

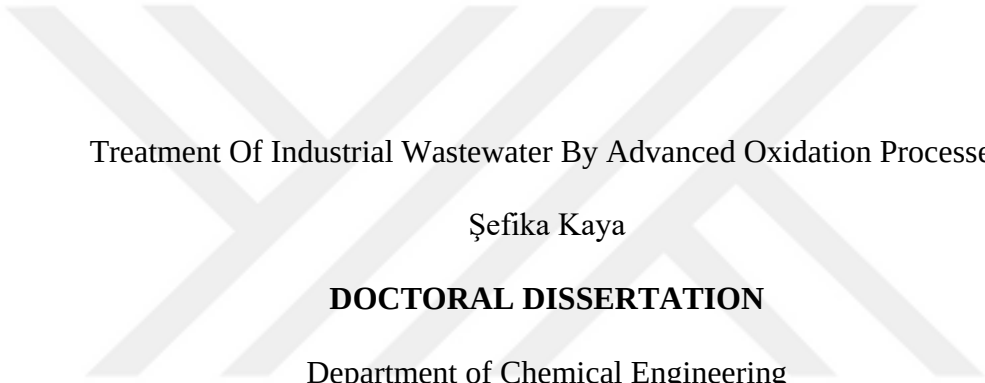
İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması

Şefika Kaya

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart 2018



Treatment Of Industrial Wastewater By Advanced Oxidation Processes

Şefika Kaya

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

March 2018

İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması

Şefika Kaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Yeliz Aşçı

Bu Tez BAP tarafından 201615059 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Mart 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Şefika Kaya'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Yeliz Aşçı

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Yeliz Aşçı

Üye : Prof. Dr. Süleyman Kaytakoglu

Üye : Prof. Dr. Nezihe Ayas

Üye : Prof. Dr. Cansu Filik İşçen

Üye : Doç. Dr. Duygu Kavak

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması” başlıklı DOKTORA 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. 29/03/2018

Şefika Kaya

İmza

ÖZET

Çevreye zarar veren endüstriyel atıksuların arıtılması, geri kazanılması ve yeniden kullanılması son yıllarda yapılan araştırmaların ana konusu olmuştur. Günümüzde biyolojik olarak bozunması zor olan organik kirleticileri içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan yöntemler arasında, oksidasyon potansiyeli yüksek olan hidroksil radikallerinin üretilmesine dayanan ileri oksidasyon prosesleri ön plana çıkmıştır. Bu çalışmada renk ve KOİ değerleri oldukça yüksek olan bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrisi atıksuları kullanılmıştır. Fenton prosesi, foto-fenton prosesi, heterojen fenton prosesi ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri uygulanarak demir iyonu derişimi, katalizör miktarı, pH, hidrojen peroksit derişimi, sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve ışık şiddeti gibi en uygun deneysel koşullar belirlenmiş ve ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırılmıştır. Oksidasyon prosesine UV ışını ve katalizör ilavesi ile organik kirleticilerin daha iyi parçalanarak renk ve KOİ giderim veriminin arttığı görülmüştür. Bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrisi için en iyi arıtım yöntemi fotokatalitik oksidasyon olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon yöntemi, bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu için %100 renk ve %99 KOİ giderimi, kağıt endüstrisi atıksuyu için %99 renk ve %93 KOİ giderimi ve tekstil endüstrisi atıksuyu için %100 renk ve %98 KOİ giderimi sağlamıştır.

Anahtar kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri, renk ve KOİ giderimi, endüstriyel atıksu, fenton, foto-fenton, heterojen fenton, fotokatalitik oksidasyon.

SUMMARY

The treatment, recycling and reuse of environmentally harmful industrial wastewater has been the focus of recent years' research. Advanced oxidation processes based on the production of hydroxyl radicals with high oxidation potential have come to the forefront among the methods used for the treatment of industrial wastewaters containing organic pollutants which are difficult to biodegrade today. In this study, wastewater from herbal oil, paper and textile industries which have high color and KOD values were used. Optimum experimental conditions such as iron ion concentration, catalyst amount, pH, hydrogen peroxide concentration, temperature, reaction time, mixing speed and light intensity were determined and advanced oxidation processes were compared by applying the fenton process, the photo-fenton process, the heterogeneous fenton process and the photocatalytic oxidation process. UV irradiation and catalyst addition to the oxidation process resulted in better degradation of organic contaminants and improved color and COD removal efficiency. The best method of treatment for herbal oil, paper and textile industries was determined photocatalytic oxidation. The photocatalytic oxidation method had achieved 100% color and 99% COD removal for the vegetable oil industry wastewater, 99% color and 93% COD removal for the paper industry wastewater and 100% color and 98% COD removal for the textile industry wastewater.

Keywords: Advanced oxidation processes, color and COD removal, industrial wastewater, fenton, photo-penton, heterogeneous fenton, photocatalytic oxidation.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam boyunca danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Cansu Filik İşçen'e,

Proje kapsamında yürütülen çalışmalarıma yaptıkları maddi destekten dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Bölümümüz öğretim üyelerine ve arkadaşlarıma,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen ve hep yanımda olan sevgili eşim Fatih Kaya'ya, biricik oğlum Remzi Ege Kaya'ya ve desteklerini hep hissettiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜRLER.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	3
2.1.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri	4
2.1.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri	7
2.2. İleri Oksidasyon Proseslerine Etki Eden Faktörler.....	10
2.2.1. Demir iyonu derişiminin etkisi	10
2.2.2. pH etkisi	10
2.2.3. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi	11
2.2.4. Sıcaklık etkisi	11
2.2.5. Demir iyonu türünün etkisi	11
2.2.6. Reaksiyon süresinin etkisi	11
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	12
4. MATERYAL VE YÖNTEM	18
4.1. Materyal	18
4.1.1. Atıksular	18
4.1.2. Kimyasal maddeler	19
4.1.3. Cihazlar	19
4.1.4. Katalizörler	20
4.2. Yöntem	20
4.2.1. DeneySEL yöntem	20
4.2.2. Analiz yöntemi	22

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
5.1. Katalizör Sonuçları	24
5.2. Bitkisel Yağ Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	27
5.2.1. Fenton ve foto-fenton prosesi	27
5.2.2. Heterojen fenton prosesi.....	40
5.1.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi	51
5.3. Kağıt Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	53
5.3.1. Fenton ve foto-fenton prosesi	53
5.3.2. Heterojen fenton prosesi.....	66
5.3.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi	78
5.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	80
5.4.1. Fenton ve foto-fenton prosesi	80
5.4.2. Heterojen fenton prosesi	92
5.4.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi	103
5.5. Yağ ve Gres Analizi Deneysel Bulgular ve Tartışma	105
5.6. Askıda Katı Madde Analizi Deneysel Bulgular ve Tartışma	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	114
ÖZGEÇMİŞ	123

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Fotoreaktör cihazı	21
5.1. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün SEM görüntüsü.....	24
5.2. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün EDS spektrumu	24
5.3. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün SEM görüntüsü	25
5.4. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün EDS spektrumu	25
5.5. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi .	28
5.6. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi..	29
5.7. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	30
5.8. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	31
5.9. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi .	32
5.10. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	33
5.11. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi.....	34
5.12. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi.....	35
5.13. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	36
5.14. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	37
5.15. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	38
5.16. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	39
5.17. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	41
5.18. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	41
5.19. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	43
5.20. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	43
5.21. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	45
5.22. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi.	45
5.23. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.24. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	47
5.25. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	49
5.26. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	49
5.27. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	50
5.28. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	51
5.29. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	52
5.30. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	53
5.31. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi	54
5.32. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi	55
5.33. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	56
5.34. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	57
5.35. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	58
5.36. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	59
5.37. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	60
5.38. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	61
5.39. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	62
5.40. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	63
5.41. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	64
5.42. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	65
5.43. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	67
5.44. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	67
5.45. Kağıt endüstrisi atık suyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	69
5.46. Kağıt endüstrisi atık suyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

5.47. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	71
5.48. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	71
5.49. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	73
5.50. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	73
5.51. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	75
5.52. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	75
5.53. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	77
5.54. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	77
5.55. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	79
5.56. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	79
5.57. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi	81
5.58. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi	81
5.59. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	83
5.60. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	83
5.61. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	85
5.62. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	85
5.63. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	86
5.64. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	87
5.65. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	88
5.66. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	89
5.67. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	90
5.68. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	91
5.69. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	92
5.70. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi	93
5.71. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi	94
5.72. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi	95
5.73. Tesktil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	96

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sekil****Sayfa**

5.74. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi	97
5.75. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	98
5.76. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi	99
5.77. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi ..	100
5.78. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi ..	101
5.79. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	102
5.80. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi	103
5.81. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi ..	104
5.82. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi ..	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	4
2.2. Son yıllardaki çalışmalarda kullanılan katalizörler	9
4.1. Kullanılan atıksuların özellikleri	18
4.2. Kullanılan cihazlar ve markaları	19
5.1. Fe(III)/MnO ₂ katalizörünün EDS elemental analizi	25
5.2. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün EDS elemental analizi	26
5.3. BET analizi sonuçları	26
5.4. Fe(II) derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	28
5.5. pH değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	30
5.6. H ₂ O ₂ derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	32
5.7. Sıcaklık değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	34
5.8. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	36
5.9. Karıştırma hızının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	38
5.10. Işık şiddetinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	39
5.11. Katalizör miktarının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	40
5.12. pH değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	42
5.13. H ₂ O ₂ derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	44
5.14. Sıcaklık değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.	46
5.15. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	48

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.16. Karıştırma hızının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	50
5.17. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	52
5.18. Fe(II) derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	54
5.19. pH değişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	56
5.20. H ₂ O ₂ derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	58
5.21. Sıcaklık değişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.	60
5.22. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.	62
5.23. Karıştırma hızının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	64
5.24. Işık şiddetinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi .	65
5.25. Katalizör miktarının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	66
5.26. pH değişiminin kağıt endüstrisi atık suyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	68
5.27. H ₂ O ₂ derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	70
5.28. Sıcaklık değişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	72
5.29. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	74
5.30. Karıştırma hızının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.	76
5.31. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	78
5.32. Fe(II) derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	80

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.33. pH değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	82
5.34. H ₂ O ₂ derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	84
5.35. Sıcaklık değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	86
5.36. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	88
5.37. Karıştırma hızının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	90
5.38. Işık şiddetinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	91
5.39. Katalizör miktarının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	92
5.40. pH değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	94
5.41. H ₂ O ₂ derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	96
5.42. Sıcaklık değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	98
5.43. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	100
5.44. Karıştırma hızının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	102
5.45. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	104
5.46. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu yağ ve gres analizi sonuçları	106
5.47. Kağıt endüstrisi atıksuyu AKM analizi sonuçları	106
6.1. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	109
6.2. Kağıt endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	110
6.3. Tekstil endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

E°	Oksidasyon potansiyeli
p	Denge basıncı
p°	Azotun doymuş buhar basıncı
t	Süre
T	Sıcaklık
V	Hacim
ν	Dalga boyu
w	Weight
W	Watt

Kısaltmalar

Açıklama

AKM	Askıda Katı Madde, mg/l
AOP	Advanced Oxidation Processes
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/l
dk	Dakika
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/l
ppm	Parts per million
rpm	Rounds per minute
UV	Ultraviyole
SEM	Scanning Electron Microscope
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstri devriminden sonra hızlı küresel ekonomik büyüme, temiz su krizi ve çevre kirliliği gibi sorunları ortaya çıkarmıştır (Pouran vd., 2015). Temiz su talebi nüfusun üstel büyümesi nedeniyle gün geçtikçe artmaktadır ve öncelikle çözülmesi gereken ciddi bir sorun haline gelmiştir (Bethi vd., 2016). Yeryüzündeki suyun kirlenmesi, işlenmemiş ve/veya kısmen işlenmiş endüstriyel atıksuyun kontrolsüz bir şekilde boşaltılmasından kaynaklanır (Pouran vd., 2015).

Şimdiye kadar atıksu arıtımında biyolojik arıtım, fiziksel ve fiziko-kimyasal arıtım gibi geleneksel atıksu arıtım teknikleri yaygın olarak kullanılmıştır. Bu yöntemlerin atıksudaki organik kirleticileri gidermede yetersiz olduğu rapor edilmiştir (Bethi vd., 2016). Organik bileşikler, toprak ve sudaki mikrobiyolojik bozunmaya karşı çeşitli derecelerde dirençli kimyasallardır (Pouran vd., 2015). Bu organik bileşiklerin suda bulunması insan sağlığına ciddi bir tehlike teşkil eder. Çünkü bunların çoğu toksiktir, endokrin bozucu, mutajeniktir ve genel olarak insanlar, hayvanlar ve sudaki yaşama karşı potansiyel olarak kanserojendir. Birçok organik kirletici, çok daha düşük derişimlerde bile olsa toksik ve zararlı olarak kabul edilir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Bu bileşikleri içeren atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yüksek ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) düşük olduğu bilinmektedir. Bu biyolojik olarak bozunmayan moleküller ağırlıklı olarak endüstriyel faaliyetler vasıtasıyla çevreye girerler (Pouran vd., 2015).

Bu nedenle, atıksudaki organik kirleticilerin uzaklaştırılması büyük önem taşır. Atıksudaki organik bileşikleri gidermek için geleneksel yöntemler yetersiz kaldığından gelişmiş arıtım yöntemlerine gerek duyulmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (AOP), son yıllarda tercih edilen alternatif arıtım yöntemlerinden biridir. İleri oksidasyon prosesleri alternatif yollarla hidroksil radikallerinin üretimi nedeniyle çok yönlü teknolojiler olarak adlandırılırlar. Ayrıca organik kirleticilerin bozunması sırasında daha az toksik ara ürün üretir ve geleneksel arıtma tekniklerine göre daha verimlidirler (Bethi vd., 2016). Bununla birlikte, hidroksil radikalleri ile organik bileşikler arasındaki reaksiyon süreleri biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür ve böylece kirleticilerin uzaklaştırılması daha kısa sürede gerçekleştirilir.

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi dünyadaki en önemli atıksu kaynaklarından biridir (Tambosi vd., 2006). Kağıt ve kağıt hamuru üretim işlemleri sonucunda oluşan atıksu hacmi yaklaşık 75-225m³/ton ürün aralığındadır. Oluşan kahverengi renkli atıksu, yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) sahiptir (Ginni vd., 2013). Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi atıksularında lignin, stilben, fenol, dioksin, klorür, furan, fenol ve kükürt vb. olmak üzere 250'den fazla farklı kirletici madde tespit edilmiştir. Bu renkli atıksuyun çevreye salınması insan sağlığını olumsuz olarak etkilemektedir. Ağartma işleminden gelen klorlu organik maddeler genetik mutasyonları indükleyebildikleri için canlı organizmalar için tehlike oluşturmaktadır (Toczyłowska-Maminska, 2017).

Bitkisel yağ üretiminde, rafine etme bölümünden çıkan atıksular önemli miktarda yağ, sabun, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, fosforik asit ve sülfürik asit gibi kimyasallar içerir. Bu atıksuların çevreye salınımı büyük sorunlara yol açmaktadır. Özellikle sulu ortamlarda, suyun hava ile olan temasının keserek sudaki oksijen miktarını azaltır ve canlı hayatı üzerinde büyük tehlike oluşturur (Spellman, 2014).

Tekstil endüstrisi, büyük miktarlarda su kullanılmakta ve bu da büyük miktarlarda atıksu ile sonuçlanmaktadır. Boşaltılan atıksu, yüksek renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerine sahiptir (Feng vd., 2010). Renk problemi, azo ve nitro gibi boya aromatik halkalarına tutturulan kromofor grubundan gelir ve bu yapı biyolojik olarak parçalanamaz. Bu, atıksuların etkili bir şekilde arıtılması için gelişmiş teknolojilerin gerekli olduğunu göstermektedir (Yaman ve Gündüz, 2009).

Bu çalışmada, bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrilerine ait atıksuların ileri oksidasyon süreçleriyle arıtılması amaçlanmıştır. Bu amaçla giderime etki edeceği düşünülen pH, katalizör/Fe(II) miktarı, H₂O₂ derişimi, sıcaklık, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi incelenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Fenton prosesi, foto-fenton prosesi, heterojen fenton prosesi ve fotokatalitik oksidasyon prosesi gibi farklı ileri oksidasyon prosesleri uygulanmıştır.

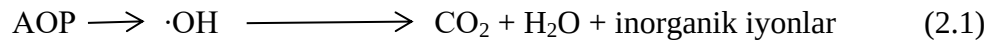
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Uzun yıllardır yapılan çalışmalarda, endüstriyel atıksuların arıtımında modern teknolojiler kullanarak düşük maliyetle yüksek arıtım verimine ulaşmak zor olmuştur (Gogal vd., 2018). Bu nedenle biyolojik ve fiziko-kimyasal arıtım yöntemleri ilk tercih edilen yöntemlerden olmuştur. Endüstriyel atıksuların birçoğu, çok yavaş bozunan ya da biyobozunmayan organik maddeleri içermektedir. Klasik atıksu arıtım yöntemleri ile biyolojik arıtmaya dirençli organik bileşikler uzaklaştırmak güçtür. Bu nedenle, ileri oksidasyon prosesleri (AOP), bu organik kirleticileri indirgemek ve hatta mineralize etmek için yüksek verim sağlayarak alternatif bir yöntem haline gelmiştir (Garcia-Segura vd., 2016). İleri oksidasyon prosesleri hidroksil radikalleri ile oksidasyon reaksiyonları yoluyla organik kirleticilerin uzaklaştırmasında oldukça etkindir (Gogal vd., 2018).

Fenton prosesi, demir iyonunun asidik koşullar altında hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesine dayanır. Bu reaksiyonun sonunda kuvvetli ve seçici olmayan bir kimyasal oksidan olan hidroksil radikalleri oluşur. Organik bileşiklerin hidroksil radikalleriyle oksidasyonu hızlıdır ve kirleticilerin karbondioksit ve suya dönüşümüyle sonuçlanır (Değermenci vd., 2014).

Organik kirleticiler



Bazı oksidanların oksidasyon potansiyeli Çizelge 2.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, hidroksil radikalının oksidasyon gücü, flor gazı haricinde diğerlerinden daha yüksektir. Flor gazı yüksek elektronegatif yükseltgenme potansiyeline sahip olmasına rağmen, son derece toksik olduğu için su ve atıksu arıtımında kullanılmaz (Rahmani, 2017).

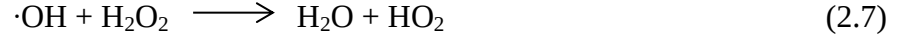
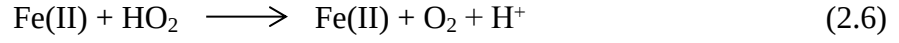
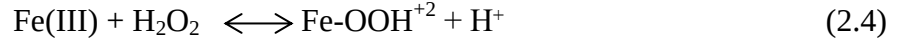
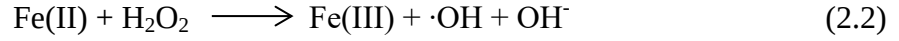
Çizelge 2.1. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).

Oksidan	E° (Volt)
Flor (F_2)	3,03
Hidroksil radikali ($\cdot OH$)	2,80
Atomik oksijen (O)	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	1,77
Potasyum permanganat ($KMnO_4$)	1,67
Klor dioksit (ClO_2)	1,50
Hipoklorik asit ($HClO$)	1,49
Klor (Cl_2)	1,36
Oksijen (O_2)	1,23
Brom (Br_2)	1,09

2.1.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

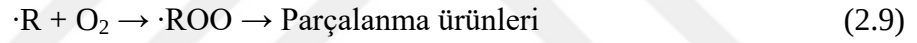
Demir iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyonu fenton prosesinin temelini oluşturmaktadır. Hidrojen peroksit ve demir katalizörü çözeltisi ilk olarak İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından ortaya atılmıştır (Türel, 2008). 1894'te Fenton, belirli oksitleyici türlerin varlığında $Fe(II)$ iyonlarının olağanüstü ve güçlü oksitlenme özelliği gösterdiğini açıklayan bir çalışma yayınlamıştır (Rahmani, 2017).

Fenton prosesi asidik koşullar altında hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üreten homojen bir katalitik oksidasyon işlemidir (Türel, 2008). Demir tuzları, hidrojen peroksitin ayrışması için bir katalizör görevi görür ve hidroksil radikali üretir (Rahmani, 2017). Fenton prosesi reaksiyon adımları aşağıdaki denklemlerde görülmektedir (Nikravan, 2015).



Üretilen Fe(III) iyonları, hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek tekrar Fe(II) iyonuna indirgenir (Garrido-Ramirez vd., 2010).

Seçici olmayan hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), biyolojik olarak parçalanması zor olan organik bileşiklerin çoğuyla hızlı reaksiyona girebilir (Türel, 2008). Alkanlar ve alkenler gibi alifatik bileşiklerle reaksiyonunda hidrojen atomunu uzaklaştırır. (Hullar ve Anastasio, 2011). Ayrıca bu reaksiyonlar sırasında Fe(II) iyonları yenilenebilir (Bianco vd, 2011).



Eğer ortamda olefinler ve aromatik bileşikleri var ise hidroksil radikali bunları kendi yapısına katar. Ayrıca bileşiklerin yapılarına bağlı olarak elektron transfer reaksiyonlarını meydana getirir. (Hullar ve Anastasio, 2011).



Sonuç olarak fenton prosesleri; oksidan olarak hidroksil radikallerinin üretimi ve atıksudaki organik kirleticilerin oksidanlarla olan reaksiyonlarından oluşur (Oturam ve Aaron, 2014).

Foto-fenton prosesi, Fe(II), H₂O₂ ve UV ışınlarının birlikte uygulandığı ileri oksidasyon prosesidir. Aşağıda verilen iki tepkime ile ·OH radikalleri üretilir.



Fenton prosesine göre, daha fazla hidroksil radikali ürettiğinden oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte, toplam demir kullanımı azaldığından reaksiyon sonunda çamur oluşumu da azalmaktadır (Pouran vd., 2015).

Elektro-fenton proseslerde hidrojen peroksit, katyonik oksijenin elektrokimyasal indirgemesi ile üretilir ve Fe(II) iyonlarının ilavesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Elektro-fenton reaksiyonunun avantajı, hidroksil radikallerinin üretimini diğer kimyasal proseslerden daha iyi kontrol etmektir. Sürekli hidrojen peroksit üretimi ve Fe(III) iyonlarının katalitik redüksiyonundan dolayı, Fe(II) iyonları oluşur ve bu daha fazla hidroksil radikal üretilmesini sağlar. Reaktiflerin miktarının en aza indirilmesi işletme maliyetlerini azaltmaktadır (Nikravan, 2015).

Sonofenton prosesi (ultrasonik oksidasyon), sudaki kimyasal kirleticilerin hızla bozunmasına yol açan gelişmiş bir oksidasyon işlemidir. İnsan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanslı ses dalgalarına ultrases adı verilir. Ultrases; katı, sıvı veya gaz ortamda akustik bir dalgadır.

Sıvılardaki sonokimyasal etkilerin kaynağı, akustik kavitasyon olgusudur. Kavitasyon akustik mekanik enerjidir, yani moleküller tarafından absorbe edilmez. Ultrases, zamanla değişen bir basınca bağlı olarak ortamın moleküler yapısını dönüşümlü olarak komprese eden ve geren moleküllerin titreşim hareketi uyandırarak basınç dalgaları vasıtasıyla iletilir. Bu nedenle, moleküller arasındaki mesafe, moleküller ortalama konumlarının etrafında salınırken değişir. Bir sıvıda ultrases yoğunluğu artarsa, intramoleküler kuvvetlerin moleküler yapıyı sağlam tutamayacağı bir noktaya ulaşılır.

Sonuç olarak kırılır ve bir boşluk oluşur. Bu boşluğa kavitasyon balonu denir, bu işleme de kavitasyon denir. Bir kabarcık sıvıdaki ses alanına genişleme ve büzüşme yoluyla tepki verir. Kavitasyonda baloncuklar çeşitli nemlendirme/sıkıştırma çevrimleri boyunca denge pozisyonu etrafında titreşir ve sonunda şiddetle çöker (Dükkancı, 2004). Boşluk patlamasından kaynaklanan ısı, suyu son derece reaktif hidrojen atomlarına ve hidroksil radikallerine ($\cdot\text{OH}$) dönüştürür. Hızlı soğutma aşamasında sırasıyla hidrojen peroksit ve moleküler hidrojen oluşturmak üzere hidroksil kökleri ve hidrojen atomları bir araya gelir. Böylece, ortamdaki organik bileşikler reaktiviteye bağlı olarak oksitlenir veya indirgenir (Ünnü, 2014).



Homojen ileri oksidasyon prosesleri;

- Ortam basıncı ve sıcaklığında çalıştırma,
- Demir tuzu ve hidrojen peroksitin ucuz kimyasallar olması,
- Kütle transferi kısıtlamaları bulunmaması,
- Geniş bir organik bileşik yelpazesinde ayrışma sağlaması,
- Toksik olmaması,

gibi önemli avantajlara sahiptir (Nikravan, 2015; Rahmani, 2017).

2.1.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

Homojen ileri oksidasyon proseslerinin en büyük dezavantajı olan fazla miktarda katalitik çamur atığı, son yıllardaki araştırmaları geniş yüzey alanlı ve bozunma işlemlerinde daha yüksek aktivitelere sahip yeni hetero-katalizörlerin geliştirilmesine yönlendirmiştir. Demir, heterojen ileri oksidasyon proseslerinde katalizör yapısı içinde stabilize edilir ve ferrik hidroksit çöktürmesi üretilmeden bileşiklerin bozunmasını etkin bir şekilde aktive eder (Poran vd., 2015).

Heterojen fenton reaksiyonu, katalizörün yüzeyinde gerçekleşir ve hidroksil radikallerinin üretim hızı, demir oksidin yüzey alanına, gözenek boyutuna ve hidrojen peroksit derişimine bağlı olarak değişir (Kwan ve Voelker, 2003).



Heterojen fenton proseslerinde çok sayıda katalizör kullanılmıştır. Katalizörlerin gözenek boyutu, kristal yapısı ve yüzey alanı gibi fizikokimyasal özellikleri, katalitik aktivitelerinde önemli rol oynamaktadır. En çok kullanılan katalizörlerin başında reaksiyon ortamından manyetik olarak ayrılabilen ve yeryüzünde bol miktarda bulunan demir mineralleri gelmektedir. Demir mineralleri doğada oksit, hidroksit ve ferros sülfat formunda bulunur. En önemli ve bol miktarda bulunan demir oksitler magnetit, hematit, martit ve maghemit mineralleridir. Demir hidroksitler ise akaganeit, goethite, feroksihit ve lepidokrosit minerallerinden oluşur. Demir sülfatlar arasında pirit, pirotit, ferrihidrit ve demir elementi içeren zeolit minerali bulunur. (Pouran vd., 2015; Rahmani, 2017).

Heterojen fenton prosesinin ışık kaynağının olduğu bir ortamda gerçekleştiği sistemlere **fotokatalitik oksidasyon prosesi** denir. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde katalizör olarak yarı iletken metal oksitler kullanılır. Yarı iletkenler elektrik iletkenliğine sahip katı malzemelerdir. Sulu ortamda ışın kaynağı altında fotokatalistler kadar etkilidir. Yarı iletkenler; bir tanesi elektron diğeri de boş enerji seviyesi içeren iki farklı enerji bandına sahiptir. İletkenlerin aksine, iletkenlik bandı ile valens bandı arasında bir boşluk bandına bulunur. Yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar nedeniyle her tür organik bileşiği oksitleyebilirler (Nikravan, 2015).

Çevre uygulamalarında en çok TiO_2 , ZnO , CuO , ve stronsiyum titanat (SrTiO_3) gibi yarı iletken metal oksitler kullanılmıştır. Bunların içinde TiO_2 kolay erişilebilirlik, düşük toksisite, düşük fiyat ve yüksek ışık iletkenliği nedeniyle fotokatalitik oksidasyon proseslerinde genellikle tercih edilir (Şam vd., 2007). Çizelge 2.2’de son yıllardaki çalışmalarda kullanılan katalizörler yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Son yıllardaki çalışmalarda kullanılan katalizörler.

Kullanılan Katalizör	Atıksu/Organik Bileşik	Kaynak
FeCl ₃	Zeytin yağı endüstrisi atıksuyu	(Garcia ve Hodaifa, 2017)
Sülfürik asit/demir ile modifiye edilmiş zeolit	Melas atıksuyu	(Arimi, 2017)
Amorf Fe-Zn-oksit/hidrokarbon katalizörü	Rhodamine B (RhB), metilen mavisi, antipirin ve fenol	(Liang vd., 2017)
Ticari Fe ₂ O ₃ ve sol-jel ile sentezlenmiş Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ kompozitleri	Siprofloksasin, sülfamoksazol ve trimetoprim	(Lima vd., 2017)
Pirit (FeS ₂)	C.I. Reactive Orange 29	(Khatee vd., 2016)
Fe/CuO	Tekstil endüstrisi atıksuyu	(Sreeja ve Sosamony, 2016)
Toz aktif karbon ile immobilize edilmiş manyetit	Tetrasiklin antibiyotik	(Kakavandi vd., 2016)
Fe ₃ O ₄ /Pd	Pentaklorofenol	(Kim vd., 2016)
Goetit	Metil oranj	(Wang vd., 2015)
Demir yüklenmiş ZSM-5	Asetik asit	(Cihanoğlu vd., 2015)
Cu _{0,3} Fe _{2,7-x} Ti _x O ₄	Baca gazından Hg	(Zhou vd., 2015)
CuO, CuO/Glisinin CuO/Glutamik asit CuO/Arjinin	Nitrobenzen	(Elshafei vd., 2015)
ZnFe ₂ O ₄	Benzotriyazol	(Wu vd., 2015)
Manyetit, Nb yüklenmiş manyetit (Fe _{3-x} Nb _x O ₄) (x=0;0,022;0,049;0,099;0,19)	Metilen mavisi	(Pouran vd., 2015)
Co _x Mn _{3-x} O ₄	Organik boya	(Yao vd., 2015)
Laterit	C.I.Acid Red 17	(Khatae vd., 2015)
Manganez aljinat jel boncukları (Mn-AB) Demir aljinat jel boncukları (Fe-AB) Demir yüklenmiş aktif karbon (Fe-AC)	Şarap fabrikası atıksuyu	(Iglesias vd., 2015)
Pirit (FeS ₂)	Azo boyar madde	(Labiadh vd., 2015)
Demir yüklenmiş bentonit	Rodamin B	(Gao vd., 2015)
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Fenol	(Luca vd., 2015)
CuFe ₂ O ₄	Gliserol	(Cheng vd., 2015)
Grafit oksit-Fe ₃ O ₄	Acid Orange 7	(Zubir vd., 2014)

2.2. İleri Oksidasyon Proseslerine Etki Eden Faktörler

2.2.1. Demir iyonu derişiminin etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde reaktiflerin uygun derişimlerde kullanılması önemlidir. Bir reaktiflerin fazlalığı veya eksikliği, proses verimini önemli ölçüde azaltabilir (Bautitz ve Nogueira, 2007). Buna ek olarak, uygun reaktif derişimlerinin kullanılması, fazla reaktiflerin kullanılmasından kaynaklanabilecek işletme maliyetlerini ve atık sorunlarını azaltacaktır (Mirzaei vd., 2017).

Demir iyonu, hidrojen peroksiti kataliz ederek hidroksil radikallerinin üretilmesini sağlar. Genel olarak demir iyonlarının derişiminin artması durumunda, kısa bir süre içinde önemli miktarda hidroksil radikali üretildiğinden reaksiyonun hızı artar (Deng ve Englehardt, 2006). Belirli demir iyonu derişiminin üstünde reaksiyon hızı azalır ve çözünmüş veya askıda demir iyonu derişimi artar (Kalkan, 2010).

2.2.2. pH etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde pH, reaksiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Fenton prosesi çalışmalarında genellikle pH 3 en uygun pH olarak bulunmuştur. pH çok düşük olduğunda, demir iyonlarının hidroksil radikalleri üretme hızlarında düşüş olur (Neyens ve Baeyens, 2003).

Demir iyonları yüksek pH değerlerinde ($pH > 5$), kararlı değildir ve bu iyonlar koloidal ferrik türe dönüştürülür. Hidroksil radikali oluşturmaksızın hidrokso kompleksleri üretirler. Bunlara ek olarak, hidrojen peroksit bazik pH ortamında ve oksijen varlığında kararsızdır; bozunur ve oksidasyon yeteneğini kaybeder (Aytaç, 2013).

Dolayısıyla en uygun pH değerinde çalışılması proses verimliliğini artıracaktır (Gogal vd., 2018).

2.2.3. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi

Hidrojen peroksit derişimi ileri oksidasyon proseslerinin genel verimliliğini belirlemede önemli rol oynar. Genellikle, kirleticilerin giderim verimi, hidrojen peroksit derişimindeki artış ile artar. Bununla birlikte, oksidan dozu seçilirken dikkatli olunmalıdır. Fenton prosesi sırasında hidrojen peroksitin kullanılmayan kısmı KOİ'ye katkıda bulunur ve bu nedenle aşırı miktarda kullanılması önerilmez. Ayrıca, hidrojen peroksit varlığı organizmaların çoğuna zararlıdır. Hidrojen peroksitin bir başka olumsuz etkisi, fazla miktarlarda hidrojen peroksitte oluşan hidroklorik radikallerin temizlenmesidir. Bu nedenle, hidrojen peroksit dozajı, tüm miktarın kullanılacağı şekilde ayarlanmalıdır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).

2.2.4. Sıcaklık etkisi

İleri oksidasyon proseslerinin en uygun sıcaklık aralığı 20-40°C olarak bildirilir. Sıcaklığın 50°C'nin üzerinde olduğu durumlarda hidrojen peroksit kendiliğinden H₂O ve O₂'ye ayrışır. Sıcaklığın 20°C'nin altında olması kimyasal reaksiyonları yavaşlatır (Aytaç, 2013).

2.2.5. Demir iyonu türünün etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde ortamda H₂O₂'nin bulunması durumunda reaksiyonu katalizlemek için Fe(II) veya Fe(III) iyonunun hanginin kullanıldığının önemi yoktur. Ancak düşük H₂O₂ derişimlerinde Fe(II) iyonunun daha aktif olduğu belirtilmiştir.

2.2.6. Reaksiyon süresinin etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde reaksiyon süresi atıksuyun kirlilik yüküne ve uygulanan oksidasyon yöntemine göre değişmektedir. Genel olarak ileri oksidasyon prosesleri diğer yöntemlere göre düşük reaksiyon sürelerinde yüksek giderim sağlamaktadır. Ancak kimyasal oksijen ihtiyacı çok yüksek olan atıksular için reaksiyon süresi 2-4 saat gibi daha uzun sürelerle ulaşabilir (Yılmaz, 2008).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Gonzalez vd. (2018) fotoliz, UV/H₂O₂ ve foto-fenton oksidasyonu yöntemlerini karşılaştırarak 2,4-diklorofenoksiasetik asidin bozunma verimini araştırmıştır. Bu çalışmalarında oksidan derişimi (H₂O₂), katalizör türü ve miktarı, kirletici derişimi, su matriks ve ışınlama spektrumu etkisi analiz edilmiştir. Homojen foto-fenton oksidasyonunun 10 dakika reaksiyon süresi içinde % 85'in üzerinde mineralizasyon verimi ile diğer yöntemlerden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Garcia ve Hodaifa (2017) UV lamba kullanarak foto-fenton prosesi ile zeytinyağı atıksuyunun arıtımı üzerine çalışmalar yapmıştır. Yüksek organik yük ve fenolik bileşikler içeren zeytinyağı atıksuyu arıtımı için katalizör olarak FeCl₃ kullanılmıştır. pH 3, sıcaklık 20°C ve katalizör miktarı 3 g/l'de sabit tutularak farklı H₂O₂ derişimleri (5, 8, 11, 15, 16, 21, 24 ve 30 g/l) ve farklı ticari UV lamba türlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar; kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik karbon, toplam fenolik bileşikler ve bulanıklık giderme yüzdelerinin % 90'dan yüksek olduğunu göstermiştir.

