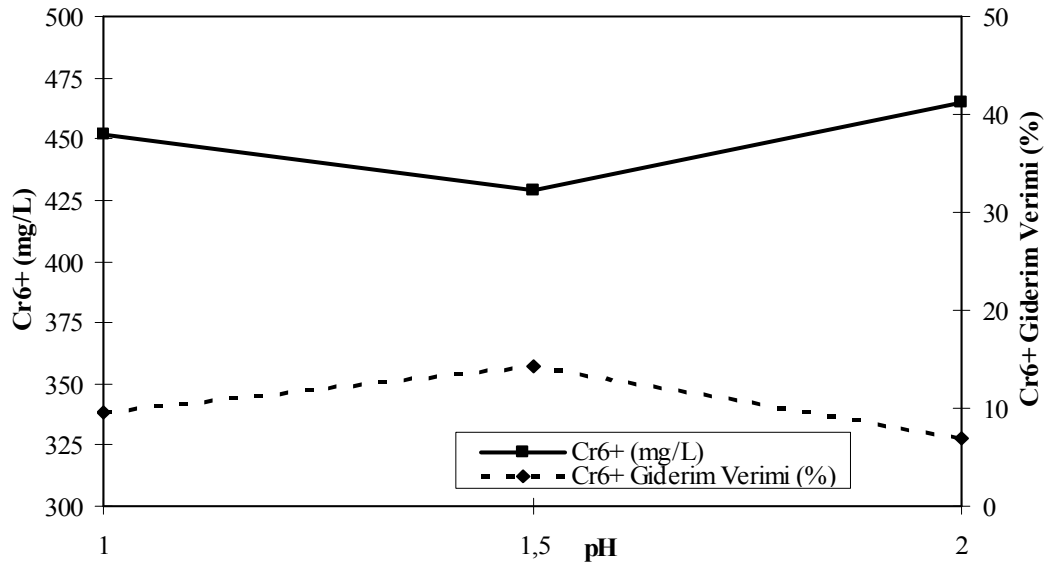
Sentetik numuneler laboratuvar ortamında, 500 mg/l Cr^{6+} içerecek şekilde hesaplanmış ve $K_2Cr_2O_7$ ' nin saf suda çözülmesi ile hazırlanmıştır.

4.2.1. Uygun pH seçimi

Fenton prosesinde uygun pH seçimi için 1-2 arasındaki değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri alkaliniteye bağlı olarak 1 N H_2SO_4 ve 1 N NaOH kullanılarak pH 1, 1.5 ve 2 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 3'dür. Her bir numuneye 100 mg/L H_2O_2 ve 100 mg/L $FeSO_4$ ilave edilerek, Bölüm 3'de anlatılan deney prosedürü uygulanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Fenton prosesi ile farklı pH'lardaki Cr^{6+} giderim grafikleri Şekil 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
($\text{FeSO}_4=100 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=100 \text{ mg/L}$)

pH	Sentetik Atıksu Cr^{6+} (mg/L)	Cr^{6+} (mg/L)	Cr^{6+} Giderim Verimi (%)
1	500	452	9.6
1.5	500	429	14.2
2	500	465	7



Şekil 4.5. Cr^{6+} gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi
($\text{FeSO}_4=100 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=100 \text{ mg/L}$)

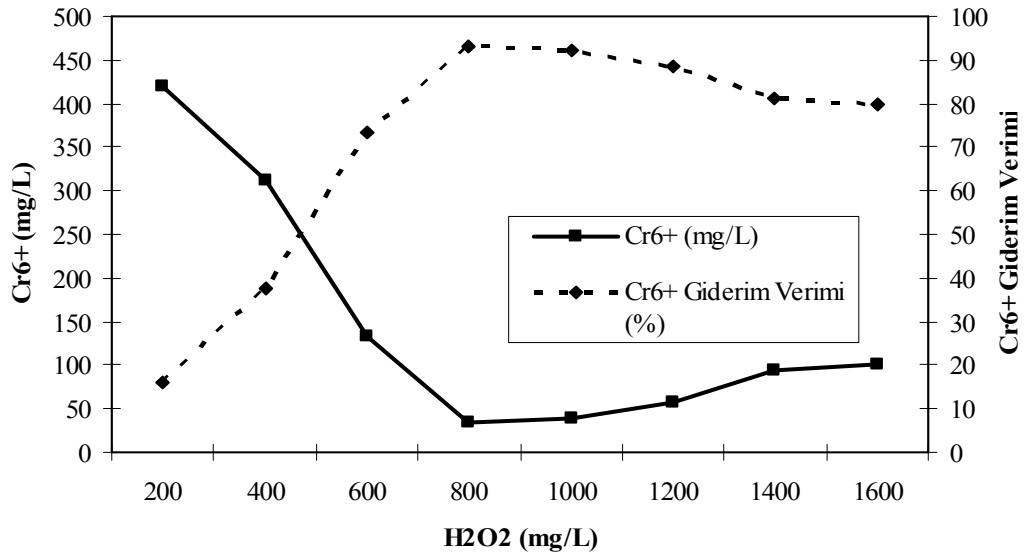
Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5’ de görüldüğü gibi 100 mg/L H_2O_2 ve 100 mg/L FeSO_4 dozlarında pH 1, 1.5 ve 2 değerlerinde Cr^{6+} giderimi açısından pH 1.5’un uygun değer olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimum pH değeri 1.5 olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Uygun H₂O₂ miktarının belirlenmesi

