

Atık Sulardan Sono-Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin İncelenmesi

Aslı AKYÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2022

Investigation of Color Removal From Wastewater By Sono-Fenton Process

**Ash AKYÜZ**

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department Of Chemical Engineering

December 2022

Atık Sulardan Sono-Fenton Prosesi İle Renk Gideriminin İncelenmesi

**Aslı AKYÜZ**

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

Danışman: Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Aralık 2022

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Aslı Akyüz'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Atık Sulardan Sono-Fenton Prosesi İle Renk Gideriminin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yeliz Aşçı

İkinci Danışman : -

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

Üye : Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Üye : Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Handan Açelya Kapkaç

Üye :

Üye :

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, Prof. Dr. Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “Atık sulardan Sono-Fenton Prosesi İle Renk Gideriminin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 29.12.2022

Aslı Akyüz

## ÖZET

Endüstrileşmeyle birlikte artarak devam eden üretim faaliyetleri sonucunda çevre üzerinde görülen olumsuz etkilerle birlikte su kaynaklarının sonsuz olmaması endüstrilerde oluşan atık suların arıtılması ve geri kazanılarak üretimde tekrar kullanılması hususlarında araştırmaları gerektirmiştir. Konvansiyonel yöntemlerin yeterli olamaması ve arıtım yapılırken yükselen maliyetler, işletmeleri ileri arıtma teknolojileri kullanmaya yöneltmiştir. İleri arıtma yöntemleri arasında, daha düşük işletme problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine göre daha yüksek arıtma verimi sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtılmasında diğer yöntemler arasında ön plana çıkmıştır. Bu çalışmada deri endüstrisi ve karton-baskı endüstrisi atık sularının arıtılması için sono-fenton ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Karton-Baskı atık suyu için sono-fenton prosesinde (pH=2, Fe=200 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm) 30 dakikada %98,32 renk giderimi, %84,69 KOİ giderimi, %81,37 AKM giderimi, %93,67 iletkenlik giderimi ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde (pH=2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm) 45 dakikada %97,94 renk giderimi, %79,72 KOİ giderimi, %76,24 AKM giderimi, %84,13 iletkenlik giderimi gözlenmiştir. Deri atık suyu için sono-fenton prosesinde (pH=2, Fe=300 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm) 120 dakikada %88,94 renk giderimi, %57,22 KOİ giderimi, %44,22 AKM giderimi, %88,21 iletkenlik giderimi ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde (pH=2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm) incelendiğinde sırasıyla 120 dakikada %78,91 renk giderimi, %54,49 KOİ giderimi, %34,31 AKM giderimi, %87,16 iletkenlik giderimi gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deri Endüstrisi Atık suyu, Karton-Baskı Endüstrisi Atık suyu, Sono-Fenton, Ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi, Ultras-es Prosesi, Renk giderimi, KOİ giderimi

## SUMMARY

As a result of the production activities, which continue to increase with industrialization, the negative effects on the environment and the infinity of water resources have required research on the treatment of waste water in industries and their reuse in production. The inadequacy of conventional methods and the rising costs of treatment have led businesses to use advanced treatment technologies. Among the advanced treatment methods, advanced oxidation processes, which have lower operating problems and provide higher treatment efficiency than other advanced treatment methods, have come to the fore among other methods in the treatment of industrial wastewater in recent years. In this study, sono-fenton and ultrasound- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes were applied for the treatment of leather industry and cardboard-printing industry wastewater and the results were compared. In the sono-fenton process (pH=2, Fe=200 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm) for Cardboard-Printing wastewater, 98.32% color removal, 84.69% COD removal, 81.37% AKM removal, 93.67% conductivity removal in 30 minutes and in the ultrasound-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process (pH=2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm) 97.94% color removal, 79.72% COD removal, 76.24% AKM removal, 84.13% conductivity removal were observed in 45 minutes. In the sono-Fenton process for leather waste water (pH=2, Fe=300 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm) in 120 minutes, 88.94% color removal, 57.22% COD removal, 44.22% AKM removal, 88.21% conductivity removal and in the ultrasound- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process (pH=2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm), 78.91% color removal, 54.49% COD removal, 34.31% AKM removal, 87.16% conductivity removal were observed in 120 minutes, respectively.

Keywords: Leather Industry Wastewater, Cardboard-Printing Industry Wastewater, Sono-Fenton, Ultrasound-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, Ultrasound process, Color removal, COD removal

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü konuda bilgisini, ilgisini ve emeğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarım sırasında her türlü konuda yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Dr. Şefika Kaya'ya,

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Ceren Sude BALCI ve Ceren ÇÖMLEKÇİ olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan, her konuda desteklerini esirgemeyen eşim Cüneyt AKYÜZ'e, canım oğlum Kerem Arhan AKYÜZ'e ve tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>4</b>
2.1.Atık Su Arıtımı.....	4
2.2.İleri Oksidasyon Yöntemleri.....	5
2.2.1.Fenton Prosesi.....	6
2.2.2.Ultrases Prosesi.....	8
2.2.3.Sono-Fenton Prosesi.....	9
2.3.İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Parametreler.....	10
2.3.1.pH Etkisi.....	10
2.3.2.Demir Çözültisi Konsantrasyonunun Etkisi.....	11
2.3.3.Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi.....	11
2.3.4.Sıcaklığın Etkisi.....	12
2.3.5.Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	12
<b>3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>13</b>
<b>4.MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>16</b>
4.1.Materyal.....	16
4.1.1.Atıksular.....	16
4.1.2.Kimyasallar.....	16
4.2.Yöntem.....	17
4.2.1.Deneysel Yöntem.....	17
4.2.2.Analiz Yöntemi.....	19

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

<b>5.BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>21</b>
5.1.Karton-Baskı Endüstrisi Atık Suyu için Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	21
5.1.1.Sono-Fenton Prosesi.....	21
5.1.1.1.pH Etkisi.....	21
5.1.1.2.Fe(II) Derişimi Etkisi.....	22
5.1.1.3.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi Etkisi.....	24
5.1.1.4.Sürenin Etkisi.....	25
5.1.2.US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi.....	27
5.1.2.1.pH Etkisi.....	27
5.1.2.2.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi Etkisi.....	28
5.1.2.3.Sürenin Etkisi.....	30
5.1.3.Karton-Baskı Endüstrisi Atık Suyu için Sono-Fenton ve US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması.....	31
5.2.Deri Endüstrisi Atık Suyu için Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	36
5.2.1.Sono-Fenton Prosesi.....	36
5.2.1.1.pH Etkisi.....	36
5.2.1.2.Fe(II) Derişimi Etkisi.....	37
5.2.1.3.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi Etkisi.....	39
5.2.1.4.Sürenin Etkisi.....	40
5.2.2.US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi.....	42
5.2.2.1.pH Etkisi.....	42
5.2.2.2.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Derişimi Etkisi.....	43
5.2.2.3.Sürenin Etkisi.....	45
5.2.3.Deri Endüstrisi Atık Suyu için Sono-Fenton ve US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması.....	46
<b>6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>56</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Ultrases Cihazı.....	17
4.2. Ultrases cihazından çıkan çözeltilerden alınan örnekler.....	18
4.3. Spektrofotometreye yerleştirilecek numuneler.....	18
4.4. Spektrofotometre cihazı.....	19
4.5. Termoreaktör cihazı.....	20
5.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	22
5.2. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	23
5.3. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	25
5.4. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	26
5.5. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	28
5.6. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	29
5.7. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde zaman değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	31
5.8. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi.....	32
5.9. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi.....	33
5.10. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için zaman değışiminin renk giderim verimine etkisi.....	34
5.11. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri.....	34
5.12. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	37

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.13. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	38
5.14. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	40
5.15. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	41
5.16. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	43
5.17. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	44
5.18. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	46
5.19. Deri endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi.....	47
5.20. Deri endüstrisi atık suyu için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi.....	48
5.21. Deri endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi.....	49
5.22. Deri endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri.....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı Oksidanların Potansiyelleri.....	6
4.1. Kullanılan Atık suların Özellikleri.....	16
5.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	21
5.2. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	23
5.3. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	24
5.4. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	26
5.5. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	27
5.6. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	29
5.7. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde zaman değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	30
5.8. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi.....	32
5.9. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi.....	32
5.10. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için zaman değışiminin renk giderim verimine etkisi.....	33
5.11. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri.....	34
5.12. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	36
5.13. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	38
5.14. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	39

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.15. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	41
5.16. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	42
5.17. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	44
5.18. Deri endüstrisi atık suyu için US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri.....	45
5.19. Deri endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi.....	47
5.20. Deri endüstrisi atık suyu için H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi.....	47
5.21. Deri endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi.....	48
5.22. Deri endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri.....	49
6.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için deneysel sonuçlar.....	52
6.2. Deri endüstrisi atık suyu için deneysel sonuçlar.....	53
6.3. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Standartları ve proses sonrası elde edilen KOİ ve AKM değerleri.....	54

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

t	Süre
T	Sıcaklık
V	Hacim

**Açıklama****Kısaltmalar**

AKM	Askıda katı madde miktarı, mg/l
AOP	Advanced oxidation process
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı, mg/l
dk	Dakika
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı, mg/l
ppm	Parts per million
TOC	Toplam organik karbon, mg/l
US	Ultrases
UV	Ultraviyole
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri

**Açıklama**

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde endüstriyel üretimin hız kazanması, endüstriyel üretim kapasitesinin artması sonucunda da ortaya çıkan kirleticilerin çevreyi olumsuz etkilemesi etkili arıtma işlemlerinin gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Bununla birlikte dünyadaki ve Ülkemizdeki kuraklık, su kaynaklarının dikkatli kullanılması ve hatta alternatif su kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Bu sebeple endüstriyel üretim süreci sonunda açığa çıkan atık suların arıtılması ve işletmelerde tekrar kullanılabilmesi önem kazanmaktadır (Kılıç vd., 2008).