Arimi (2017) çalışmasında melas atıksuyunun arıtımı için sülfürik asit/demir ile modifiye edilmiş zeolit katalizörü kullanarak heterojen fenton prosesi üzerine pH ve sıcaklığın etkisini incelemiştir. Katalizörler miktarı 150 g/l, H₂O₂ derişimi 2 g/l, sıcaklık 25°C ve pH değeri 4 olduğu deneysel koşullarda en yüksek renk ve TOK giderimine (% 90 renk ve % 60 TOK) ulaşılmıştır.

Sohrabi vd. (2017) çalışmalarında sentetik azo boyar madde olan Carmoisine giderimini fenton ve foto-fenton proseslerini kullanarak incelemiştir. Giderim deneylerinde Taguchi fraksiyonel faktöriyel tasarım kullanılarak H₂O₂, Fe(II) ve boya derişimlerinin yanı sıra pH gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Fenton prosesi için en uygun deneysel koşullar 0,015 mmol Fe(II), 0,15 mmol H₂O₂, 20 mg/l boya derişimi ve pH=3,5; foto-fenton prosesi için en uygun deneysel koşullar 0,0125 mmol Fe(II), 0,3 mmol H₂O₂, 20 mg/l boya derişimi ve pH=3,5 olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında fenton prosesinde %92,7 giderim ve foto-fenton prosesinde %95,1 giderim elde edilmiştir.

Ertugay ve Acar (2017) Direct Blue 71 azo boyar maddesinin atıksulardan fenton prosesi ile giderimi üzerine çalışma yapmıştır. Kesikli sistemde pH, Fe(II) ve H₂O₂ derişimleri, boya derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin renk ve KOİ giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. En uygun deneysel koşullar altında (pH=3, Fe(II)=3 mg/l, H₂O₂=125 mg/l) %94 renk ve %50,7 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Liang vd. (2017) organik kirleticilerin bozunumu için amorf Fe-Zn-oksit/hidrokarbon katalizörü ile hetreojen foto-fenton prosesi üzerine çalışmıştır. Katalizör hidrotermal yöntemle hazırlanıp Rhodamine B (RhB), metilen mavisi, antipirin ve fenol gibi çeşitli organik kirleticilerin bozunması için kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, fotojenleştirilmiş elektronların yüzey Fe(II) rejenerasyonunu ve hidroksil oluşumunu hızlandırdığını göstermiştir. Bu çalışma amorf metal oksit/karbonlu materyallerin organik kirleticilerin katalitik olarak bozunmasında etkin bir şekilde olarak uygulanabileceği sonucuna varmıştır.

Ebrahiem vd. (2017) çalışmalarında kozmetik atıksuyunda bulunan kalıntı organik kirleticilerin giderilmesi için foto-fenton oksidasyonu uygulamıştır. pH, hidrojen peroksit miktarı, demir (FeSO₄.7H₂O) miktarı, başlangıç boya derişimi ve zaman gibi parametrelerin fenton reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. En uygun deneysel koşullarda (pH 3, 1 ml/l H₂O₂, Fe (II) ve Fe (III) için 0,75 g/l, reaksiyon süresi 40 dakika) %95'in üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir.

Lima vd. (2017) üç genel antibiyotiği (siprofloksasin, sülfamoksazol ve trimetoprim) içeren sulu çözeltilerin arıtımı için iki farklı fotoreaktör sistemi kullanmıştır. Birinci aşamada, yeni bir statik karıştırıcı fotoreaktör olan NETmix, homojen foto-fenton koşulları altında geleneksel bileşik parabolik toplayıcı (CPC) ile karşılaştırılmıştır. İkinci aşamada, ticari Fe₂O₃ ve sol-jel ile sentezlenmiş Fe₂O₃, TiO₂ ve Fe₂O₃-TiO₂ kompozitleri, heterojen foto-fenton prosesinde katalizör (film formunda) olarak kullanılmıştır. En yüksek giderim Fe₂O₃-TiO₂ katalitik film ile elde edilmiştir. Antibiyotik gideriminin %60'tan (karbon içeriği açısından) daha fazla olduğu görülmüştür. Kullanılan katalizörler mikroskopik ve spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Romero vd. (2016) foto-fenton prosesi ile metoprololün parçalanmasını incelemiştir. Deneylerde UV-C (254 nm), siyah mavi lamba (365 nm) ve güneş ışığı kullanılarak etkileri karşılaştırılmıştır. Siyah mavi lamba kullanılan foto-fenton prosesi, en uygun deneysel koşullarda (10 mg/l demir derişimi ve 150 mg/l H₂O₂ derişimi) %100 metoprololün giderimi ve %81,2 TOK giderimi ile en iyi sonucu vermiştir.

Khatee vd. (2016) C.I. Reactive Orange 29 boyar maddesinin giderimi için doğal pirit partikülleri ile heterojen fenton prosesi üzerine çalışmıştır. Renk giderme verimi üzerine pirit partikül boyutu, çözelti pH'ı, H₂O₂ derişimi, boyar madde başlangıç derişimi ve katalizör miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. 10 mg/l başlangıç boyar madde derişimi, 3mM H₂O₂ derişimi, 3 g/l katalizör miktarı, pH 2 ve reaksiyon süresi 120 dakika olduğu en uygun deneysel koşullarda %94,4 renk giderimi elde edilmiştir.

Sreeja ve Sosamony (2016) tekstil atıksu arıtımında homojen ve heterojen foto-fenton proseslerinin KOİ ve boya giderim verimini karşılaştırmıştır. pH, katalizör miktarı, H₂O₂ derişimi ve UV gücü gibi parametrelerin etkisi Taguchi'nin deney tasarımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Heterojen foto-fenton prosesinde, katalizör olarak Fe/CuO kullanılmıştır. En uygun deneysel koşullar altında heterojen foto-fenton prosesinde % 62 KOİ ve %85 renk giderimi ile en yüksek sonuca ulaşılmıştır. Homojen foto-fenton prosesinde KOİ giderme ve renk giderimi sırasıyla % 47 ve % 82 olarak belirlenmiştir.

Youssef vd. (2016) fenton katalitik reaksiyonu ile laboratuvar sıcaklığında ve atmosferik basınçta metil oranj boyar maddesinin parçalanmasını incelemiştir. Boyar madde oksidasyonu üzerine H₂O₂ ve Fe(II) derişimleri, boyar madde başlangıç derişimi ve çözletinin pH'ı gibi farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar; boyanın Fe(II):H₂O₂ molar oranının 1:3,5:54,2 olduğunda en iyi şekilde okside olabileceğini göstermiştir. Oda sıcaklığında, 2,79 pH değerinde ve 15 dakika reaksiyon süresinde boyanın % 97,8'den fazla uzaklaştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Rodriguez-Chueca vd. (2016) UV-A LED foto-fenton prosesi ile kristalize meyve atıksuyunun arıtımı üzerinde çalışma yapmıştır. Deneysel çalışmalarda 23, 70 ve 85 W/m² şiddetinde üç farklı lamba kullanılmıştır. En yüksek KOİ giderimi %74 olarak en yüksek

ışık şiddetinde elde edilmiştir. Foto-fenton prosesine biyolojik arıtım ilave edilerek %80 KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Kakavandi vd. (2016) sulu çözeltilerden tetrasiklin antibiyotiğin giderimi için heterojen foto-fenton prosesi üzerine çalışmalarını yapmıştır. Toz aktif karbon ile immobilize edilmiş 80 nm boyutunda manyetit nanopartikülleri katalizör olarak kullanılmıştır. pH, reaksiyon süresi, katalizör miktarı ve H_2O_2 derişiminin giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En uygun deneysel koşullar altında (0,11 g/l katalizör ve 1,97 mM H_2O_2) tetrasiklin antibiyotiğin giderim verimi 44 dakika reaksiyon süresince %79 olarak belirlenmiştir. Bozunma süreci, birinci dereceden yalancı kinetik modeli izlemiştir. Toplam organik karbon giderimi 120 dakika içinde %43,7 değerine ulaşmıştır.

Abou-Elela vd. (2016) çalışmalarında keten yağı atık suyunun arıtımı için fenton oksidasyon prosesi ile granüler aktifleştirilmiş karbon adsorpsiyon prosesini birleştirmiştir. Çalışma koşullarında hidrojen peroksit ve demir derişiminin fenton prosesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ek olarak, adsorpsiyon prosesi kinetik çalışması da geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, organik maddelerin bozunmasının 0,98'lik bir regresyon katsayısı ile birinci dereceden yalancı kinetik modelini izlediğini göstermiştir. Kinetik model, reaksiyon hızının hidrojen peroksit derişiminden oldukça etkilendiğini ileri sürmüştür. Ayrıca kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam askıda katı madde, yağ ve gres giderim yüzdeleri sırasıyla %98,60, % 86,60 ve % 94,22 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte sonuçlar, arıtım yönteminin organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında çok etkili olduğunu göstermiştir.

Wang vd. (2015) goetit katalizörü kullanarak metil oranj gideriminde heterojen fenton prosesi çalışmıştır. pH, H_2O_2 derşimi, katalizör ilavesi ve metil oranj başlangıç derişimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar H_2O_2 derişimi ve katalizör ilavesi arttıkça boyar madde gideriminin arttığını, ancak boyar madde başlangıç derişimi artmasıyla giderimin azaldığını göstermiştir. Heterojen fenton prosesinde H_2O_2 /goetit birlikte uygulandığında pH 3 değerinde 70 dakika reaksiyon süresinde %98,9 renk giderimine ulaşılmıştır.

Cihanoğlu vd. (2015) çalışmalarında asetik asitin bozunumu için katalizör olarak demir içeren ZSM-5 zeoliti kullanmıştır. ZSM-5 zeolit katalizörü (Si/Al oranı 42 ve demir içeriği ağırlıkça %8,5) iyon değişim yöntemi ile hazırlanmıştır. En uygun deneysel koşullarda (0,2 g katalizör, 8,35 mmol H₂O₂, 333 K sıcaklık, pH 4 ve 0,12 g/dm³ asetik asit başlangıç derişimi) %50,5 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Sun vd. (2015) bitkilerden gelen kimyasal madde içeren atıksuyun arıtımı için fenton ve heterojen fenton prosesini karşılaştırmıştır. Heterojen fenton prosesinde katalizör olarak doğal pirit kullanılmış, sisteme katalizör ilave edildiğinde arıtım veriminin arttığı sonucuna varılmıştır. H₂O₂ derişimi 50 mmol/l olduğunda ve 10 g/l doğal pirit kullanıldığında, 120 dakika içinde yaklaşık %30 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Santos vd. (2015) fotoliz (UV), hidrojen peroksit (UV / H₂O₂) ile fotoliz ve fenton oksidasyon proseslerini karşılaştırarak antibiyotik norfloksasinin bozunumunu incelemiştir. Deneysel sonuçlar, sadece UV ışığı kullanımının antibiyotik bozunmasında etkili olmadığını göstermiştir. Ayrıca bu durum ara ürünlerin oluşumuna yol açmıştır. UV işlemini optimize etmek için UV/H₂O₂ prosesi kullanılmıştır. pH 7, hidrojen peroksit derişimi 2,1 mmol/l ve 100 dakika reaksiyon süresinde % 100 giderim elde edilmiştir.

Hadjltaief vd. (2015) fenol gideriminde Cu/Fe katkılı Tunus kili kullanarak heterojen foto-fenton prosesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Deneysel çalışmalarda UV-C lamba ve UV-A lamba olmak üzere iki farklı ışık kaynağının giderim üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. UV-C lamba varlığında %100 fenol giderimi 40 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. UV-C lamba yerine UV-A lamba kullanıldığında fenol giderim verimliliği azalmış ve daha uzun reaksiyon süresine gerek duyulmuştur. Bununla birlikte katalizörün pH 3 ile 7 aralığında geniş bir çalışma aralığına sahip olduğu görülmüştür.

Saeed vd. (2015) çalışmalarında palmiye yağı atıksuyunun arıtımı için fenton prosesini incelemiştir. Palmiye yağı atıksuyu biyolojik olarak parçalanmayan yüksek organik ve inorganik madde içerir. Reaksiyon süresi, H₂O₂ ve Fe(II) iyonu derişimleri ve pH gibi önemli parametrelerin fenton prosesi üzerine etkileri araştırılmıştır. En uygun deneysel koşullarda (pH 3,5 ve reaksiyon süresi 30 dakika) % 97,36 renk ve % 91,11 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Lopez-Lopez vd. (2015) H_2O_2 /UV, foto-fenton ve heterojen fotokataliz süreçleri ile boyar madde içeren atıksuyun arıtımını araştırmıştır. Deneysel sonuçlar 5 g/l H_2O_2 derişiminde heterojen fotokatalizör yönteminin % 94,55 TOK giderimi ile en etkili yöntem olduğunu göstermiştir. Karşılaştırılan H_2O_2 /UV, foto-fenton ve TiO_2/H_2O_2 /UV prosesleri 120 dakika reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %99,6, %99,3 ve %99,9 renk giderim verimine ulaşmıştır.



4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Atıksular

Deneysel çalışmalarda bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrileri atıksuyu kullanılmıştır. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu; bitkisel yağ rafinasyonu sektöründe faaliyet gösteren bir işletmeden temin edilmiştir. Bu atıksu, yağ üretiminde nötralizasyon işlemi sonrası atıksu olarak arıtma ünitesine gönderilen çıkış suyudur.

Kağıt endüstrisi atıksuyu, hurda kağıttan ağartılmamış selüloz üretimi yapan bir işletmenin üretim sürecinden çıkıp arıtma ünitesine gönderilen atıksudan temin edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyu ise baskılı perdelik ve tül üretimi yapan (sentetik tekstil) bir işletmenin reaktif boyama işlemi çıkış suyundan temin edilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan atıksuların özellikleri.

	Bitkisel Yağ Endüstrisi	Kağıt Endüstrisi	Tekstil Endüstrisi
pH	9,5	6,5	9
KOİ (mg/l)	7100	6320	2535
AKM (mg/l)	-	263	-
Yağ ve Gres (mg/l)	600	-	-

4.1.2. Kimyasal maddeler

Demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Merck) fenton prosesi ve foto-fenton prosesi deneylerinde kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich) ve sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck) numuların pH değerini ayarlamak için kullanılmıştır.

Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), mangan (IV) oksit (MnO_2) (Merck), kalay (IV) oksit (SnO_2) (Merck) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) (Sigma Aldrich) katalizör sentezinde kullanılmıştır.

Ağırlıkça %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma Aldrich) tüm oksidasyon proseslerinde kullanılmıştır.

n-hekzan (Birpa) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) (Merck) yağ ve gres analizinde kullanılmıştır.

4.1.3. Cihazlar

Çizelge 4.2. Kullanılan cihazlar ve markaları.

Cihaz	Marka
Santrifüj	Hettich Universal 320
pH metre	Ohaus Starter 3000
Hassas terazi	Ohaus Pionner
Isıtmalı manyetik karıştırıcı	Heidolph Tei-Tec
Çalkalamalı su banyosu	Memmert
Etüv	Akdemir
Kül fırını	Heraeus
Termoreaktör	Hach Lange LT 200
Spekrofotometre	Hach Lange DR 3900
Fotoreaktör cihazı	Kerman UV 18-8

4.1.4. Katalizörler

Heterojen fenton prosesi ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılmak üzere ağırlıkça %8 Fe(III) içeren Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Fe(NO₃)₃.9H₂O ve MnO₂/SnO₂ 100 ml saf su içinde çözülerek ısıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltiye damla damla NH₄OH (%26) ilave edilerek pH değeri 9'a ayarlanmıştır. Amonyum hidroksit ilavesi tamamlandıktan sonra çözelti 65°C sabit sıcaklıkta 300 rpm hızda 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çökelek filtre edilip 105°C etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan çökelek kül fırınında 600°C'de 2 saat bekletilmiştir (Asci ve Cam, 2017).

4.2. Yöntem

4.2.1. Deneysel yöntem

- Fenton prosesi (Fe(II)/H₂O₂)
- Foto-fenton prosesi (Fe(II)/H₂O₂/UV)
- Heterojen fenton prosesi (Katalizör/H₂O₂)
- Fotokatalitik oksidasyon prosesi (Katalizör/H₂O₂/UV)

a) Fenton prosesi deneysel çalışma

Fenton prosesi deneysel çalışmaları toplam çözelti hacmi 50 ml olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak atıksu numunesinin pH değeri 2M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan numuneye istenen derişimde FeSO₄.7H₂O çözeltisi eklenmiştir. H₂O₂ çözeltisi ilavesiyle fenton reaksiyonu başlatılmıştır. Numuneler sabit sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda belirlenen süre kadar çalkalanmıştır. Reaksiyonu sonlandırarak çökelek oluşturmak için numunelerin pH değeri 2M NaOH çözeltisi ilavesiyle 8'e ayarlanmıştır. Çökme işlemi sonunda berrak çözelti alınarak süzme işlemi gerçekleştirip gereken analizler yapılmıştır.

b) Foto-fenton prosesi deneysel çalışma

Foto-fenton prosesi deneyleri Şekil 4.1’de gösterilen fotoreaktör cihazında gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör cihazı 285 mm iç çapında ve 400 mm yüksekliğinde paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır. İçinde 18 adet her biri 8 W şiddetinde UV (365nm) lamba bulunmaktadır. Cihaz üç kademeli olarak çalışabilmekte ve toplam 144 W çalışma özelliğine sahiptir. Cihazda zaman ayarlayıcı, manyetik karıştırıcı ve hava sirkülasyon motoru bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Fotoreaktör cihazı.

Deneysel çalışmalarda 250 ml’lik kuvars cam beher kullanılmış ve toplam çözelti hacmi 200 ml olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. pH’ı ayarlanan atıksu numunesi fotoreaktör cihazına yerleştirilmiştir. Numuneye ilk olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi daha sonra H_2O_2 çözeltisi ilave edilip UV lambalar açılmıştır. Deney sonunda çöktürme işlemi gerçekleştirilerek berrak çözelti filtre kağıdından geçirilip analizleri yapılmıştır.

c) Heterojen fenton prosesi

Deneysel çalışmalarda Fe(III)/MnO_2 ve Fe(III)/SnO_2 katalizörleri kullanılmıştır. Öncelikle atıksu numunesinin pH değeri istenen değere ayarlanmıştır. Belirlenen miktarlardaki katalizör numuneye ilave edilip H_2O_2 çözeltisi eklenerek çalkalamalı su banyosunda sabit sıcaklıkta çalkalanmıştır. Reaksiyon süresi sonunda numunenin pH

değeri 8'e getirilmiştir. Numuneye santrifüj işlemi uygulanarak katalizör ve çözelti ayrılmıştır. Çözelti filtre edilerek gereken analizler yapılmıştır.

d) Fotokatalitik oksidasyon prosesi

Fotokatalitik oksidasyon prosesi deneylerinde fotoreaktör cihazı kullanılmıştır. Heterojen fenton prosesi çalışmalarında belirlenen en uygun deneysel koşullarda çalışılmıştır. Tüm deneyler kuvars cam beher kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH'ı ayarlanan numuneye katalizör ve H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek cihazın lambaları açılmıştır. Belirli aralıklarla numuneler alınıp pH değeri 8'e getirilmiş ve santrifüj işlemi uygulanmıştır. Daha sonra çözelti filtre kağıdından süzülerek analizleri yapılmıştır.

4.2.2. Analiz yöntemi

- Renk
- KOİ
- Askıda katı madde (AKM)
- Yağ ve gres analizi

Renk, KOİ ve AKM analizleri Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometrede kullanılarak yapılmıştır.

a) Renk analizi

Renk analizinde, spektrofotometrede 320-900 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak atıksu numunelerinin dalga boyları ve maksimum absorbans değerleri belirlenmiştir. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu için 359,2 nm, kağıt endüstrisi atıksuyu için 365,6 nm ve tekstil endüstrisi atıksuyu için 356,3 nm dalga boyunda ölçümler yapılarak renk giderim verimi hesaplanmıştır.

b) KOİ analizi

KOİ analizinde, spektrofotometre cihazına uygun Hach Lange LCK 514 marka 13 mm çaplı KOİ test kitleri kullanılmıştır. Kitlerin içine 2 ml numune konularak Hach Lange LT 200 marka termoreaktörde 148°C’de 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra spektrofotometrede ölçümleri yapılarak KOİ giderim verimi hesaplanmıştır.

c) AKM analizi

AKM analizi 25 ml’lik kare küvetler kullanılarak spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrenin AKM ölçüm aralığı 5-750 mg/l olup ölçüm programı (Metot 8006) cihaza yüklenmiştir.

d) Yağ ve gres analizi

Yağ ve gres, çözücü içinde çözünen ve geri kazanılan bir madde olarak tanımlanmıştır. “Su ve Atıksuyun İncelenmesi İçin Standart Yöntemler” kitabının 20. baskısında, çözücü olarak n-hekzan kullanımı önerilmiştir.

Yağ ve gres analizinde, 100 ml numunenin pH değeri 2’ye ayarlanıp ayırma hunisinde 30 ml n-hekzan ile çalkalanıp fazlar birbirinden ayrılmıştır. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. Çözücü faz, içinde 10 g katı Na₂SO₄ bulunan süzgeç kağıdından süzülerek damıtma balonuna alınmıştır. 85°C’de buharlaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra soğutulan damıtma balonu tartılmıştır (APHA,AWWA,WEF., 1999).

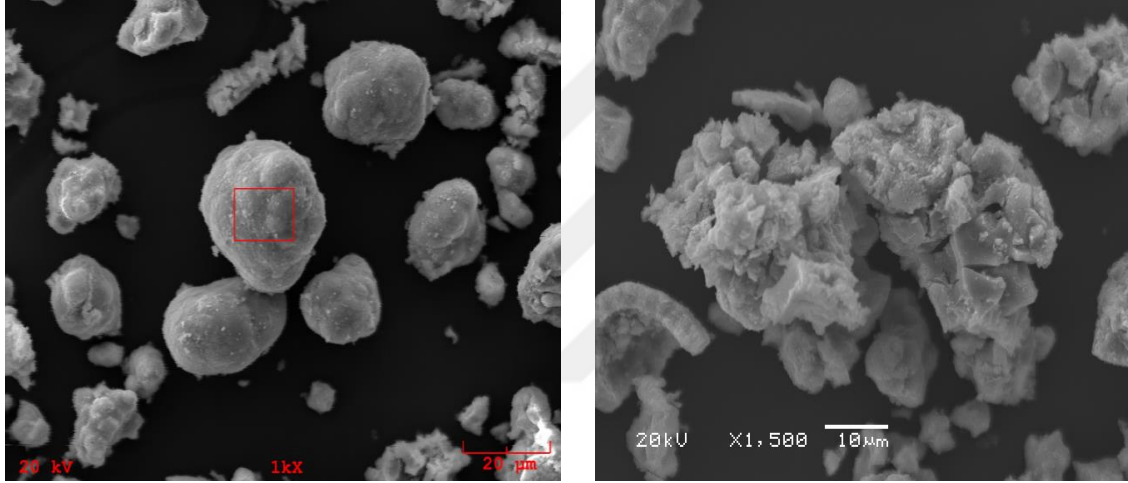
$$Yağ\ ve\ gres\ (mg/l) = \frac{(A-B)}{V} \times 1000 \quad (4.1)$$

A: Toplam ağırlık (mg), B: Damıtma balonu ağırlığı (mg), V: Numune hacmi (ml)

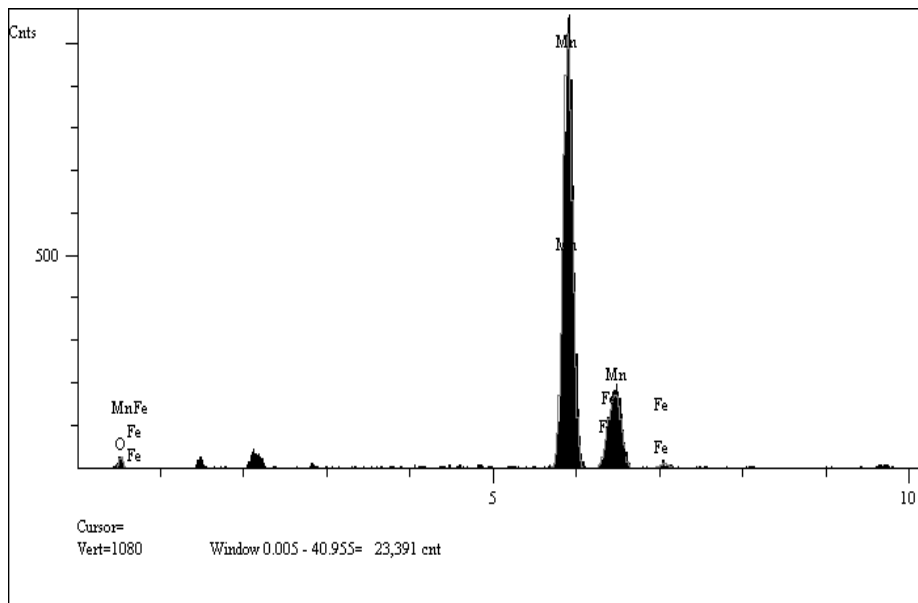
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katalizör Sonuçları

Sentezlenen Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörlerinin yüzey morfolojisinin ve element yüzdelerinin belirlenmesi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektrometre) analizleri ESOGÜ ARUM’da yapılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.3’te, EDS sonuçları ise Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilmiştir.



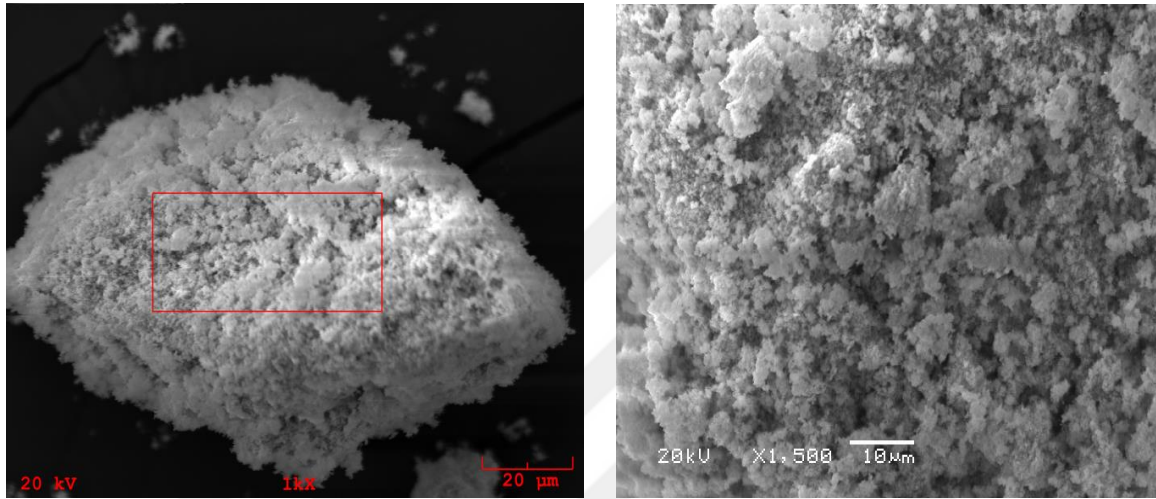
Şekil 5.1. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün SEM görüntüsü.



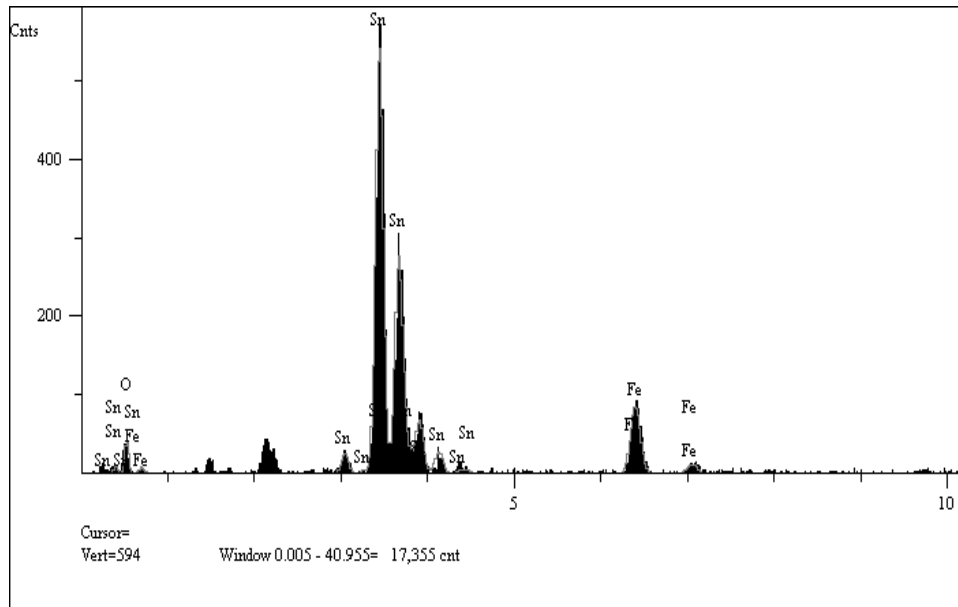
Şekil 5.2. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün EDS spektrumu.

Çizelge 5.1. 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



Şekil 5.3. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün SEM görüntüsü.



Şekil 5.4. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün EDS spektrumu.

Çizelge 5.2. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün EDS elemental analizi.

Bileşen	Mol derişimi	Derişim
Fe	11,659	8,454
O	33,455	6,950
Sn	54,886	84,597
Toplam	100,000	100,000

Katalizörlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, Fe(III)/MnO₂ katalizörünün farklı büyüklükte partiküllerin olduğu ve partiküller arası boşlukların bulunduğu görülmüştür. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün ise Fe(III)/MnO₂ katalizöründen farklı olarak süngerimsi bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

EDS analizi numune içindeki elementlerin yüzdeleri belirler. Elemen yüzdeleri, analiz sonucunda elementlerin verdiği piklerin altındaki alanlarla orantılıdır. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde hazırlamış olduğumuz Fe(III)/MnO₂ katalizöründeki demir oranı %8,889 ve Fe(III)/SnO₂ katalizöründeki demir oranı %8,454 olduğu görülmüştür. Cihanoğlu vd. (2015) yaptıkları çalışmada ağırlıkça %8,5 demir iyonu içeren zeolit; Luca vd. (2015) çalışmalarında ağırlıkça %0,5-4 demir iyonu içeren alümina kullanmışlardır.

Sentezlenen Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörlerinin yüzey alan analizleri Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yöntemi ile Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM’da gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanları 7 noktalı ($p/p^0 = 0,01;0,05;0,10;0,15;0,20;0,25;0,30$) azot gazı adsorpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. BET analizi sonuçları.

	Fe(III)/MnO ₂	Fe(III)/SnO ₂
Yüzey Alanı (m²/g)	30,9114	9,3031
Gözenek Boyutu (nm)	2,0109	2,0130

Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörlerinin gözenek boyutları 2 nm-50 nm arasında olduğundan mezo-gözenekli katalizörler sınıfına girmektedir. Mikro-gözenekli katalizörlerin küçük gözenek boyutları (< 2 nm) nedeniyle, büyük molekül çaplı organik bileşikler için sorbent ve katalitik malzeme olarak kullanımı sınırlıdır (He vd., 1997). Mezo-gözenekli katalizörler geniş gözenek açıklıkları ile bileşiklerin kütle transferi problemlerini en aza indirger (Taguchi ve Schüth, 2005).

Yüzey alanının büyüklüğü gözenek hacminden ziyade gözeneklerin boyutuna bağlıdır. Gözenek boyutu küçüldükçe duvar sayısı artacağından yüzey alanı da artar. Ancak bu durum yüzey alanı küçük olanın gözenek hacmi de küçük olduğu sonucunu çıkarmaz (Yüksel, 2005).

Hazırladığımız katalizörlerin gözenek boyutları birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Ancak Fe(III)/MnO₂ katalizörünün yüzey alanının Fe(III)/SnO₂ katalizörünün yüzey alanından yaklaşık üç kat daha büyük olduğu belirlenmiştir. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün yüzey alanının düşük olması; Fe(III) katyonunun, SnO₂ metal oksitin iç yüzeyine kadar ulaşp kapladığından ve azot gazının sadece dış yüzeyde adsorplandığından kaynaklanmıştır (Yıldız, 2004).