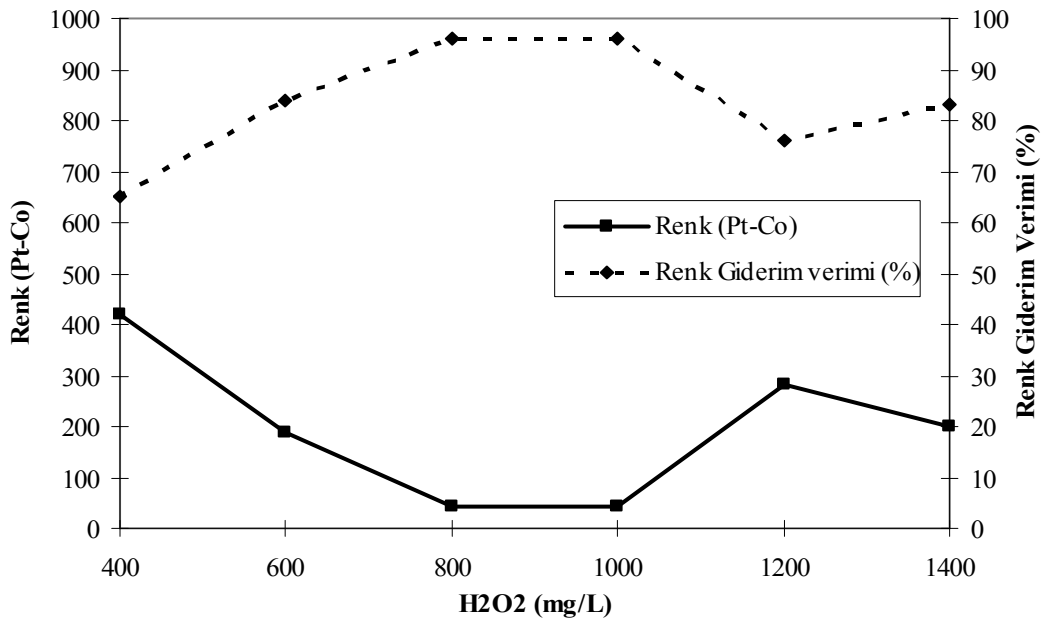
Uygun H₂O₂ miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 1.5 ve FeSO₄ dozu 100 mg/L’de sabit tutularak farklı H₂O₂ dozları ile çalışılmıştır. 200 mg/L - 1600 mg/L arasında değişen miktarlarda H₂O₂ ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında Cr⁶⁺ değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen Cr⁶⁺ ve renk giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri de Şekil 4.6’ da ve Şekil 4.7’ de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Cr⁶⁺ ve Renk gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=1.5, FeSO₄=100 mg/L)

H ₂ O ₂ (mg/L)	Sentetik Atıksu Cr ⁶⁺ (mg/L)	Çıkış Cr ⁶⁺ (mg/L)	Cr ⁶⁺ Giderim Verimi (%)	Sentetik Atıksu Renk (Pt-Co)	Çıkış Renk (Pt-Co)	Renk Giderim Verimi (%)
200	500	420	16	1000	-	-
400	500	312	37.6	1000	420	65
600	500	134	73.2	1000	188	84
800	500	35	93	1000	45	96
1000	500	38	92.4	1000	45	96
1200	500	58	88.4	1000	281	76
1400	500	93	81.4	1000	199	83
1600	500	100	80	1000	-	-



Şekil 4.6. Cr⁶⁺ gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=1.5, FeSO₄=100 mg/L)



Şekil 4.7. Renk gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=1.5, FeSO₄=100 mg/L)

Çizelge 4.4' de görüldüğü gibi 100 mg/L FeSO₄ dozunda ve pH = 1.5 değerinde H₂O₂ miktarı 800 mg/L konsantrasyonunda en iyi verimi vermektedir.

Cr^{6+} değerlerine bakıldığında H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça Cr^{6+} giderim veriminin 800 mg/L H_2O_2 konsantrasyonuna kadar arttığı daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. 800 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda % 93 verimle Cr^{6+} giderimi elde edilmiştir.