Atık suların arıtımında kullanılan fiziksel arıtım, biyolojik arıtım, kimyasal arıtım ve fiziko-kimyasal arıtım yöntemleri günümüze kadar kullanılmıştır. Ancak atık suların içinde bulunan parçalanması ve uzaklaştırılması zor bileşenlerin gideriminde bu klasik yöntemler yeterince verimli olmayıp araştırmalar daha etkili daha ekonomik ve daha hızlı sonuçlar verecek arıtma yöntemlerine yönelmiştir (Bethi vd., 2016).

Endüstriyel prosesler sonucunda açığa çıkan atık sular arıtımı yapıldıktan sonra bazı sanayi kollarında tekrar kullanılabilir. Atık suların arıtılarak tekrar kullanılabilmesi için içerisinde bulunan askıda katı maddelerin, metal iyonlarının, organik inorganik bileşenlerin, renk veren kirleticilerin uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Arıtılmış suların tekrar işletmelerde kullanılabilmesi üretim faaliyetlerine göre farklılık göstermektedir. Örneğin elektronik sanayiinde iyi arıtılmış su kullanılabilirken, tabakhane endüstrisinde düşük kalitede su ve tekstil, boya, metal endüstrilerinde orta kalitede su tekrar kullanılabilir (Katip A., 2018).

Karton ambalaj endüstrilerinde baskı işlemlerinde mürekkep kullanılmaktadır. Baskı mürekkepleri; boyalar, pigmentler, reçineler, bağlayıcılar, çözücüler gibi birçok bileşen içerirler. Bunun sonucunda baskı işleminden sonra açığa çıkan atık su koyu renklidir ve yüksek oranda kirlilik içerir. Bu atık sularda biyolojik arıtımı zorlaştıran çok sayıda madde ve ağır metal iyonları da bulunur. (Ding vd., 2011). Bu nedenle, bu tür baskı tesislerinden kaynaklanan atık sular, yalnızca insan sağlığı ve çevre üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle değil, aynı zamanda düşük konsantrasyonda bile rengin görünürlüğü

nedeniyle estetik olarak uygun olmaması sebebiyle herhangi bir arıtma olmaksızın doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmemelidir.( Khannousa vd., 2014)

Baskı endüstrisi atık sularından boya giderme işlemleri fiziksel, kimyasal, biyolojik ve aynı zamanda hibrit işlemler olabilir. Kütle aktarım mekanizmasına dayalı adsorpsiyon gibi fiziksel işlemler, temel olarak işlem kolaylığı ve yüksek verim nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Koagülasyon ve flokülasyon ve ileri oksidasyon işlemleri dahil kimyasal işlemler, kimyasal kullanımı, ekipman gereksinimleri ve elektrik enerjisi tüketimi nedeniyle genellikle daha pahalıdır. Ancak bu teknikler daha etkilidir ve boya molekülleri ile beraberindeki kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlar. Biyolojik arıtma ise daha az çamur üreten, düşük maliyetli ve çevre dostu bir süreçtir. Bu yöntemin önemli avantajları vardır, ancak boya molekülleri kararlı yapıda oldukları için bu tür işlem yeterli olmayabilmektedir. Bu doğrultuda son zamanlardaki çalışmalarda da farklı tekniklerin bir araya getirilmesiyle hibrit süreçler daha fazla ilgi görmektedir (Kerkez vd., 2020).

Deri Endüstrisi prosesleri boyunca derinin işlenmesi sonucu çok fazla ve kirlilik oranı yüksek atık su açığa çıkmaktadır. Deri atık suları kıl ve deri atıkları, yağlar, proteinler, krom ve sülfür bileşikleri, azot bileşikleri, organik inorganik maddeler, kireç, sodyum, sülfat, sodyum hidroksit ve fenollü maddeleri barındırdığından arıtılması zor atık sularıdır (Küçükpelvan vd., 2017).

Tabakhane sanayii üretimde bronzlaşma, mekanik ve kimyasal işlemlerin karmaşık bir kombinasyonunu içerir. Ham derilerin tabaklama işlemi için korunması ve işlenmesi işlemleri çevre ve insan sağlığı açısından ciddi kirlilik sorununa neden olmaktadır. Tabaklama işlemi organik veya inorganik kirleticilerin mevcut maddeye kimyasal olarak daha fazla bağlandığı ve bozulmadan korunduğu işlemidir (Rameshrajada vd., 2011). Kısaca tabakhane atık suları karmaşık yapıda farklı özellikler sergileyen atık sularıdır ve daha sıkı bir çevre kirliliği kontrolü gerektirir. (Sajjad vd., 2009). Bu nedenle arıtım verimini iyileştirmek adına deri atık suları için de fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtım sistemleriyle

ileri arıtım sistemlerinin kombinasyonlarının etkileri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. (Küçükpelvan vd., 2017)

Bu çalışmada, işletmelerden temin edilen karton-baskı ambalaj endüstrisi atık suyu ve deri endüstrisi atık suyu ele alınarak ileri oksidasyon yöntemlerinden sono-fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri uygulanmıştır. Bu iki yöntem sonucunda renk giderimi, KOİ giderimi, AKM giderimi ve iletkenlik giderimi verimlerine bakılmıştır. Ayrıca renk giderim verimini etkileyen pH, Fe(II) çözeltisi miktarı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi derişimi ve reaksiyon süresi parametreleri için optimum değerler belirlenmiştir. Her iki yöntem verileriyle optimum değerlerde giderim yüzdeleri hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Atık Su Arıtımı

Su yaşam kaynağıdır ve Dünya'da bol olmasına rağmen, tuzlu olan okyanusların ve denizlerin suları insanlar tarafından doğrudan kullanılmayan su kaynaklarını oluşturur (Oturan ve Aaron, 2014). Sınırlı kullanılabilir tatlı su kaynakları, doğal ekosistemi ve insan sağlığını ciddi şekilde tehdit eden endüstriyel atık sular ve kimyasal gübreler yoluyla çeşitli kirleticilere maruz kalmaktadır (Moradi vd., 2020).

Gerçekten de su kaynakları günden güne azalma eğilim gösterirken ve kirli su oranı artarken açığa çıkan atık suların arıtılması için ekstra yatırımlar yapılmalıdır (Ksibi, 2006). Bu nedenle, kirlenmiş suları arıtmak ve kirleticileri azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için verimli ve çevre dostu yöntemler geliştirmeye ihtiyaç fazladır (Oturan ve Aaron, 2014).

Kimyasallar, dökme ilaçlar, boya ve boya ara ürünleri, yağlar ve ilaç endüstrilerinden oluşan sanayi sektörü atık suları çok karmaşık ve arıtılması zor atık sulardır. Son arıtılmış atık su bile hala renk ve KOİ açısından ek bir işlem gerektirebilir ve kirliliğin uzaklaştırılması için genellikle biyolojik arıtma ve fiziko-kimyasal yöntemler de yetersizdir (Rao ve Shrivastava, 2020).

Gelişmiş Oksidasyon İşlemleri (AOP'ler) ile birlikte kimyasal olarak geliştirilmiş yöntemler geleneksel yöntemlere verimli ve gelecek vaat eden bir alternatif sağlar. Bu teknikler, atık su arıtma tesisinin genel performansını arttırmak için geleneksel yöntemlerle birlikte kullanılabilirler (Bhatti vd., 2011).

## 2.2. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Tüm içme suyu kaynaklarında bulunan hümik asitler, hidrofilik asitler, proteinler, lipitler, amino asitler ve hidrokarbonlar gibi organik maddelerin uzaklaştırılması, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun engellenmesi su endüstrisinin karşılaştığı başlıca sorunlardır (Naddeo vd., 2007).

Organik kirleticiler ve boyalar içeren atık suların arıtılması için membran filtrasyonu, adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon ve biyolojik işlemler gibi çeşitli geleneksel yöntemler uygulanmaktadır. Ancak, organik boyalar yüksek moleküler stabiliteye ve suda çözünürlüğe sahip olduklarından atık sudan inatçı organik kirleticileri ortadan kaldırmak için bu yöntemler kesin çözüm olarak kabul edilemez; dolayısıyla geleneksel yöntemlerle etkin bir şekilde ortadan kaldırılamazlar (Gülyas, 1997). Aktif karbon ile adsorpsiyon gibi fiziksel yöntemlerin dezavantajlarından biri de kirleticilerin yok edilmeyip bir fazdan diğerine geçmesidir. Bu sürecin bir sonucu olarak, ikincil arıtma ile uzaklaştırılması gereken farklı ve yeni tür kirleticiler üretilir (Feng, 2014). Ayrıca, klorlu toksik yan ürünlerin üretilmesi nedeniyle klor bileşiklerinin kullanımına dayalı bazı yöntemler de genellikle uygun değildir (Henschler, 1994).

Son zamanlarda, AOP'ler, atık sulardan inatçı kirleticileri uzaklaştırmak için yararlı ve umut verici yöntemler olarak kabul edilmektedir. AOP'ler, hidroksil radikallerinin üretilmesi için farklı alternatif yöntemler ifade eder ve bu nedenle, verilen atık su arıtma gereksinimlerine iyi bir uyum sağlarlar (Deng ve Zhao, 2015). AOP'ler, doğrudan oksidasyona göre daha az enerji tüketimi ile ortam basıncı ve sıcaklığında gerçekleştirilir. Ayrıca AOP'lerin uygulanması oldukça kolaydır (Liu vd., 2014). AOP'ler arasındaki ortak nokta, yüksek reaksiyon hızı ile organik bileşiklere seçici olmayan bir şekilde saldıran ve bunları mineral tuzlar, H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'ye mineralize eden çok aktif hidroksil radikallerinin üretilmesidir (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

Bazı oksidanların oksidasyon potansiyeli Çizelge 2.1'de verilmiştir. Flor gazının daha yüksek yükseltgenme potansiyeli olduğu ve oksidasyon gücünün hidroksil radikalinden daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak flor gazı çok fazla toksik olduğundan atık su arıtımında kullanılmaz (Rahmani, 2017).