5.2. Bitkisel Yağ Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma

5.2.1. Fenton ve foto-fenton prosesi

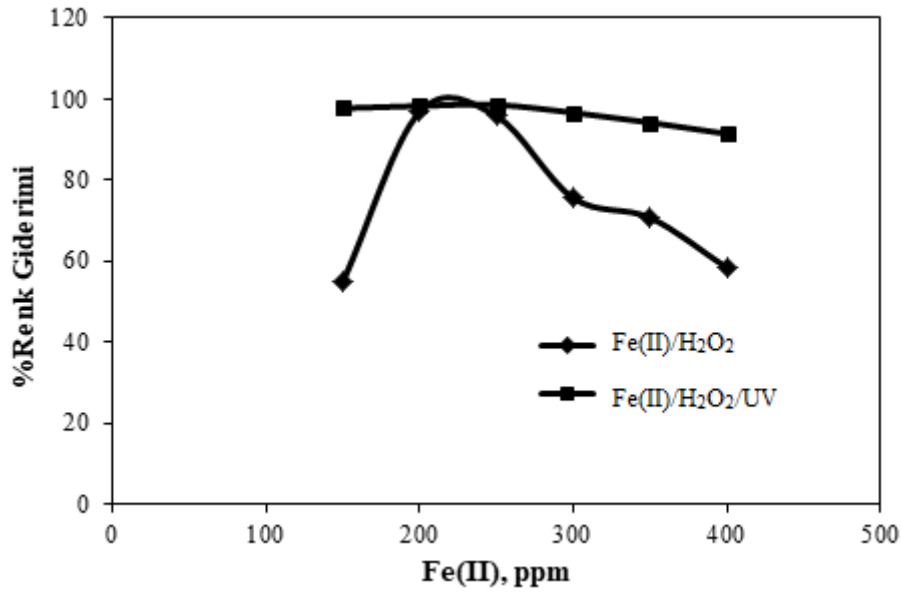
-Fe(II) derişiminin etkisi

Demir iyonu derişimi, hidroksil radikallerinin üretilmesini sağladığından oksidasyon proseslerinde önemli parametreden biridir. Deneysel çalışmalarda kullanılan demir miktarı atıksuyun KOİ değerine göre belirlenmiştir. Bishop vd. 1968 yılında yayınladıkları çalışmada; oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için Fe(II)/KOİ = 1/10-50 (w/w) ve/veya Fe(II)/H₂O₂ = 1/5-25 (w/w) olması gerektiğini belirtmiştir. Çalışmalarımız, bu kaynaktan yararlanarak 150-400 ppm aralığında demir iyonu derişimi ile yürütülmüştür. Diğer parametreler; pH 2, H₂O₂ derişimi 200 ppm ve reaksiyon süresi 2

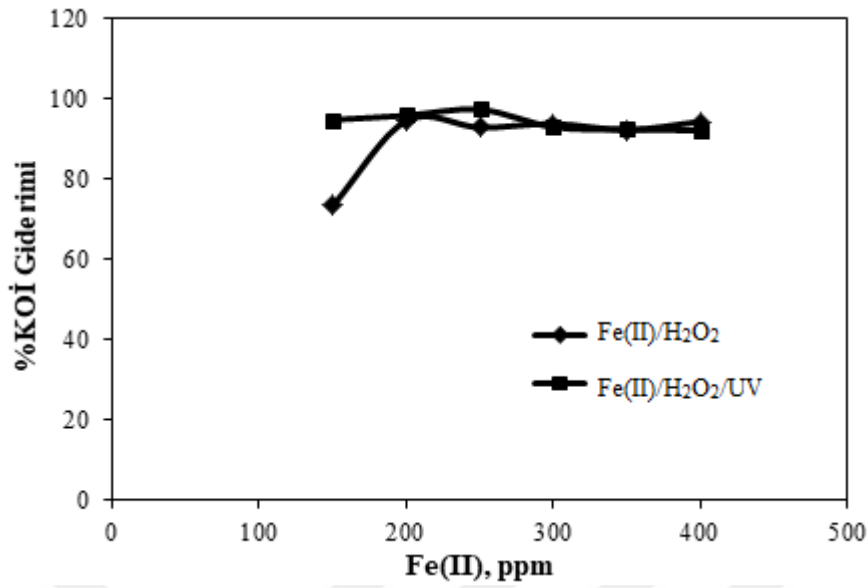
saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Fenton prosesi için sıcaklık 30°C olarak ayarlanmıştır. Foto-fenton prosesinde 18 adet UV lamba altında çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 5.4. Fe(II) derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fe(II) derişimi, ppm	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
150	54,87	73,52	97,70	94,89
200	96,77	94,65	98,27	95,95
250	95,73	92,96	98,53	97,45
300	75,53	93,87	96,60	93,03
350	70,67	92,39	94,17	92,43
400	58,33	94,40	91,40	92,22



Şekil 5.5. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.6. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

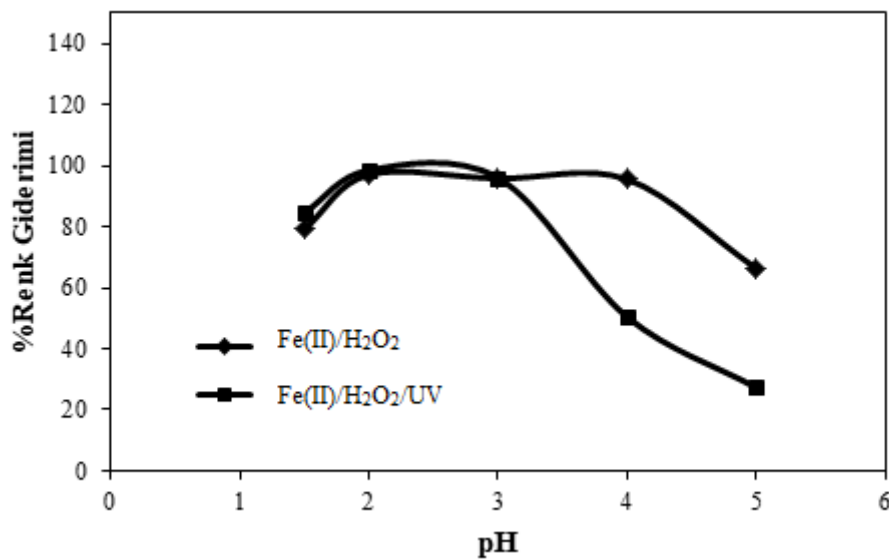
Yapılan alışmalar incelendiğinde demir iyonu derişimi arttıkça giderim veriminin de arttıkı ve belirli bir derişimin üzerinde sabit kaldıkı görülmüştür. Ancak, demir iyonlarındaki muazzam artış, atık suyun toplam çözünmüş katı içeriğine de büyük oranda katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle en uygun demir iyonu miktarını belirlemek önemlidir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Fenton prosesi deneysel sonuçları incelendiğinde renk ve KOİ gideriminin demir iyonu derişimi arttıkça arttıkı görülmüştür. Ancak yüksek demir iyonu derişimlerinde KOİ giderimi sabit kalırken renk giderimi azalmıştır. Fenton prosesi için en uygun demir iyonu derişimi %96,77 renk ve %94,65 KOİ giderimi ile 200 ppm olarak belirlenmiştir. Foto-fenton prosesinde, hidroksil radikali üreticisi olarak demir iyonu yanında UV ışını da kullanılmaktadır. Bu nedenle fenton prosesine göre daha düşük demir iyonu derişimlerinde bile etkili sonuç vermektedir (Pouran vd., 2015). Çizelge 5.4 incelendiğinde düşük demir iyonu derişimlerinde dahi foto-fenton prosesi giderim veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Foto-fenton prosesi için en uygun demir iyonu derişimi %98,53 renk ve %97,45 KOİ giderimi ile 250 ppm olarak belirlenmiştir.

-pH etkisi

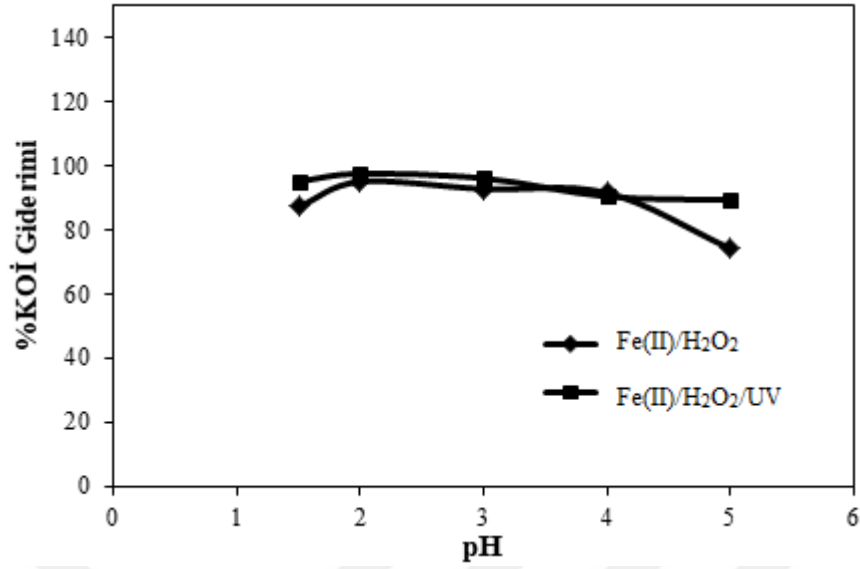
İleri oksidasyon prosesleri pH değerinden büyük oranda etkilenmektedir. Demir iyonunun yüksek pH değerlerinde çökmesi aktivitesini kaybetmesine neden olur. Bu nedenle asidik koşullarda oksidasyon işlemi daha verimlidir. Deneysel çalışmalar, Fe(II) derişimi 200 ppm (fenton prosesi için)/250 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂ derişimi 200 ppm ve 2 saat reaksiyon süresi sabit koşulları altında pH 1,5-5 arasındaki değerlerde değiştirilerek yapılmıştır.

Çizelge 5.5. pH değişiminin bitlisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
1,5	79,17	87,11	84,60	95,04
2	97,07	94,96	98,50	97,46
3	95,77	92,68	95,97	96,02
4	95,43	91,48	50,37	90,32
5	66,20	74,08	27,23	89,23



Şekil 5.7. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.8. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

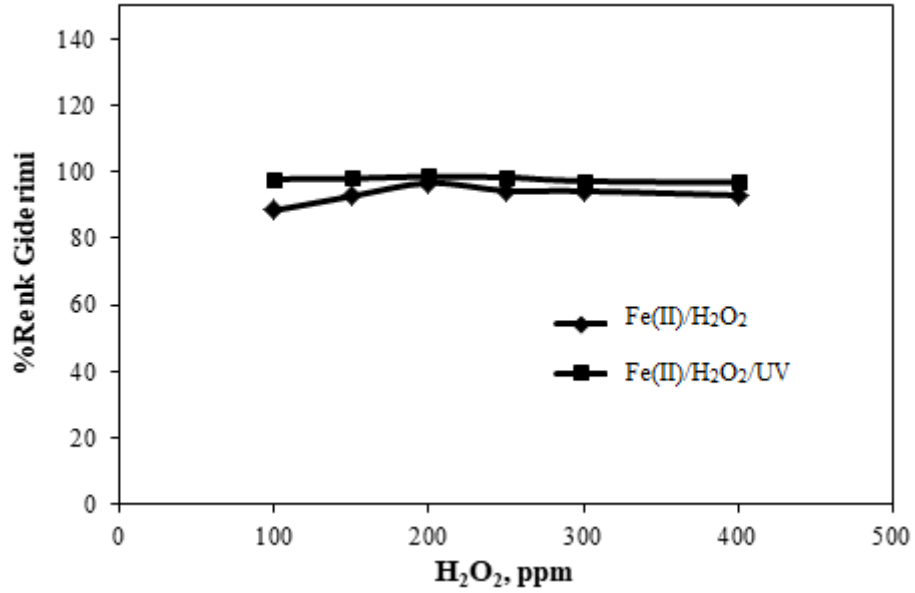
Fenton reaktifinin aktivitesi, pasif demir oksohidroksitlerin varlığı ve ferrik hidroksit çökeltisinin oluşması nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde indirgenir. Bu durumda daha az serbest demir iyonu varlığına bağlı olarak daha az hidroksil radikali oluşur. Hidroksil radikallerin oksidasyon potansiyeli pH arttıkça azalmaktadır (Parsons, 2004). Fenton ve foto-fenton prosesi için elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde en uygun pH değeri her iki yöntem için 2 olarak belirlenmiştir. pH 4 değerinden sonra renk ve KOİ giderimlerinde azalma görülmüştür.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

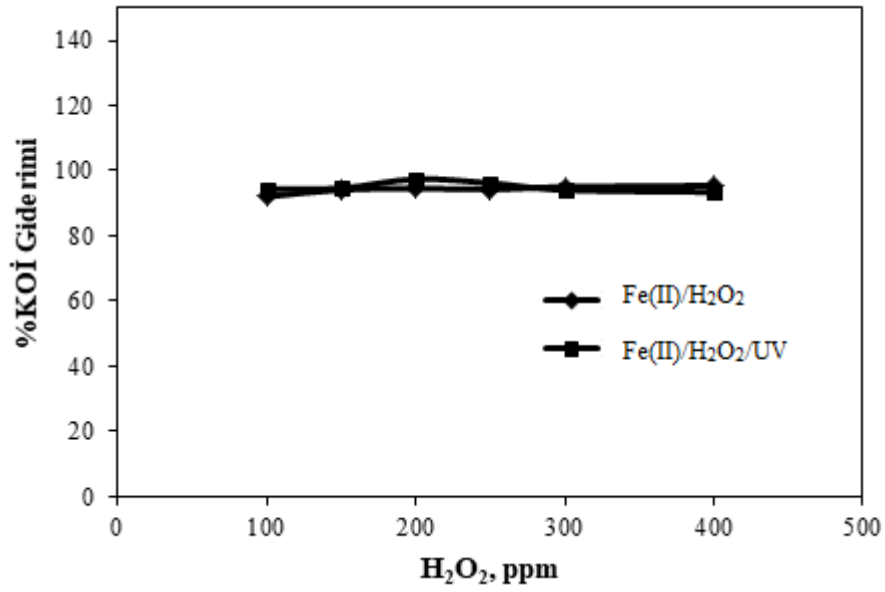
Hidroksil radikallerinin kaynağı olan hidrojen peroksit 100 ppm ve 400 ppm değerlerinde arasında değiştirilerek renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge 5.6 ve Şekil 5.9-10'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. H_2O_2 derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H_2O_2 derişimi, ppm	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
100	88,47	92,04	97,87	94,33
150	92,70	94,19	98,07	94,65
200	96,70	94,58	98,67	97,48
250	94,37	94,30	98,40	96,23
300	94,27	95,04	97,27	94,12
400	93,00	95,46	96,90	93,45



Şekil 5.9. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.10. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

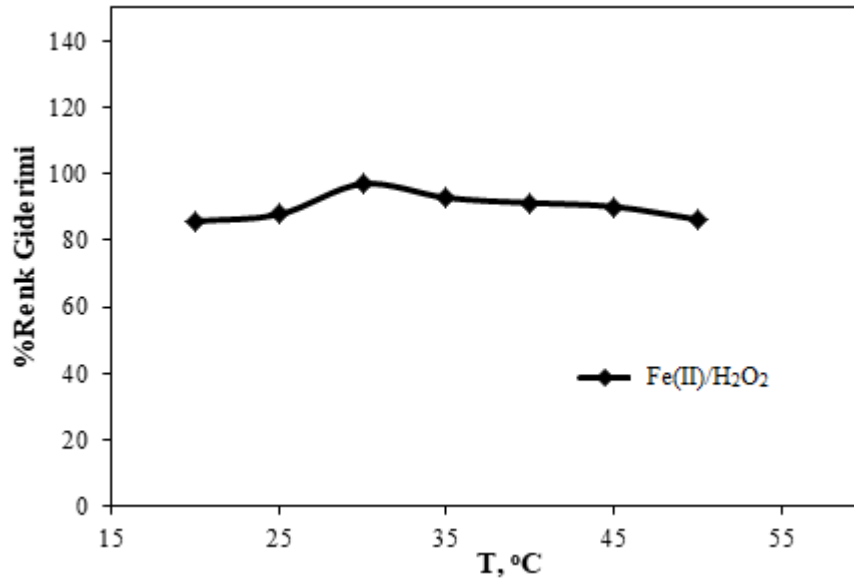
H₂O₂ derişimi, hidroksil radikallerinin kaynağı olduğundan organik bileşiklerin bozunmasında önemli rol oynar. Ancak hidrojen peroksit derişimindeki fazla artış atıksuyun KOİ değerini arttırır (Elmolla ve Chaudhuri, 2009). Fenton prosesi ve foto-fenton prosesi için elde edilen deneysel sonuçlar bize renk ve KOİ gideriminin hidrojen peroksit derişimi değişiminden büyük oranda etkilenmediğini göstermiştir. Her iki yöntem için en uygun H₂O₂ derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.

-Sıcaklığın etkisi

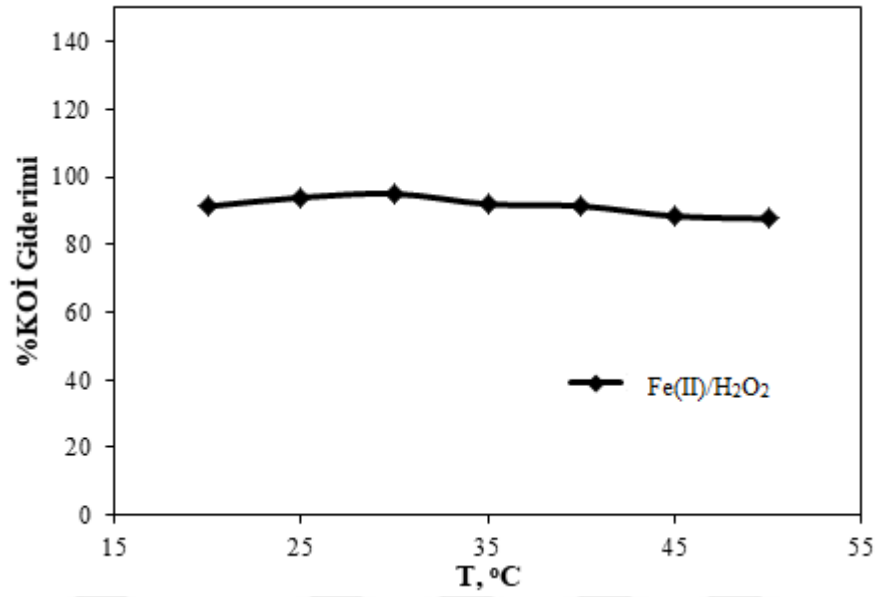
Sıcaklığın oksidasyon prosesine etkisi sadece fenton prosesi deneysel çalışmalarında incelenmiştir. Fotoreaktör cihazının sıcaklık ayarı bulunmadığından foto-fenton prosesi deneylerinde sıcaklık çalışması yapılmamıştır. Fenton prosesi deneysel çalışmalarında sıcaklık değeri 20°C ile 50°C arasında değiştirilerek çalışmalar sürdürölmüştür.

Çizelge 5.7. Sıcaklık değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Sıcaklık, °C	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	85,83	91,34
25	87,83	93,94
30	97,00	95,04
35	92,87	91,97
40	91,30	91,41
45	90,20	88,42
50	86,33	87,68



Şekil 5.11. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=200 ppm, pH=2, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.12. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=200 ppm, pH=2, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar incelendiğinde renk ve KOİ gideriminin sıcaklıkla önemli bir değişimi gözlenmemiştir. En uygun sıcaklık değeri %97,00 renk ve %95,04 KOİ giderimi verilerine göre 30°C olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, Nikravan'ın (2015) çalışmasında belirttiği sıcaklık bulgularıyla iyi bir uyum içindedir.

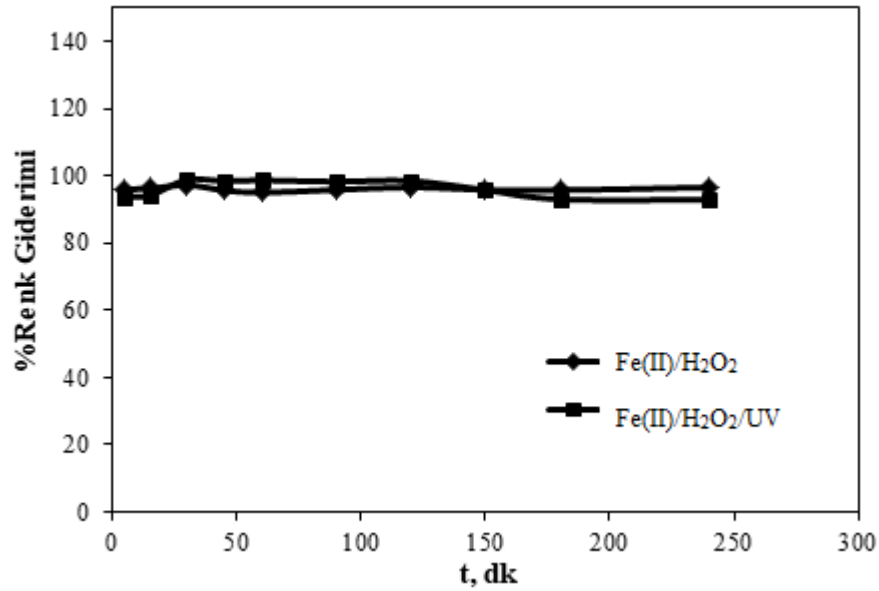
Literatürdeki fenton prosesi çalışmaları incelendiğinde 20-40°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen peroksitin termal ayrışması olarak belirtilmiştir (Muthukumari vd., 2009).

-Reaksiyon süresinin etkisi

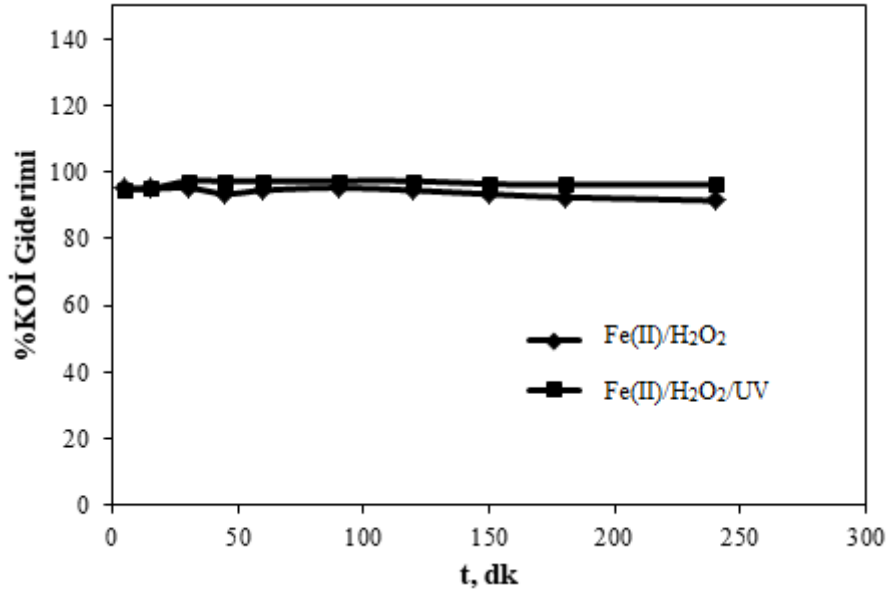
Reaksiyon süresinin renk ve KOİ giderim verimi üzerindeki etkisini incelemek için 5;15;30;45;60;90;120;150;180;240 dakika değerlerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8 ve Şekil 5.13-14'te verilmiştir.

Çizelge 5.8. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	96,00	95,21	93,70	95,00
15	96,23	95,07	94,20	95,11
30	97,23	95,35	98,83	97,36
45	95,67	93,56	98,47	97,35
60	95,07	94,58	98,67	97,37
90	95,80	95,39	98,27	97,44
120	96,60	94,54	98,50	97,42
150	95,80	93,42	95,77	96,51
180	95,73	92,54	93,03	96,30
240	96,57	91,51	92,83	96,37



Şekil 5.13. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C).



Şekil 5.14. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=200 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=250 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C).

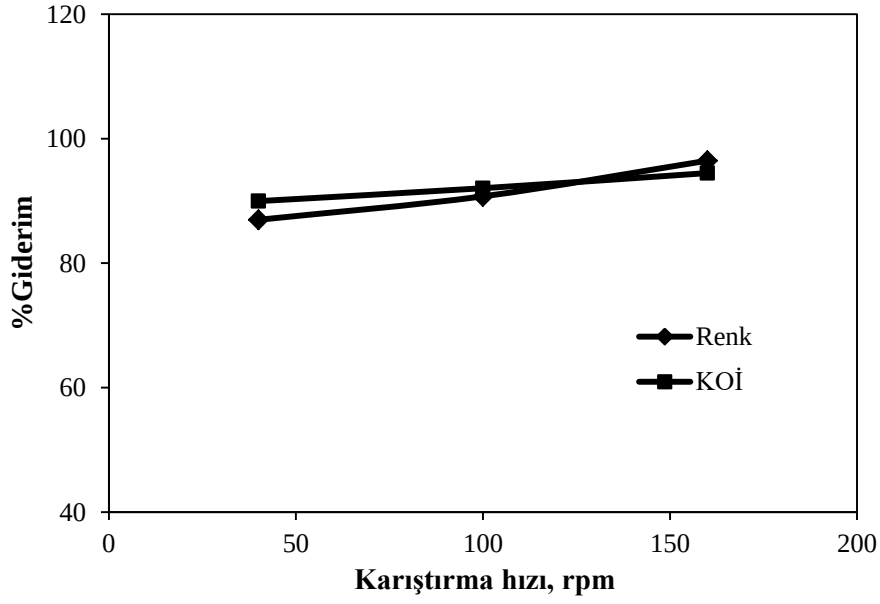
İleri oksidasyon proseslerinin en büyük avantajı düşük reaksiyon sürelerinde etkili giderim verimine sahip olmalarıdır. Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 incelendiğinde fenton ve foto-fenton prosesesi için ilk dakikalardan itibaren yüksek verim elde edildiği sonucuna varılmış ve en uygun reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Ebrahiem vd. (2013) foto-fenton yöntemini kullanarak yaptıkları çalışmada en uygun reaksiyon süresini 40 dakika, Lopez-Lopez vd. (2015) çalışmalarında en uygun reaksiyon süresini foto-fenton prosesi için 120 dakika olarak bildirmişlerdir.

-Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisi fenton prosesi için incelenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9 ve Şekil 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.9. Karıştırma hızının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Karıştırma hızı, rpm	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	86,97	89,96
100	90,73	92,04
160	96,47	94,47



Şekil 5.15. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=200 ppm, pH=2, H₂O₂=200 ppm, T=30°C, reaksiyon süresi 30 dakika).

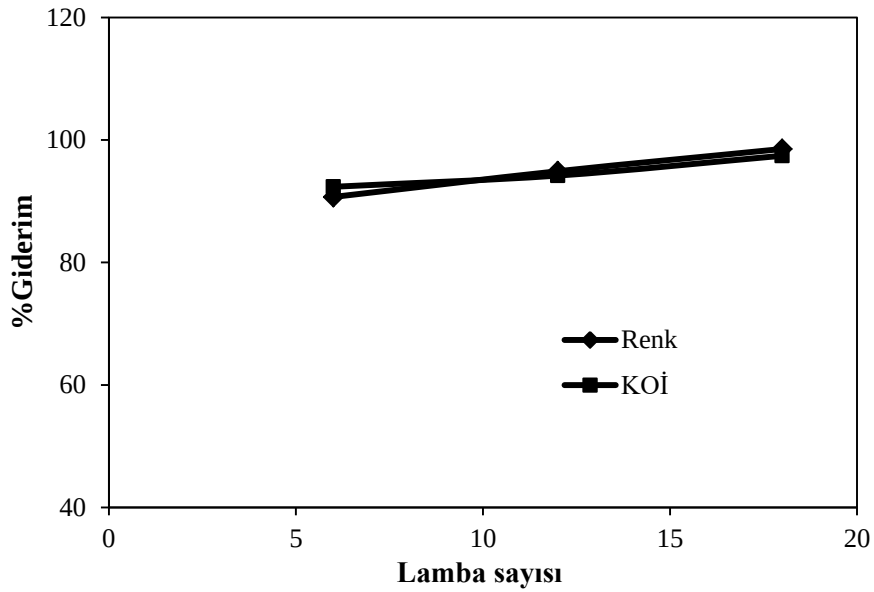
İleri oksidasyon proseslerinde karıştırma hızı artışı renk ve KOİ giderim verimini artırır. Yapılan çalışmalar artan karıştırma hızının ile kütle direncini azalttığını ve sistemin hareketliliğini artırdığını belirtmiştir. Ayrıca yüksek karıştırma oranı demir iyonu ve hidrojen peroksitin homojen dağılımını sağlamaktadır (Kalkan, 2010). Fenton prosesi için en uygun karıştırma hızı Çizelge 5.9 ve Şekil 5.15 incelendiğinde 160 rpm olarak belirlenmiştir.

-Işık şiddeti etkisi

Fotoreaktör cihazı her biri 8 W şiddetinde 18 adet UV (365 nm) lambaya sahiptir. Cihaz üç kademeli olarak çalışabildiğinden ışık şiddetinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 5.10. Işık şiddetinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Foto-fenton prosesi		
Lamba sayısı	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
6	90,70	92,36
12	94,90	94,19
18	98,53	97,43



Şekil 5.16. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=250 ppm, pH=2, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 30 dakika).

Işık şiddetindeki artış hidroksil radikali üretimini arttırdığından renk ve KOİ giderimi de artan ışık şiddeti ile artmıştır. 18 adet UV lamba (144 W) ile elde edilen sonuçlar %98,53 renk ve %97,43 KOİ giderimi olarak belirlenmiştir.

5.2.2. Heterojen fenton prosesi

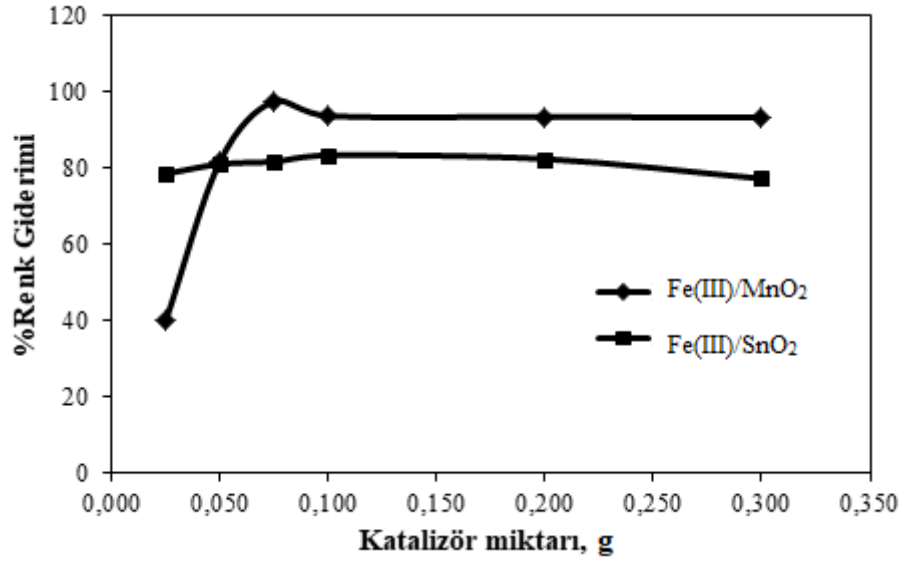
Heterojen fenton prosesi deneylerinde Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri kullanılarak en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir.

-Katalizör miktarının etkisi

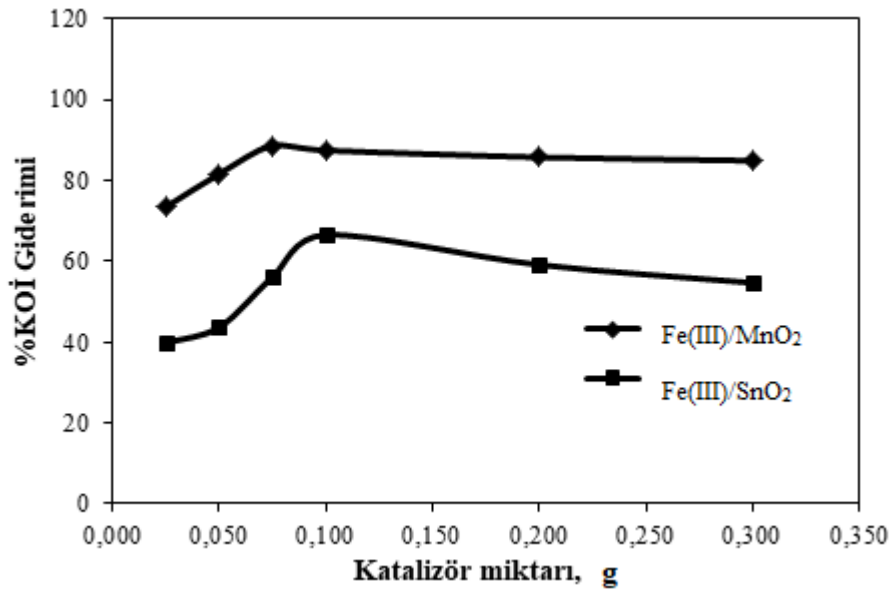
Katalizör miktarının renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi incelenirken katalizör miktarı 0,025-0,300 g aralığında değiştirilmiştir. pH 2, H₂O₂ derişimi 200 ppm, sıcaklık 30°C ve reaksiyon süresi 2 saat değerlerinde sabit tutularak elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.11. Katalizör miktarının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Katalizör miktarı, g	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
0,025	39,97	73,45	78,53	39,86
0,050	81,83	81,65	81,10	43,73
0,075	97,67	88,66	81,73	56,16
0,100	93,77	87,46	83,40	66,55
0,200	93,50	85,77	82,43	59,19
0,300	93,33	84,93	77,30	54,72



Şekil 5.17. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.18. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Heterojen fenton prosesinde önemli parametrelerden biri katalizör miktarıdır. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu giderim çalışmalarında Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri farklı miktarlarda alınarak etkileri karşılaştırılmıştır. Katalizör miktarı arttıkça katalizör yüzeyindeki mevcut aktif bölgeler artar ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek daha fazla hidroksil radikali oluşturur (Khataee vd., 2017). En uygun katalizör miktarından sonra tersine bir eğilim gözlenir ve katalizör miktarı arttıkça denklem 5.1'de

verildiği gibi demir iyonları hidroksil radikalleri üzerinde süpürücü etki oluşturur (Zhang vd., 2016).



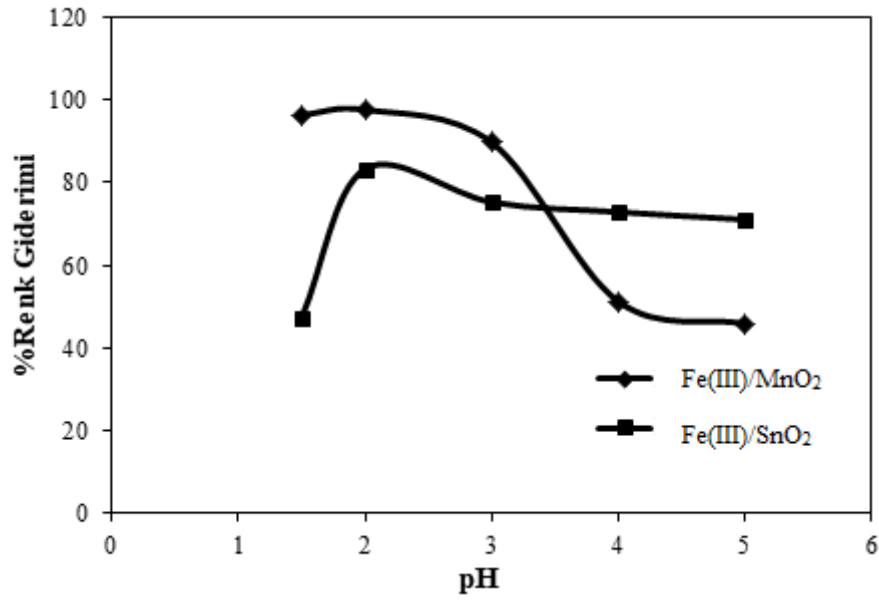
Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de görüldüğü gibi her iki katalizörde renk ve KOİ giderim verimi artan katalizör miktarıyla artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre Fe(III)/MnO₂ katalizörünün renk ve KOİ gideriminde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Fe(III)/MnO₂ katalizörünün 0,075 gramı ile %97,67 renk ve %88,66 KOİ giderimi elde edilmiş; Fe(III)/SnO₂ katalizörünün 0,100 gramı ile %83,40 renk ve %66,55 KOİ giderimi elde edilmiştir.