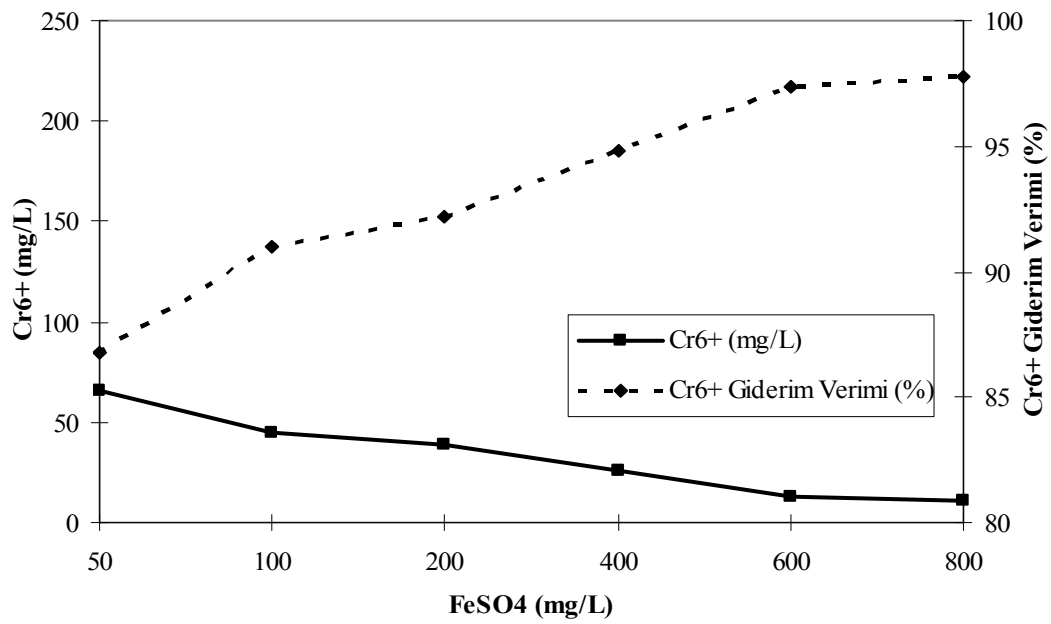
H_2O_2 miktarı 800 mg/L'den 1000 mg/L'ye artırıldığında, Cr^{6+} değerinin 35 mg/L'den 38mg/L'ye çıktığı görülmektedir. 1200 mg/L H_2O_2 dozlanmasında Cr^{6+} değeri 58 mg/L'ye çıkarak % 88 verimle Cr^{6+} giderimi hızla düşmüştür. 1400 mg/L H_2O_2 dozunda Cr^{6+} değeri 93 mg/L ve 1600 mg/L H_2O_2 dozunda Cr^{6+} değeri 100 mg/L' dir. H_2O_2 dozu 800 mg/L' den sonra arttıkça Cr^{6+} giderim verimi azalmıştır. Renk giderimi açısından değerlendirildiğinde ise 400- 1400 mg/L arasındaki H_2O_2 dozlarında renk giderim veriminde çok büyük bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu nedenle Cr^{6+} giderim veriminde ani düşüşün gözlemlendiği ve renk gideriminde en iyi verimin sağlandığı 800 mg/L optimum H_2O_2 miktarı olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Uygun FeSO_4 miktarının belirlenmesi

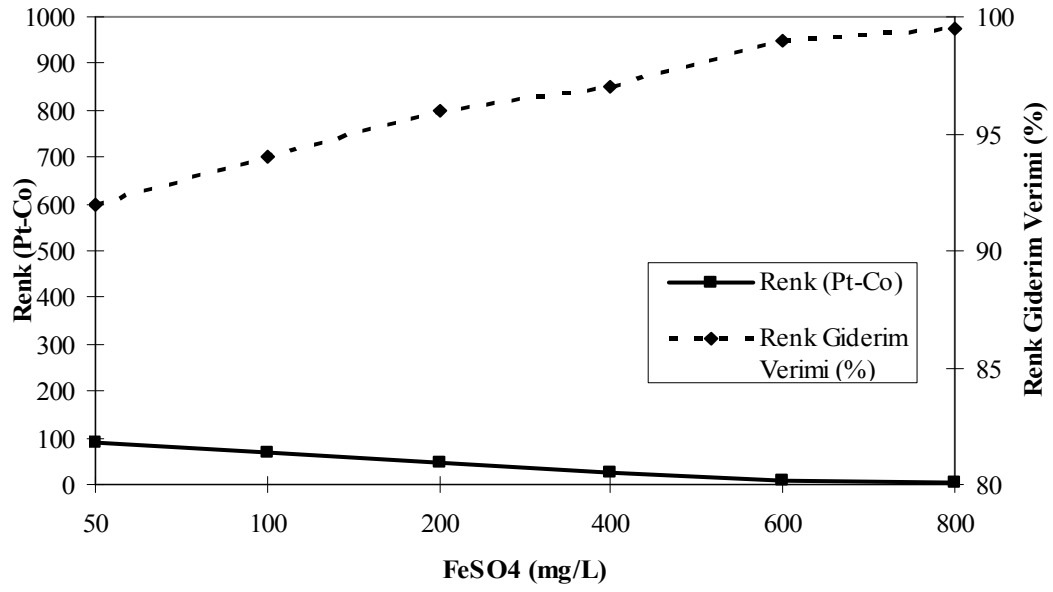
Uygun FeSO_4 miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 1.5 ve H_2O_2 dozu 800 mg/L'de sabit tutularak farklı FeSO_4 dozları ile çalışılmıştır. 50 mg/L - 800 mg/L arasında değişen miktarlarda FeSO_4 ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında Cr^{6+} ve renk değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Fenton prosesi ile elde edilen Cr^{6+} ve renk giderim veriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı değişimleri de Şekil 4.8' de ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cr^{6+} ve Renk gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($\text{pH}=1.5$, $\text{H}_2\text{O}_2=800 \text{ mg/L}$)