**Çizelge 2.1. Bazı Oksidanların Potansiyelleri (Rahmani, 2017)**

Oksidan	E <sup>0</sup> (Volt)
Flor	3,03
Hidroksil Radikali (•OH)	2,80
Atomik oksijen (O)	2,42
Ozon (O <sub>3</sub> )	2,07
Hidrojen Peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Potasyum permanganat (KMnO <sub>4</sub> )	1,67
Klor dioksit (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Hipoklorik asit (HClO)	1,49
Klor (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Oksijen (O <sub>2</sub> )	1,23
Brom (Br <sub>2</sub> )	1,09

AOP'ler, fotokimyasal bozunma prosesleri (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotokataliz (TiO<sub>2</sub>/UV, foto-fenton reaktifleri) ve kimyasal oksidasyon proseslerini (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) içeren farklı reaktif sistemleri kullanmasına rağmen, hepsi •OH radikalleri üretir. Bu radikaller çok reaktiftir, seçici olmadan çoğu organik moleküle saldırır (Poyatos vd., 2010).



### 2.2.1. Fenton Prosesi

İleri oksidasyon süreçlerinin (AOP'ler) su ve atık sudaki toksik organik kirleticilerin azaltılmasında başarılı olduğu bulunmuştur. Bu sonuç eşleşmemiş bir

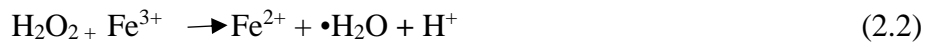
elektrona sahip olan ve son derece güçlü oksitleyiciler olan oldukça reaktif hidroksil radikallerinin eseridir(Segura vd., 2012).

Atık su renk giderimi için en popüler AOP yöntemlerinden biri, saf haldeki stabilitesi nedeniyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyondur ve etkinleştirilmesi gerekir. Aktive edilen Hidrojen peroksit •OH radikallerine ayrışır. •OH radikallerinin oksidasyon potansiyeli hidrojen peroksitinkinden çok daha yüksektir (Voncina ve Majcen-Le-Marechal, 2003).

Fenton işlemi, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile homojen bir metal katalizör (Fe<sup>2+</sup>) arasındaki elektron transferine dayanır. Fenton işlemi içinde, hidrojen peroksit, demir iyonu tarafından katalize edilir ve hidroksil radikalleri üretir. Denklem 2.1’de gösterilmiştir (Basturk ve Karatas, 2014).



Bu reaksiyon, esas olarak üretilen demir içeren türlerin hidrojen peroksit ile indirgenmesi nedeniyle yeniden demir iyonu oluşmasıyla devam eder. (Denklem 2.2).



Hidrojen peroksit ve demir (II) tuzunun bir karışımı olan ve •OH radikallerinin hidrojen peroksitten üretildiği Fenton prosesinde, bir katalizör olarak Fe (II) ilavesi, bazı organik moleküller üzerinde hidrojen peroksitin oksidasyon gücünü arttırmaktadır (Kothai vd., 2020). Proses, çözelti içindeki bir dizi reaksiyonu kullanarak inatçı ve toksik organik bileşikler parçalayabilir (Göde vd., 2019).

Fenton oksidasyonunun temel amacı, çözünmüş organik karbonu karbondioksit (CO<sub>2</sub>) dönüştürmek ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi oksijene ve suya ayırmaktır. Fenton prosesi ortam

sıcaklığında ve atmosfer basıncında çalıştırıldığı için basitlik ve düşük toksisite gibi avantajları vardır (Wang vd., 2016).

### 2.2.2. Ultrases Prosesi

Ultrases (US), kavitasyon kabarcıklarının radikal oluşumunu teşvik eden veya boşlukların oluşması nedeniyle farklı organik molekül türlerini bozma kapasitesini arttıran gelişmiş bir oksidasyon teknolojisidir (Calderon vd., 2020).

Ultrasonik ışımaya sıvı bir ortama uygulandığında, su içinde yayılan basınç dalgaları oluşturur, şiddetle büyüyen ve çöken gaz ve buhar kabarcıkları üretir. Bu akustik kavitasyon olarak adlandırılır ve 20-40 kHz'lik bir frekansta kolaylıkla oluşturulabilir. Çöken kabarcıklar yüksek sıcaklık (5000 K) ve basınçta (1000 atm) birçok fiziko-kimyasal sonuca neden olur. Bunlar hidromekanik kesme kuvvetleri, sonikasyon ile üretilen •OH, •O, •N ve •H radikallerinin oksitleyici etkisi ve kavitasyon kabarcıklarında uçucu hidrofobik bileşiklerin termal ayrışması ile sıcaklıktaki artıştır. Bununla birlikte, renk giderme esas olarak iki mekanizma ile gerçekleştirilebilir ki bunlar da başta •OH olmak üzere oksitleyici ajanlarla oksidasyonu ve kabarcıkların içinde ve çevresinde piroliz olayıdır. Hidrofobik ve uçucu bileşikler kabarcıkların içinde ve/veya çevresinde termal olarak bozunurken, hidrofilik ve uçucu olmayan bileşikler sıvı ortamda üretilen •OH radikalleri ile ayrışabilir (Özdemir vd., 2011).

Suyun ultrasese maruz kalması, çevredeki suyun gazlarını ve buharlarını içeren boşluk kabarcıklarının oluşumu, büyümesi ve çökmesinin bir sonucu olarak yerel sıcak noktalara ( $T = 4000\text{--}5000\text{ K}$ ) neden olur (Güyer ve İnce, 2004). Çökme anında, kabarcık içeriklerinin serbest radikal türlere termolitik olarak parçalanması ve/veya gaz-sıvı ara yüzeyinde veya yığın sıvıda çözülmüş çözünenlerin serbest radikal oksidasyonu yoluyla kimyasal reaktivite başlatılır (Joseph vd., 2000).

Ultrases prosesleri, sıvı bir ortamdaki yoğun basınç dalgaları tarafından indüklenen ve/veya katalize edilen kimyasal reaktivite olarak tanımlanır ve ultrasonik sistemler operasyonel parametrelere karşı son derece hassastırlar (İnce vd., 2000).

Saf suyun sonikasyonu sırasında meydana gelen reaksiyon zinciri aşağıdaki gibidir (Güyer ve İnce, 2004):



Ultrasonik ışınlatma,  $\cdot\text{OH}$  radikalleri üretilen hidrojen peroksit ayrışmasını başlatıp desteklemektedir (Kim vd., 2007). Ultrasesin uygulanmasıyla, suda oluşturduğu akustik kaviteasyon nedeniyle çok sayıda mekanik, akustik, kimyasal ve biyolojik değişimleri meydana getirir (Laborde vd., 1998). Suyun sonikasyonu ile üretilen hidroksil radikalleri, çeşitli kirleticilerin degradasyonu için kullanılmaktadır (Rodríguez vd., 2020). Organik bileşiklerle reaksiyona girebilen bu radikaller kaviteasyon balonundaki kirleticileri giderebilir (Chua vd., 2010).

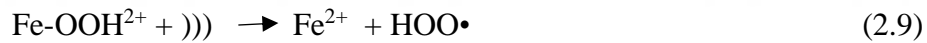
### 2.2.3. Sono-Fenton Prosesi

Sulu çözeltilerde kaviteasyon işlemi, başlangıçta, hidrojen ve hidrojen peroksit oluşturmak üzere yeniden birleşebilen veya gaz fazında, gaz-sıvı sınırında veya çözeltinin kütesinde çözünen maddelerle reaksiyona girebilen hidrojen atomları ve hidroksil radikalleri üretilmesini esas alır (Riez vd., 1985).

Gelişmiş oksidasyon işlemlerinde kaviteasyon ve fenton prosesleri, serbest  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin üretilmesi ve ardından kirletici moleküllere saldırılması prensibiyle çalışır (Gogate ve Pandit, 2004). Ancak ultrases işlemiyle su arıtmanın bir dezavantajı, üretilen  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin sayısının genellikle yetersiz olmasıdır. Bunun sonucu olarak, ultrases işleminde  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{O}_2$  gibi diğer oksidanların mevcudiyetinde ve Fenton reaktifi ve Fenton tipi (farklı demir formlarında:  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) reaksiyonlar dahil olmak üzere çeşitli ileri oksidasyon sistemleri kombinasyon halinde sık uygulanmaktadır (Ma, 2012). Bu süreçte, Fe rejenerasyonu ile birlikte kirleticilerin bozunma hızı ve sulu sistemdeki  $\cdot\text{OH}$  üretimi artar (Moradi vd., 2020).

Fenton reaktifi ( $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) çözeltide hacimsel olarak daha homojen  $\bullet\text{OH}$  radikal üretimi sağlar ve bu nedenle giderim verimi daha yüksek olur. Hibrit sono-fenton işleminde kavitasyonun rolü basitçe fizikseldir, yani ortamda yoğun karıştırmaya neden olur ve  $\bullet\text{OH}$  radikallerinin etkin kullanımında önemli bir rol oynadığı ortaya çıkarılmıştır (Chakma ve Moholkar, 2013).

Sulu bir çözelti ultrasonik olarak ışımlandığında, hidroksil radikaller kavitasyon ile üretilir (Lim vd., 2014). Sonolizin bozunma etkinliği, kavitasyon balonundan yığın sıvıya hidroksil radikal göçünün hızı ile sınırlıdır. Bununla birlikte, kavitasyon kabarcıklarının çökmesi sırasında üretilen  $\text{H}_2\text{O}$  radikallerinin çoğu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşturmak üzere kabarcık içindeyken yeniden birleşir. Bununla birlikte, çözeltide  $\text{Fe}^{2+}$  mevcut olduğunda, radikal rekombinasyondan kaynaklanan peroksit, Fenton reaksiyonuna göre  $\text{Fe}^{2+}$  ile reaksiyona girerek  $\text{H}_2\text{O}$  radikalini oluşturur ve dolayısıyla  $\text{Fe}^{2+}$  mevcudiyeti, kirleticilerin bozunmasını hızlandırabilir (Harichandran ve Prasad, 2016).