-pH etkisi

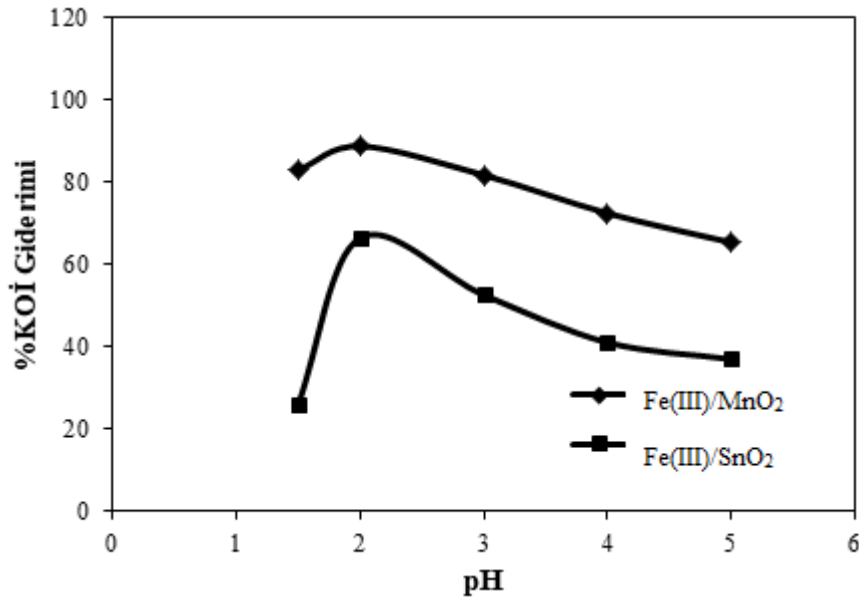
Belirlenen katalizör miktarlarında sabit H₂O₂, sıcaklık ve karıştırma süresinde pH 1,5;2;3;4;5 değerlerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12 ve Şekil 5.19-20’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. pH değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
1,5	96,43	82,92	47,47	26,06
2	97,63	88,70	83,33	66,37
3	89,73	81,65	75,30	52,54
4	51,30	72,36	72,93	40,99
5	45,97	65,28	71,13	36,94



Şekil 5.19. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.20. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 incelendiğinde artan pH değeri ile her iki katalizör için renk ve KOİ giderim verimi düşmüştür. Fe(III)/MnO₂ katalizörü ve Fe(III)/SnO₂ katalizörü pH 2 değerinde sırasıyla %97,63 renk, %88,70 KOİ ve %83,33 renk, %66,37 KOİ giderim verimleri ile en yüksek sonuçları vermiştir. Buna dayalı olarak en uygun pH değeri 2

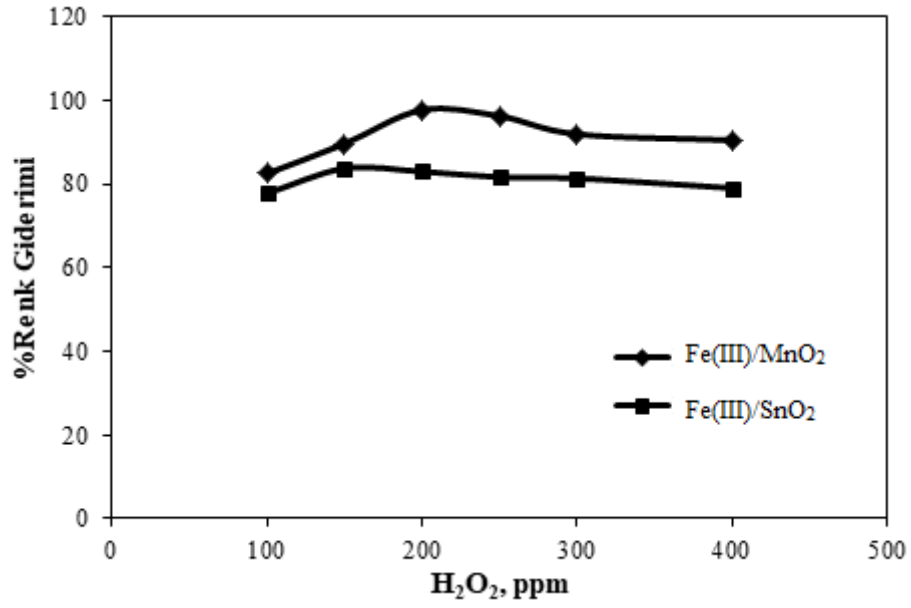
olarak belirlenmiştir. Asidik koşullarda demir iyonu daha aktif olduğundan daha fazla miktarda hidroksil radikalleri üretilir (Martinez vd., 2005). Daud ve Hameed (2010) yaptıkları heterojen fenton çalışmasında en uygun pH değerini 2 olarak belirlemiştir.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

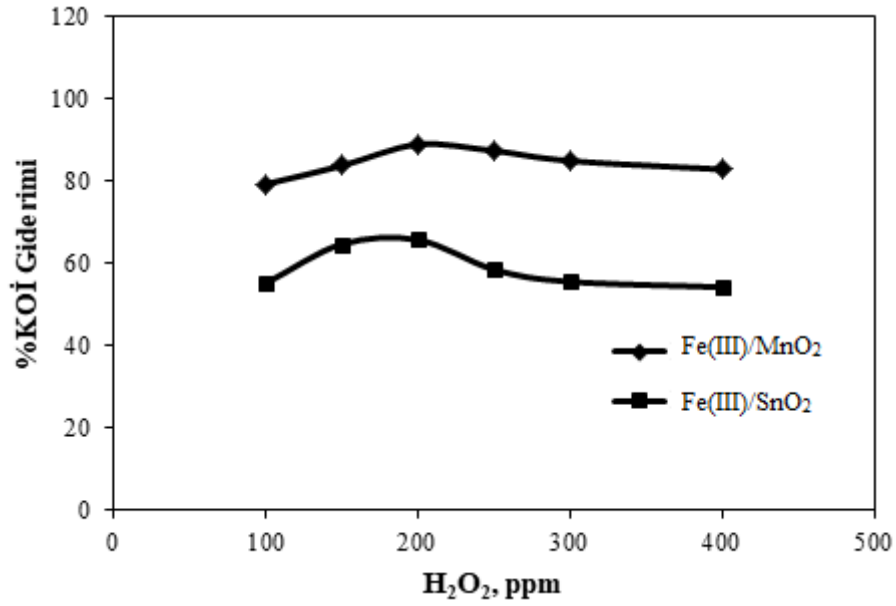
Hidrojen peroksit derişimi 100 ile 400 ppm aralığında değiştirilmiş ve renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi aşıaıda verilmiştir. pH 2, Fe(III)/MnO₂ miktarı 0,075 g Fe(III)/SnO₂ miktarı 0,100 g, sıcaklık 30°C ve reaksiyon süresi 2 saat koşulları sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.13. H₂O₂ derişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H₂O₂ derişimi, ppm	Fe(III)/MnO₂ katalizörü		Fe(III)/SnO₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
100	82,53	79,40	77,80	55,32
150	89,67	83,84	83,77	64,79
200	97,77	89,01	83,03	65,85
250	96,30	87,46	81,70	58,63
300	91,97	85,04	81,40	55,67
400	90,50	82,96	79,10	54,33



Şekil 5.21. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.22. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri ile elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde her iki katalizörün hidrojen peroksit artışı ile benzer eğilimi gösterdiği sonucuna varılmıştır. Renk ve KOİ giderimleri artan hidrojen peroksit derişimini ile en

uygun değere kadar (200 ppm) artmış daha sonra sabit kalmıştır. Fe(III)/MnO₂ katalizörü %97,77 renk ve %89,01 KOİ giderimi ile daha iyi sonuç vermiştir.

Yüksek hidrojen peroksit derişimleri ile çalışıldığında, hidrojen peroksit hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek ortamdaki hidroksil radikallerinin azalmasına neden olur. Oluşan hidroperoksil radikalleri de hidroksil radikali ile reaksiyona girer H₂O ve O₂'yi oluşturur (Xu ve Wang, 2012). Bu nedenle deneysel çalışmalarda en uygun hidrojen peroksit miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

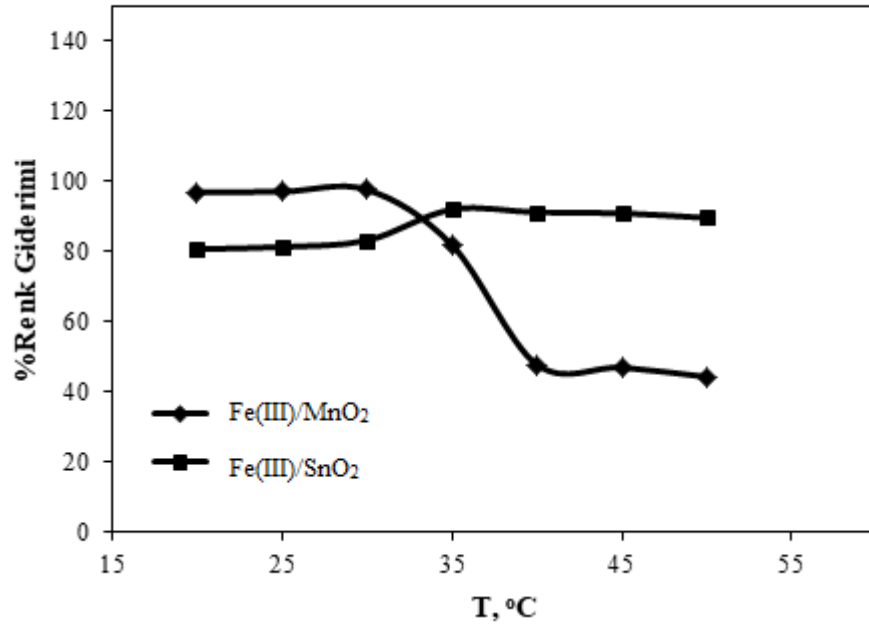


-Sıcaklığın etkisi

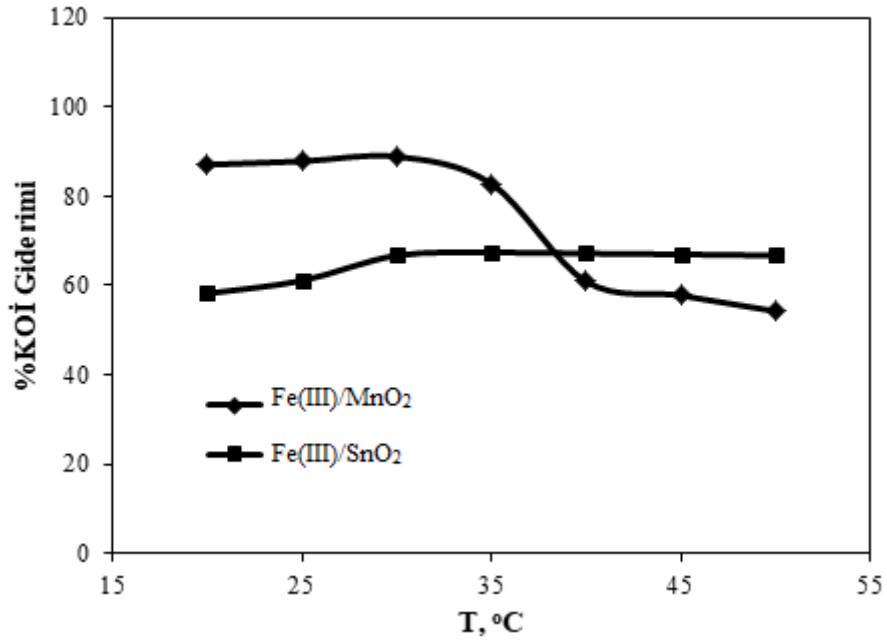
Sıcaklık değişiminin etkisini incelemek için 20;25;30;35;40;45;50°C değerlerinde çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14 ve Şekil 5.23-24'te belirtilmiştir.

Çizelge 5.14. Sıcaklık değişiminin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Sıcaklık, °C	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	96,93	87,04	80,77	58,24
25	97,13	87,82	81,37	61,09
30	97,70	88,87	83,27	66,73
35	81,90	82,75	92,07	67,39
40	47,83	60,88	91,27	67,18
45	46,97	57,75	91,00	66,97
50	44,33	54,26	89,67	66,73



Şekil 5.23. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.24. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).

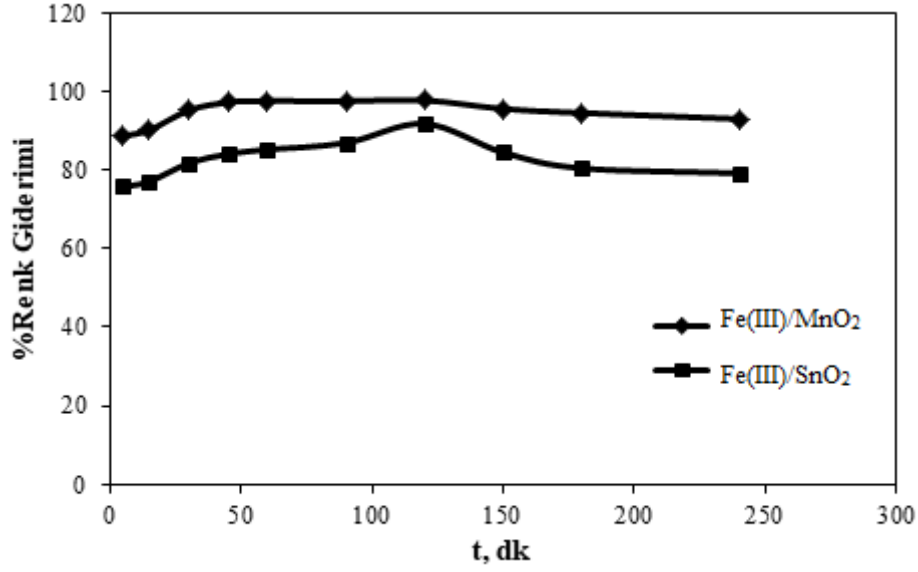
Şekil 5.23 ve Şekil 5.24 incelendiğinde sıcaklığın 20°C'den 30°C'ye kadar artırılması ile renk ve KOİ giderim veriminin her iki katalizör için arttığı görülmüştür. Sıcaklığın artışı katalizör ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon hızını arttıracığından hidroksil radikallerinin üretim hızı da artar (Cuiping vd., 2012). Fe(III)/MnO₂ katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen veriler sıcaklığın 30°C'nin üzerine çıkmasıyla renk ve KOİ giderim veriminin düştüğünü göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta hidrojen peroksit termal olarak ayrışmaktadır (Karataş vd., 2012). Sıcaklık 30°C iken maksimum %97,70 renk ve %88,87 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fe(III)/SnO₂ katalizörü için en uygun sıcaklık %92,07 renk ve %67,39 KOİ giderim veriminin elde edildiği 35°C olarak belirlenmiştir.

-Reaksiyon süresinin etkisi

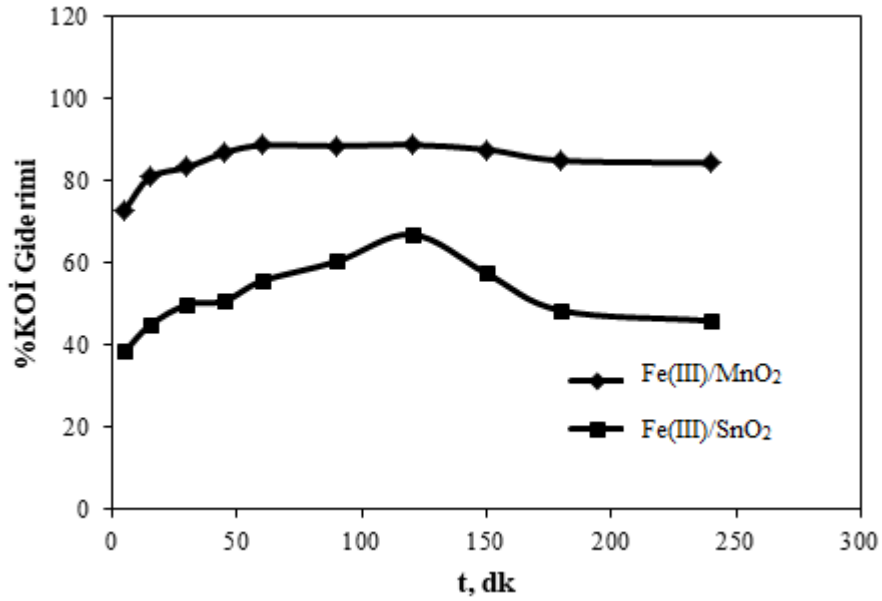
Deneyisel çalışmalarda belirlenen önceki parametreler sabit tutularak reaksiyon süresi 5-120 dakika aralığında değiştirilmiş ve renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 5.15. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	88,70	73,06	75,77	38,59
15	90,20	80,95	77,10	44,96
30	95,23	83,42	81,77	50,00
45	97,30	86,94	84,10	50,85
60	97,60	88,73	85,23	55,74
90	97,57	88,56	86,97	60,49
120	97,77	88,84	91,83	67,08
150	95,63	87,71	84,50	57,57
180	94,57	85,04	80,50	48,52
240	93,03	84,44	79,17	46,02



Şekil 5.25. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).



Şekil 5.26. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).

Çizelge 5.15'e göre artan reaksiyon süresi ile renk ve KOİ gideriminin arttığı sonucuna varılmıştır. Fe(III)/MnO₂ katalizörü için elde edilen verilere göre 60. dakikadan sonra renk ve KOİ giderimi sabit kalmıştır ve %97,60 renk ile %88,73 KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır. En uygun reaksiyon süresi Fe(III)/SnO₂ katalizörü için 120 dakika olarak belirlenmiştir. Yang vd. 2015 yılında yaptıkları heterojen fenton prosesi

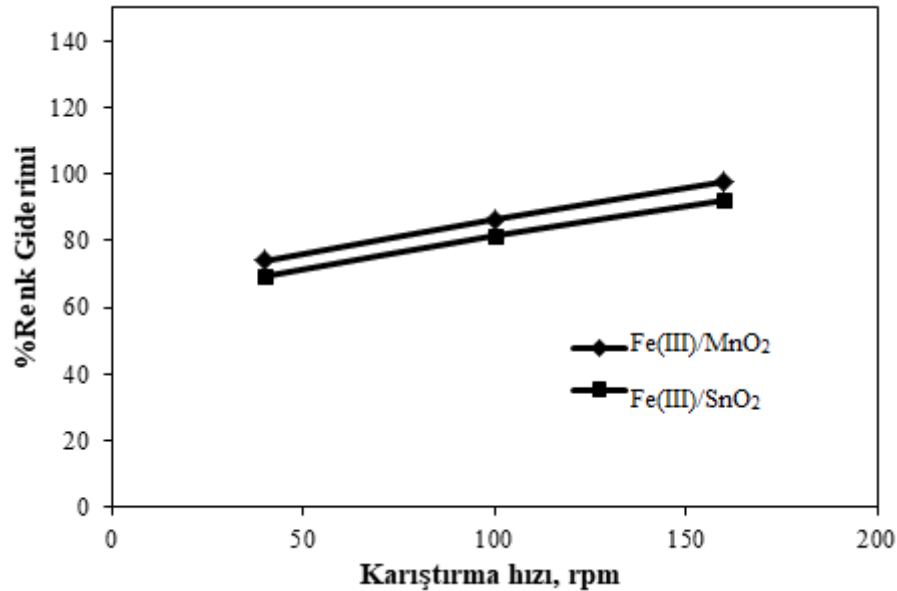
çalışmasında en uygun reaksiyon süresini 60 dakika; Kakavandi vd. (2016) aktif karbon/manyetit katalizörü ile yaptıkları çalışmada en uygun reaksiyon süresini 120 dakika olarak belirtmişlerdir.

-Karıştırma hızının etkisi

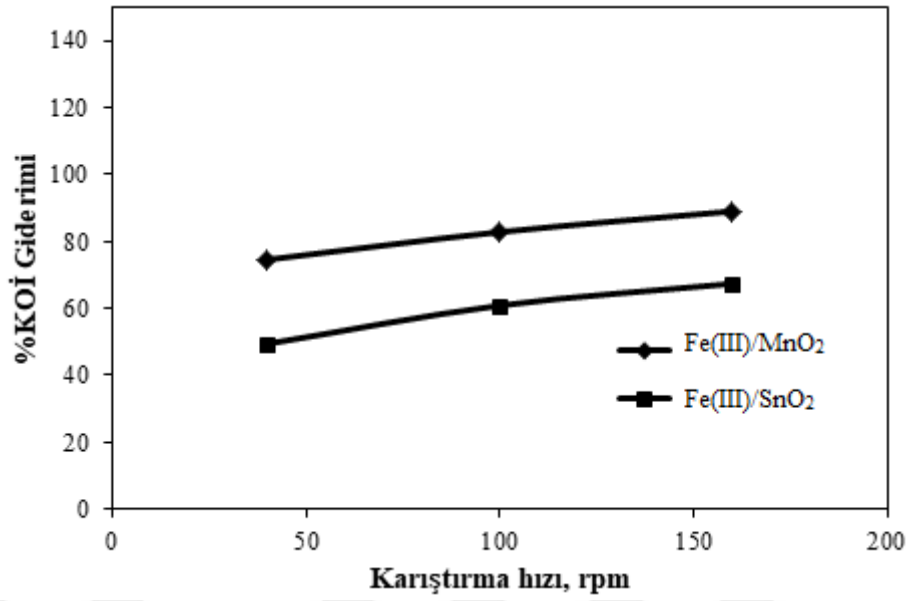
Karıştırma hızının heterojen fenton prosesi verimine olan etkisi Çizelge 5.16 ve Şekil 5.27-28’de verilmiştir.

Çizelge 5.16. Karıştırma hızının bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Karıştırma hızı, rpm	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	74,03	74,61	69,43	49,47
100	86,50	82,85	81,60	60,88
160	97,80	89,05	92,20	67,43



Şekil 5.27. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 60 dk - reaksiyon süresi (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 120 dk).



Şekil 5.28. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 60 dk - reaksiyon süresi (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 120 dk).

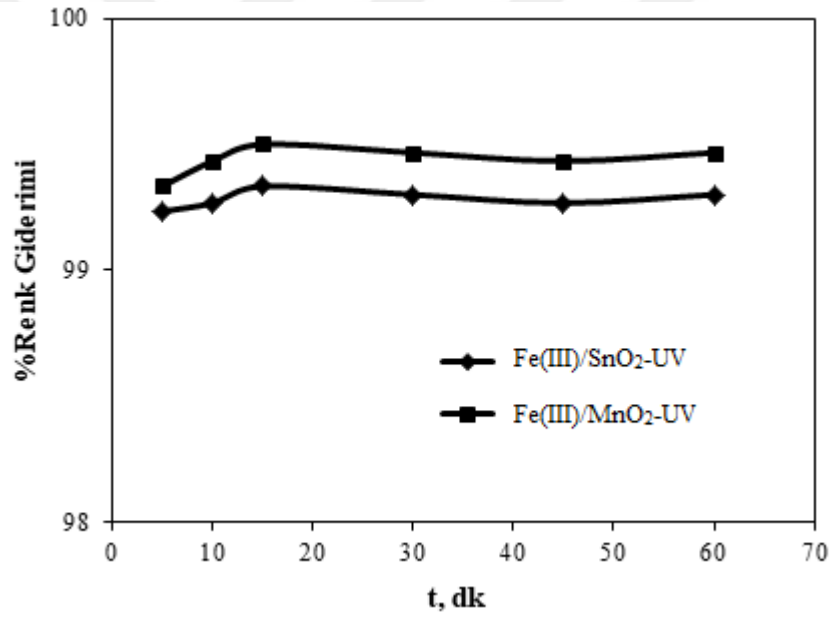
Karıştırma hızı etkisi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre her iki katalizör verimi artan hız ile artmıştır. En uygun karıştırma hızı olarak belirlenen 160 rpm'de Fe(III)/MnO₂ katalizörü için %97,80 renk ve %89,05 KOİ giderim verimi; Fe(III)/SnO₂ katalizörü için %92,20 renk ve %67,43 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

5.2.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi

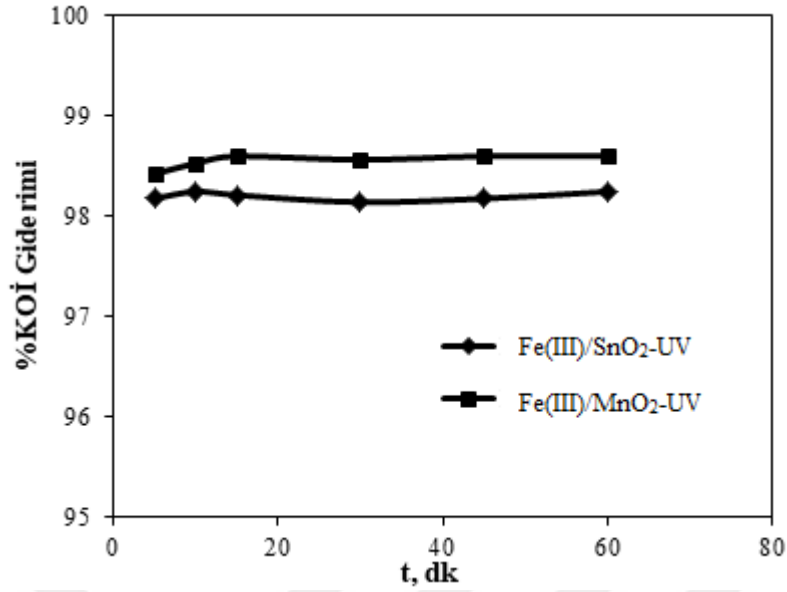
Fotokatalitik oksidasyon prosesi deneyleri; heterojen fenton prosesi deneysel çalışmalarında belirlenen en uygun deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir. Fe(III)/MnO₂ miktarı 0,075 gram, Fe(III)/SnO₂ miktarı 0,100 gram, pH=2, H₂O₂ derişimi 200 ppm, lamba sayısı 18 adet olacak şekilde sabit tutularak reaksiyon süresi ile renk ve KOİ giderim verimi incelenmiştir.

Çizelge 5.17. Reaksiyon süresinin bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Reaksiyon süresi, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	99,33	98,42	99,23	98,17
10	99,43	98,52	99,27	98,24
15	99,50	98,59	99,33	98,20
30	99,47	98,56	99,30	98,13
45	99,43	98,59	99,27	98,17
60	99,47	98,59	99,30	98,24



Şekil 5.29. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, lamba sayısı 18 adet).



Şekil 5.30. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,075 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=200 ppm, lamba sayısı 18 adet).

Şekil 5.29 ve Şekil 5.30 incelendiğinde ortamda hem katalizör olması hem de UV ışını olması nedeniyle üretilen hidroksil radikali sayısı artmış ve reaksiyon süresi oldukça kısalmıştır. Çizelge 5.17’ de görüldüğü gibi 15 dakika içinde Fe(III)/MnO₂-UV prosesi için %99,50 renk ve %98,59 KOİ giderimi; Fe(III)/SnO₂-UV prosesi %99,33 renk ve %98,20 KOİ giderim verimlerine ulaşmıştır.

5.3. Kağıt Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma

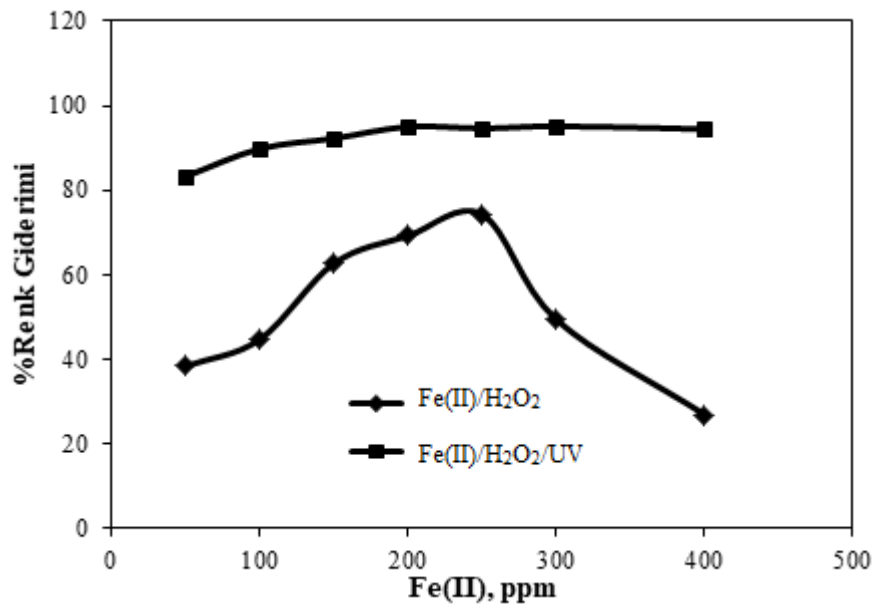
5.3.1. Fenton ve foto-fenton prosesi

-Fe(II) derişiminin etkisi

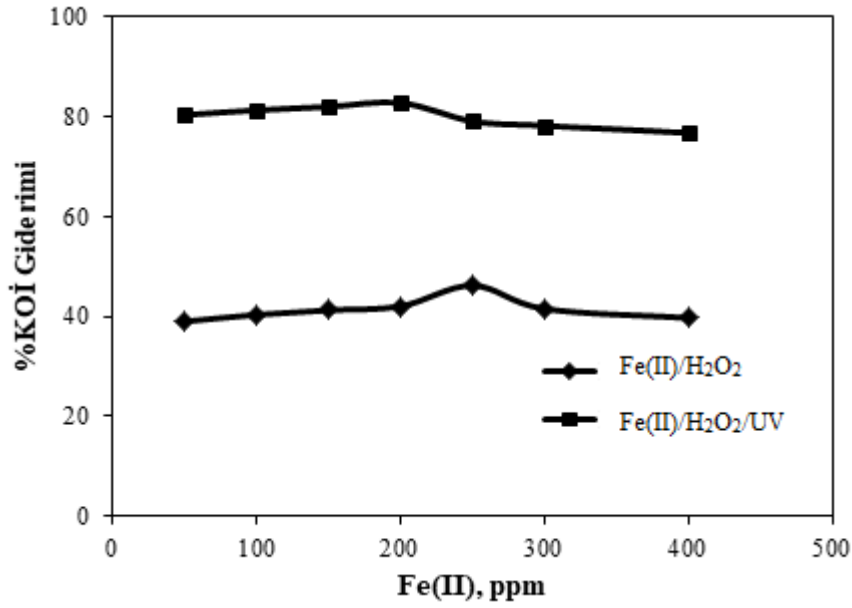
Demir iyonu derişiminin fenton ve foto-fenton proseslerinde etkisi incelenirken atık suyun KOİ değerine göre (Fe(II)/KOİ = 1/10-50 (w/w), (Bishop vd., 1968)) derişim değerleri belirlenmiştir. Foto-fenton çalışmalarında 18 adet UV lamba kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 5.18 ve Şekil 5.31-32’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.18. Fe(II) derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fe(II) derişimi, ppm	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
50	38,42	39,00	83,28	80,38
100	44,78	40,35	89,80	81,33
150	62,72	41,26	92,25	82,00
200	69,25	42,05	95,02	82,79
250	74,23	46,20	94,62	79,11
300	49,43	41,53	95,11	78,20
400	27,00	39,72	94,45	76,78



Şekil 5.31. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.32. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değışimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

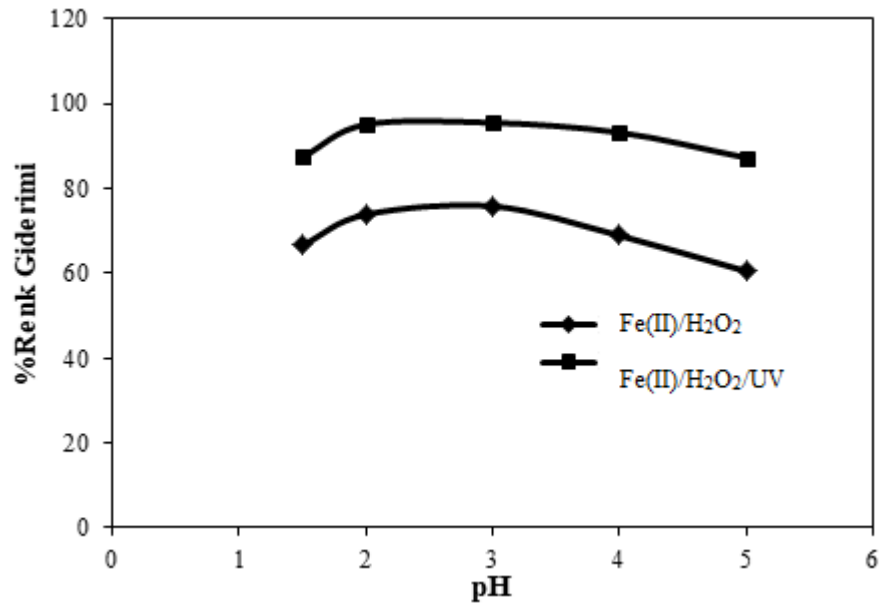
Kağıt endüstrisi atıksuyunun fenton ve foto-fenton prosesi ile arıtım çalışmalarında elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde foto-fenton yönteminin giderim verimlerinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. UV ışınının kullanılması renk ve KOİ giderimini arttırmıştır. Demir iyonu derişimi 250 ppm değerinde iken fenton prosesi için maksimum %74,23 renk ve %46,20 KOİ giderimi sağlarken; foto-fenton prosesinde 250 ppm demir derişiminde %95,02 renk ve %82,79 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Foto-fenton prosesinde demir iyonundaki artış ile giderim verimi artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Ancak fenton prosesinde demir iyonu artışı renk giderimi üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. Chan ve Chu (2003) yaptıkları çalışmada yüksek demir iyonu derişiminin oksidasyon kapasitesini çok az etkilediğini ancak düşük demir iyonu derişiminin oksidasyon reaksiyonunu başlatması açısından daha kritik olduğunu vurgulamışlardır.