Dozlanan FeSO_4 (mg/L)	Sentetik Atıksu Cr^{6+} (mg/L)	Çıkış Cr^{6+} (mg/L)	Cr^{6+} Giderim Verimi (%)	Sentetik Atıksu Renk (Pt-Co)	Çıkış Renk (Pt-Co)	Renk Giderim Verimi (%)
50	500	66	86.8	1000	91	92
100	500	45	91	1000	70	94
200	500	39	92.2	1000	46	96
400	500	26	94.8	1000	27	97
600	500	13	97.4	1000	10	99
800	500	11	97.8	1000	5	99,5



Şekil 4.8. Cr^{6+} gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($\text{pH}=1.5$, $\text{H}_2\text{O}_2=800 \text{ mg/L}$)



Şekil 4.9. Renk gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=1.5, H₂O₂ =800 mg/L)

Çizelge 4.5, Şekil 4.8' de ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibi FeSO₄ miktarı arttıkça Cr⁶⁺ ve renk gideriminin de arttığı görülmektedir. Birbirine yakın değerler Cr⁶⁺ ve renk giderim veriminin stabilleştiğini göstermektedir. Bu nedenle optimum H₂O₂ miktarı olarak 800 mg/L dozu belirlenmiştir

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, Konya ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve tüfek üretimi yapan bir işletmeye ait krom kaplama atölyesinden temin edilmiş olan atıksuların Fenton prosesinin metal kaplama endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği ve fenton prosesi ile arıtımı sonucu Cr^{6+} , renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Ham atıksuya uygulanan fenton prosesi sonucunda istenen Cr^{6+} ve KOİ gideriminin elde edilmesi için, optimum pH, FeSO_4 miktarı belirlenmiş olup sentetik atıksuda ise Cr^{6+} ve renk giderim için optimum pH, H_2O_2 , FeSO_4 miktarı belirlenmiştir.

Fenton prosesi; demir sülfat ve hidrojen peroksitin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşturması esasına dayanmaktadır. Fenton prosesi sırasında Fe^{2+} ve H_2O_2 reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemlidir. Reaksiyonun kararlılığı pH'a bağlıdır. Çalışmada; İlk aşamada ham atıksuda, en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla 200 mg/L FeSO_4 ve 200 mg/L H_2O_2 miktarları sabit tutularak pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde çalışılmıştır. Deney sonuçlarına göre, bu FeSO_4 ve H_2O_2 dozlarında, Cr^{6+} ve KOİ giderimi açısından pH değerinin verimi çok etkilemediği görülmüştür. Bu durumda pH=3.5 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır. Optimum olarak belirlenen bu değer, literatürde verilen değerler ile uyum sağlamaktadır. Uygun FeSO_4 miktarının belirlenmesi amacı ile 200 mg/L H_2O_2 miktarı ve belirlenen optimum pH = 3.5 değeri sabit tutularak değişen FeSO_4 konsantrasyonlarında fenton prosesinin verimi izlenmiştir. 100-1200 mg/L konsantrasyonlarında 12 farklı FeSO_4 konsantrasyonu uygulanmıştır. 200 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH = 3.5 değerinde FeSO_4 miktarı 1200 mg/L iken Cr^{6+} parametresi için en iyi verim (%43) elde edilmiştir. FeSO_4 konsantrasyonu arttıkça Cr^{6+} giderim veriminin de arttığı görülmüştür. 1200 mg/L FeSO_4 konsantrasyonunda % 43 verimle Cr^{6+} giderimi elde edilmiştir. Ancak KOİ giderimi incelendiğinde FeSO_4 konsantrasyonu 100 mg/L' den 500 mg/L' ye kadar artmasıyla KOİ giderim veriminin artmakta olduğu, 500 mg/L' den 1200 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOİ giderim veriminin giderek düştüğü görülmüştür. Bu şartlar altında optimum FeSO_4 konsantrasyonu Cr^{6+} giderimi için

1200 mg/L olup giderim verimi %43, KOİ giderimi için optimum FeSO_4 konsantrasyonu 500 mg/L olup giderim verimi %60 olmaktadır.