Bu reaksiyonlarda oluşan  $\text{Fe-OOH}^{2+}$  sonoliz ile  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{HOO}\bullet$  radikal noktalara ayrıştırılabilir (Chand vd., 2009). Yeniden oluşturulan  $\text{Fe}^{2+}$  daha sonra tekrar  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona girebilir ve daha sonra kapalı çevrim katalitik bir mekanizma kurulur (Song vd., 2009). Ayrıca kararlı kavitasyon kabarcıkları sayesinde etkin bir proses gerçekleşir, kirlilik verimli bir şekilde giderilir (Henglein, 1987).

### 2.3. İleri Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Parametreler

#### 2.3.1. pH Etkisi

Fenton prosesinde pH, parametreler arasında en önemli parametrelerden biridir (Heydari vd., 2018).  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in ayrışmasında  $\text{H}^+$ 'ın varlığı gerekli olmakta ve maksimum

miktarda hidroksil radikali üretmek için bir asidik bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003).

Yapılan fenton prosesi çalışmaları sonucunda da 3'e yakın asidik pH seviyelerinin genellikle optimum değerler olduğu görülmüştür (Vaishnave vd., 2012). pH değeri 5.5 değerinin üzerine çıktıkça bozunma etkinliği önemli ölçüde azalmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003). Ayrıca pH 3'ün üzerine çıktıkça KOİ konsantrasyonunda artış olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür (Lin ve Lo, 1997).

### **2.3.2. Demir Çözeltili Konsantrasyonunun Etkisi**

Demir iyonlarının ortama katılması ortamdaki  $H_2O_2$  oluşumunu ve bozunma verimini artırır (Bautitz ve Nogueira, 2007). Ayrıca atıksuyun KOİ konsantrasyonunun gideriminde ortama eklenen demir çözeltisi miktarındaki artış oldukça faydalıdır (Lin ve Lo, 1997). Ancak demir çözeltisi konsantrasyonunun çok fazla artırılması reaksiyon hızını düşürmektedir (Vaishnave vd., 2012).

İleri oksidasyon proseslerinde  $H_2O_2$  içeren reaksiyonu katalizlemek için Fe(II) veya Fe(III) eklenmesi arasında etkinlik açısından belirgin fark bulunmamaktadır. Ancak Fe(II) iyonunun düşük derişimli  $H_2O_2$  çözeltilerinde daha etkili olduğundan bahsedilmiştir (Kaya, 2018).

### **2.3.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi**

Hidrojen peroksit miktarı ortamdaki kirliliğin uzaklaştırılması adına önemli parametrelerden biridir (Ito vd., 1998). Kirliliğin giderilmesi için ortama eklenen hidrojen peroksit miktarı arttıkça bozunma veriminin arttığı bilinmektedir (Kang ve Hwang, 2000).

Ancak belli bir dozajın üzerinde eklenen hidrojen peroksit miktarı ortamın KOİ değerini yükselterek olumsuz etki yaratabilir (Lin ve Lo, 1997).

#### **2.3.4. Sıcaklığın Etkisi**

Yüksek sıcaklıklar, reaksiyonların hızını iyileştirebilir ve böylece üretilen •OH radikali sayısını artırabilir (Clemente vd., 2015). Bazı atık sular için optimum sıcaklık 20-30 °C bazıları içinse 45 °C optimum sıcaklık olarak bulunmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise O<sub>2</sub> çözünürlüğü azalır ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ikamesi için O<sub>2</sub>'nin mevcudiyeti üzerinde beklenen olumsuz bir etkisi olacağından arıtım verimi üzerine olumsuz etki yaratır (Aytaç, 2013).

#### **2.3.5. Reaksiyon Süresinin Etkisi**

Atık suyun ihtiva ettiği organik bileşiklerin türü ve kirlilik oranı arıtma aşamasında reaksiyon süresini etkilemektedir. Yüksek oranda kirlilik içeren atık sularda ortama yüksek konsantrasyonda Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklemek arıtım için önemlidir (Yılmaz, 2008). Ortamdan kirliliğin uzaklaştırılması süreleri incelendiğinde de; düşük miktarda kirlilik içeren atık sularda 1 saatin altında yüksek giderim verimi sağlanırken, çok yüksek oranda kirlilik içeren atık sularda daha uzun süreler gerekebilmektedir (Yılmaz, 2008).

### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Basturk ve Karatas (2014) çalışmalarında C.I. Reaktif Mavi 181 (RB181) boyası için fenton ve sono-fenton proseslerini araştırmıştır. Prosesler için pH değeri,  $Fe^{2+}$  dozajı,  $H_2O_2$  dozajı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Sono-fenton prosesi için sabit 35 kHz frekansta çalışılmıştır. Fenton işlemi için optimum koşullar pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 30$  mg/L,  $[H_2O_2] = 50$  mg/L olarak; sono-fenton işlemi için pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 10$  mg/L,  $[H_2O_2] = 40$  mg/L olarak belirlenmiştir. Renk uzaklaştırma verimi fenton prosesinde %88, sono-fenton prosesinde %93,5 olarak gözlenmiştir. En yüksek verime sonikasyonun bir sonucu olarak bazı oksitleyici radikallerin üretimi nedeniyle sono-fenton prosesinde ulaşılmıştır.

C. Özdemir ve arkadaşları (2011) yaptığı çalışmalarında CI Reactive Orange 127 ve polivinil alkol içeren sentetik tekstil atık sularının renk giderimi için fenton ve sono-fenton proseslerini karşılaştırmışlardır. Sono-fenton işlemi, sabit 35 kHz frekansta ve 80 W güçte çalıştırılan ultrasonik bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar fenton işlemi için  $[Fe^{2+}] = 20$  mg L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2] = 15$  mg L<sup>-1</sup> ve pH = 3 ve sono-fenton işlemi için ise  $[Fe^{2+}] = 25$  mg L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2] = 5$  mg L<sup>-1</sup> ve pH = 3 olarak belirlenmiştir. Fenton ve sono-fenton prosesleri ile renk giderimleri sırasıyla %89.9 ve %91.8 ölçülmüştür. En yüksek renk giderim veriminin, sonikasyonun bir sonucu olarak oksitleyici maddelerin üretilmesi nedeniyle sono-fenton işlemiyle elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak, sono-fenton işlemindeki ultrasonik ışınlama, renk giderimini %91.8'e yükseltirken, hidrojen peroksit dozajını da fenton işlemininkinin üçte birine düşürmüştür.

Y. Song v.d., çeşitli tekstil boya içerikli atık suların etkin ve ekonomik bir şekilde arıtılması, tekstil endüstrileri için temiz üretim teknolojisi için fenton reaktifi ve ultrases prosesi ile Asit Kırmızısı 88'in bozulması deneyleri yapmışlardır. pH 5 değerinde US/  $H_2O_2$  işlemi için boyanın uzaklaştırma oranı %27.3, US/ $Fe^{2+}$  sistemi için boyanın uzaklaştırma oranı da %22.3, ultrases olmadan fenton reaktifinin varlığında Acid Red 88'in uzaklaştırma oranı %38.9, ultrases altında fenton reaktifi olmadan arıtma oranı sadece %8.2 iken Fenton reaktifi ultrases prosesi ile birlikte kullanırken arıtma oranı %94'e ulaşılmıştır. Asit Red-88 sulu çözeltisinin bozunması için 1.96 mmol L<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ , 0.108

mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, pH 3 ve 40 kHz ultrasonik ışınlama frekansı optimum koşullarında 135 dakika içinde ise %98.6'lık bir bozunma verimliliği elde edilmiştir. Böylece Asit Kırmızısı 88'in sulu çözeltiden uzaklaştırılması için ultrases ve fenton reaktifi kombinasyonunun atık suyun arıtılması için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

S. Korpea ve arkadaşları tabakhane endüstrisinden çıkan atık sularda bulunan organik kirleticilerin (fenolik, tanenler vb.) bozunması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Kaviteasyon ve manyetik karıştırmanın ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) ile birleşik etkisi karşılaştırılmıştır. Tabakhane atık suyunun kimyasal oksidasyon sürecini etkileyen pH, ultrases süresi ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dozajı gibi farklı parametreler incelenmiştir. Numuneler, bu parametreler değiştirilerek iki farklı yaklaşımla işlenmiştir. İlk yaklaşımda atık su kaviteasyon varlığında ultrasonik prob kullanılarak arıtılmıştır ve ikinci yaklaşımda manyetik karıştırıcı kullanılarak manyetik karıştırma varlığında arıtılmıştır. Her iki durumda da, atık su örneğinde bulunan organik kirleticilerin yok edilmesini sağlamak için parametreler değiştirilmeden önce ve sonra askıda toplam organik karbon (TOC) ölçülmüştür. Çözeltinin pH'ı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı gibi koşullar, askıda TOC'nin giderimi için ultrases kaviteasyonunun arıtım performansını oldukça etkilediği görülmüştür. Yapılan deneylerde pH 3 değerinde ve manyetik karıştırıcı kullanılarak ultrasonik kaviteasyonsuz ortamda optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 6 ml/L olarak bulunmuş ve askıda TOC giderimi %63.78 olarak ölçülmüştür. Ortama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenip kaviteasyon işlemiyle hibrit yapılan deneyde pH 3'te kaviteasyon ve 2 ml/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında askıya alınan TOC giderim verimi %87 olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında tabakhane atık sularında bulunan askıda TOC uzaklaştırılması işlemi için ultrases ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> işleminin kombinasyonunun, ortama sadece hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edildiği prostesten daha verimli olduğu kanıtlanmıştır.