-pH etkisi

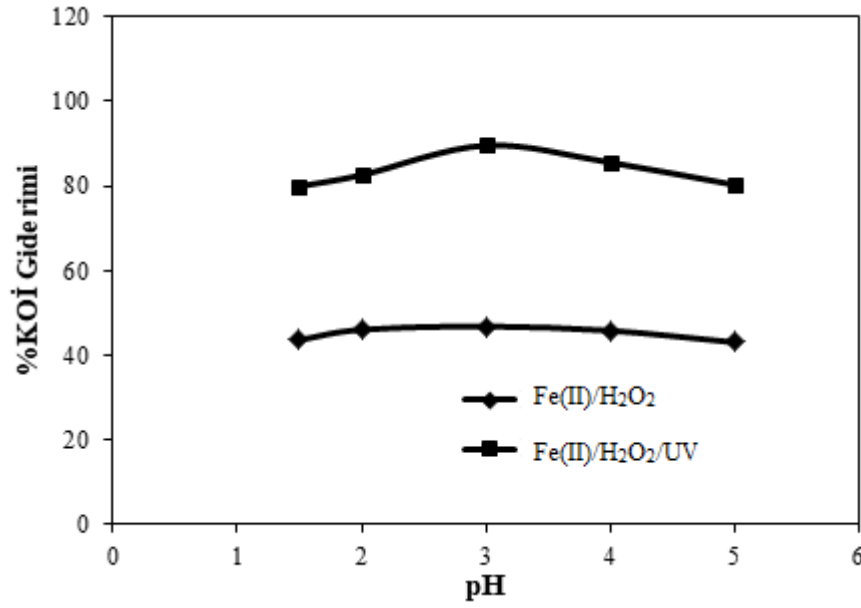
Belirlenen demir iyonu derişimi, H_2O_2 derişimi ve reaksiyon süresi sabit tutularak 1,5;2;3;4;5 pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.19. pH değişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
1,5	66,64	43,63	87,44	79,94
2	73,90	46,00	95,11	82,59
3	75,86	46,80	95,51	89,60
4	68,92	45,81	93,23	85,56
5	60,52	43,04	87,28	80,30



Şekil 5.33. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), H_2O_2 =200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.34. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

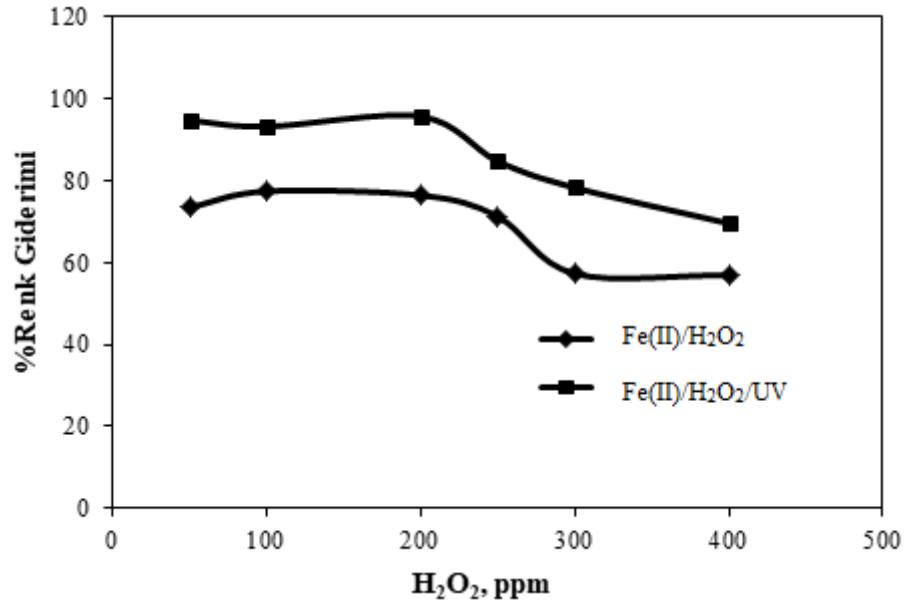
Çizelge 5.19 incelendiğinde fenton ve foto-fenton prosesi için en uygun pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. pH değeri arttıkça fenton ve foto-fenton yöntemi için renk ve KOİ giderim verimi demir iyonunun aktivitesini kaybetmesi nedeniyle düşmüştür. Cruz vd. (2012) yaptıkları çalışmada genellikle organik madde içeren sulu çözeltiler için ileri oksidasyon proseslerinin aktivitesi için en uygun pH çalışma aralığını $2 < \text{pH} < 4$ olarak en uygun pH değerini ise 3 olarak belirtmişlerdir. Bastürk ve Karatas (2014) benzer fenton prosesi çalışmasında pH 3 değerini en uygun olarak bildirmişlerdir. Wang ve Shih (2015) diazinon pestisitinin bozunması için yaptıkları çalışmada pH 3 değerinde maksimum sonuçlara ulaşmışlardır.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

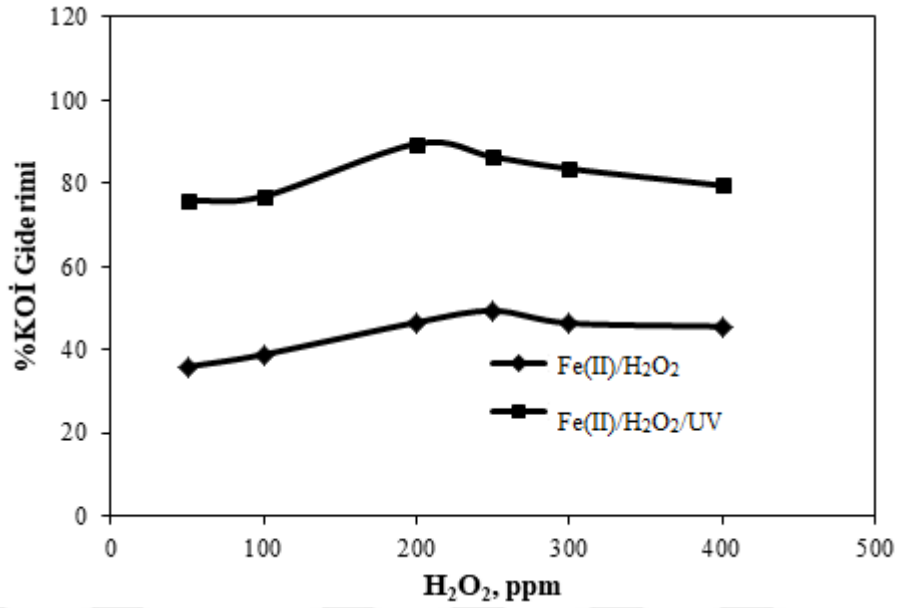
Renk ve KOİ giderimi üzerine H₂O₂ derişiminin etkisi 50 ile 400 ppm aralığında farklı değerlerde çalışılarak aşağıda belirtilmiştir.

Çizelge 5.20. H₂O₂ derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
50	73,49	35,92	94,70	75,87
100	77,41	38,88	93,23	76,90
200	76,43	46,60	95,68	89,52
250	71,21	49,37	84,75	86,35
300	57,26	46,40	78,30	83,50
400	56,93	45,61	69,58	79,47



Şekil 5.35. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=3, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.36. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=3, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

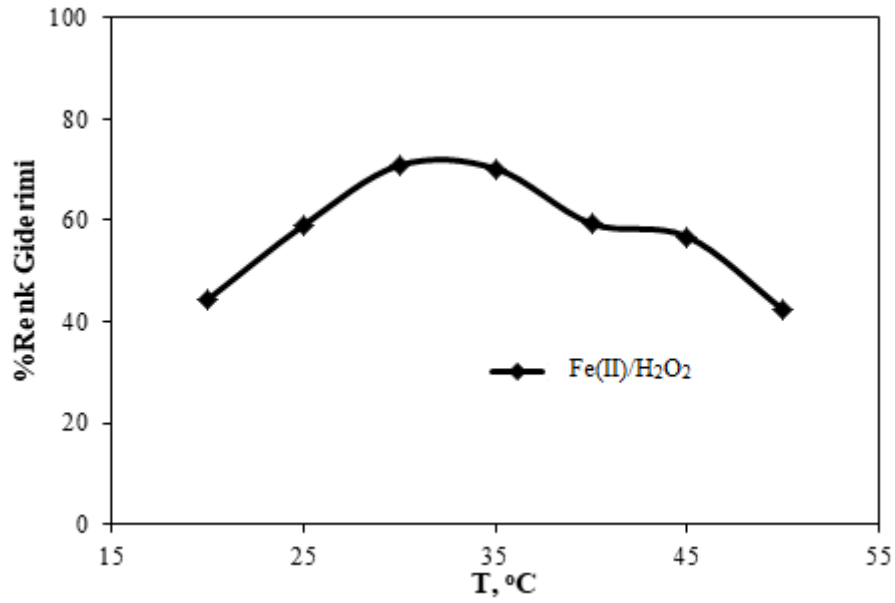
Hidrojen peroksit derişiminin fenton ve foto-fenton prosesi renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi çalışmalarında artan H₂O₂ derişimi ile giderim verimlerinin bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise azalmaya başladığı sonucu çıkarılmıştır. En uygun hidrojen peroksit derişimi fenton prosesi için 250 ppm ve foto-fenton prosesi için 200 ppm olarak belirlenmiştir. Hidrojen peroksitin fazla miktarda kullanımı, ortamdaki hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmesine ve oksidasyon reaksiyonunu inhibe ederek verimi düşürmesine neden olmaktadır (Cu vd., 2012).

-Sıcaklığın etkisi

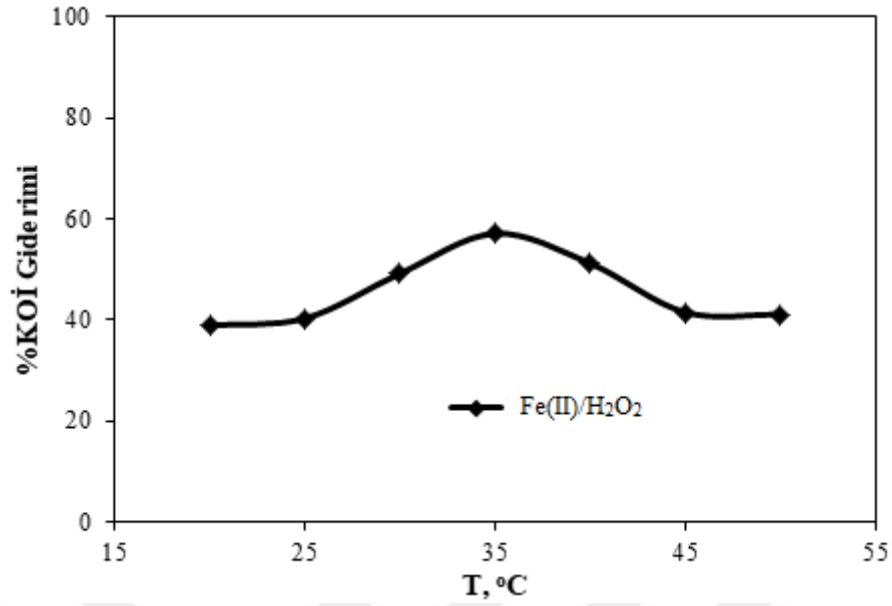
Deneyssel çalışmalarda belirlenen en uygun deneyssel koşullar altında 20-50°C aralığında yedi farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör cihazının sıcaklık ayarı olmadığından sadece fenton prosesi için sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Çizelge 5.21. Sıcaklık değişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Sıcaklık, °C	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	44,37	38,88
25	59,05	40,27
30	70,88	49,17
35	70,23	57,08
40	59,38	51,15
45	56,77	41,46
50	42,33	41,06



Şekil 5.37. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=250 ppm, pH=3, H₂O₂=250 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.38. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=250 ppm, pH=3, H₂O₂=250 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).

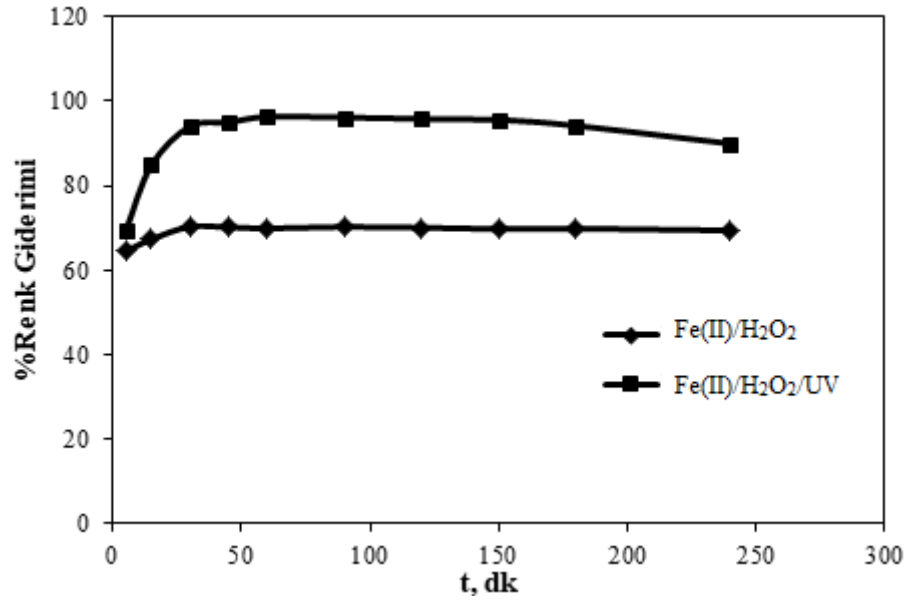
Şekil 5.37 ve Şekil 5.38 incelendiğinde sıcaklık değişiminin renk ve KOİ giderimi üzerinde benzer etki yarattığı sonucuna varılmıştır. Artan sıcaklık değeri ile giderim verimleri artmış en iyi değer olan 35°C'den sonra azalmaya başlamıştır. Blanco vd. (2014) yaptıkları benzer çalışmada en iyi sıcaklık değerini 35°C olarak belirtmiştir. Ünnü (2014) çalışmasında yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonu aşamaları sırasında hidrojen peroksitin ayrışması sonucu oluşan H₂O ve O₂'nin süpürücü etki yarattığı ve bu nedenle 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmanın uygun olmadığını bildirmiştir.

-Reaksiyon süresinin etkisi

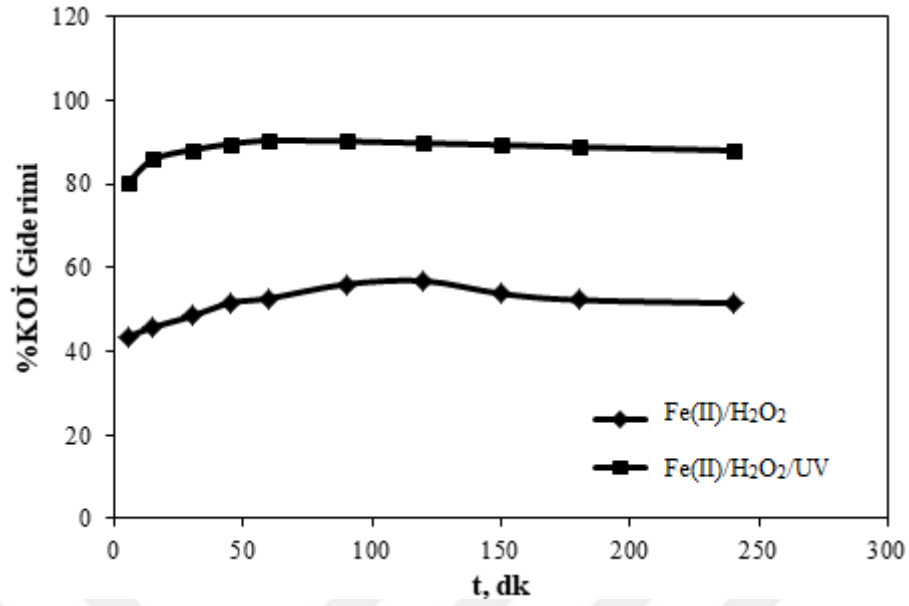
Reaksiyon süresinin etkisi için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.22 ve Şekil 5.39-40'da verilmiştir.

Çizelge 5.22. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	64,44	43,51	69,17	80,30
15	67,29	45,81	84,83	85,96
30	70,31	48,50	94,05	88,21
45	70,15	51,66	95,02	89,64
60	69,90	52,73	96,33	90,43
90	70,23	56,09	96,17	90,27
120	70,07	56,88	95,84	89,83
150	69,74	53,84	95,60	89,40
180	69,82	52,33	94,21	88,88
240	69,41	51,54	89,97	88,09



Şekil 5.39. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=3, H₂O₂=250 ppm (fenton prosesi için) - H₂O₂=200 ppm (foto-fenton prosesi için), sıcaklık 35°C).



Şekil 5.40. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=250 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=200 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=3, H₂O₂=250 ppm (fenton prosesi için) - H₂O₂=200 ppm (foto-fenton prosesi için), sıcaklık 35°C).

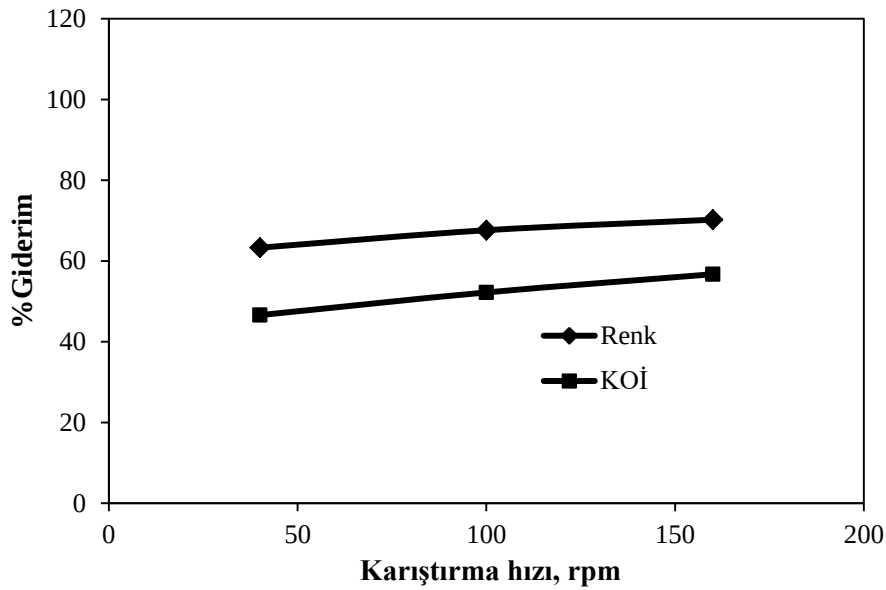
Foto-fenton prosesinde demir iyonu yanında ışın kaynağı tarafından da hidroksil radikalleri üretilmektedir. Bu nedenle fenton prosesine göre ortamda daha fazla hidroksil radikali bulunur ve oksidasyon hızı hızlandırılmış olur (Pouran, 2015). Çizelge 5.22' ye göre fenton prosesinde 120 dakika reaksiyon süresi içinde %70,07 renk ve %56,88 KOİ giderimine ulaşılırken; foto-fenton prosesinde 60 dakika reaksiyon süresi içinde %96,33 renk ve %90,43 KOİ giderimi gibi yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır.

-Karıştırma hızının etkisi

Fenton prosesinde karıştırma hızının renk ve KOİ giderimi üzerine etkisini belirlemek için üç farklı karıştırma hızı ile çalışılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.23. Karıştırma hızının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Karıştırma hızı, rpm	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	63,30	46,60
100	67,62	52,22
160	70,23	56,72



Şekil 5.41. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=250 ppm, pH=3, H₂O₂=250 ppm, T=35°C, reaksiyon süresi 2 saat).

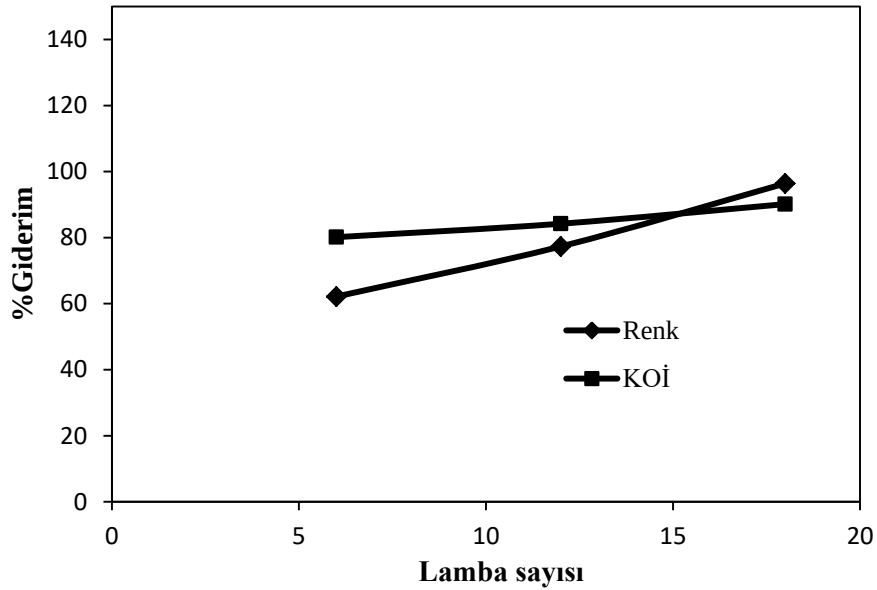
Çizelge 5.23 ve Şekil 5.41 incelendiğinde artan karıştırma hızı ile homojen reaktant dağılımı sağlandığından renk ve KOİ gideriminin arttığı sonucuna varılmıştır. En uygun karıştırma hızı olan 160 rpm değerinde %70,23 renk ve %56,72 KOİ giderimi elde edilmiştir.

-Işık şiddeti etkisi

Işık şiddetinin etkisi sadece foto-fenton prosesi deneysel çalışmaları için gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör cihazı üç kademeli olarak çalışabildiğinden 6;12;18 adet UV lamba altında çalışmalar yürütülmüştür.

Çizelge 5.24. Işık şiddetinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Foto-fenton prosesi		
Lamba sayısı	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
6	62,15	80,14
12	77,32	84,22
18	96,41	90,15



Şekil 5.42. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=200 ppm, pH=3, H₂O₂=200 ppm, reaksiyon süresi 60 dakika).

Işık şiddetindeki artışın hidroksil radikali üretimini arttırdığı bilinmektedir. Üç farklı sayıda (6;12;18 adet) UV lamba ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde maksimum giderimin 18 adet UV lamba kullanıldığında elde edildiği görülmüştür.

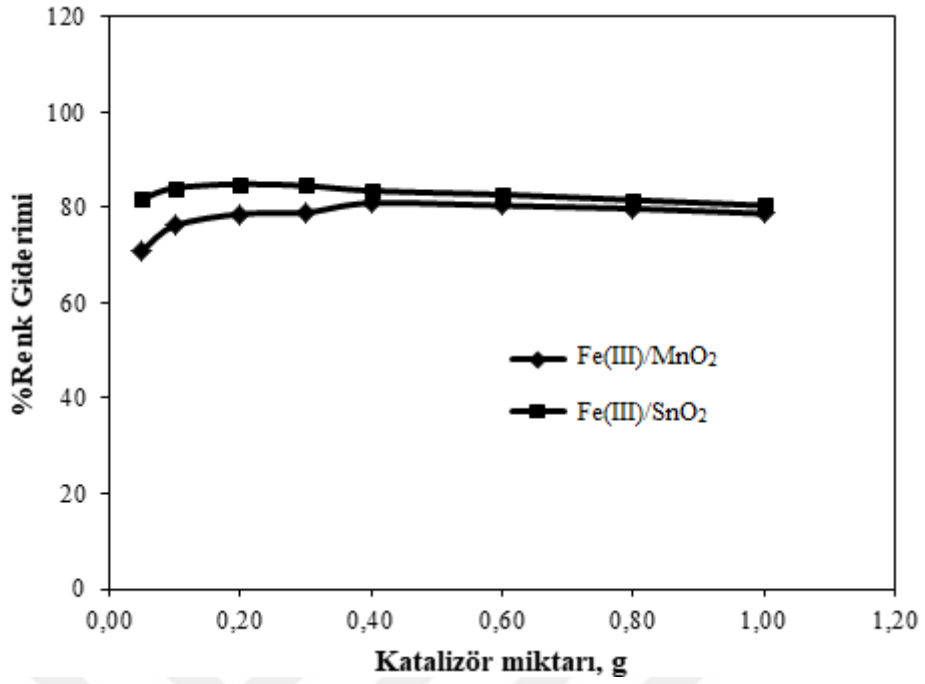
5.3.2. Heterojen fenton prosesi

-Katalizör miktarının etkisi

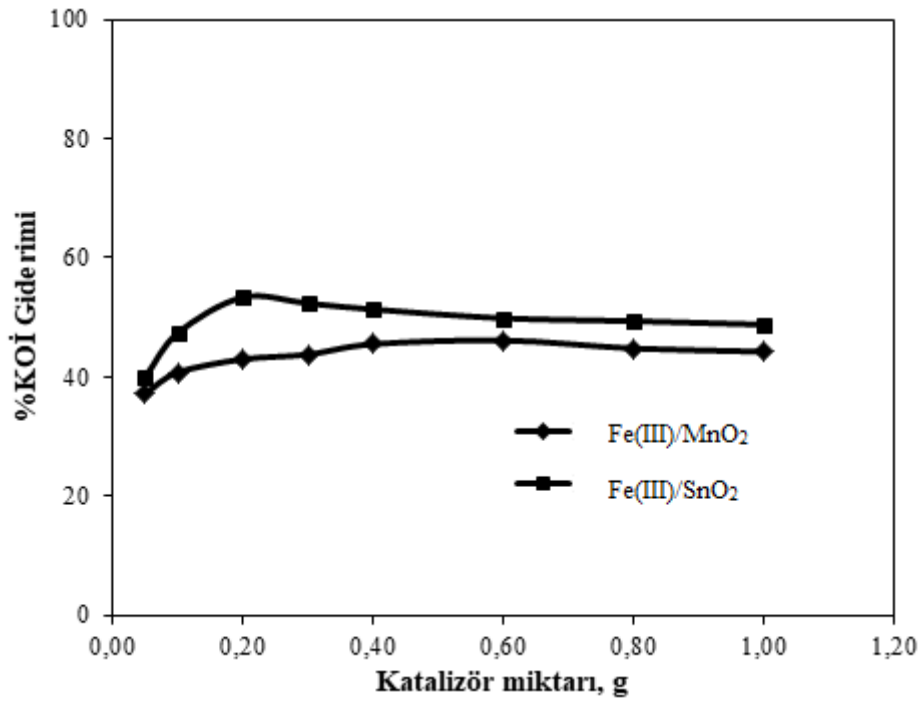
Heterojen fenton prosesi çalışmaları; pH, H_2O_2 derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler sabit tutularak 0,05 ile 1,00 g aralığında sekiz farklı katalizör miktarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.25. Katalizör miktarının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Katalizör miktarı, g	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
0,05	70,96	37,18	81,81	39,95
0,10	76,18	40,74	84,09	47,35
0,20	78,63	42,96	84,91	53,36
0,30	78,96	43,75	84,58	52,33
0,40	80,91	45,49	83,52	51,34
0,60	80,42	46,12	82,71	49,84
0,80	79,77	44,78	81,57	49,37
1,00	78,71	44,22	80,42	48,77



Şekil 5.43. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=250 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.44. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=250 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

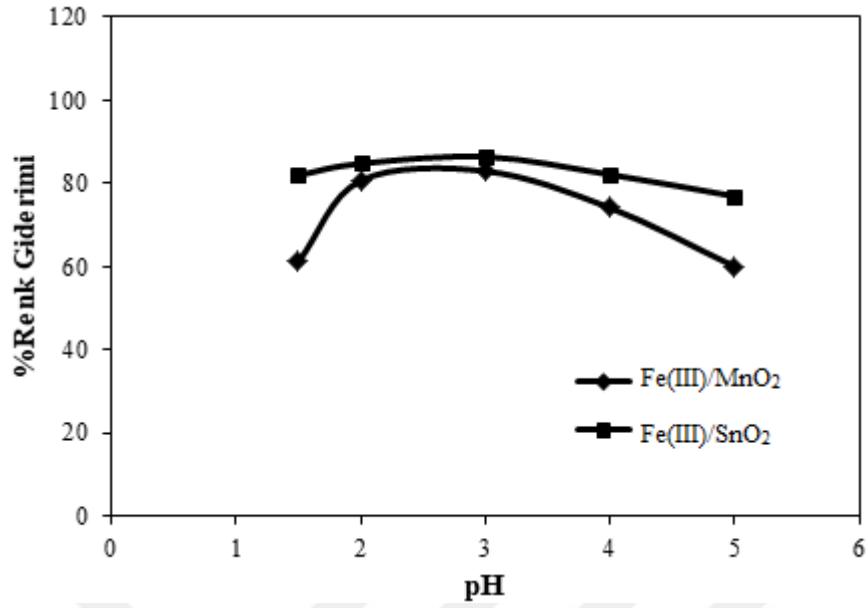
Katalizör miktarının renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi incelendiğinde Fe(III)/SnO₂ katalizörünün daha düşük katalizör miktarlarında Fe(III)/MnO₂ katalizörüne göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Katalizör miktarının artması ile renk ve KOİ giderimi artmış bir noktadan sonra sabit kalmıştır. Bu durum süpürücü olarak hareket eden fazla demir iyonları tarafından gösterilen inhibisyon etkisinden kaynaklanır (Ayodele vd., 2012). Fe(III)/SnO₂ katalizörü için en uygun katalizör miktarı 0,2 gram ve Fe(III)/MnO₂ katalizörü için ise en uygun katalizör miktarı 0,4 gram olarak belirlenmiştir. Cihanoğlu vd. (2015) demir içeren ZSM-5 zeoliti ile asetik asit giderimi üzerine çalışmışlar ve en uygun katalizör miktarını 0,2 gram olarak bildirmişlerdir.

-pH etkisi

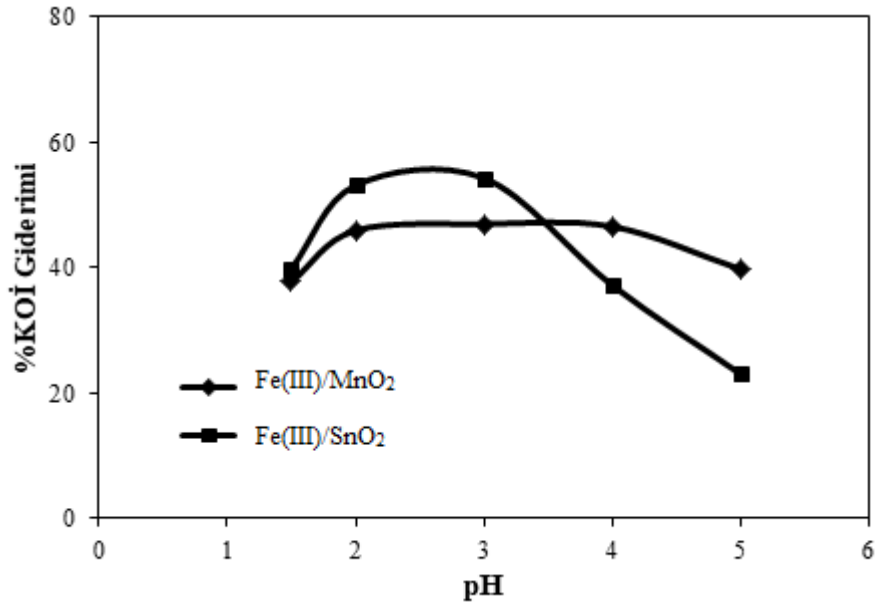
Renk ve KOİ giderimi üzerine pH'ın etkisi Çizelge 5.26 ve Şekil 5.45-46'da verilmiştir. pH 1,2-5 arasında değiştirilmiştir.

Çizelge 5.26. pH değişiminin kağıt endüstrisi atık suyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
1,5	61,17	37,82	81,97	39,91
2	80,67	45,97	84,75	53,16
3	82,95	46,99	86,38	54,31
4	74,14	46,60	82,14	37,22
5	60,03	39,79	76,92	23,06



Şekil 5.45. Kağıt endüstrisi atık suyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, H₂O₂=250 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.46. Kağıt endüstrisi atık suyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, H₂O₂=250 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Şekil 5.45 ve Şekil 5.46 incelendiğinde artan pH değeri ile renk ve KOİ giderim verimlerinin düştüğü sonucuna varılmıştır. Yüksek pH değerlerinde demir iyonunun aktifliği azaldığında katalizör ile hidrojen peroksit daha yavaş tepkime verir ve böylece daha az miktarda hidroksil radikali oluşur (Karthikeyan vd., 2011). En uygun pH değeri 3

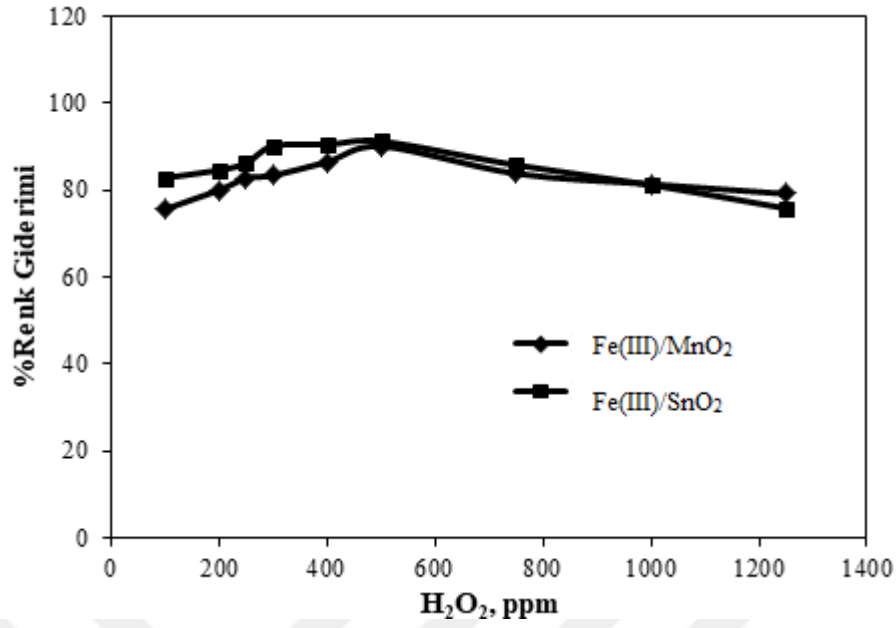
olarak belirlenmiştir. Wang vd. 2015 yılında metil oranj giderimi için heterojen fenton prosesi uyguladıkları ve katalizör olarak goetit kullandıkları çalışmada en uygun pH değerini 3 olarak bildirmişlerdir.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

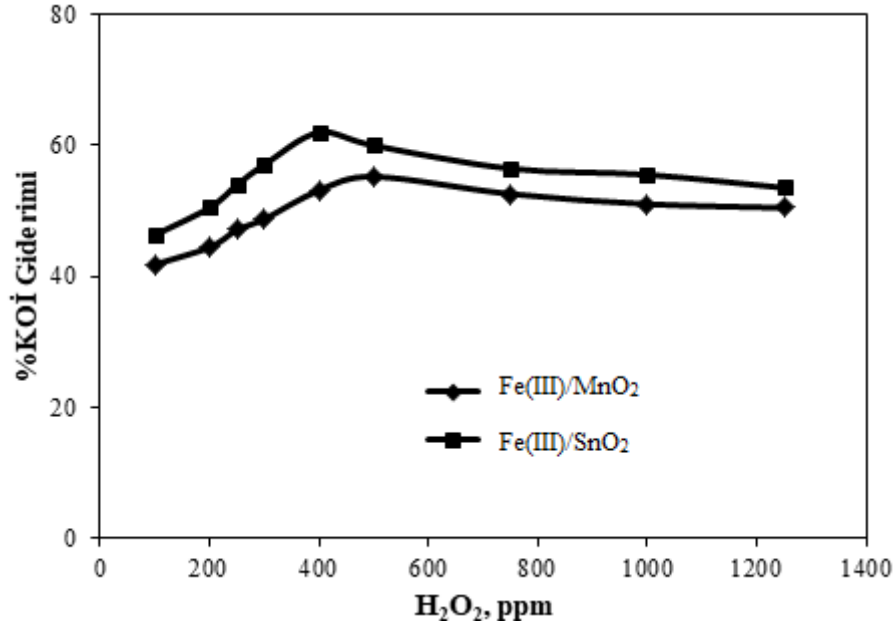
Belirlenen katalizör miktarları ve pH değerleri sabit tutularak, sıcaklık 30°C ve reaksiyon süresi 2 saat olmak üzere hidrojen peroksit derişimi 100;200;250;300;400;500;750;1000;1250 ppm değerlerinde değiştirilmiştir.