Bu sonuçlara göre metal kaplama endüstrisi krom kaplama atıksularına Fenton prosesi uygulandığında Cr^{6+} ve KOİ gideriminin aynı pH şartlarında ve aynı dozlarda etkili olmadığı ve farklı verimlerle çalıştığı belirlenmiştir. Bu yüzden, Cr^{6+} ve KOİ'nin eş zamanlı olarak giderimi bu proses ile mümkün olmamaktadır. Fenton oksidasyonunda yapılan araştırmalar incelendiğinde, Barlas ve ark. (2005) yılında yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisi atıksularında KOİ giderimini araştırmışlar ve en yüksek verime pH=4 değerinde ulaşmışlardır. Bir başka çalışmada Kang ve Chang (1997) gerçek ve sentetik tekstil atıksuyu üzerine Fenton prosesinin verimliliğini araştırmışlardır. Optimum pH=3-5 arasında bulunmuştur ve bu şartlarda %83' lük KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. Meriç ve ark. (2004) pH=3' te %70,6 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Azbar ve ark. (2004) fenton prosesi ile KOİ giderimi için optimum şartları pH=5 olarak bulmuşlardır ve % 96 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Literatürde elde edilen giderim verimleri ile bu çalışma kapsamında elde edilen giderim verimleri karşılaştırıldığında metal kaplama atıksularında fenton prosesi çalışması için optimum pH=3.5 değerinin KOİ giderimi açısından uygun olduğu ancak eş zamanlı olarak aynı şartlarda Cr^{6+} giderimi açısından uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Cr^{6+} giderimi için fenton oksidasyonu üzerine yapılmış çalışma bulunmadığından optimum pH değerine tam olarak karar verilememiştir. Ancak Cr^{6+} gideriminde uygulanan farklı yöntemler incelendiğinde adsorbsiyon çalışmalarında, Kıvanç ve ark. (1996) atıksulardaki krom iyonlarının giderilmesinde "Bacillus Subtilis" kullanarak adsorbsiyon metodu ile krom giderimi üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda düşük pH' da adsorbsiyon oranı diğer pH' lara göre daha yüksek olmuştur. Maksimum adsorbsiyonu ise pH=1' de bulmuşlardır. Sağ ve ark.(1992) "Rhizopus Arrhizusla, Nourbakhs ve Kutsal (1992) "Saccharomyces cerevisiae" ile Cr^{6+} adsorpsiyonu için optimum pH' ın 1 olduğunu bildirmişlerdir. Flaming ve ark. (1990) düşük pH' larda kromun daha iyi uzaklaştırıldığını saptamışlardır. Yüksek pH değerlerinde adsorbsiyonun daha düşük olması Cr^{6+} iyonlarının anyonik formda bulunmasından kaynaklanabilir. (Kıvanç ve ark. 1996).

Bu sonuçlardan Cr^{6+} ve KOİ gideriminin farklı pH' larda daha iyi sonuçlar verebildiği görülmektedir. Bu durumda, atıksudan hem Cr^{6+} ' nın hem de KOİ' nin giderilmesi amaçlandığında, sistem farklı pH' larda çalıştırılarak iki kademeli bir arıtma yöntemi önerilmektedir. Konya' da faaliyet gösteren tüfek fabrikalarının krom kaplama atölyelerinden kaynaklanan atıksular halen geleneksel yöntemler olan sodyum metabisülfid ile fiziko-kimyasal yöntemle (koagülasyon, flokülasyon, çökeltme ve çamur uzaklaştırma) arıtılmaktadır. Bu sistemde Cr^{6+} giderimi yapılabilmekte, ancak zaman zaman deşarj standardı olan 0,5 mg/L olan deşarj standardı sağlanamamaktadır. KOİ deşarj standardı olan 100 mg/L konsantrasyonuna da ulaşamamaktadır. Mevcut arıtma sistemi Cr^{6+} giderimi üzerine projelendirilmiştir. Fenton prosesinde ise Cr^{6+} ile beraber KOİ' nin de belli oranda giderilebildiği bilinmektedir. Çalışmanın ilk bölümünde krom kaplama atölyesi atıksularında Fenton prosesi uygulanarak; KOİ ve Cr^{6+} giderimi için uygun pH değeri ile FeSO_4 dozları araştırılmıştır. Bu bölümde KOİ ve Cr^{6+} gideriminin farklı pH değerlerinde etkili olduğu belirlenmiş, uygulanan kimyasal dozlarının düşük olduğu gözlenmiş, atıksuyun bileşiminden ve her numune almada farklı bileşenlerde ve konsantrasyonlarda atıksu tesisten alındığı için KOİ ve Cr^{6+} deneylerinde girişimleri de düşünerek çalışmanın 2. bölümünde sentetik atıksu ile çalışılmıştır.