Elisson A. Souzaa ve arkadaşları, tabakhane atık suyu için farklı ileri oksidasyon proseslerinin çeşitli parametrelerini değerlendirmek için deneysel bir tasarım uygulamayı amaçlamışlardır. Yalnızca UV radyasyonu kullanıldığında, 375 nm'de absorbansa dayalı olarak tabakhane atık suyunun renk değişimini 30 dakika sonra sadece yaklaşık %5 olarak ölçmüşlerdir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında, UV radyasyonu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bozunmasına yardımcı olarak •OH radikallerinin oluşmasına yardımcı olduğundan, tek başına UV'ye göre daha yüksek renk bozulması gözlemlenmiştir; aynı süreden sonra %21 renk bozulmasına ulaşılmıştır. Foto-fenton işlemi uygulandığında renk değişimi 15 dakikada %41, 30

dakikada maksimum %95 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, sadece ultrasonik ışınlama kullanıldığında 30 dakika sonra renk değişimi yaklaşık %16, US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında renk değişimi 30 dakikada %35 olarak ölçülmüştür. Sadece ultrases prosesi ile karşılaştırıldığında renk bozulmasındaki artış, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ultrasonik ışınlanmasından kaynaklanan daha fazla hidroksil radikalinin oluşumuna bağlanabilir. Sono-fenton yöntemi kullanıldığında ise sadece 15 dakikalık reaksiyonda %96 renk bozulması elde edilmiştir. Bu nedenle, sono-fenton yapılan bu çalışmada en verimli renk bozunması yöntemi olarak değerlendirilmektedir.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Materyal

#### 4.1.1. Atıksular

Deneysel çalışmalarda karton-baskı endüstrisi atık suyu ve deri endüstrisi atık suyu kullanılmıştır. Karton-baskı endüstrisi atık suyu Eskişehir İlindeki bir fabrikadan, deri endüstrisi atık suyu İstanbul İlindeki bir fabrikadan temin edilmiştir.

**Çizelge 4.1. Kullanılan Atık Suların Özellikleri**

	<b>Karton-Baskı Endüstrisi</b>	<b>Deri Endüstrisi</b>
pH	7,3	6,1
KOİ (mg/L)	2540	2630
AKM (mg/L)	526	857
İletkenlik ( $\text{Ohm}^{-1}$ )	230	313

#### 4.1.2. Kimyasallar

Sono-fenton proseslerinde demir çözültüsü olarak Demir (II) sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck) kullanılmıştır.

Tüm deneylerde oksidasyon proseslerinde ağırlıkça %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Atık su numunelerinin pH ayarlamaları için sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich) ve sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) çözültüleri kullanılmıştır.

## 4.2.Yöntem

### 4.2.1. Deneysel Yöntem

- Sono-fenton Prosesi
- US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

#### a) Sono-fenton Prosesi

Sono-fenton prosesleri Şekil 4.1’de gösterilen Ultrases cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda 200 mL’lik çözelti hazırlanarak 250 mL’lik cam beher kullanılmıştır. pH değeri ayarlanan 100 mL atık suya istenen derişimlerde 50 mL FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O çözeltisi ve 50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenerek toplam çözelti miktarının 200 mL olması sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti cihaza yerleştirilerek reaksiyon gerçekleştirilmiş istenen süre dolunca numune cihazdan çıkarılmıştır. Deney sonunda çözeltiye 2 M NaOH eklenerek çökme işlemi gerçekleştirilmiş ve çözeltinin berrak kısmından örnekler alınarak gerekli analiz ölçümleri yapılmıştır.

Reaksiyondan sonra NaOH ile nötralizasyon yapılarak ortamın pH’ı 7-8 aralığına getirilir. Çünkü demir floklarının en iyi çökeldiği pH aralığı 7-8 pH aralığıdır (Aydın, 2002).



Şekil 4.1. Ultrases Cihazı

## b) US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri de Şekil 4.1’de gösterilen Ultrases cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda 200 mL’lik çözelti hazırlanarak 250 mL’lik cam beher kullanılmıştır. pH değeri ayarlanan 100 mL atık suya istenen derişimlerde 100 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenerek toplam çözelti miktarının 200 mL olması sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti cihaza yerleştirilerek reaksiyon gerçekleştirilmiş istenen süre dolunca numune cihazdan çıkarılmıştır. Deney sonunda çözeltiye 2 M NaOH eklenerek çökme işlemi gerçekleştirilmiş ve çözeltinin berrak kısmından örnekler alınarak gerekli analiz ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.2. Ultrases cihazından çıkan çözeltilerden alınan örnekler



Şekil 4.3. Spektrofotometreye yerleştirilecek numuneler

#### 4.2.2. Analiz Yöntemi

- Renk
- KOİ
- AKM
- İletkenlik

##### a) Renk Analizi

Renk analizinde Şekil 4.4’de gösterilen spektrofotometrede 320-900 nm dalga boyunda tarama yapılmaktadır. Atık suların dalga boyları ve maksimum absorbans değer ölçümleri yapılarak renk giderim verimleri hesaplanmıştır. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için 440 nm, deri endüstrisi atık suyu için 495 nm dalga boyu ölçülmüştür.



Şekil 4.4. Spektrofotometre cihazı

##### b) KOİ Analizi

KOİ giderimi analizinde, Şekil 4.5’teki termoreaktör cihazının 148 °C olması beklenerek içine 2 mL numune konulan KOİ kitleri cihaza yerleştirilmiştir. Numuneler 2 saat cihazda bırakılmıştır. Cihazdan alınan numuneler spektrofotometre cihazına yerleştirilerek KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır.



**Şekil 4.5. Termoreaktör cihazı**

**c) AKM Analizi**

AKM analizinde, numuneler 5-750 mg/L aralığında çalışan spektrofotometre cihazına yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır.

**d) İletkenlik Analizi**

İletkenlik analizinde, numunelerin içine cihazın probu daldırılarak iletkenlik değerleri okunarak iletkenlik giderimleri hesaplanmıştır.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Karton-Baskı Endüstrisi Atık Suyu için Deneysel Bulgular ve Tartışma

#### 5.1.1. Sono-Fenton Prosesi

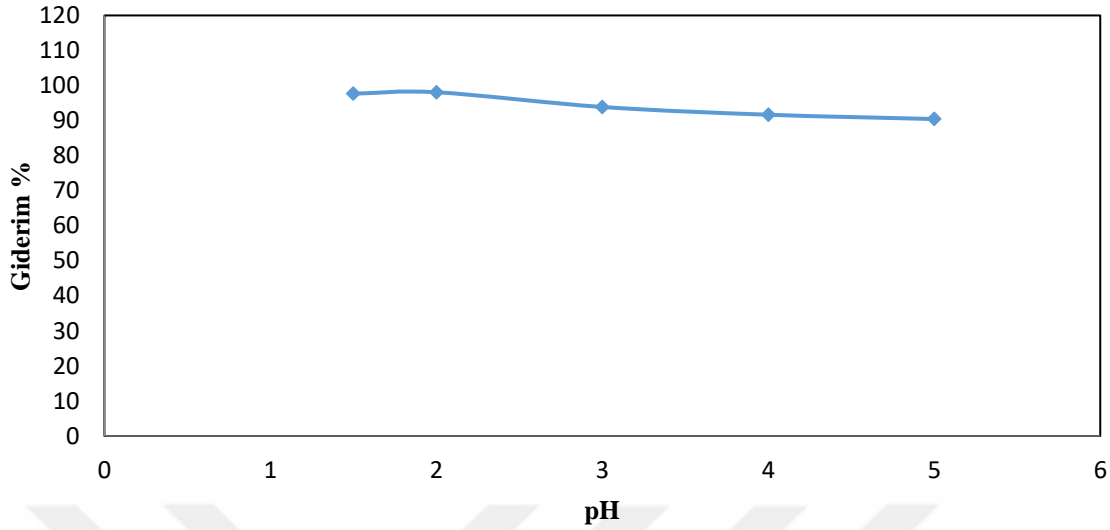
Sono-fenton prosesiyle gerçekleştirilen deneylerde pH etkisi, Fe(II) çözültisi miktarının etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözültisi miktarı etkisi ve reaksiyonun gerçekleşme süresi etkisi incelenerek optimum değerler bulunmuştur.

##### 5.1.1.1. pH Etkisi

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH etkisini incelerken Fe(II) çözültisi miktarı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözültisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. Fe(II) çözültisi miktarı 200 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda pH değerleri 1,5, 2, 3, 4, 5 değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.1’de ve Şekil 5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

pH	Renk Giderimi (%)
1,5	97,68
2	98,08
3	93,88
4	91,67
5	90,44



**Şekil 5.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.1 incelendiğinde pH 2 değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. pH 2 değerindeyken renk giderim yüzdesi %98,08 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum pH değeri 2 olarak alınmıştır.

pH değeri, hidroksil radikallerinin oluşumunu ve dolayısıyla oksidasyon verimini etkiler( Elmolla ve Chaudhuri, 2009). Asidik koşullarda Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tepkimesi sonucu •OH radikalleri oluşur. Demir, özellikle pH 3'ten daha yüksek değerlerde ferrik oksihidroksit olarak çöker. Demirin çökmesini önlemek için Fenton prosesi asidik koşullarla sınırlıdır. (Miklos vd., 2018)

Araştırmalar Fenton reaksiyonunun en iyi verimini elde etmek için 2 ile 3 arasındaki pH değerlerinin daha uygun olduğunu göstermiştir. Preda ve arkadaşları da kullandıkları atık su için pH'ı 2'ye ayarlayıp deneyler yaparak renk giderim yüzdelerini hesaplamışlardır. (Pereda vd., 2020)