Çizelge 5.27. H₂O₂ derişiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
100	75,61	41,77	82,79	46,28
200	80,02	44,42	84,58	50,47
250	82,71	47,07	86,22	53,96
300	83,36	48,73	90,13	57,04
400	86,46	53,13	90,46	61,99
500	90,05	55,22	91,19	59,97
750	83,77	52,57	85,73	56,45
1000	81,32	51,01	81,16	55,50
1250	79,12	50,44	75,77	53,52



Şekil 5.47. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.48. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Hidrojen peroksit derişimindeki artış daha fazla hidroksil radikali üretimi anlamına gelmez. En uygun hidrojen peroksit değerinden sonra fazla hidrojen peroksit hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek hidroperoksil (H₂O₂) radikalleri oluşturur. Oluşan hidroperoksil radikalının oksidasyon potansiyeli (1,7 V) hidroksil radikaline göre daha

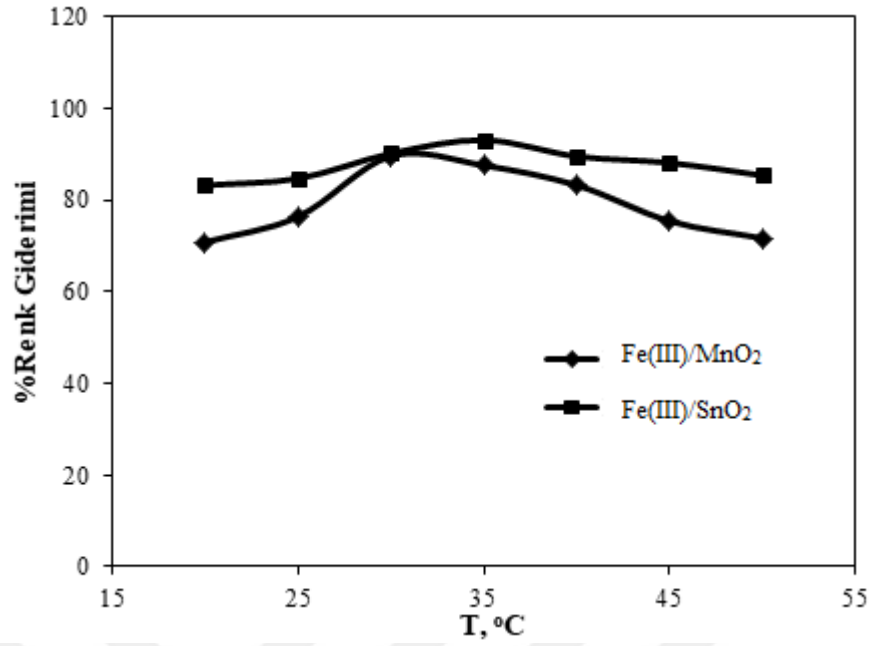
düşüktür. Bu nedenle organik bileşiklerin bozunmasına katkıda bulunmaz (Bouasla vd., 2010; Daud ve Hameed, 2010; Sun vd., 2009). Şekil 5.47 ve Şekil 5.48'deki verilere göre Fe(III)/MnO₂ için 400 ppm hidrojen peroksit derişiminde %86,46 renk ve %53,13 KOİ giderim verimi; Fe(III)/SnO₂ için 500 ppm hidrojen peroksit derişiminde %90,05 renk ve %59,97 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

-Sıcaklığın etkisi

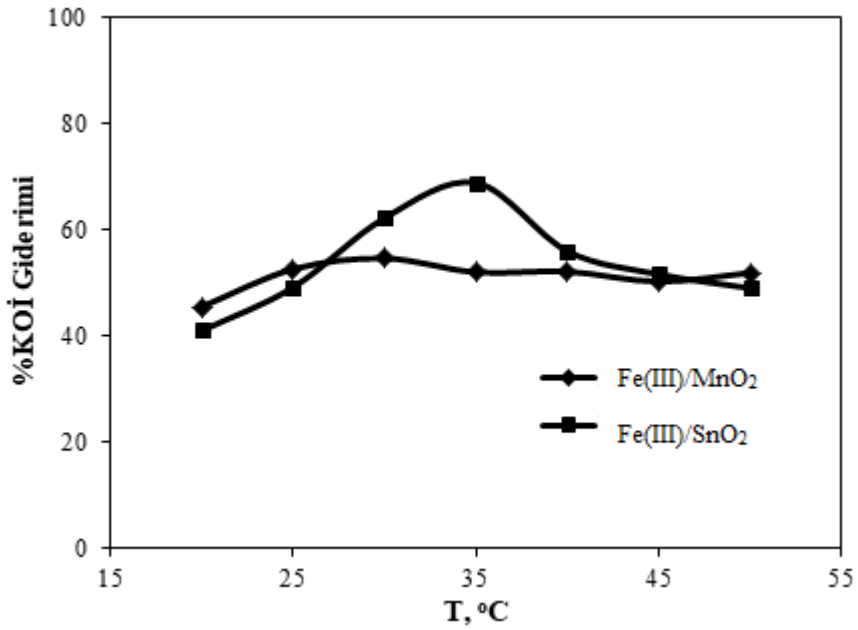
Sıcaklık değışiminin etkisi 20 ile 50°C aralığında çalışmalar yürütölerek belirlenmiş aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.28. Sıcaklık değışiminin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Sıcaklık, °C	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	70,88	45,41	83,28	40,94
25	76,43	52,53	84,75	49,09
30	89,64	54,55	90,21	62,14
35	87,60	51,94	93,15	68,79
40	83,28	52,06	89,56	55,89
45	75,45	50,16	88,17	51,54
50	71,70	51,82	85,40	48,93



Şekil 5.49. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.50. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), reaksiyon süresi 2 saat).

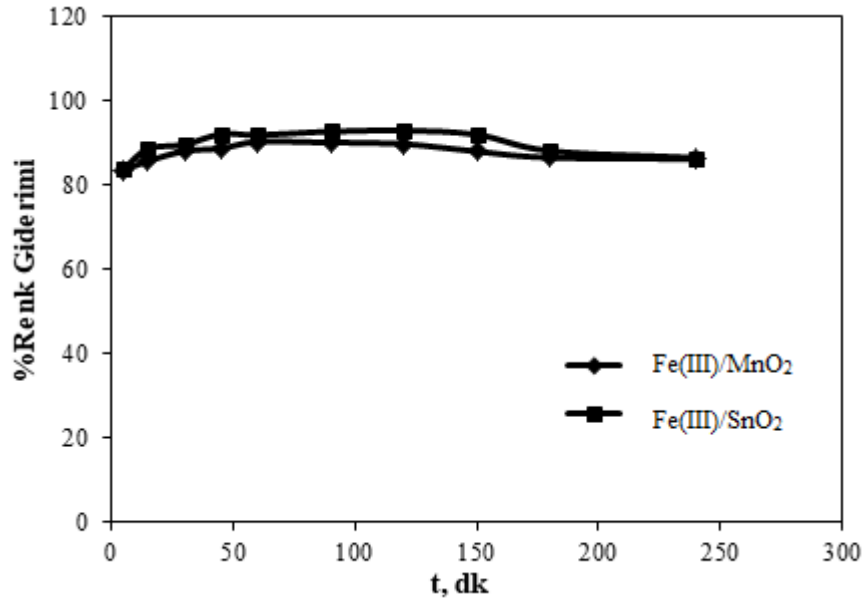
Şekil 5.49 ve Şekil 5.50 incelendiğinde Fe(III)/MnO₂ katalizörünün 30°C sıcaklıkta %89,64 renk ve %54,55 KOİ giderim verimine ulaştığı; Fe(III)/SnO₂ katalizörünün 35°C sıcaklıkta %93,15 renk ve %68,79 KOİ giderim verimine ulaştığı görülmüştür.

-Reaksiyon süresinin etkisi

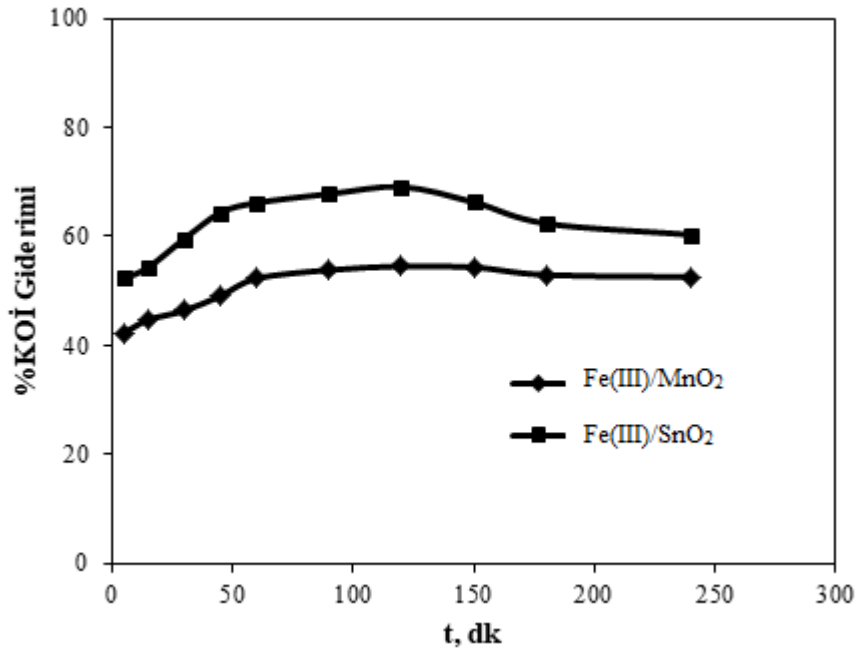
Reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi için belirlenen parametreler sabit tutularak süre 5-120 dakika aralığında değiştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 5.29 ve Şekil 5.51-52’de verilmiştir.

Çizelge 5.29. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	83,61	42,25	83,85	52,29
15	85,73	44,66	88,66	54,27
30	88,09	46,36	89,64	59,53
45	88,74	49,05	92,17	64,32
60	90,29	52,25	91,92	66,14
90	90,13	53,80	92,74	67,76
120	89,80	54,51	92,99	69,07
150	88,01	54,31	92,01	66,26
180	86,54	52,93	88,17	62,34
240	86,22	52,53	86,46	60,28



Şekil 5.51. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).



Şekil 5.52. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).

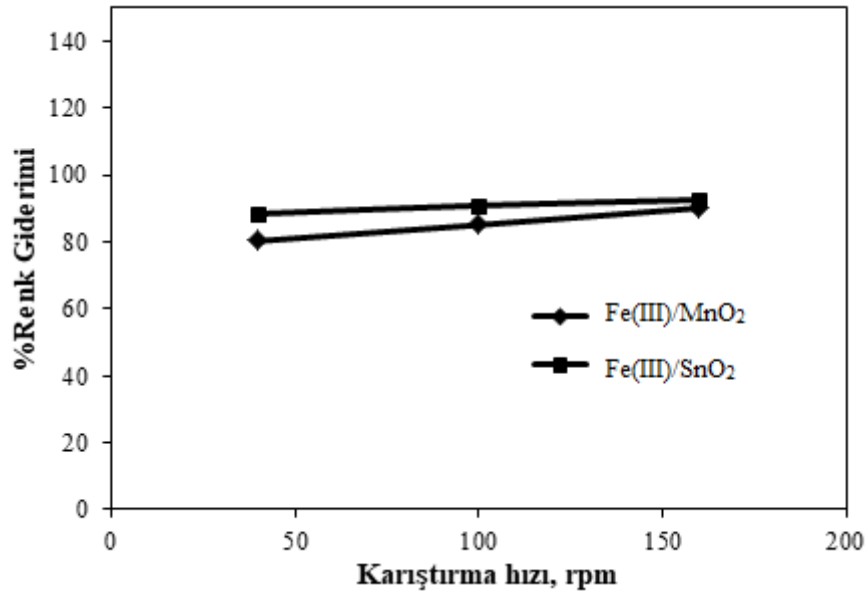
Reaksiyon süresinin artması ile her iki katalizör için renk ve KOİ giderimi artmış daha sonra ise sabit kalmıştır. Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri için en uygun reaksiyon süresi maksimum giderim sonuçlarının elde edildiği 120 dakika olarak seçilmiştir. Sun vd. (2015) kimyasal atıksuların arıtımı için pirit katalizörlüğünde heterojen fenton prosesini incelemişler ve 120 dakika maksimum KOİ giderimine ulaşılmışlardır. Kurian vd. (2015) sulardan 4-klorofenol giderimi için NiFe₂O₄ katalizörlüğünde heterojen fenton prosesi ile çalışmışlar ve en uygun reaksiyon süresini 120 dakika olarak belirtmişlerdir.

-Karıştırma hızının etkisi

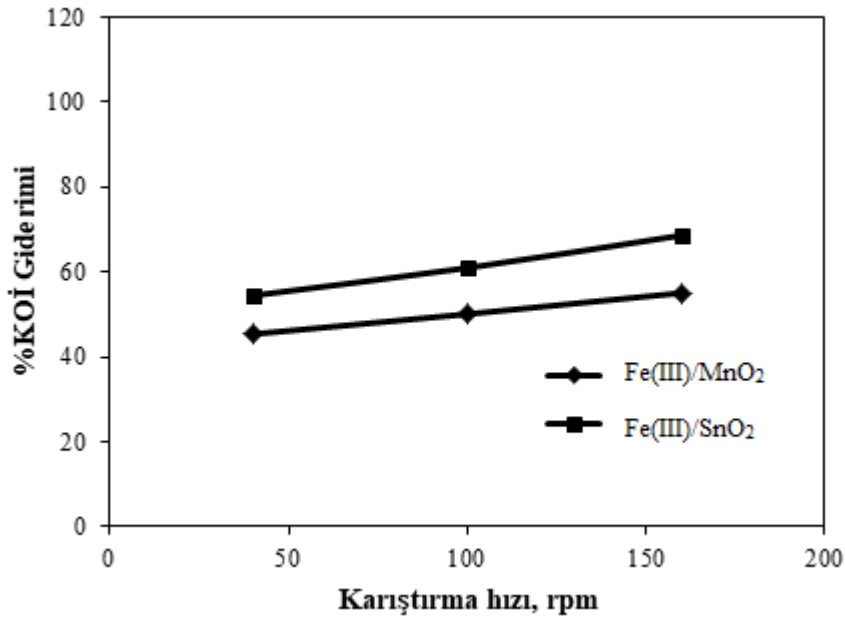
Karıştırma hızı ile ilgili çalışmalar üç farklı hızda yürütülmüş ve deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.30. Karıştırma hızının kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Karıştırma hızı, rpm	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	80,34	45,37	88,50	54,43
100	85,15	50,08	90,95	60,96
160	90,21	55,06	92,66	68,59



Şekil 5.53. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi 120 dk).



Şekil 5.54. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 30°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi 120 dk).

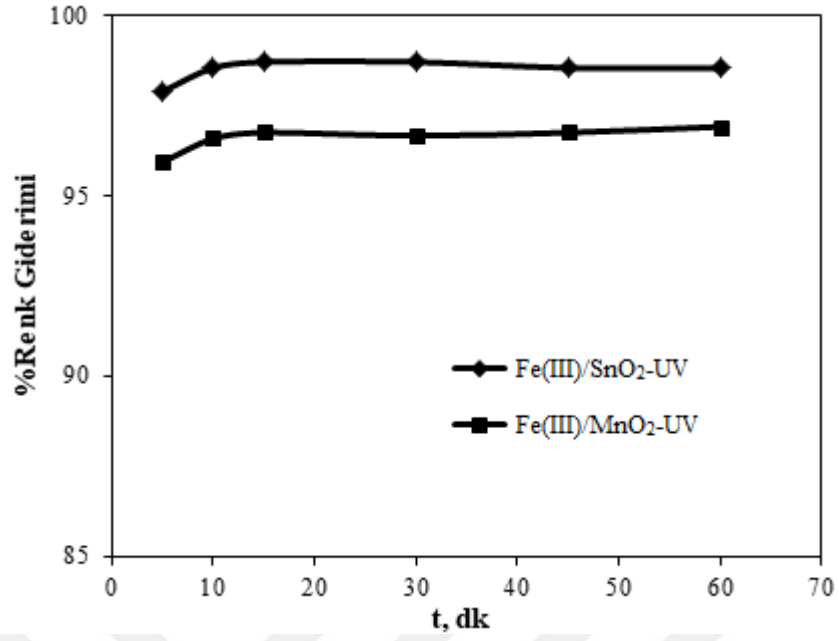
Karıştırma hızındaki artış homojenliği arttırdığından renk ve KOİ giderim verimi de artmıştır. En uygun karıştırma hızı her iki katalizör için 160 rpm olarak belirlenmiştir.

5.3.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi

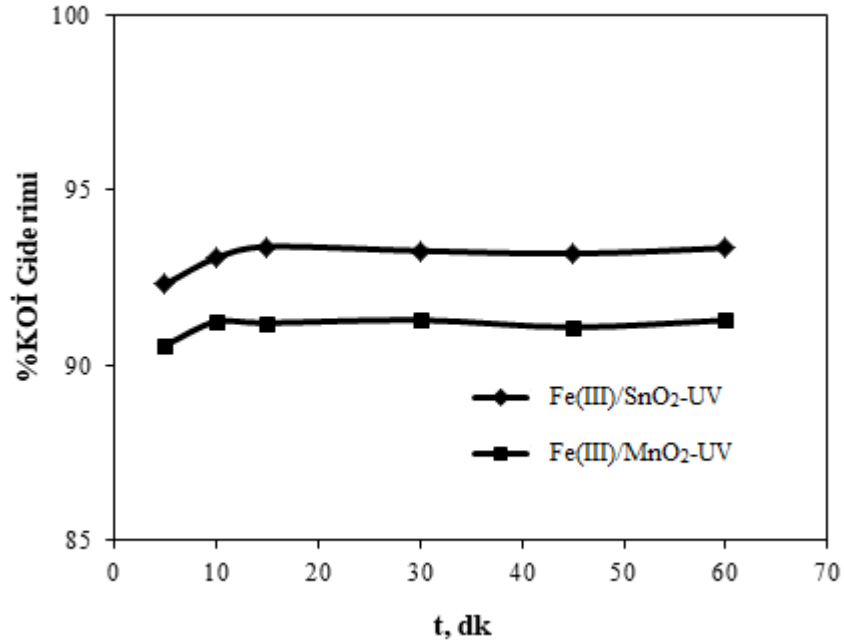
Fotokatalitik oksidasyon prosesleri deneysel çalışmaları, heterojen fenton prosesinde belirlenen en uygun deneysel koşullar altında gerçekleştirilmiş ve sadece reaksiyon süresi etkisi incelenmiştir. Fe(III)/MnO₂ miktarı 0,400 gram, Fe(III)/SnO₂ miktarı 0,200 gram, pH=3, H₂O₂ derişimi 500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için), H₂O₂ derişimi 400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) ve lamba sayısı 18 adet olacak şekilde deneysel koşullar sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.31. Reaksiyon süresinin kağıt endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Reaksiyon süresi, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk	%KOİ	%Renk	%KOİ
	Giderimi	Giderimi	Giderimi	Giderimi
5	95,92	90,59	97,88	92,33
10	96,57	91,26	98,53	93,08
15	96,74	91,22	98,69	93,39
30	96,66	91,30	98,69	93,28
45	96,74	91,10	98,53	93,20
60	96,90	91,30	98,53	93,35



Şekil 5.55. Kağıt endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), lamba sayısı 18 adet).



Şekil 5.56. Kağıt endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,400 g - Fe(III)/SnO₂=0,200 g, pH=3, H₂O₂=500 ppm (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) - H₂O₂=400 ppm (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için), lamba sayısı 18 adet).

Şekil 5.55 ve Şekil 5.56 incelendiğinde ortamda hem katalizör olması hem de UV ışını olması nedeniyle reaksiyon süresi oldukça kısalmıştır. Reaksiyon süresinin ilk 10 dakikası içinde Fe(III)/MnO₂-UV prosesi için %96,57 renk ve %91,26 KOİ giderimi; Fe(III)/SnO₂-UV prosesi %98,53 renk ve %93,08 KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır. Artan reaksiyon süresi ile renk ve KOİ giderimi her iki proses için sabit kalmıştır.

5.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma

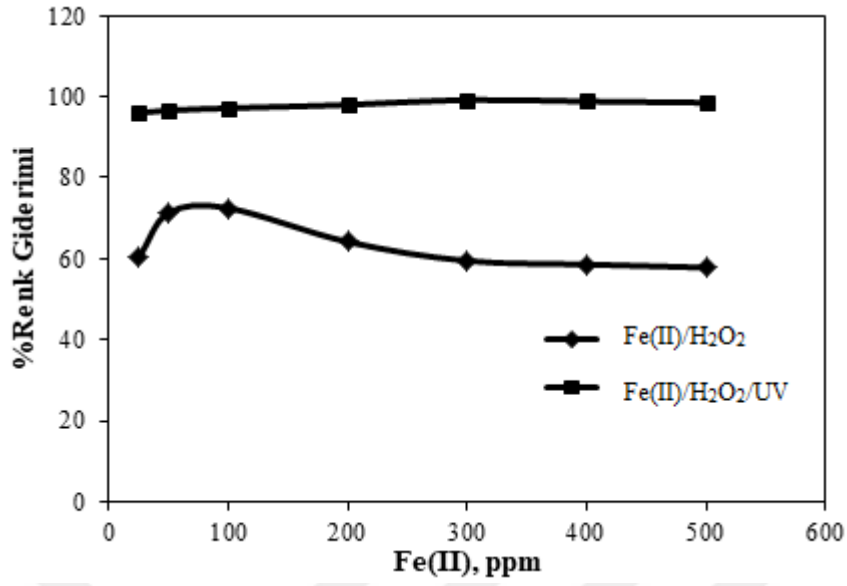
5.4.1. Fenton ve foto-fenton prosesi

-Fe(II) derişiminin etkisi

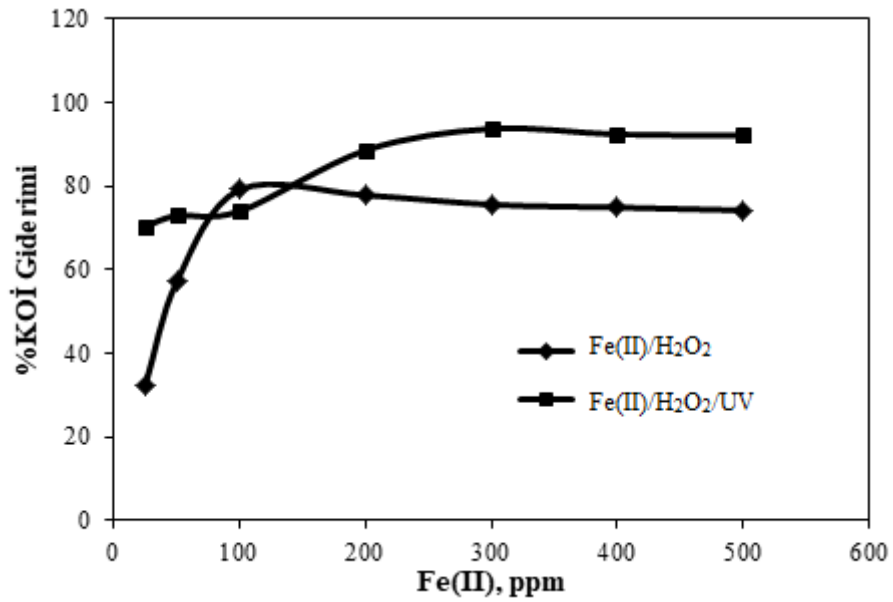
Demir iyonu derişiminin renk ve KOİ üzerine etkisi ile ilgili deneysel çalışmalarda demir miktarı atık suyun KOİ değerine göre belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.32 ve Şekil 5.57-58'de verilmiştir. Hidrojen peroksit derişimi, pH ve reaksiyon süresi gibi parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.32. Fe(II) derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	Fe(II) derişimi, ppm	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi
	25	60,20	32,15	96,07
	50	71,39	57,00	96,64
	100	72,51	79,09	97,21
	200	64,18	77,81	98,03
	300	59,50	75,54	99,25
	400	58,61	74,85	98,88
	500	57,84	74,16	98,58



Şekil 5.57. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi (pH=2, H₂O₂=2000 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.58. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin Fe(II) derişimi ile değişimi (pH=2, H₂O₂=2000 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Düşük demir iyonu derişimlerinde ortamdaki hidrojen peroksiti katalizleyerek hidroksil radikali üretecek yeterli demir iyonu olmadığından, daha az $\cdot\text{OH}$ radikali üretilir. Bu durumda üretilen az miktardaki $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile atıksudaki boya ve diğer organik kirleticilerle etkili bir reaksiyona gerçekteşmez. Yüksek demir iyonu derişimleri başlangıçta renk ve KOİ giderimini arttırsa da daha sonra $\cdot\text{OH}$ radikali üzerinde süpürme

etkisi yaratır (Su vd., 2011). Şekil 5.56 ve Şekil 5.57 incelendiğinde fenton ve foto-fenton prosesi için artan demir iyonu derişimi ile renk ve KOİ gideriminin arttığı görülmüştür.

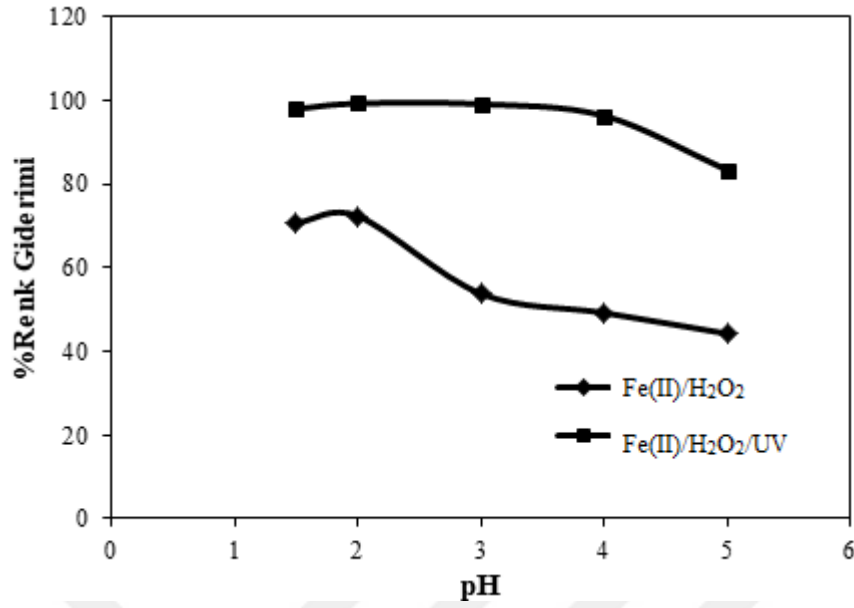
Foto-fenton prosesinde UV ışığının etkisi ile düşük demir derişimlerin de dahi yüksek giderim verimi elde edilmektedir. Çizelge 5.32 incelendiğinde foto-fenton prosesinde 25 ppm gibi düşük Fe(II) derişiminde %96,07 renk giderimi gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. Demir derişiminin en iyi değer olarak kabul edildiği 300 ppm’de ise %99,25 renk ve %93,71 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

-pH etkisi

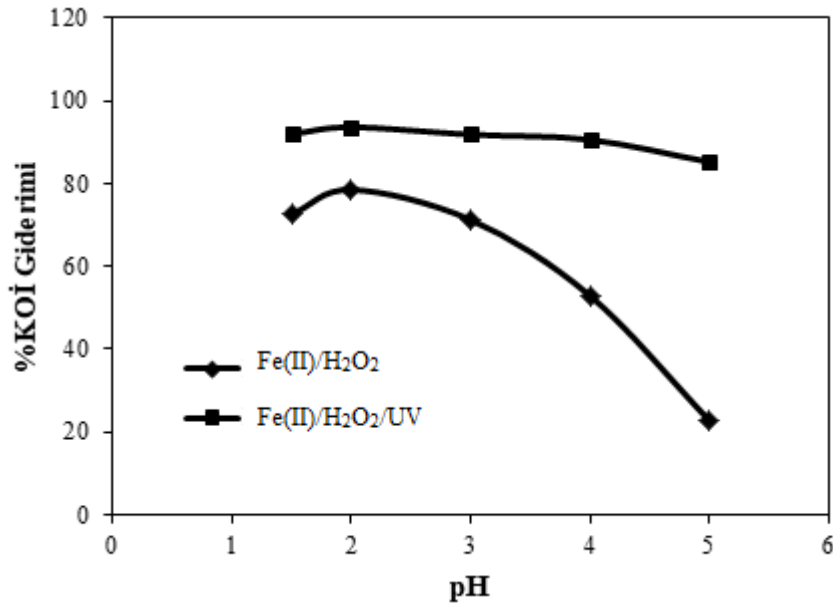
pH etkisi incelenirken 1,5;2;3;4;5 değerlerinde çalışmalar yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.33. pH değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk	%KOİ	%Renk	%KOİ
	Giderimi	Giderimi	Giderimi	Giderimi
1,5	70,77	72,49	98,01	91,96
2	72,36	78,50	99,30	93,59
3	53,83	71,20	99,15	91,83
4	49,25	52,86	96,34	90,56
5	44,28	22,68	83,36	85,19



Şekil 5.59. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂=2000 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.60. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), H₂O₂=2000 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

Tekstil endüstrisi atıksuyu düşük pH değerinde FeOOH^{+2} oluşturmaktadır. Oluşan FeOOH^{+2} , hidrojen peroksit ile reaksiyona girmek için demir iyonları ile yarışır. Bu nedenle düşük pH değerinde daha az hidroksil radikali üretilir. pH > 4 olduğu zaman Fe(II) daha kararsızdır ve kolayca Fe(III) iyonu oluşturur (Su vd., 2011). Elde edilen deneysel

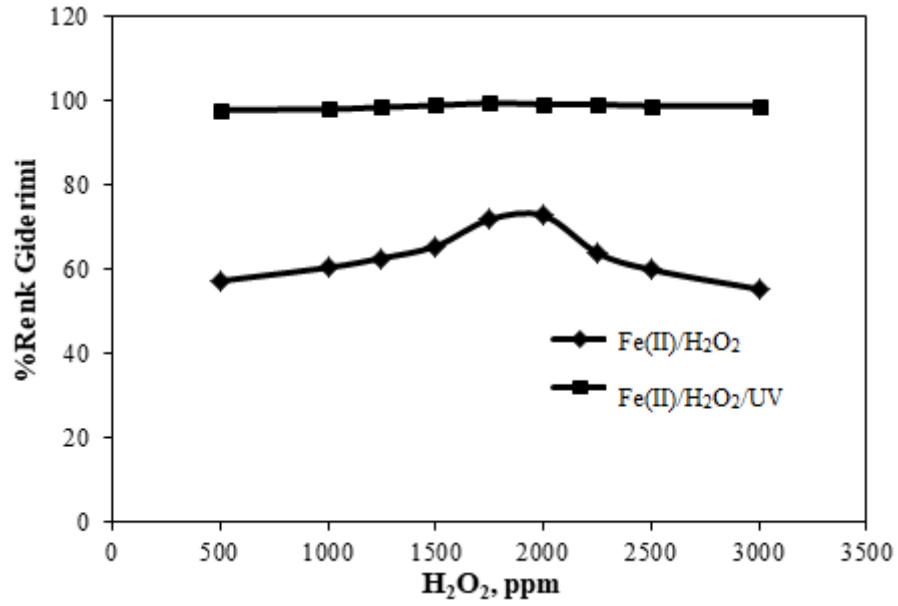
sonuçlara göre en iyi pH değeri fenton prosesi ve foto-fenton prosesi için 2 olarak kabul edilmiştir.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

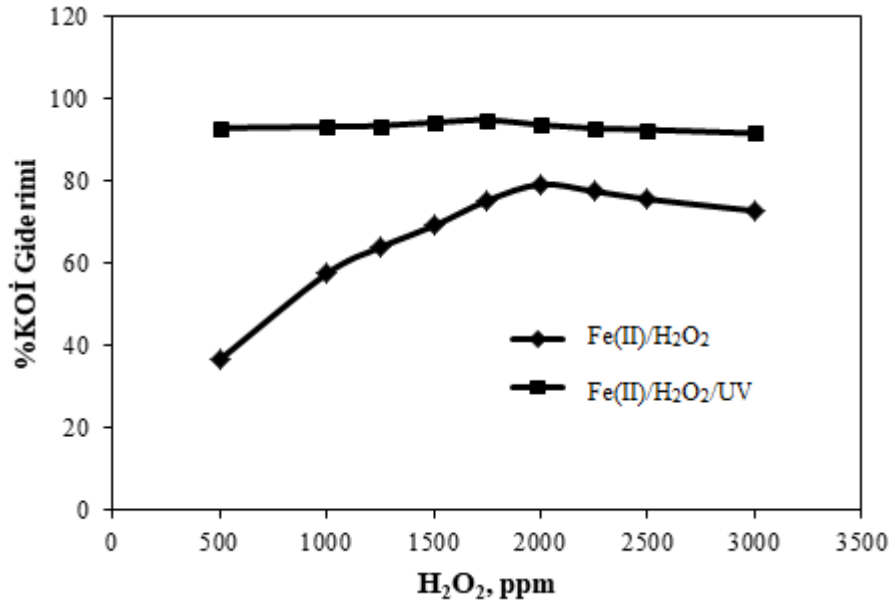
Yapılan deneylerde belirlenen en uygun demir iyonu derişimleri ve pH değerlerinde hidrojen peroksit derişimi 500-2500 ppm aralığında değıştirilmiştir. Deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.34. H₂O₂ derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk	%KOİ	%Renk	%KOİ
	Giderimi	Giderimi	Giderimi	Giderimi
500	57,21	36,69	97,86	93,02
1000	60,40	57,59	98,08	93,35
1250	62,64	64,00	98,51	93,58
1500	65,47	69,23	98,96	94,36
1750	71,84	75,35	99,50	94,95
2000	72,74	79,29	99,23	93,79
2250	63,88	77,61	99,15	92,93
2500	59,90	75,74	98,91	92,60
3000	55,25	72,88	98,83	91,72



Şekil 5.61. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.62. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

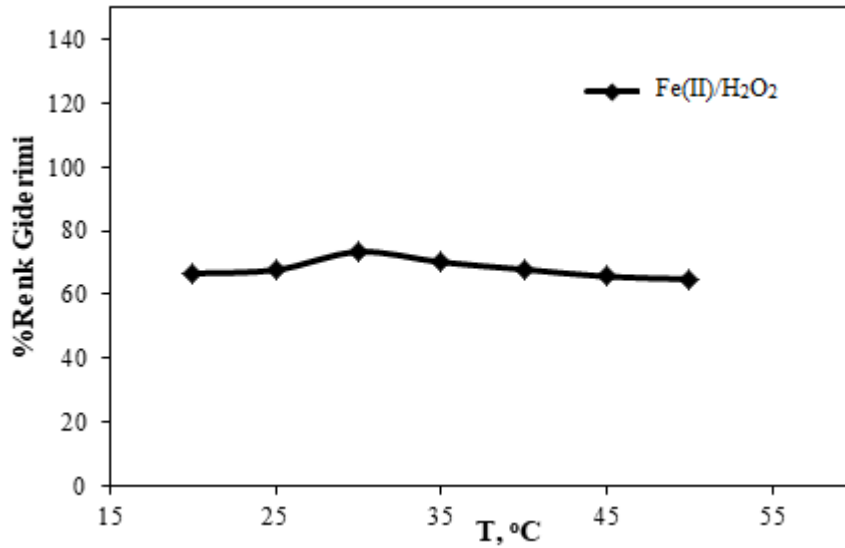
Hidrojen peroksit derişimi arttıkça ·OH radikali oluşumu artacağından renk ve KOİ giderim verimi de artmıştır. Fenton prosesi için 2000 ppm derişim değerinde %72,74 renk ve %79,29 KOİ giderimi; foto-fenton prosesi için 1750 ppm derişim değerinde %99,50 renk ve %94,95 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

-Sıcaklığın etkisi

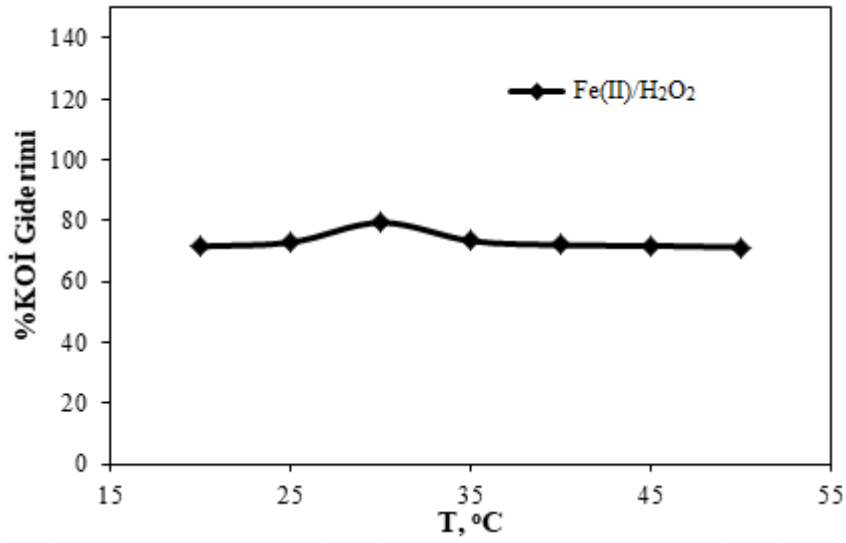
Sıcaklığın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi fenton prosesi için araştırılmıştır. Fotoreaktör cihazının sıcaklık ayarı bulunmadığından bu parametre foto-fenton prosesi için incelenmemiştir. Fenton prosesi deneysel çalışmalarında sıcaklık değeri 20 ile 50°C aralığında değiştirilmiştir.