Sentetik numune laboratuvar ortamında, 500 mg/l Cr^{6+} içerecek şekilde hesaplanmış ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' nin saf suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Fenton prosesinde uygun pH seçimi için pH 1-2 arasındaki değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri 1 N H_2SO_4 kullanılarak pH 1, 1.5 ve 2 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun pH değeri 3'dür. Her bir numuneye 100 mg/L H_2O_2 ve 100 mg/L FeSO_4 ilave edilerek fenton prosesi gerçekleştirilmiş ve optimum pH belirlenmiştir. 100 mg/L H_2O_2 ve 100 mg/L FeSO_4 dozlarında pH 1, 1.5 ve 2 değerlerinde Cr^{6+} giderimi açısından pH 1.5'un uygun değer olduğu görülmüştür ve optimum pH değeri 1.5 olarak belirlenmiştir. Böylece Cr^{6+} giderimi açısından düşük pH' larda daha iyi sonuç alınması ile elde edilen bilgiler desteklenmiştir.

Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 1.5 ve $FeSO_4$ dozu 100 mg/L' de sabit tutularak farklı H_2O_2 dozları ile çalışılmıştır. 200 mg/L - 1600 mg/L arasında değişen miktarlarda H_2O_2 , sisteme ilave edilmiştir. 100 mg/L $FeSO_4$ dozunda ve pH = 1.5 değerinde H_2O_2 miktarı 800 mg/L konsantrasyonunda en iyi verimi verdiği görülmüştür. Cr^{6+} değerlerine bakıldığında H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça Cr^{6+} giderim verimin 800 mg/L H_2O_2 konsantrasyonuna kadar arttığı daha sonra azalmaya başladığı görülmüştür. 800 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda % 93 verimle Cr^{6+} giderimi elde edilmiştir.

H_2O_2 miktarı 800 mg/L' den 1000 mg/L' ye arttırıldığında, Cr^{6+} değerinin 35 mg/L' den 38mg/L' ye çıktığı görülmüştür. 1200 mg/L H_2O_2 dozlanmasında Cr^{6+} değeri 58 mg/L' ye çıkarak % 88 verimle Cr^{6+} giderimi hızla düşmüştür. 1400 mg/L H_2O_2 dozunda Cr^{6+} değeri 93 mg/L ve 1600 mg/L H_2O_2 dozunda Cr^{6+} değeri 100 mg/L' dir. H_2O_2 dozu 800 mg/L' den sonra arttıkça Cr^{6+} giderim verimi azalmıştır. Renk giderimi açısından değerlendirildiğinde ise 400- 1400 mg/l arasındaki H_2O_2 dozlarında renk giderim veriminde çok büyük bir değişim olmadığı renk gideriminin % 93 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu nedenle Cr^{6+} giderim veriminde ani düşüşün gözlemlendiği ve renk gideriminde en iyi verimin sağlandığı 800 mg/L optimum H_2O_2 miktarı olarak belirlenmiştir.

Uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesinde optimum pH değeri 1.5 ve H_2O_2 dozu 800 mg/L' de sabit tutularak farklı $FeSO_4$ dozları ile çalışılmıştır. 50 mg/L - 800 mg/L arasında değişen miktarlarda $FeSO_4$ ilave edilmiştir. $FeSO_4$ miktarı arttıkça Cr^{6+} ve renk gideriminin de arttığı görülmüştür. Optimum $FeSO_4$ miktarı olarak 800 mg/L dozu belirlenmiştir.

Fenton prosesi ile KOİ giderimi yapılırken dikkate alınması gereken bir diğer konu ise H_2O_2 dozlaması sonucu kalan peroksitin KOİ deneyine ve Cr^{6+} deneyine girişim yapmasıdır. Barlas ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimini araştırmışlar ve çalışmaları esnasında arıtım sonunda atıksuda kalan H_2O_2 ' in KOİ değerlerine girişim yaptığını saptamışlardır. Bu nedenle proste uygulanan $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozlarının her biri

için atıksuda kalan H_2O_2 miktarını tayin etmişler ve, H_2O_2 ' den kaynaklanan KOİ değerini ölçülen KOİ konsantrasyonundan çıkararak düzeltme yapmışlardır.

Bu çalışmada KOİ değerlerine karşı girişim olduğu benzer çalışmalar doğrultusunda düşünülmüştür. Deneysel çalışmalar esnasında fenton prosesi sonrası kalan H_2O_2 miktarının tayin edilmesine ilişkin çalışmalar yürütülmüş, ancak kalan H_2O_2 ' in anlamlı sonuçlara ulaşılamamıştır. Krom kaplama atıksularında KOİ gideriminde başka parametrelerinde deney metodlarına girişim yapma ihtimalinden dolayı deneysel çalışmalara sentetik atıksu ile devam edilmiştir. H_2O_2 ' in Cr^{6+} ya olan girişimi üzerine ise geçmişte yapılmış çalışma bulunmadığından bu konuda yorum yapılamamıştır.