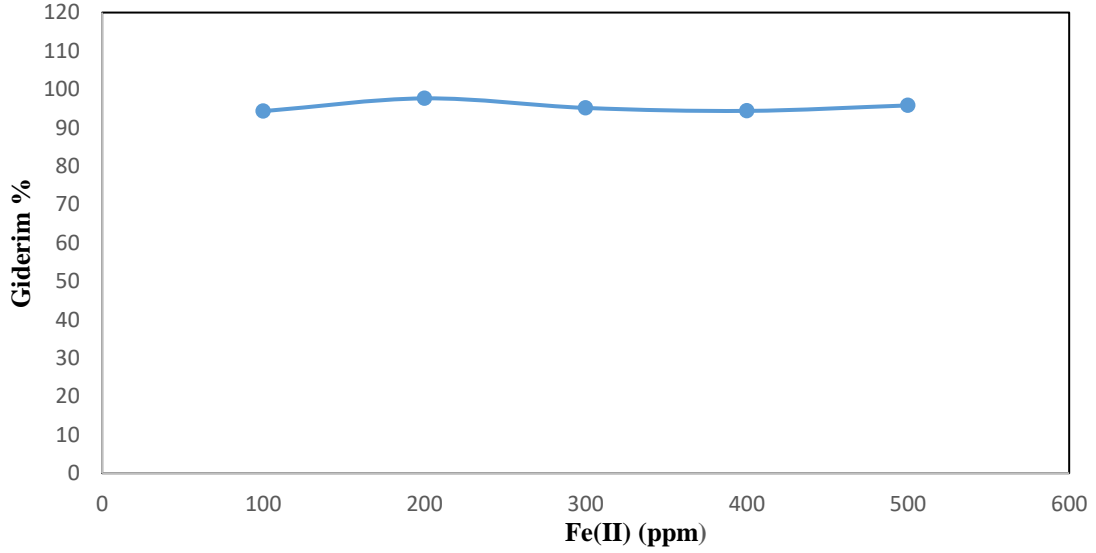
#### **5.1.1.2. Fe(II) Derişimi Etkisi**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için Fe(II) derişimi etkisini incelerken optimum pH değerinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözültisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH

2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda Fe(II) derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.2’de ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.2. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri**

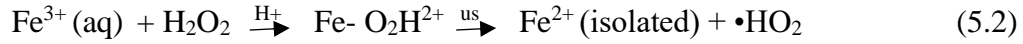
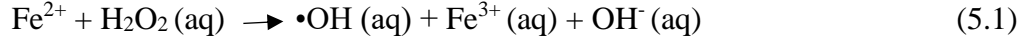
Fe(II) (ppm)	Renk Giderimi (%)
100	94,31
200	97,64
300	95,15
400	94,38
500	95,81



**Şekil 5.2. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değışimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.2 incelendiğinde Fe(II) çözeltisi 200 ppm değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Fe(II) çözeltisi 200 ppm değerindeyken renk giderim yüzdesi %97,64 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum Fe(II) çözeltisi 200 ppm olarak alınmıştır.

Ultras, fenton reaktifi ile hibrit halinde ortamdaki hidroksil radikallerinin ( $\bullet\text{OH}$ ) oluşumunu önemli ölçüde artırabilir ( Dai vd., 2008).

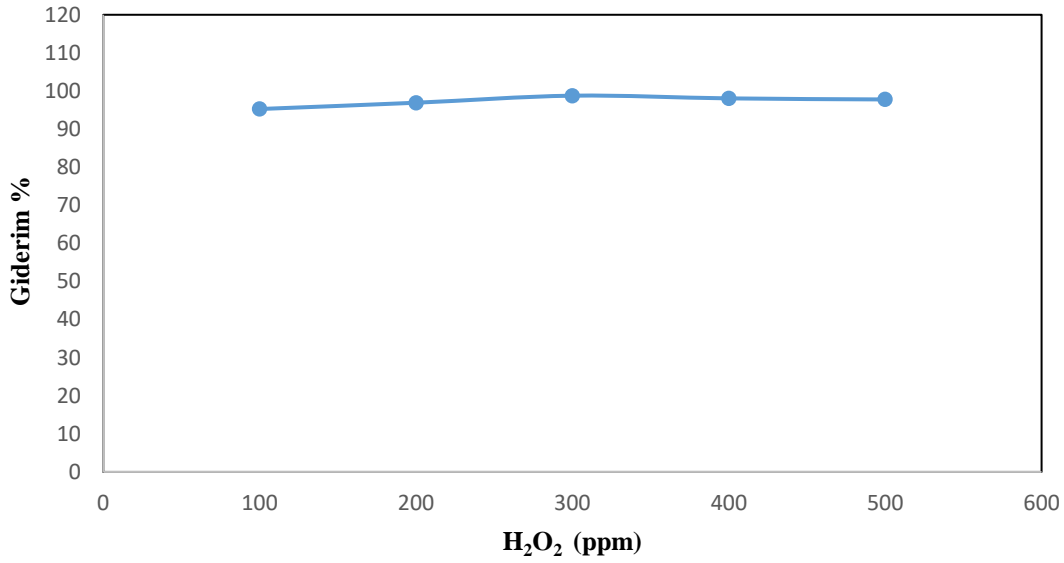


### **5.1.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Etkisi**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisini incelerken optimum pH ve Fe(II) çözeltisi değerlerinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarlarının değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, Fe(II) çözeltisi miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.3’de ve Şekil 5.3’de verilmiştir.

**Çizelge 5.3. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Renk Giderimi (%)
100	95,26
200	96,91
300	98,76
400	98,05
500	97,77



**Şekil 5.3. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.3 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 300 ppm değerinde maksimum renk gideriminin gerçekteştiği görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 300 ppm değerindeyken renk giderim yüzdesi %98,76 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzdeden optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 300 ppm olarak alınmıştır.

Renk giderimi için ortama eklenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimindeki artışla renk giderimi yüzdesi artmaktadır. Ancak aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında HO<sub>2</sub> gibi daha az reaktif türler oluşur. Bu sonuç organik moleküllerin hidroksil radikalleri tarafından tepkimeye girme olasılığını azaltır ve renk giderme veriminin düşmesine neden olur ( Hassan ve Hameed, 2011).

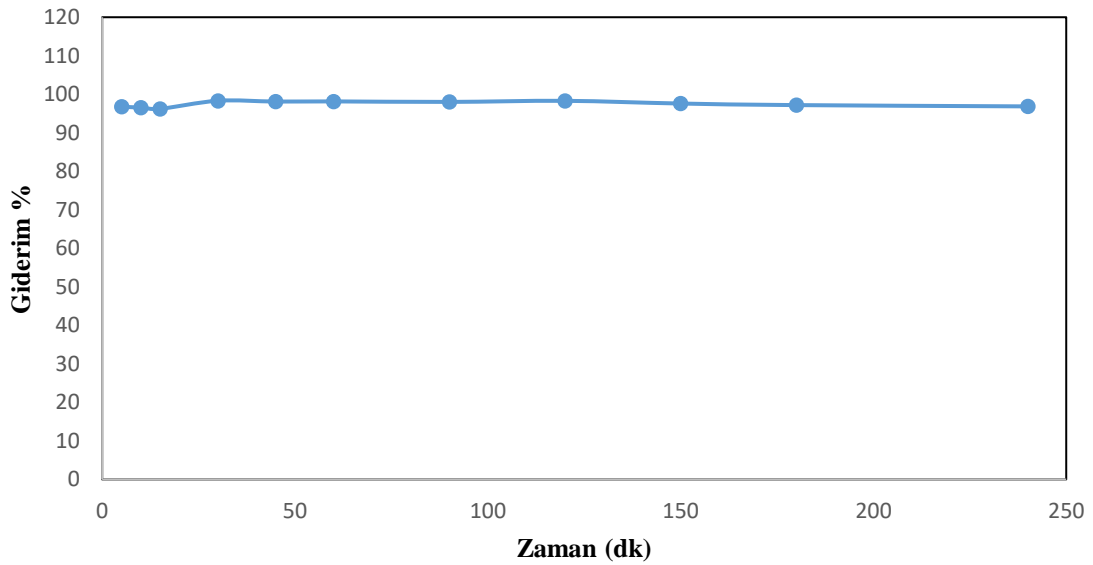
#### **5.1.1.4. Sürenin Etkisi**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sürenin etkisini incelerken optimum pH, Fe(II) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri değerlerinde, zaman parametresinin değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, Fe(II) çözeltisi miktarı 200 ppm ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı 300 ppm değerlerinde sabit tutularak farklı sürelerdeki deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda süre 5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 45 dk., 60 dk., 90

dk., 120 dk., 150 dk., 180 dk., 240 dk. değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.4'de ve Şekil 5.4'de verilmiştir.

**Çizelge 5.4. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Zaman (dk)	Giderim (%)
5	96,76
10	96,54
15	96,22
30	98,32
45	98,11
60	98,15
90	98,02
120	98,30
150	97,60
180	97,19
240	96,86



**Şekil 5.4. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.4 incelendiğinde sono-fenton prosesinde 30 dk. sonunda maksimum renk giderimi gerçekleşmiş sonraki zaman dilimlerinde ortalama bu yüzdeyle renk giderimi elde edilmiştir. 30 dk. sonunda renk giderim yüzdesi %98,32 hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum süre 30 dk. olarak kabul edilmiştir.