Çizelge 5.35. Sıcaklık değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Sıcaklık, °C	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	66,62	71,60
25	67,71	72,88
30	73,41	79,39
35	70,20	73,37
40	67,91	71,99
45	65,67	71,79
50	64,83	71,30



Şekil 5.63. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=100 ppm, pH=2, H₂O₂=2000 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.64. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(II)=100 ppm, pH=2, H₂O₂=2000 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).

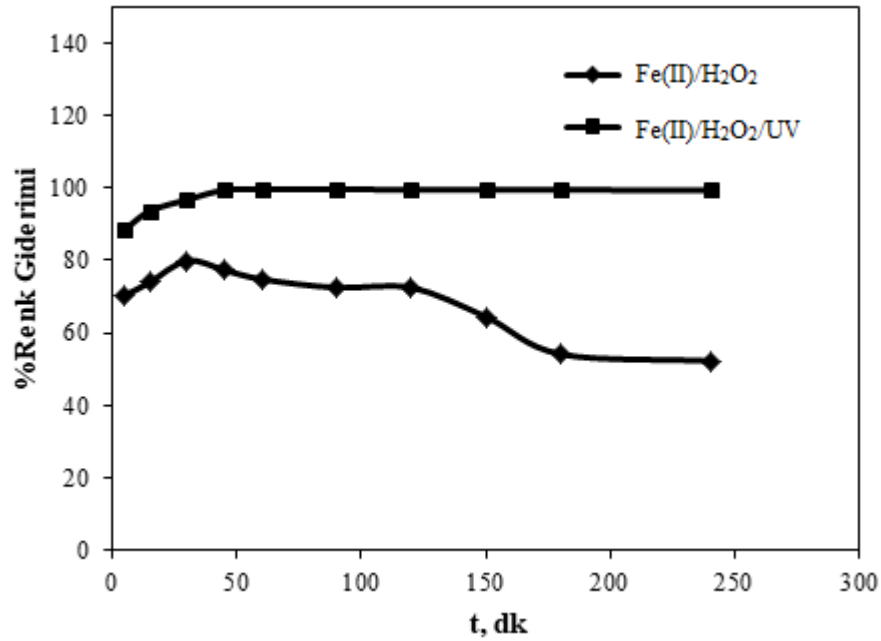
Fenton prosesinde renk ve KOİ giderimi üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklıkla giderim verimlerinin önemli ölçüde değişim göstermediği görülmüştür. En iyi sıcaklık değerinde (30°C) %73,41 renk ve %79,39 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Zhou vd. (2011) fenton prosesi kullanarak yaptıkları çalışmada en uygun sıcaklığı 30°C; Sun vd. (2009) fenton prosesi ile boyar madde gideriminde en uygun sıcaklığı 30°C ve Hameed vd. (2009) malahit yeşilinin giderimi çalışmalarında en uygun sıcaklık değerini 30°C olarak belirtmişlerdir.

-Reaksiyon süresinin etkisi

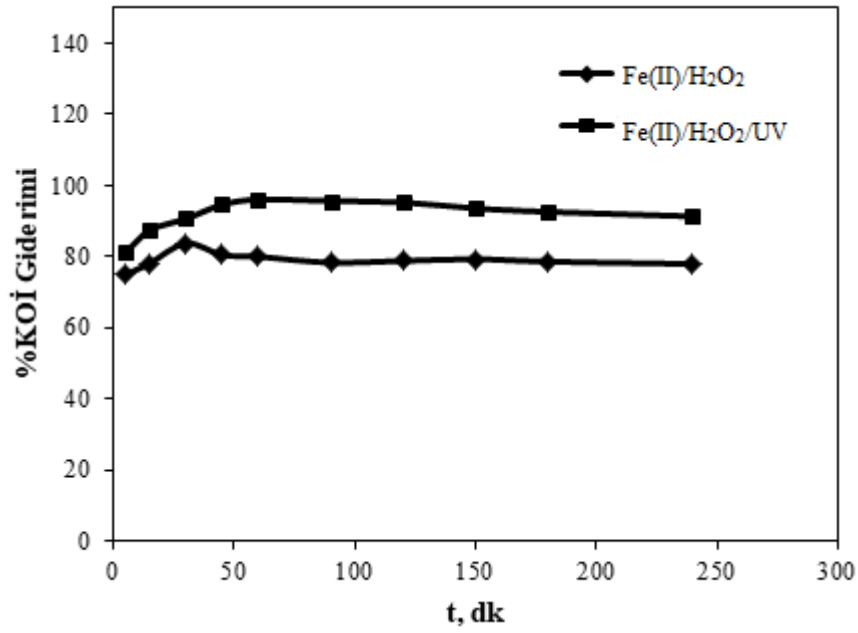
Fenton ve foto-fenton proseslerinde reaksiyon süresinin renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi incelenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 5.36 ve Şekil 5.65-66'da belirtilmiştir.

Çizelge 5.36. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fenton prosesi		Foto-fenton prosesi	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	70,35	74,95	88,61	81,07
15	74,03	78,11	93,63	87,38
30	79,95	83,73	96,74	90,63
45	77,36	80,47	99,40	94,58
60	74,85	79,98	99,63	96,04
90	72,54	78,30	99,60	95,64
120	72,49	78,80	99,55	95,23
150	64,50	79,29	99,45	93,57
180	54,23	78,60	99,48	92,59
240	52,34	77,91	99,33	91,31



Şekil 5.65. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, H₂O₂=2000 ppm (fenton prosesi için) - H₂O₂=1750 ppm (foto-fenton prosesi için), sıcaklık 30°C).



Şekil 5.66. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(II)=100 ppm (fenton prosesi için) - Fe(II)=300 ppm (foto-fenton prosesi için), pH=2, H₂O₂=2000 ppm (fenton prosesi için) - H₂O₂=1750 ppm (foto-fenton prosesi için), sıcaklık 30°C).

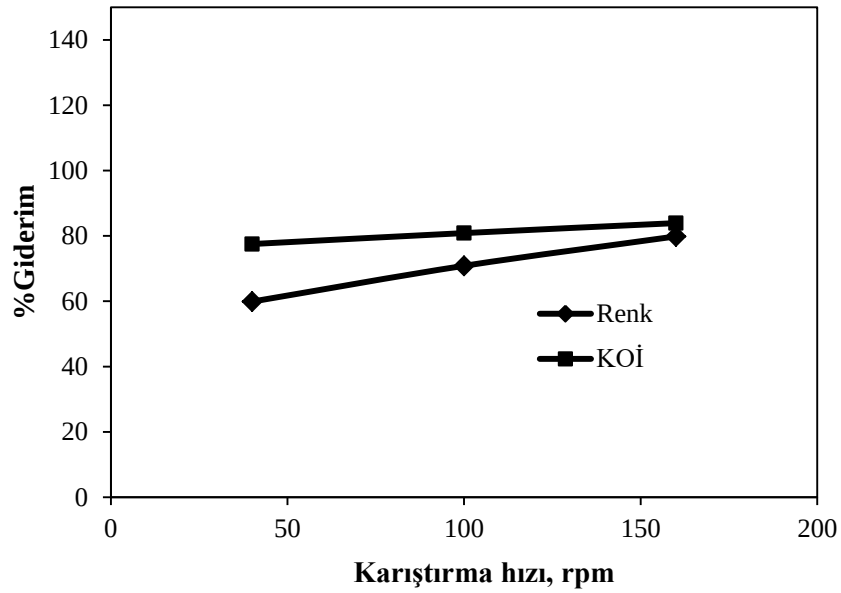
Foto-fenton prosesinde oksidasyon reaksiyonları daha hızlı gerçekleştiğinden fenton prosesine göre düşük reaksiyon sürelerinde giderim verimleri daha yüksek bulunmuştur. Fenton prosesinde 30 dakika reaksiyon süresi içinde maksimum %79,95 renk ve %83,73 KOİ giderimi elde edilirken, foto-fenton prosesinde 30 dakika reaksiyon süresi içinde %96,74 renk ve %90,63 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Foto-fenton prosesinde maksimum renk (%99,63) ve KOİ (%96,04) giderim verimin elde edildiği reaksiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Harichandran ve Prasad (2016) boyar madde giderimi çalışmalarında en uygun reaksiyon süresini 75 dakika, Ebrahiem vd. (2017) benzer çalışmalarında en uygun reaksiyon süresini 40 dakika olarak bildirmişlerdir.

-Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı ile ilgili deneysel çalışma fenton prosesi için gerçekleştirilmiş ve üç farklı karıştırma hızı için elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.37. Karıştırma hızının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Fenton prosesi		
Karıştırma hızı, rpm	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	59,90	77,51
100	70,85	80,87
160	79,85	83,93



Şekil 5.67. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=100 ppm, pH=2, H₂O₂=2000 ppm, T=30°C, reaksiyon süresi 30 dakika).

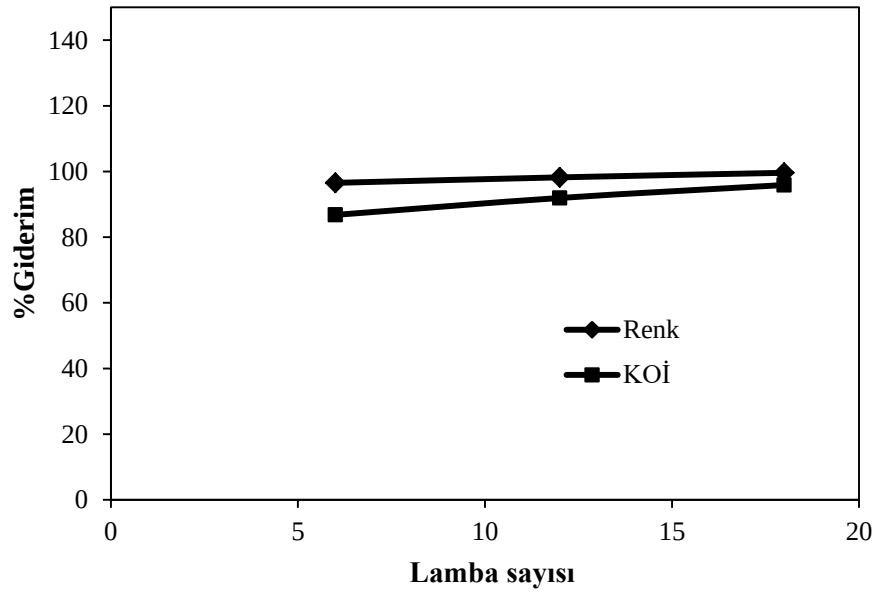
Çizelge 5.37 ve Şekil 5.67 incelendiğinde karıştırma hızı arttıkça fenton prosesi için renk ve KOİ giderim veriminin arttığı görülmüştür.

-Işık şiddeti etkisi

Işık şiddetinin etkisi 6;8;12 adet UV lamba kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge 5.38 ve Şekil 5.68’de verilmiştir.

Çizelge 5.38. Işık şiddetinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Foto-fenton prosesi		
Lamba sayısı	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
6	96,54	86,79
12	98,21	91,93
18	99,60	95,88



Şekil 5.68. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(II)=300 ppm, pH=2, H₂O₂=1750 ppm, reaksiyon süresi 60 dakika).

Işık şiddeti arttıkça renk ve KOİ giderimi artmıştır ve maksimum %99,60 renk ve %95,88 KOİ giderimine ulaşılmıştır.

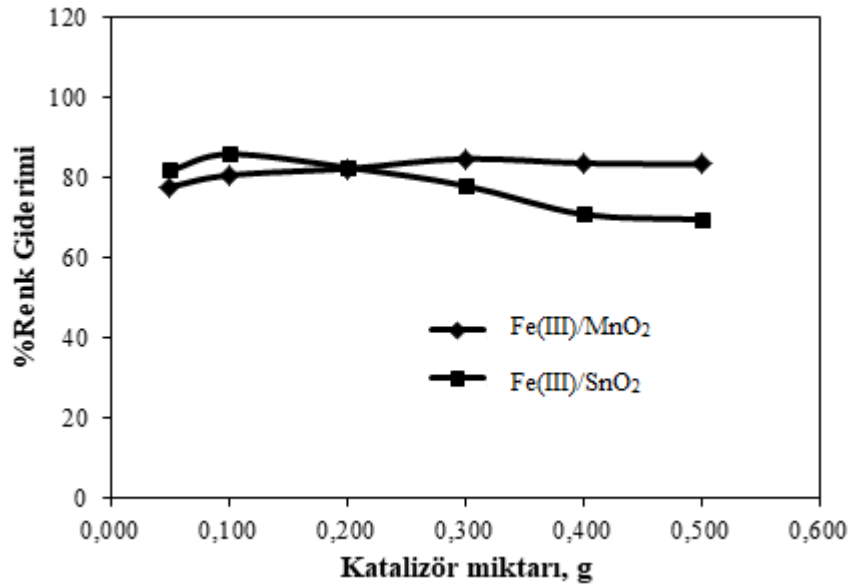
5.4.2. Heterojen fenton prosesi

-Katalizör miktarının etkisi

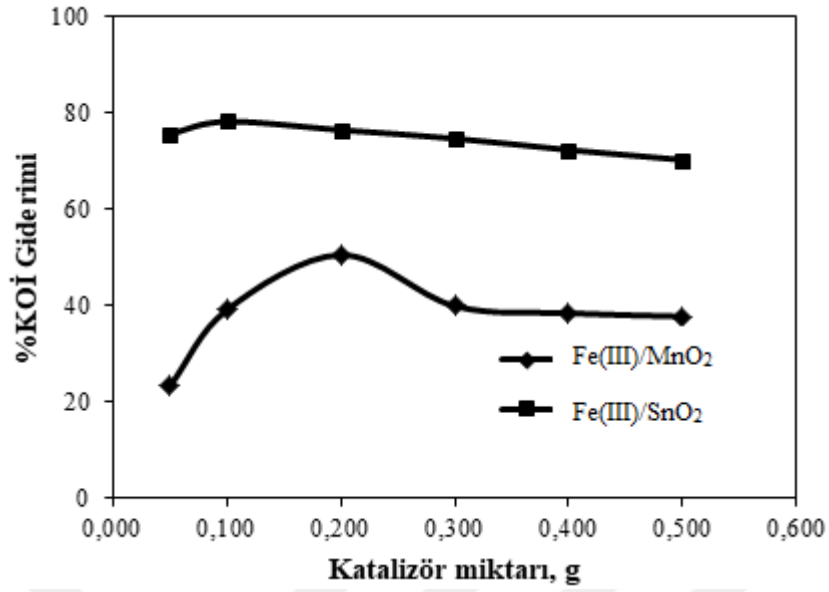
Katalizör miktarının etkisini belirlemek için 0,05-0,500 g aralığında altı farklı değerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. pH 2, H₂O₂ derişimi 200 ppm, sıcaklık 30°C ve reaksiyon süresi 2 saat olmak üzere bu parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.39. Katalizör miktarının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Katalizör miktarı, g	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
0,050	77,86	23,27	81,89	75,68
0,100	80,70	39,05	85,97	78,22
0,200	82,36	50,49	82,65	76,48
0,300	84,80	39,84	78,06	74,70
0,400	83,68	38,36	70,92	72,33
0,500	83,48	37,67	69,64	70,25



Şekil 5.69. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.70. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin katalizör miktarı ile değişimi (pH=2, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

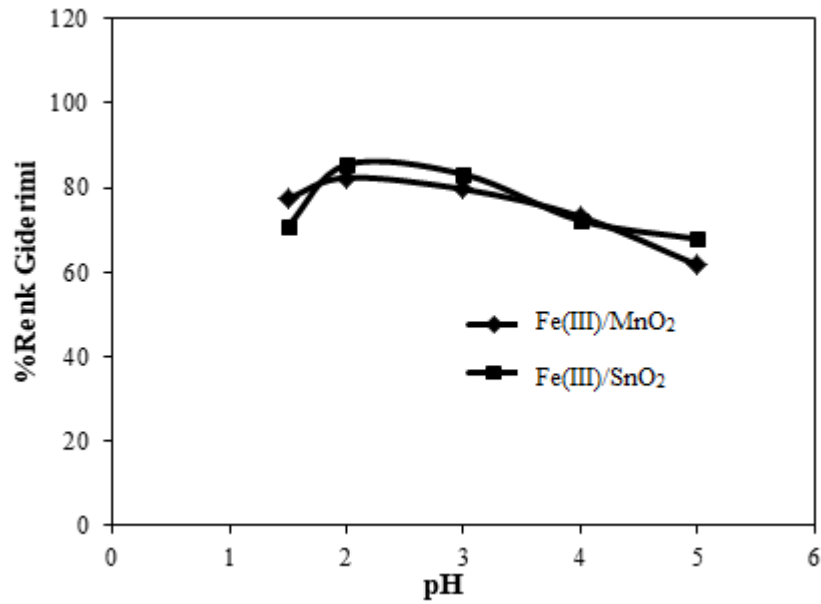
Katalizör miktarındaki artış hidroksil radikali oluşumunu bir noktaya kadar arttırır. Daha sonra fazla demir iyonlarının süpürücü etkisinden dolayı renk ve KOİ giderim verimi olumsuz etkilenir (Kuang vd., 2013). Çizelge 5.39 incelendiğinde Fe(III)/SnO₂ katalizörünün daha düşük miktarının Fe(III)/MnO₂ katalizörüne göre daha iyi giderim sağladığı sonucu elde edilmiştir. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün 0,1 gramı ile %85,97 renk ve %78,22 KOİ giderim verimine ulaşılmışken Fe(III)/MnO₂ katalizörünün 0,2 gramı ile %82,36 renk ve %50,49 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

-pH etkisi

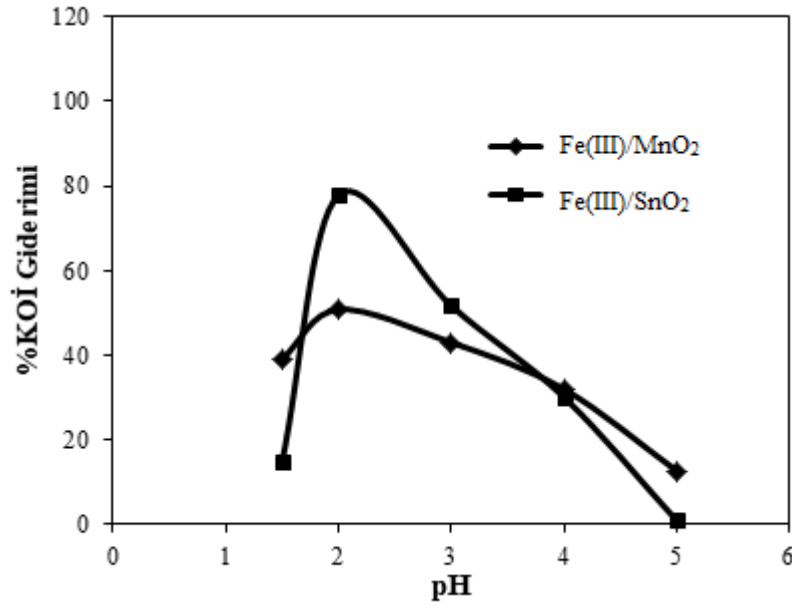
pH 1,5;2;3;4;5 değerlerinde çalışılarak renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.40 ve Şekil 5.71-72’de verilmiştir.

Çizelge 5.40. pH değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

pH	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
1,5	77,49	39,05	70,92	14,83
2	82,34	50,79	85,46	77,84
3	79,63	43,00	83,16	51,69
4	73,16	31,95	72,19	30,08
5	61,64	12,62	67,86	0,847



Şekil 5.71. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.72. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin pH ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, H₂O₂=200 ppm, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

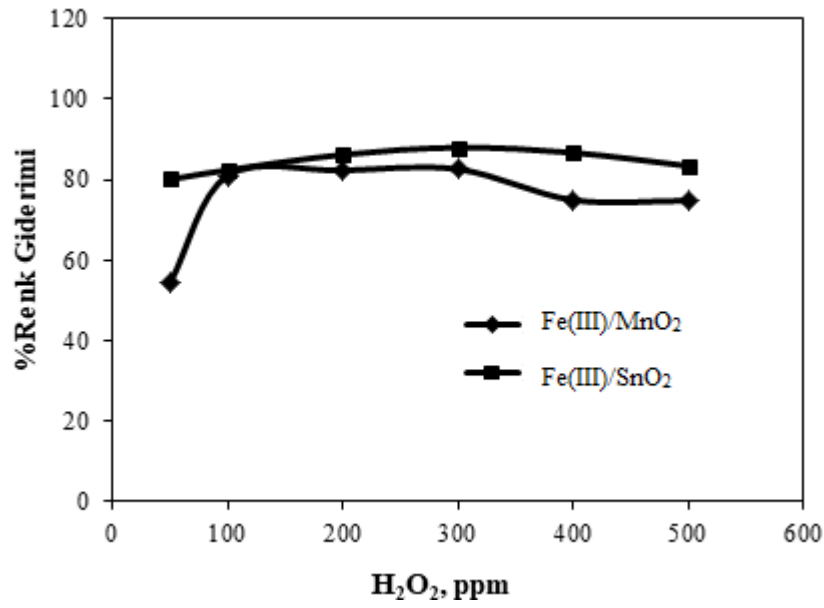
Deneysel sonuçlara göre artan pH değeri renk ve KOİ giderimi üzerinde demir iyonunun aktivite kaybından dolayı olumsuz etki yaratmıştır. En uygun olarak seçilen pH 2 değerinde Fe(III)/MnO₂ katalizörü ile %82,34 renk ve %50,79 KOİ giderim verimi; Fe(III)/SnO₂ katalizörü ile %85,46 renk ve %77,84 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Zhang vd. (2012) nitrik asit/uçucu kül katalizörü ile p-nitrofenol giderimi üzerine yaptıkları çalışmada en uygun pH değerini 2 olarak belirtmişlerdir.

-H₂O₂ derişiminin etkisi

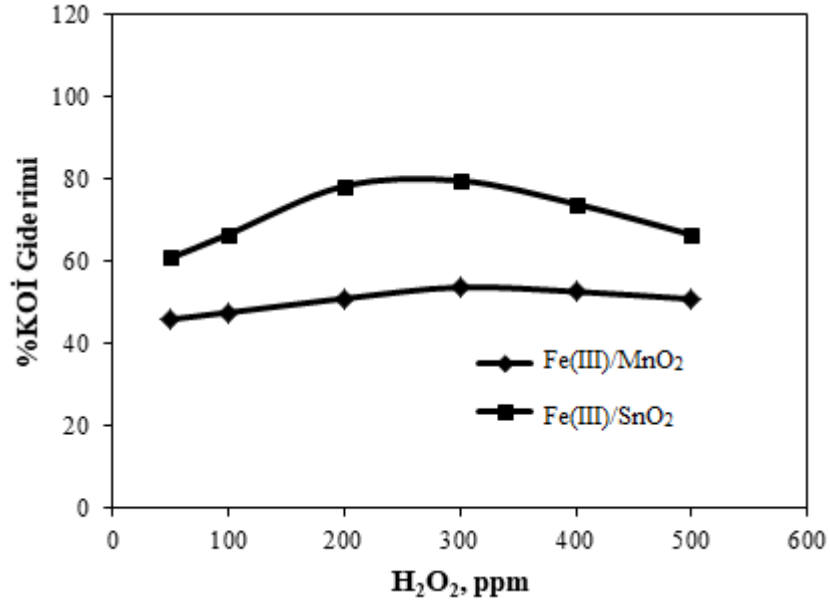
Deneysel çalışmalarda belirlenen en uygun katalizör miktarları ve pH değerleri sabit tutularak hidrojen peroksit derişimi etkisi araştırılmıştır. Hidrojen peroksit derişimi 50 ile 500 ppm aralığında değiştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.41. H_2O_2 derişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

H_2O_2 derişimi, ppm	Fe(III)/ MnO_2 katalizörü		Fe(III)/ SnO_2 katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
50	54,35	46,06	80,10	60,97
100	81,00	47,73	82,40	66,74
200	82,29	51,08	86,22	78,43
300	82,61	53,85	88,01	79,75
400	74,95	52,76	86,73	74,07
500	74,78	50,99	83,42	66,61



Şekil 5.73. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin H_2O_2 derişimi ile değişimi (Fe(III)/ MnO_2 =0,200 g - Fe(III)/ SnO_2 =0,100 g, pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.74. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, sıcaklık 30°C, reaksiyon süresi 2 saat).

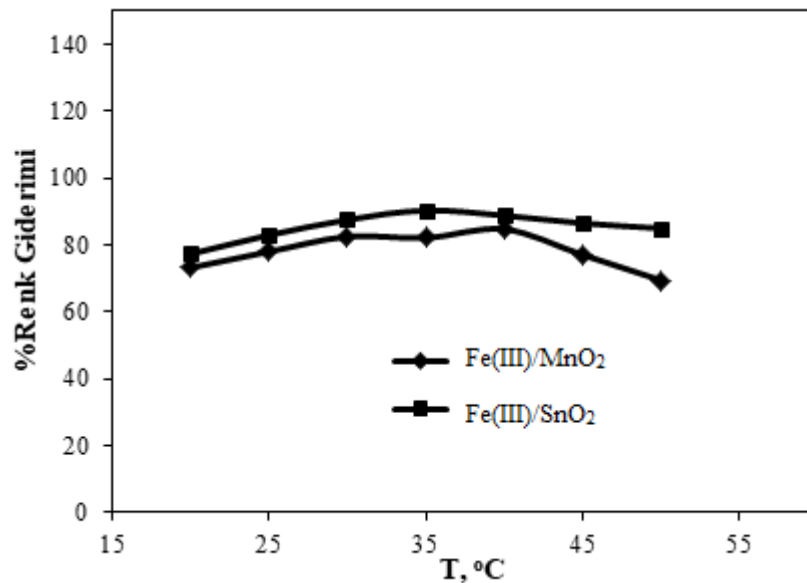
Şekil 5.73 ve Şekil 5.74 incelendiğinde artan hidrojen peroksit derişimi ile giderim verimlerinin arttığı daha sonra sabit kaldığı sonucu çıkarılmıştır. Bu durum hidrojen peroksitin fazla miktarının ortamdaki hidroksil radikalleri üzerindeki süpürme etkisi ile açıklanabilir (Rahmani, 2017). Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörü için en uygun hidrojen peroksit derişimi 300 ppm olarak seçilmiştir.

-Sıcaklığın etkisi

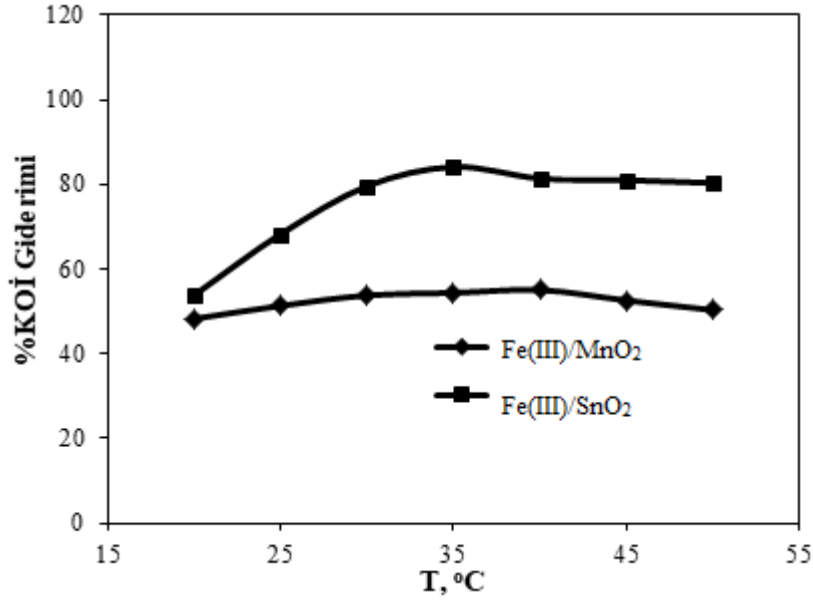
Sıcaklık değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi ile ilgili deneysel sonuçlar Çizelge 5.42 ve Şekil 5.75-76'da verilmiştir.

Çizelge 5.42. Sıcaklık değişiminin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Sıcaklık, °C	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
20	73,16	48,22	77,30	53,81
25	77,96	51,28	82,91	68,22
30	82,46	53,75	87,50	79,58
35	82,09	54,34	90,31	84,11
40	84,70	55,03	88,78	81,36
45	77,01	52,56	86,48	80,97
50	69,40	50,30	84,95	80,30



Şekil 5.75. Tesktil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).



Şekil 5.76. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin sıcaklık ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, reaksiyon süresi 2 saat).

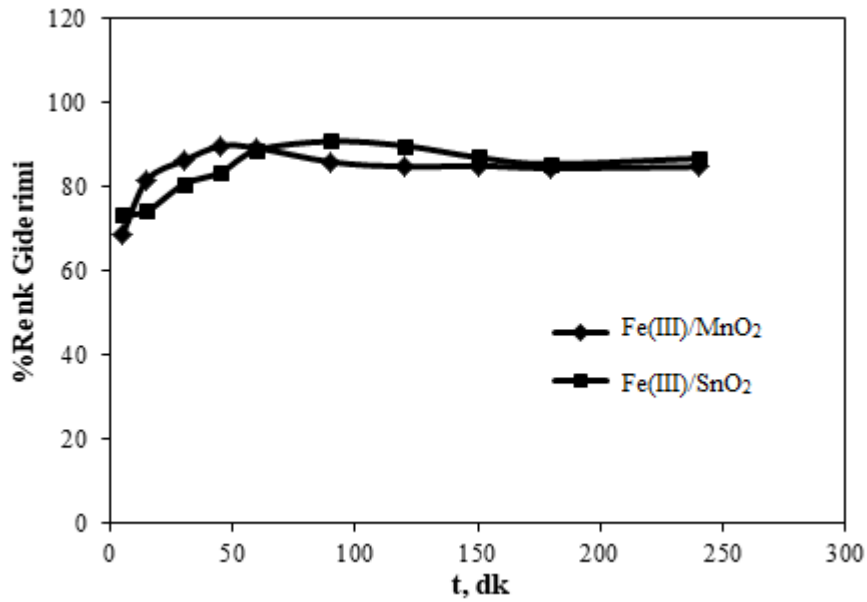
Yukarıdaki çizelge ve şekiller incelendiğinde artan sıcaklık ile giderim verimlerinin arttığı daha sonra sabit kaldığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak, reaksiyon sıcaklığındaki artış prosesin kinetiğini arttırmaktadır (Rahmani, 2017). Fe(III)/MnO₂ katalizörü için en iyi sıcaklık 40°C ve Fe(III)/SnO₂ katalizörü için ise en iyi sıcaklık 35°C olarak seçilmiştir.

-Reaksiyon süresinin etkisi

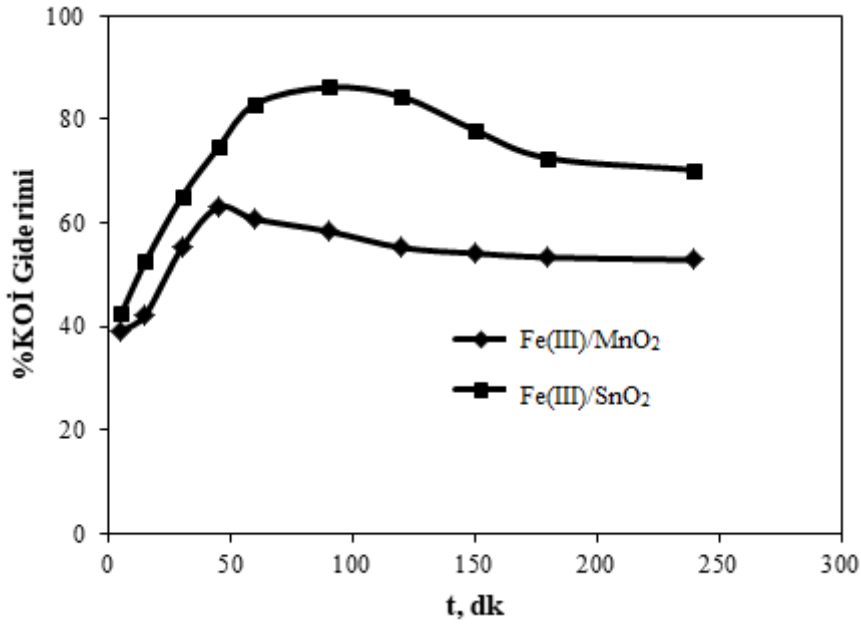
Renk ve KOİ giderimi üzerine reaksiyon süresi etkisi 5-120 dakika aralığında farklı süreler için araştırılmıştır. Önceki çalışmalarda belirlenen en uygun deneysel koşullar sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.43. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Süre, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	68,73	39,05	73,21	42,37
15	81,64	42,31	74,23	52,54
30	86,24	55,23	80,61	65,08
45	89,68	63,02	83,42	74,66
60	89,23	60,75	88,78	83,01
90	85,92	58,38	90,82	86,23
120	84,80	55,23	89,80	84,41
150	85,00	54,14	86,99	77,92
180	84,43	53,35	85,46	72,54
240	84,75	52,86	86,73	70,25



Şekil 5.77. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 40°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).



Şekil 5.78. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 40°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C).