Son yıllarda, metal kaplama endüstrisi atıksularında elektrokoagülasyon yöntemi ile Cr^{6+} parametresinin giderimi üzerine araştırmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem ile yüksek verimde Cr^{6+} giderimi elde edilebilmesinin yanı sıra kimyasal madde tüketimi açısından da avantajlı bir yöntem olup metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında, bundan sonraki araştırmacılara önerilmektedir. Heidmann ve ark. (2007) yılında yaptıkları çalışmada laboratuvar ortamında ağır metallerin (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , $Cr_2O_7^{2-}$) giderimi için alüminyum elektrotlu bir Elektrokoagülasyon sistemi tasarlamışlardır. 50–5000 mg/l arasındaki Zn, Cu, Ni ve Ag başlangıç konsantrasyonları giderme hızını etkilememekte, daha yüksek başlangıç konsantrasyonları ise daha hızlı bir Cr giderimi sağlamaktadır. Gao ve ark. (2004) yılında yaptıkları çalışmada atık sulardaki Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirmek ve sonrasında tüm kromu 0,5 mg/l değerinin altına düşürmek için birleşik bir Elektrokoagülasyon-flokülasyon prosesi tasarlanmışlardır. Demir hidroksit oluşumu bir tüpten basınçlı havanın koagülasyon ünitesine verilmesi ile sağlanmıştır. Bu şekilde atık sulardaki kromu 3 mg/L' den 0,5 mg/l değerinin altına çekmeyi başarmışlardır. Arıtma için optimum şartlar: koagülasyondaki pH 5-8' dir. Suksabye ve ark. (2006) yılında yaptıkları çalışmada yatak fabrikalarında kullanılan dolgu işleminin yan ürünü olan coir pith ile elektrokaplama atıksularında Cr^{6+} giderimini araştırmışlardır. Çalışmada maksimum giderme; pH değeri 2 ve 18 saatlik denge zamanında % 99 adsorbsiyon oranında elde edilmiştir. Chen ve ark. (2007) yılında yaptıkları

çalışmada elektro kaplama atık sularından yüksek derişimde kromatın arıtılması için atık demir kullanılmışlardır. Tüm kromat indirgemeleri; pH 1,7 için hidrolik bekleme süresi (HRT) 98 dakika, pH 1,5 için 40 dakika, pH 1,3 için 20 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, farklı pH değerlerinde tüm kromat indirme için optimum HRT süreleri elde edilmiştir. Etkin pH aralığı 3-5 değerindeki bulanıklık, demir koagülasyonundan kaynaklanan krom hidroksit ve krom oksitin çöktüğünü göstermektedir

Fenton prosesinin uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar, metal kaplama endüstrisi atıksularında Cr^{6+} , renk ve KOİ gideriminde eş zamanlı olarak arıtılabilirliğin iyi sonuçlar sağlamayacağını göstermektedir. pH=3- 4 aralığında KOİ giderimi açısından iyi sonuçlar elde edilirken, Cr^{6+} giderimi açısından pH=1-2 aralığında iyi sonuçlar alınabileceği görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen bölümlerinde fenton prosesi sadece Cr^{6+} ve renk giderimi açısından araştırılmış ve sentetik atıksu için optimum pH= 1.5, optimum H_2O_2 =800 mg/L ve optimum $FeSO_4$ = 800 mg/L dozlarında Cr^{6+} ve renk parametreleri için sırasıyla %97,8 ve %99,5 oranlarında verimler elde edilmiştir.

Fenton prosesi, uygulanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, prosese esas teşkil eden kimyasal tüketimlerinin ve buna bağlı olarak işletme maliyetlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra geleneksel yöntem olan fiziko-kimyasal arıtmanın kimyasal madde tüketimlerinin ve işletme maliyetlerinin de araştırılarak fenton prosesi ile karşılaştırılması, bu prosesin uygulanabilirliğini ortaya koymak açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

Aydın, A.F., 2002. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler ve Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standart methods for the examination of water and wastewater*.

Azbar N, Yonar T, Kestioglu K.,2004. Comparison of various advanced processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55, 3543.

Bali, U., Çatalkaya, E., Şengül, F.,2004. Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV+H₂O₂, Foto-Fenton), Çevre 2004 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, Sivas.

Barlas H., Gönder Z., 2005.Fenton Prosesi İle Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-19 Kasım, İstanbul.

Berkem, A.R., 1978, Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması, İ.Ü. Yayınları, İstanbul.

Bishop, D.F., 1968, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7, 1110-1170.

Chamarro E., Marco A. ve Esplugas S. 2001. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Wat.Res.* 35(4), 1047-1051.

Chen S., Hsu B. ve Hung L. 2007, Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor, *Model Hazmat-7133*; No. of pages 6, Taiwan.