### 5.1.2. US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

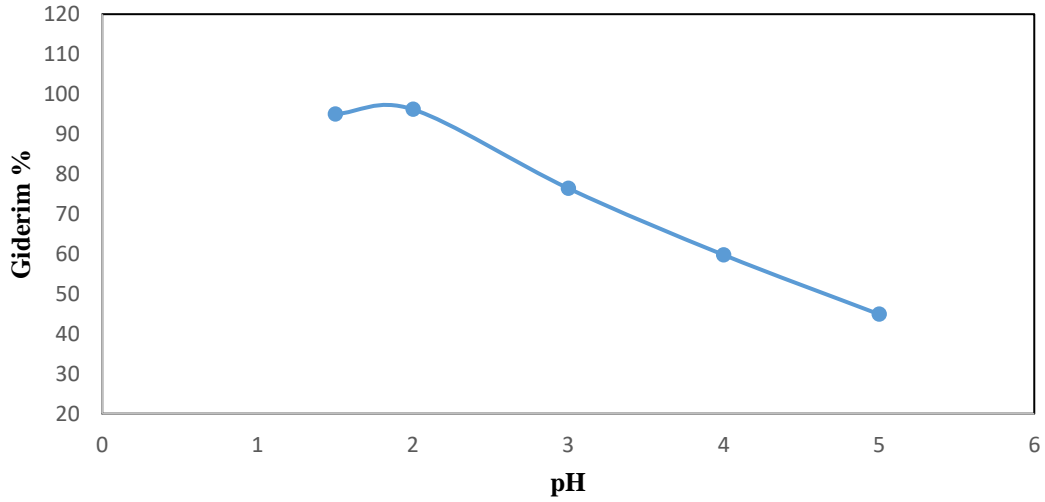
US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle gerçekleştirilen deneylerde pH etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi ve reaksiyonun gerçekleşme süresi etkisi incelenerek optimum değerler bulunmuştur.

#### 5.1.2.1. pH Etkisi

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH etkisini incelerken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 200 ppm değerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda pH değerleri 1,5, 2, 3, 4, 5 değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.5’de ve Şekil 5.5’de verilmiştir.

**Çizelge 5.5. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

pH	Giderim (%)
1,5	94,98
2	96,18
3	76,42
4	59,76
5	44,90



**Şekil 5.5. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.5 incelendiğinde pH 2 değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. pH 2 değerindeyken renk giderim yüzdesi %96,18 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum pH değeri 2 olarak alınmıştır.

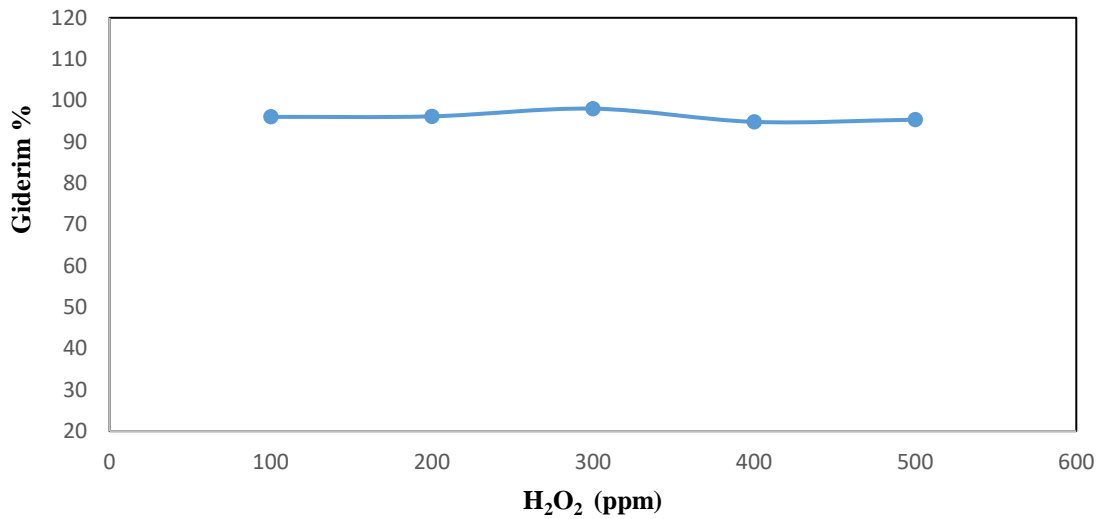
Bozunma reaksiyonları, esas olarak asidik koşullar altında hızlandırılabilen doğrudan oksidasyon reaksiyonları olarak meydana gelir. Bazı koşullar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub>'ye hızlı bir şekilde ayrışması nedeniyle giderim veriminin düşmesine sebep olur (Elshafei vd., 2014).

#### **5.1.2.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Etkisi**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisini incelerken optimum pH değerinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözültisi miktarlarının değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2 değerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.6'de ve Şekil 5.6'de verilmiştir.

**Çizelge 5.6. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Giderim (%)
100	96,03
200	96,16
300	98,02
400	94,83
500	95,36



**Şekil 5.6. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.6 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilisinin 300 ppm değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilisi 300 ppm değerindeyken renk giderim yüzdesi %98,02 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilisi 300 ppm olarak alınmıştır.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin miktarının arttırılması •OH radikallerinin temizleme kapasitesine katkıda bulunur, yani daha yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı, daha yüksek •OH radikali üretimi anlamına gelir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ne kadar yüksek olursa, otomatik temizleme reaksiyonlarının ortaya çıkması o kadar kolay olur. Bu nedenle, en iyi bozunmayı sağlamak için ortama en uygun

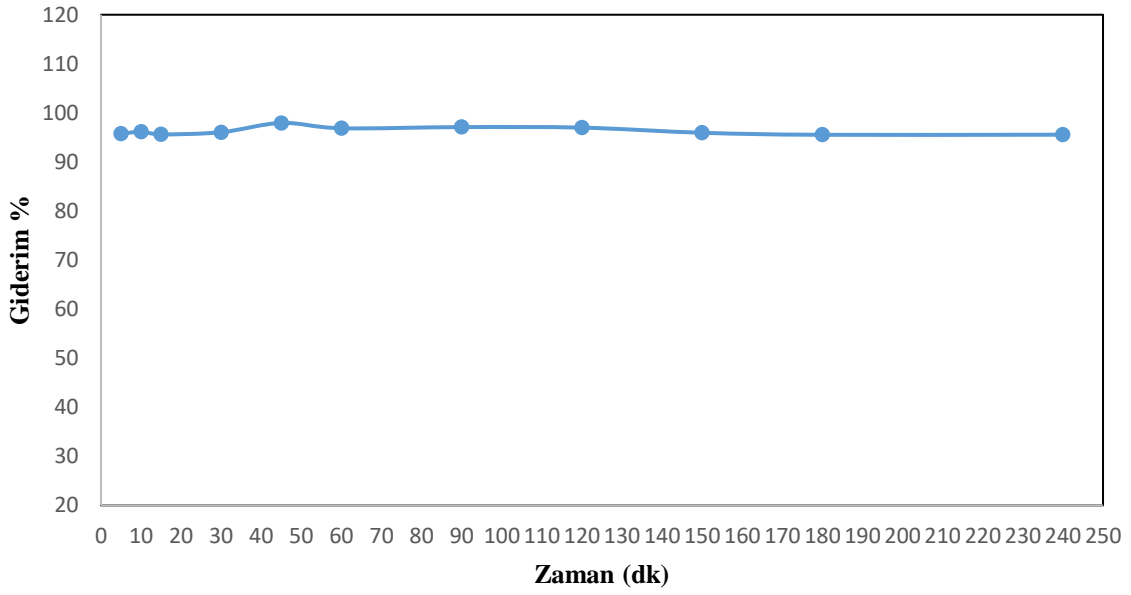
miktarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmelidir. Çünkü H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fazlası, organik kirleticilerle rekabet eden •OH ile reaksiyona girecek ve sonuç olarak arıtmanın etkinliğini azaltacaktır (Ebrahiem vd., 2017).

### **5.1.2.3. Sürenin Etkisi**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sürenin etkisini incelerken optimum pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi değerlerinde, zaman parametresinin değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı 300 ppm değerlerinde sabit tutularak farklı zamanlardaki deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda süre 5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 45 dk., 60 dk., 90 dk., 120 dk., 150 dk., 180 dk., 240 dk. değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.7’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

**Çizelge 5.7. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Zaman (dk)	Giderim (%)
5	95,73
10	96,16
15	95,62
30	96,05
45	97,94
60	96,86
90	97,10
120	96,99
150	95,94
180	95,53
240	95,55



**Şekil 5.7. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

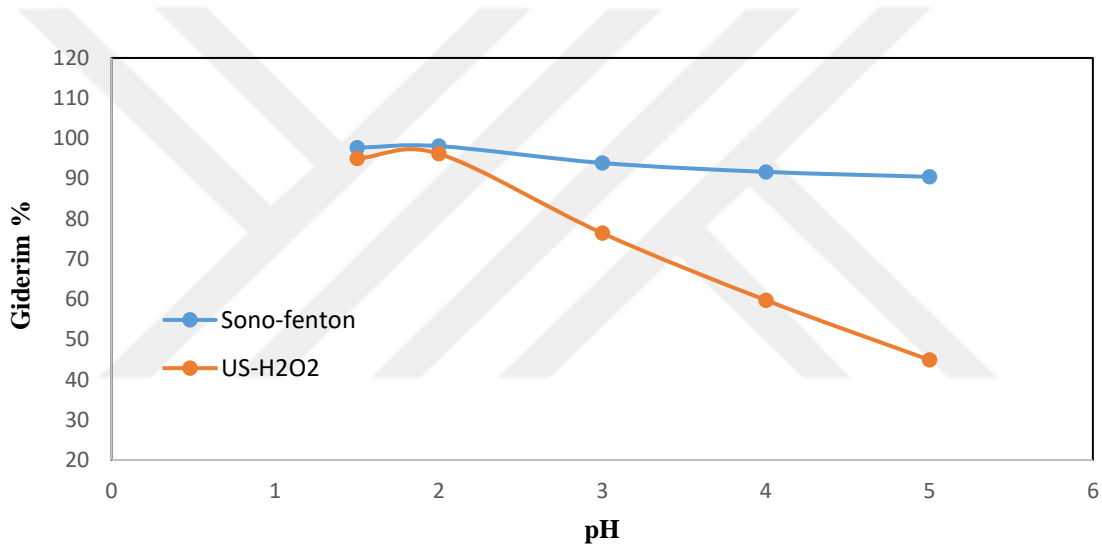
Şekil 5.7 incelendiğinde US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 45 dk. sonunda maksimum renk giderimi gerçekleşmiş sonraki zaman dilimlerinde ortalama bu yüzdeyle renk giderimi elde edilmiştir. 45 dk. sonunda renk giderim yüzdesi %97,94 hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum süre 45 dk. olarak kabul edilmiştir.