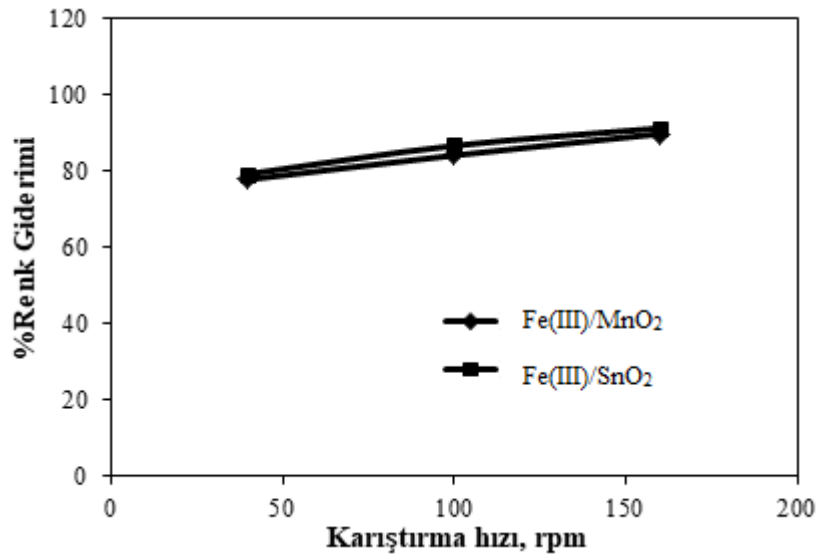
Fe(III)/MnO₂ katalizörü ile yapılan çalışmada 45 dakika sonunda maksimum %89,68 renk ve %63,02 KOİ giderimi verimi elde edilmiştir. Daha sonra artan reaksiyon süresi ile renk ve KOİ giderimi azalmıştır. Fe(III)/SnO₂ katalizörü ile yapılan çalışmada daha düşük reaksiyon sürelerinde Fe(III)/MnO₂ katalizörüne göre daha yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. Maksimum %90,82 renk ve %86,23 KOİ giderimine 90. dakikada ulaşılmıştır. Kurian vd. (2015) ZnFe₂O₄ katalizörü ile yaptıkları çalışmada en uygun reaksiyon süresini 45 dakikada olarak; Feng vd. (2003) laponit kil bazlı demir katalizörü kullanarak yaptıkları çalışmada en uygun reaksiyon süresini 90 dakikada olarak bildirmişlerdir.

-Karıştırma hızının etkisi

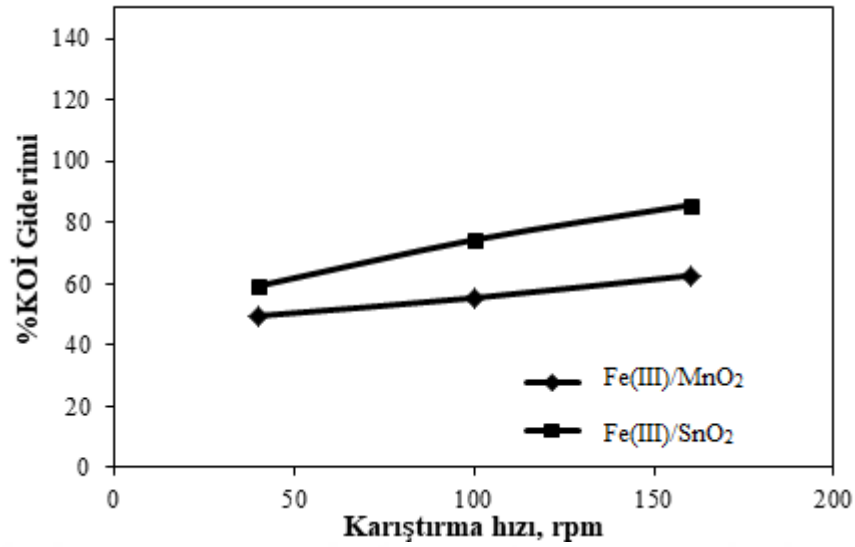
Karıştırma hızı ile ilgili çalışmalar 40;100;160 rpm olmak üzere üç farklı değerde yürütülmüştür ve deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.44. Karıştırma hızının tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Karıştırma hızı, rpm	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
40	77,89	49,61	79,34	59,32
100	84,20	55,42	86,73	74,36
160	89,83	62,72	91,33	85,72



Şekil 5.79. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 40°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 45 dk - reaksiyon süresi (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 90 dk).



Şekil 5.80. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, sıcaklık (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 40°C - sıcaklık (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 35°C, reaksiyon süresi (Fe(III)/MnO₂ katalizörü için) 45 dk - reaksiyon süresi (Fe(III)/SnO₂ katalizörü için) 90 dk).

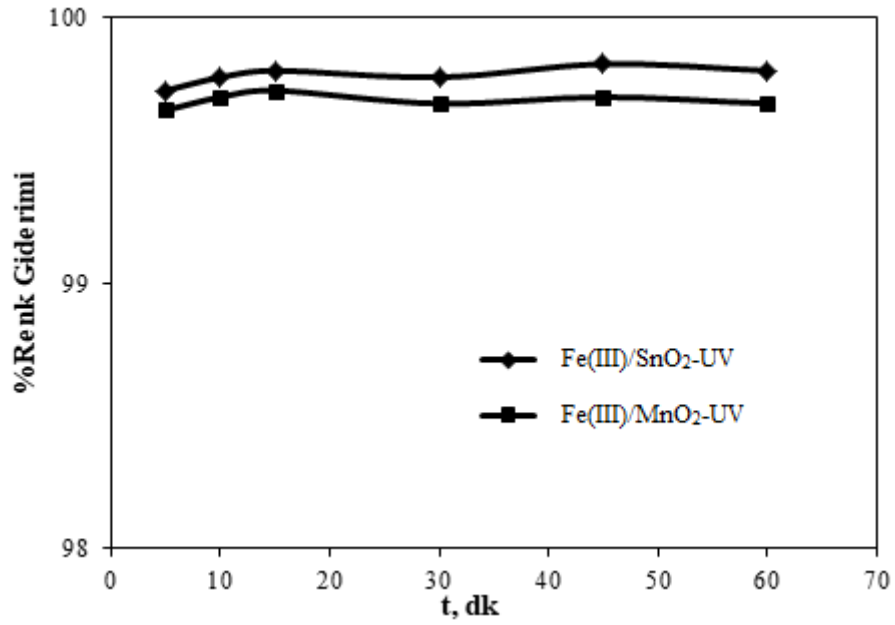
Şekil 5.79 ve Şekil 5.80 incelendiğinde artan karıştırma hızı ile her iki katalizör için renk ve KOİ giderimi arttığı görülmüş ve en uygun karıştırma hızı 160 rpm olarak belirlenmiştir.

5.4.3. Fotokatalitik oksidasyon prosesi

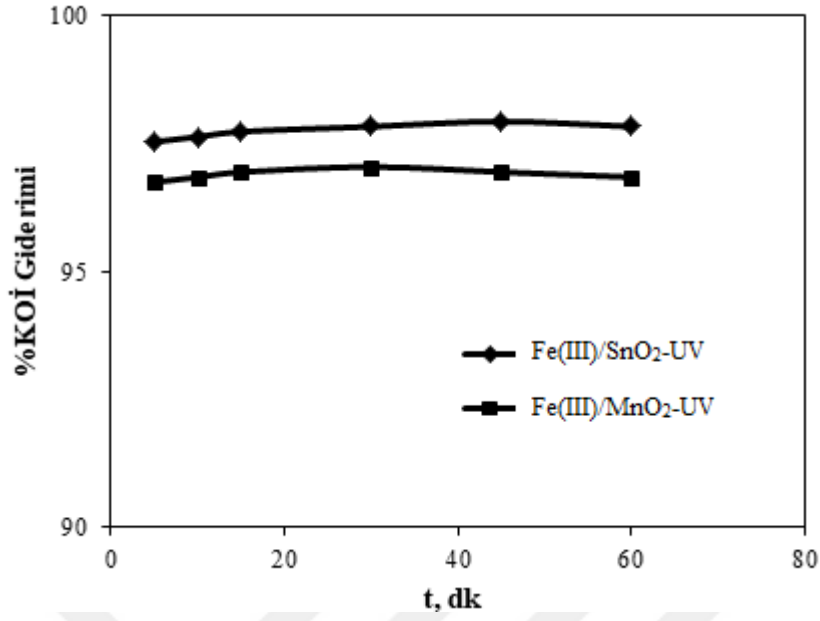
Heterojen fenton proseslerinde belirlenen en uygun deneysel koşullar altında fotokatalitik fenton prosesi deneysel çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fe(III)/MnO₂ miktarı 0,200 gram, Fe(III)/SnO₂ miktarı 0,100 gram, pH=2, H₂O₂ derişimi 300 ppm ve lamba sayısı 18 adet olacak şekilde daha önce elde edilen en uygun deneysel koşullar sabit tutularak reaksiyon süresi etkisi çalışılmıştır.

Çizelge 5.45. Reaksiyon süresinin tekstil endüstrisi atıksuyu renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Reaksiyon süresi, dk	Fe(III)/MnO ₂ katalizörü		Fe(III)/SnO ₂ katalizörü	
	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi	%Renk Giderimi	%KOİ Giderimi
5	99,65	96,75	99,73	97,53
10	99,70	96,84	99,78	97,63
15	99,73	96,94	99,80	97,73
30	99,68	97,04	99,78	97,83
45	99,70	96,94	99,83	97,93
60	99,68	96,84	99,80	97,83



Şekil 5.81. Tekstil endüstrisi atıksuyu renk giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, lamba sayısı 18 adet).



Şekil 5.82. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ giderim veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (Fe(III)/MnO₂=0,200 g - Fe(III)/SnO₂=0,100 g, pH=2, H₂O₂=300 ppm, lamba sayısı 18 adet).

Reaksiyon ortamında katalizör ve UV ışığı varlığı reaksiyon süresi üzerinde olumlu etki yaratmıştır. Çizelge 5.45'teki veriler incelendiğinde 5 dakika içinde maksimum renk ve KOİ giderimine ulaşıldığı görülmüştür. Fe(III)/MnO₂-UV prosesi için %99,65 renk ve %96,75 KOİ giderimi; Fe(III)/SnO₂-UV prosesi %99,73 renk ve %97,53 KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır.

5.5. Yağ ve Gres Analizi Deneysel Bulgular ve Tartışma

Gravimetrik yöntemle yağ ve gres analizi bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu için gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.46'da verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemlerin en uygun deneysel koşullar altındaki numuneleri için yağ ve gres analizi yapılmıştır.

Çizelge 5.46. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu yağ ve gres analizi sonuçları.

Yöntem	Yağ ve gres, mg/l
Fenton prosesi	120
Foto-fenton prosesi	56
Heterojen fenton prosesi (Fe(III)/MnO ₂)	100
Heterojen fenton prosesi (Fe(III)/SnO ₂)	111
Fotokatalitik oksidasyon prosesi (Fe(III)/MnO ₂ -UV)	21
Fotokatalitik oksidasyon prosesi (Fe(III)/SnO ₂ -UV)	38

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde bitkisel yağ endüstrisi için yağ ve gres deşarj sınır değeri 2 saatlik numune için 80 mg/l ve 24 saatlik numune için ise 30 mg/l olarak belirtilmiştir. Çizelge 5.46'daki deneysel sonuçlara göre yönetmelikteki sınır değeri fotokatalitik oksidasyon prosesi (Fe(III)/MnO₂-UV) ile sağlanmıştır.

5.6. Askıda Katı Madde Analizi Deneysel Bulgular ve Tartışma

AKM analizi 25 ml'lik kare küvetler kullanılarak sadece kağıt endüstrisi atıksuyu için spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.47'de belirtilen yöntemlerin daha önce yapılan deneylerde belirlenen en uygun deneysel koşulları altındaki numunelerinin AKM değeri belirlenmiştir.

Çizelge 5.47. Kağıt endüstrisi atıksuyu AKM analizi sonuçları.

Yöntem	AKM, mg/l
Fenton prosesi	1
Foto-fenton prosesi	0
Heterojen fenton prosesi (Fe(III)/MnO ₂)	1
Heterojen fenton prosesi (Fe(III)/SnO ₂)	1
Fotokatalitik oksidasyon prosesi (Fe(III)/MnO ₂ -UV)	0
Fotokatalitik oksidasyon prosesi (Fe(III)/SnO ₂ -UV)	0

Deneyisel sonuçlar incelendiğinde uygulanan ileri oksidasyon prosesleri ile askıda katı maddenin giderildiği görülmüştür. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde kağıt endüstrisi için askıda katı madde deşarj sınır değeri 80 mg/l olarak belirtilmiştir. Tüm ileri oksidasyon yöntemlerinde deşarj değerinin oldukça altında bir değere ulaşılmıştır.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrileri atıksularına fenton, foto-fenton, heterojen fenton ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri uygulanarak renk ve KOİ giderim verimleri araştırılmıştır. Renk ve KOİ giderim verimine etki eden parametreler incelenip en uygun deneysel koşullar belirlenerek uygulanan ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırılmıştır. Fenton prosesi geçmiş yıllarda bilimsel çalışmalarda sıklıkla kullanılan arıtım yöntemlerinden birisidir. Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte biyolojik arıtmaya göre daha kısa sürede ve daha etkin arıtım sağlayan ileri oksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde demir iyonu ve hidrojen peroksit reaktiflerinin yanına UV ışını ve /veya katalizör gibi hidroksil radikali üretimini artırıcı mekanizmalar eklenerek arıtımın daha verimli olması sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar, UV (her biri 8 W, toplam 18 adet) lambalı fotoreaktör ve ağırlıkça %8 Fe(III) içeren Fe(III)/MnO₂ ve Fe(III)/SnO₂ katalizörleri ile sürdürülmüştür.

Literatürdeki oksidasyon prosesleri ile ilgili yapılmış çalışmalar incelendiğinde çoğunlukla boyar madde giderimi, tek bir organik bileşiğin uzaklaştırılması veya tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı üzerine olduğu görülmüştür. Yağ endüstrisi atıksuyu olarak daha çok zeytinyağı endüstrisi atıksuyu kullanılmış, bitkisel yağ (ayçiçek yağı) endüstrisi atıksuyu çalışmalarda çok yer almamıştır. Ayrıca kağıt endüstrisi atıksuyu ile genellikle elektro-fenton prosesi çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen bilgiler bizi bu endüstriyel atıksular ile çalışmaya yönlendirmiştir.

Aşağıda verilen Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'te bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrisi atıksularının uygulanan ileri oksidasyon proseslerine göre en uygun deneysel koşulları ve giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.1. Bitkisel yağ endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.

Yöntem	Belirlenen deneysel koşullar								Giderim verimi	
	Fe(II) derişimi, ppm	Katalizör miktarı, gram	pH	H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Sıcaklık, °C	Reaksiyon süresi, dakika	Karıştırma hızı, rpm	Lamba sayısı, adet	Renk, %	KOI, %
Fenton prosesi	200	-	2	200	30	30	160	-	97	95
Foto-fenton prosesi	250	-	2	200	-	30	-	18	99	97
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/MnO₂	-	0,075	2	200	30	60	160	-	98	89
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/SnO₂	-	0,100	2	200	35	120	160	-	92	67
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/MnO₂-UV	-	0,075	2	200	-	15	-	18	100	99
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/SnO₂-UV	-	0,100	2	200	-	15	-	18	99	98

Çizelge 6.2. Kağıt endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.

Yöntem	Belirlenen deneysel koşullar								Giderim verimi	
	Fe(II) derişimi, ppm	Katalizör miktarı, gram	pH	H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Sıcaklık, °C	Reaksiyon süresi, dakika	Karıştırma hızı, rpm	Lamba sayısı, adet	Renk, %	KOI, %
Fenton prosesi	250	-	3	250	35	120	160	-	70	57
Foto-fenton prosesi	200	-	3	200	-	60	-	18	96	90
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/MnO₂	-	0,400	3	500	30	120	160	-	90	55
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/SnO₂	-	0,200	3	400	35	120	160	-	93	69
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/MnO₂-UV	-	0,400	3	500	-	10	-	18	97	91
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/SnO₂-UV	-	0,200	3	400	-	10	-	18	99	93

Çizelge 6.3. Tekstil endüstrisi atıksuyu deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.

Yöntem	Belirlenen deneysel koşullar								Giderim verimi	
	Fe(II) derişimi, ppm	Katalizör miktarı, gram	pH	H ₂ O ₂ derişimi, ppm	Sıcaklık, °C	Reaksiyon süresi, dakika	Karıştırma hızı, rpm	Lamba sayısı, adet	Renk, %	KOI, %
Fenton prosesi	100	-	2	2000	30	30	160	-	80	84
Foto-fenton prosesi	300	-	2	1750	-	60	-	18	100	96
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/MnO₂	-	0,200	2	300	40	45	160	-	90	63
Heterojen fenton prosesi Fe(III)/SnO₂	-	0,100	2	300	35	90	160	-	91	86
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/MnO₂-UV	-	0,200	2	300	-	5	-	18	100	97
Fotokatalitik oksidasyon prosesi Fe(III)/SnO₂-UV	-	0,100	2	300	-	5	-	18	100	98

Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'teki deneysel sonuçlar incelendiğinde bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrisi atıksuları için en iyi renk ve KOİ giderim verimine fotokatalitik oksidasyon ile ulaşıldığı görülmüştür. UV ışığının kullanıldığı foto-fenton prosesinden elde edilen verilere göre her üç endüstriyel atıksu için reaksiyon süresi oldukça kısalmış, renk ve KOİ giderimi artmıştır. Heterojen fenton prosesi deneysel sonuçları incelendiğinde daha uzun reaksiyon süreleri elde edilmiştir. Ancak atık çamur oluşturmaması açısından heterojen fenton prosesi homojen fenton prosesine göre daha avantajlıdır. Heterojen fenton prosesi ile UV ışığının birlikte uygulandığı fotokatalitik oksidasyon prosesi bitkisel yağ, kağıt ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en iyi yöntem olarak belirlenmiştir.

Katalizörde yüksek demir iyonu derişimi, daha yüksek yüzey alanı ve hidrojen peroksiti parçalayan daha fazla aktif bölge sağlarken fenton prosesini homojen fenton prosesine yönlendirebilir ve buna bağlı olarak çamur oluşumunu arttırabilir. Bu nedenle heterojen fenton çalışmalarında ağırlıkça %8 demir iyonu içeren katalizörler kullanılmıştır.

Homojen ileri oksidasyon prosesleri; ortam basıncı ve sıcaklığında çalıştırma, demir tuzu ve hidrojen peroksitin ucuz kimyasallar olması, kütle transferi kısıtlamaları bulunmaması, geniş bir organik bileşik yelpazesinde ayrışma sağlaması, toksik olmaması, gibi önemli avantajlara sahiptir.

Homojen ileri oksidasyon proseslerinin en büyük dezavantajı olan fazla miktarda katalitik çamur atığı oluşması, son yıllardaki araştırmaları geniş yüzey alanlı ve bozunma işlemlerinde daha yüksek aktivitelere sahip katalizörlerin geliştirilmesine yönlendirmiştir. Demir, heterojen ileri oksidasyon proseslerinde katalizör yapısı içinde stabilize edilir ve ferrik hidroksit çökeltisi üretilmeden bileşiklerin bozunmasını etkin bir şekilde aktive eder. Demir iyonunun heterojen fazda kullanılması, demirin çözeltiden kolayca ayrılmasını sağlar ve etkinliğini önemli ölçüde kaybetmeden katalizörün yeniden kullanılmasına izin verir. Bu şekilde, sürecin toplam maliyeti büyük ölçüde azaltılabilir. Bununla birlikte heterojen fenton yöntemi kütle sınırlamaları nedeniyle daha yavaş reaksiyon kinetiğine sahiptir. Homojen sistemde, kataliz işlemi tüm sıvı fazda meydana gelebilirken, heterojen sistemde kataliz işlemi her zaman katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen sistem kataliz

işlemi için hidrojen peroksitin ve diğer reaktiflerin katalizör yüzeyine difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarını içerir ve buna bağlı olarak reaksiyon süresi homojen sistemlere göre fazladır.

Homojen ileri oksidasyon proseslerinden olan foto-fenton prosesi UV ışığı varlığıyla fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve toplam demir iyonu kullanımı daha azdır. Bu nedenle foto-fenton proseslerinde oksidasyon hızı fazla ve demir iyonunun az kullanımı nedeniyle çamur oluşumu daha azdır.

İleri oksidasyon proseslerinin ilk yatırım ve işletme maliyetleri diğer arıtım yöntemlerine göre daha yüksektir. Ancak ileri oksidasyon proseslerinde, diğer arıtma yöntemlere göre daha az alana ihtiyaç duyulmaktadır; bu durum tesis içindeki alanların daha verimli kullanılmasını sağlayacak ve dolayısıyla arıtma tesisi sahasındaki işletme maliyeti daha düşük olacaktır. Buna ek olarak ileri oksidasyon proseslerinde atıksu içindeki organik kirleticiler büyük oranda bertaraf edilebilmekte ve işletme için iyi kalitede geri kazanılmış temiz su elde edilebilmektedir. Bu sayede işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı oluşacak ve böylece işletmenin su maliyeti azalacaktır. Ayrıca ileri oksidasyon proseslerinin tesisteki mevcut arıtma sistemlerine entegre edilebilmesi (ileri oksidasyon sonrası biyolojik arıtım, ters osmoz vb.) arıtma verimliliği arttırmada önemli bir etki yaratacaktır.

Sonuç olarak tüm bu avantajları ve yüksek giderim verimliliği ile ileri oksidasyon prosesleri bitkisel yağ, kağıt ve tekstil atıksularının arıtımı için alternatif yöntem olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abou-Elela, S.I., Ali, M.E.M., Ibrahim, H.S., 2016, Combined treatment of retting flax wastewater using Fenton oxidation and granular activated carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 511-517.
- APHA, AWWA, WEF, 1999, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 20th Edition, 733 p.
- Arimi, M.M., 2017, Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27, 275-282.
- 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.
- Ayodele, O.B., Lim, J.K., Hameed, B.H., 2012, Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin, *Appl. Catal.*, 413-414, 301-309.
- 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.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572.
- Basturk, E., Karatas, M., 2014, Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1881-1885.
- Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., 2007, Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 33-39.
- Bethi, B., Sonawane, S.H., Bhanvase, B.A., Gumfekar, S.P., 2016, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, 178-189.
- 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, 1733-1738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bishop, D.F., Stern, G., Fleischman, M., Marshall L.S., 1968, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters, *Industrial&Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7, 110-170.
- Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnés, M., García-Montaña, J., 2014, Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes, *Chemical Engineering Journal*, 240, 469-475.
- Bouasla, C., Samar, M., Ismail, F., 2010, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, 254, 35-41.
- Chan, K., Chu, W., 2003, The dose and ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine, *Environmental Technology*, 24, 703-710.
- Cheng, C.K., Kong, Z.Y., Khan, M.R., 2015, Photocatalytic-Fenton Degradation of Glycerol Solution over Visible Light-Responsive CuFe₂O₄, *Water Air Soil Pollut*, 226-327.
- Chu, L., Wang, J., Dong, J., Liu, H., Sun, X., 2012, Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 86, 409-414.
- Cihanoğlu, A., Gündüz, G., Dükkancı, M., 2015, Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 687-699.
- Cruz, N.D., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., Alencastro, L.F., Pulgarin, C., 2012, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Research*, 46, 1947-1957.
- Cuiping, B., Wenqi, G., Dexin, F., Mob, X., Qi, Z., Shaohua, C., Zhongxue, G., Yanshui, Z., 2012, Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B, *Chem. Eng. J.*, 197, 306-313.
- Daud, N.K., Hameed, B.H., 2010, Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 176, 1118-1121.
- Değermenci, G. D., Bayhan, Y. K., Değermenci, N., 2014, Investigation of the Treatment of Industrial Wastewater Containing High Organic Matter by Fenton Process, *Iğdır University*, 4, 2, 17-22.
- Deng, Y., Englehardt, J., 2006, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Research*, 40, 3683-3684.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ebrahiem, E.E., Al-Maghrabi, M.N., Mobarki, A.R., 2017, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1674-1679.
- Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2009, Degradation of the Antibiotics Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin in Aqueous Solution by the Photo-Fenton Process, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481.
- ElShafei, G.M.S, Yehia, F.Z., Dimitry, O.I.H., Badawi, A.M., Eshaq, G., 2015, Extending the working pH of nitrobenzene degradation using ultrasonic/heterogeneous Fenton to the alkaline range via amino acid modification, *Chemosphere*, 139, 632-637.
- Ertugay, N., Acar, F.N., 2017, Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1158-1163.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P. L., Zhu, H. Y. and Lu, G. Q., 2003. Anovel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photoassisted degradation of Orange II, *Chemical Engineering Science*, 58, 679-685.
- Feng, F., Xu, Z., Li, X., You, W., Zhen, Y., 2010, Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *Journal of Environmental Sciences*, 22(11) 1657–1665.
- Gagol, M., Przyjazny, A., Boczkaj, G., 2018, Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Cavtation – A Review, *Chemical Engineering Journal*, 338, 599-627.
- Gao, Y., Wang, Y., Zhang, H., 2015, Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation, *AppliedCatalysisB:Environmental*, 178, 29-36.
- Garcia, C.A., Hodaifa, G., 2017, Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps, *Journal of Cleaner Production*, 162, 743-753.
- Garcia-Segura, S., Bellotindos, L.M., Huang, Y., Brillas, E., Lu, M., 2016, Fluidize d-b e d Fenton process as alternative wastewater treatment technology-A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 211-225.
- Garrido-Ramirez, E.G., Theng, B.K.G., Mora, M.L., 2010, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, *Applied Clay Science* 47, 182-192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ginni, G., Adishkumar, S., Banu, R.J., Yogalakshmi, N., 2013, Treatment of pulp and paper mill wastewater by solar photo-Fenton process, *Desalination and Water Treatment*, 52, 2457-2464.
- Gonzalez, G.C., Julcour, C., Chaumat, H., Jauregui-Haza, U., Delmas, H., 2018, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 874-882.
- Hadjltaief, H.B., Zina, M.B., Galvez, M.E., Costa, P.D., 2015, Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay, *Comptes Rendus Chimie*, 18, 1161-1169.
- Hameed, B.H., Lee, T.W., 2009, Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 468-472.
- Harichandran, G., Prasad, S., 2016, SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red, *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 178-185.
- He, N., Cao, J., Bao, S., Xu Q., 1997, Room-temperature synthesis of an Fe-containing mesoporous molecular sieve, *Materials Letters*, 31, 133-136.
- Hullar, T., Anastasio, C., 2011, Yields of hydrogen peroxide from the reaction of hydroxyl radical with organic compounds in solution and ice, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 11, 6457-6492.
- Iglesias, O., Meijide, J., Bocos, E., Sanromán, M.A., Pazos, M., 2015, New approaches on heterogeneous electro-Fenton treatment of winery wastewater, *Electrochimica Acta*, 169, 134-141.
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Jaafarzadeh, N., Azizi, M., Mirzaei, A., Azari, A., 2016, Application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 314, 178-188.
- Kalkan, E., 2010, The Effect of Disintegration by Classical and Advanced Fenton Processes on Minimization and Characteristics of the Wastewater Sludges, M.Sc. thesis, Boğaziçi University, 76 p.
- Karatas, M., Argun, Y.A., Argun, M.E., 2012, Decolorization of anthraquinonic dye, Reactive Blue 114 from synthetic wastewater by Fenton process: Kinetics and thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1058-1062.
- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A.B., Sekaran, G., 2011, Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *Desalination*, 281, 438-445.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khataee, A., Fathinia, S., Fathinia, M., 2017, Production of pyrite nanoparticles using high energy planetary ball milling for sonocatalytic degradation of sulfasalazine, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 904-915.
- Khataee, A., Gholami, P., Sheydaei, M., 2016, Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 366-373.
- Khataee, A., Salahpour, F., Fathinia, M., Seyyedi, B., Vahid, B., 2015, Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 129-135.
- Kim, K., Qiu, P., Cui, M., Khim, J., 2016, Development and application of Fe_3O_4 -Pd nanospheres as catalyst for electrochemical-heterogeneous Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 9, 1165-1173.
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2013. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, 67-73.
- Kurian, M., Nair, D.V., 2015, Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions, *Journal of Water Process Engineering*, 8, 37-49.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M., 2003, Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems, *Environmental Science & Technology*, 37, 1150-1158.
- Labiadh, L., Oturan, M.A., Panizza, M., Hamadi, N.B., Ammar, S., 2015, Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 297, 34-41.
- Liang, C., Liu, Y., Li, K., Wen, J., Xing, S., Ma, Z., Wu, Y., 2017, Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation, *Separation and Purification Technology*, 188, 105-111.
- Lima, M.J., Silva, C.G., Silva, A.M.T., Lopes, J.C.B., Dias, M.M., Faria, J.L., 2017, Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor, *Chemical Engineering Journal*, 310, 342-351.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lopez-Lopez, C., Martin-Pascual, J., Martinez-Toledo, M.V., Munio, M.M., Hontoria, E., Poyatos, J. M., 2015, Kinetic modelling of TOC removal by H_2O_2 /UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 3255-3262.
- Luca, C., Ivorra, F., Massa, P., Fenoglio, R., 2015, Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions, *Chemical Engineering Journal*, 268, 280-289.
- Martinez, F., Calleja, G., Melero, J.A., Molina, R., 2005, Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst, *Applied Catalysis B:Environmental*, 60, 181-190.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L., 2017, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes-A review, *Chemosphere*, 174, 665-688.
- Muthukumari, B., Selvam, K., Muthuvel, I., Swaminathan, M., 2009, Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)- Al_2O_3 catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 153, 9-15.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50.
- Nikravan, A., 2015, Amoxicillin and Ampicillin Removal from Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Processes, M.Sc. thesis, Hacettepe University, 123 p.
- Oturan, M.A., Aaron, J.J., 2014, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications-A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2577-2641.
- Parsons, S., 2004, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 368 p.
- Pouran, S.R., Aziz, A.R.A., Daud, W.M.A.W., 2015, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53-69.
- Pouran, S.R., Aziz, A.R.A., Daud, W.M.A.W., Embong, Z., 2015, Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment, *Applied Surface Science*, 315, 175-187.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rahmani, A., 2017, Heterogeneous Fenton Oxidation Process Using Natural Martite And Hydrogen Peroxide For Treatment Of Color in Water, M.Sc. thesis, Middle East Technical University, 201 p.
- Rodriguez-Chueca, J., Amor, C., Fernandes, J.R., Tavares , P.B., Lucas , M.S., Peres, J.A., 2016, Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation, *Chemosphere*, 145, 351-359.
- Romero, V., Gonzalez, O., Bayarri, B., Marco, P., Gimenez, J., Esplugas, S., 2016, Degradation of Metoprolol by photo-Fenton: Comparison of different photoreactors performance, *Chemical Engineering Journal*, 283, 639-648.
- Saeed, M.O., Azizli, K., Isa, M.H., Bashir, M.J.K., 2015, Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process, *Journal of Water Process Engineering*, 8, 7-16.
- Santos, L.V.S., Meireles, A.M., Lange, L.C., 2015, Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂, *Journal of Environmental Management*, 154, 8-12.
- Sohrabi, M.R., Khavaran, A., Shariati, S., Shariati, S., 2017, Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo-Fenton processes using Taguchi orthogonal array design, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3523-3531.
- Spellman, F.R., 2014, *Water and Wastewater Treatment Plant Operations*, CRS Press, Taylor & Francis Group, 851 p.
- Sreeja, P.H., Sosamony, K.J., 2016, Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment, *Procedia Technology*, 24, 217-223.
- Su, C., Pukdee-Asa, M., Ratanatamskul, C., Lu, M., 2011, Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process, *Separation and Purification Technology*, 83, 100-105.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004, Resmi Gazete Sayısı, 25687, 51 s.
- Sun, L., Li, Y., Li, A., 2015, Treatment of Actual Chemical Wastewater by a Heterogeneous Fenton Process Using Natural Pyrite, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 13762-13778.
- Sun, S., Li, C., Sun, J., Shi, S., Fan, M., Zhou, Q., 2009, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1052-1057.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, J., Shi, S., Lee, Y., Sun, S., 2009, Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 155, 680-683.
- Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z., 2007, TiO₂ Fotokatalistleri, *ITU Dergisi*, 6, 81-92.
- Taguchi, A., Schüth F., 2005, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 1-45.
- Tambosi, J.L., Domenico, M.D., Schirmer, W.N., Jose, H.J., Moreira, R.F., 2006, Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1426-1432.
- Toczyłowska-Maminska, R., 2017, Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 764-772.
- Türeli, G., 2008, Treatment of an Azo Dye and Azo Dye Production Wastewaters with Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes, M.Sc. thesis, İstanbul Technical University, 151 p.
- Ünnü, B.A., 2014, Degradation of Crystal Violet Over Fe-ZSM-5 Zeolite Catalyst by Heterogeneous Fenton-Like Oxidation and/or Sonication, M.Sc. thesis, Ege University, 91 p.
- Wang, Y., Gao, Y., Chen, L., Zhang, H., 2015, Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange, *Catalysis Today*, 252, 107-112.
- Wang, C., Shih, Y., 2015, Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes, *Separation and Purification Technology*, 140, 6-12.
- Wu, J., Pu, W., Yang, C., Zhang, M., Zhang, J., 2013, Removal of benzotriazole by heterogeneous photoelectro-Fenton like process using ZnFe₂O₄ nanoparticles as catalyst, *Journal of Environmental Sciences*, 25, 4, 801-807.
- Xu, L., Wang, J., 2012, Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Applied Catalysis B:Environmental*, 123-124, 117-126.
- Yaman, Y. C., Gündüz, G., 2009, Wet Peroxide Oxidation of Textile Dyestuff Reactive Red 141 (RR141) on FeZSM-5 Zeolite Catalysts, *UKMK-9*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, B., Tian, Z., Zhang, L., Guo, Y., Yan, S., 2015, Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced grapheneoxide, *Journal of Water Process Engineering*, 5, 101-111.
- Yao, Y., Cai, Y., Wu, G., Wei, F., Chen, X.L.H., Wang, S., 2015, Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides (Co_xMn_{3-x}O₄) for Fenton-Like reaction in water, *Journal of Hazardous Materials*, 296, 128-137.
- Yıldız, N., 2004, Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Regenerasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, 96 p.
- Yılmaz, S., 2008, Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtımı, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 66 s.
- Youssef, N.A., Shaban, S.A., Ibrahim, F.A., Mahmoud, A.S., 2016, Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 317-321.
- Yüksel, E.F., 2005, Mikrogözenekli Katıların İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, 73 p.
- Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., Liu, G., 2012, Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 68-73.
- Zhang, J., Zhang, X., Wang, Y., 2016, Degradation of phenol by a heterogeneous photo-Fenton process using Fe/Cu/Al catalysts, *RSC Advances* 6, 13168-13176.
- Zhou, S., Wu, Y., Ye, X., Zhao, R., Chen, D., 2011, Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 379, 151-156.
- Zhou, C., Wang, B., Ma, C., Song, Z., Zeng, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., Sun, L., 2015, Gaseous elemental mercury removal through heterogeneous Fenton-like processes using novel magnetically separable Cu_{0.3}Fe_{2.7-x}Ti_xO₄ catalysts, *Fuel*, 161, 254-261.
- Zubir, N.A., Yacou, C., Zhang, X., Costa, J.C.D., 2014, Optimisation of graphene oxide-iron oxide nanocomposite in heterogeneous Fenton-like oxidation of Acid Orange 7, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1881-1888.

ÖZGEÇMİŞ

Şefika Kaya, 17.09.1986 tarihinde Bulgaristan'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamlamıştır. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başlamış ve araştırma görevlisi olarak atanmıştır. 2012 yılında 'İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Co(II) Gideriminin İncelenmesi' başlıklı tez çalışması ile yüksek lisans öğrenimini tamamlamış ve doktora öğrenimine başlamıştır. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.