Çevre ve Orman Bakanlığı' nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği Tablo 15.5 Sektör: Metal sanayii (Elektrolitik kaplama, Elektroliz usulüyle kaplama)

Demir, A., Debik, E., Kanat, G. 2000. "Atıksu arıtımında Fiziksel Kimyasal ve Biyolojik Metodlar" YTÜ Yayın merkezi, İstanbul

Duman, E., 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Dutta K., Mikhopadhyay S., Bhattacharjee S. And Chaudhuri B., 2001, Chemical Oxidation of Methylene blue Using a Fenton-like Reaction. Journal of Hazardous Materials B84, 57-71.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, Water Research 36: 1034-1042.

Flaherty, J.R. and Huang, C.P., 1992. Batch and Continuous Flow Application of Fenton's Reagent and Fenton-like Chemistry for the Treatment of Refractory of Textile Wastewaters. Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, 2, Boston, USA, June-1992, pp: 112-131.

Gao P., Xueming C., Shen F., Chen G. 2004, Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation electroflotation without a filter, Separation and Purification Technology 43 117-123, Hongkong.

Heidmann I., Calmano W. 2007, Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, Model Hazmat-7113; No. of pages 8, Germany.

Huang Y.H., Chen C.C., Huang G.H. and Chou S.S., 2001., Comparison of a Novel Electro-Fenton Method with Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater. Wat. Sci. Tech. 43 (2), 17-24.

Huang Y.H., Chou S., Perng M.G., Huang G.H. ve Cheng S.S. 1999. Case Study on the Bioeffluent of Petrochemical Wastewater by Electro-Fenton Method. Wat.Sci. Tech. 39 (10-11), 145-149.

Kang, S. ve Chang, H., 1997. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, *Water science and technology*, 36 (12), 215-222.

Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process. Water Research, 34(10), 2786-2790.

Kıvanç M., Karakaş N., Platin S., 1996. Atıksulardaki Krom İyonlarının Giderilmesinde "Bacillus Subtilis" in Kullanılması, Ekoloji Çevre Dergisi Sayı:20

Kratochvil D. ve Volesky B. 1998. Developing the Biosorption Process for Acid Mine Drainage(AMD) Remediation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 19, 323-329.

Kuo, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent, Water Science and Technology, 26(7), 881-886.

Lau I.W.C., Wang P. and Fang H.H.P., 2001, Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. Journal of Environmental Engineering July 2001, 666-669.

Lin S.H., Lin C.M. and Leu H.G., 1999, Operating Characteristics and Kinetic Studies of Surfactant Wastewater Treatment by Fenton Oxidation. Wat. Res. 33 (7), 1735-1741.

Meriç S, Kaptan D, Ölmez T 2004. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. Chemosphere 54, 3, 435-441.

Neyens ve J. Baeyens, 2003, A review of classic Fenton's preoxidation as an Advanced oxidation technique, J. Hazard. Mater. 98 pp. 33-50

Nourbakhsh, M. ve Kutsal, T. 1992. Serbest ve Tutuklanmış *S. cerevisiae*'te Bakır, Krom ve Kurşun Adsorbsiyonu. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu. 283-287.

Sağ. Y., Özer, D., Kutsal, T. 1992. Kesikli Karıştırılmalı ve Akışkan Yatak Reaktörlerde *Z. ram/garaja* Kurşun (II) ve *R. arrfuzusa* Krom (VI) Adsorbsiyonu. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu. 289-294.

Saltmiras D.A. and Lemley A.T., 2000, Degradation of Ethlene Thiourea (ETU) with Fenton Treatment Processes. J. Agric. Food Chem. 48, 6149-6157.

Sheu S.H. ve Weng H.S., 2001, Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutraization and Fenton Reaction. Wat. Resi 35 (8), 2017-2021.

Spetch. O., Wurdack, I. Ve Wabner, D., 1996, Fenton's reagent in der abwasserreinigung, Entsorga-Magazin Entsorgungswirtschaft, Technische Universitaet München 11/96.

Suksabye P., Thiravetyan P., Nakbanpote W., Chayabutra S. 2006, Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith, Journal of Hazardous Materials 141, 637–644, Thailand

Şengül F. 1991, Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. Çevre Müh.Böl. D.E.Ü.Müh.Mim.Fak. Basım Ünitesi İzmir.

Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, Ş., S., Balta, T., H., Ceribaşı, I., H., Sanin, F., D., Dilek, F., B. ve Yetiş, Ü., 2005, Use of Fenton oxidation to improve biodegradability of a Pharmaceutical wastewater, journal of hazardous materials, volume 136 (issue 2), pages 258-265.

Uyanık, G., 1992, Fizikokimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi

Yonar, İ.K., 1979, Galvanoteknik Milli Eğitim Basımevi, İstanbul .

Walling, C. ve Kato, S., 1971, Oxidation of alcohols by Fenton's reagent effect of copper ion, Journal of American Chemical Society, 93(17), 4275-4283.

Yu G., Zhu W. And Yang Z., 1998, Pretreatment and Biodegradability Enhancement of DSD Acid Manufacturing Wastewater., Chemosphere 37 (3), 487-494.