### **5.1.3. Karton-Baskı Endüstrisi Atık Suyu için Sono-Fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması**

Karton-baskı endüstrisi atık suyu renk giderimi için uygulanan sono-fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri deneylerinin sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.8, Çizelge 5.9, Çizelge 5.10'da gösterilerek Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10'da çizilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.11'de ve Şekil 5.11'de KOİ, AKM ve iletkenlik giderim yüzdeleri verilmiştir.

**Çizelge 5.8. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi**

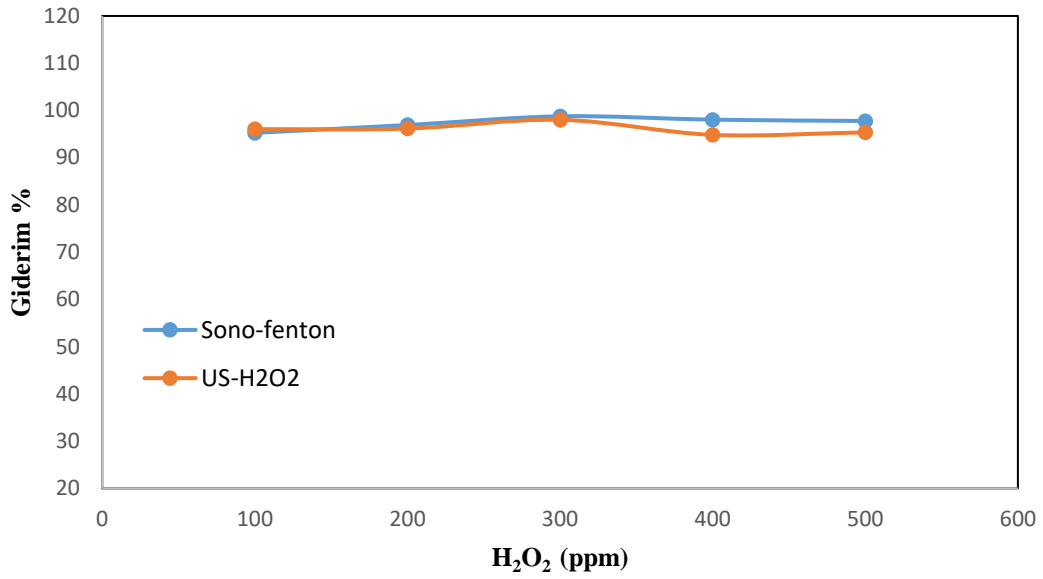
pH	Sono-Fenton	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Renk Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
1.5	97,68	94,98
2	98,08	96,18
3	93,88	76,42
4	91,67	59,76
5	90,44	44,90



**Şekil 5.8. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi**

**Çizelge 5.9. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi**

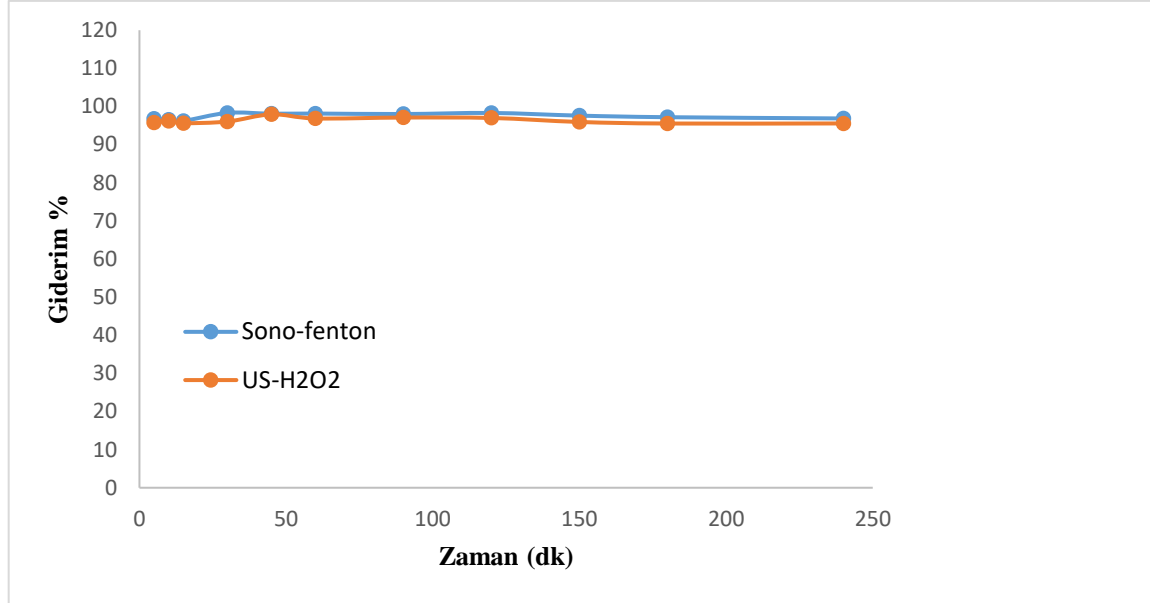
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Sono-Fenton	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Giderim (%)	Giderim (%)
100	95,26	96,03
200	96,91	96,16
300	98,76	98,02
400	98,05	94,83
500	97,77	95,36



**Şekil 5.9. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi**

**Çizelge 5.10. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi**

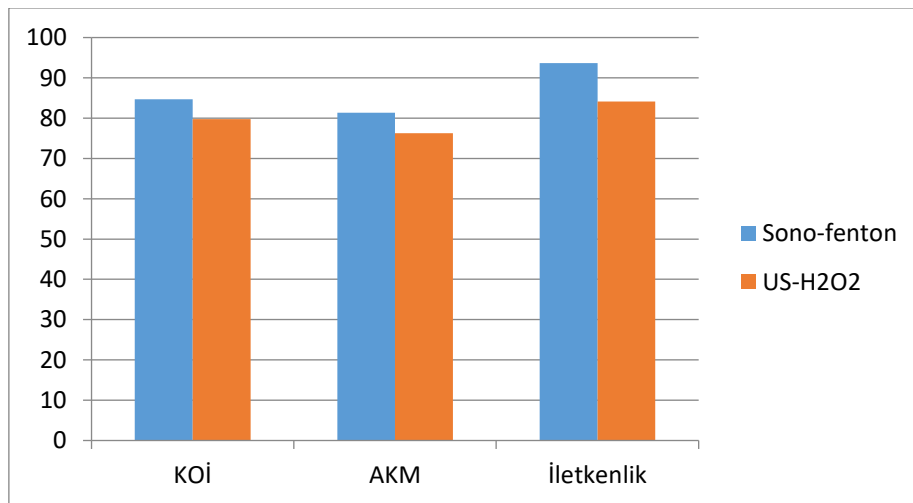
Zaman (dk)	Sono-Fenton Giderim (%)	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Giderim (%)
5	96,76	95,73
10	96,54	96,16
15	96,22	95,62
30	98,32	96,05
45	98,11	97,94
60	98,15	96,86
90	98,02	97,10
120	98,30	96,99
150	97,60	95,94
180	97,19	95,53
240	96,86	95,55



**Şekil 5.10. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi**

**Çizelge 5.11. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri**

Proses	KOİ Giderimi (%)	AKM Giderimi (%)	İletkenlik Giderimi (%)
Sono-fenton	84,69	81,37	93,67
US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79,72	76,24	84,13



**Şekil 5.11. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri**

Karton-baskı atık suyu için gerçekleştirilen sono-fenton ve ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri sonucunda elde edilen verilerle oluşturulan Çizelge 5.8 ve Şekil 5.8 incelendiğinde sırasıyla %98,08 ve %96,18 renk giderim yüzdeleri elde edilen pH 2 değerinin en uygun pH değeri olduğu belirlenmiştir.

Sono-fenton ve ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı için elde edilen deneysel verilerle oluşturulan Çizelge 5.9 ve Şekil 5.9 incelendiğinde sırasıyla %98,76 ve %98,02 renk giderim yüzdeleri elde edilen 300 ppm'lik hidrojen peroksit değerinin en uygun hidrojen peroksit miktarı olduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda sono-fenton ve ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için optimum zaman parametresi için elde edilen deneysel verilerle oluşturulan Çizelge 5.10 ve Şekil 5.10 incelendiğinde sono-fenton prosesinde 30 dk. sonunda % 98,32 renk giderimi, ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 45 dk. sonunda %97,94 renk giderimi elde edilmiştir.

Renk giderim verimleri incelenen karton-baskı atık suyu için ayrıca KOİ, AKM ve iletkenlik giderim yüzdeleri de incelenerek sonuçlar Çizelge 5.11 ve Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Sono-fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için sırasıyla KOİ giderimleri %84,69, %79,72; AKM giderimleri % 81,37, %76,24; iletkenlik giderimleri %93,67, %84,13 olarak elde edilmiştir.

Karton-baskı atık suyundan renk giderimi için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle 45 dakikada %97,94 renk giderimi, sono-fenton prosesiyle 30 dakikada %98,32 renk giderimi gerçekleştiği sonuçları karşılaştırıldığında iki proses arasındaki giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ancak KOİ, AKM ve iletkenlik giderimi sonuçlarına bakıldığında sono-fenton prosesiyle giderim yüzdelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sebeple Karton-baskı endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesini seçmek daha uygun olacaktır.

## 5.2. Deri Endüstrisi Atık Suyu için Deneysel Bulgular ve Tartışma

### 5.2.1. Sono-Fenton Prosesi

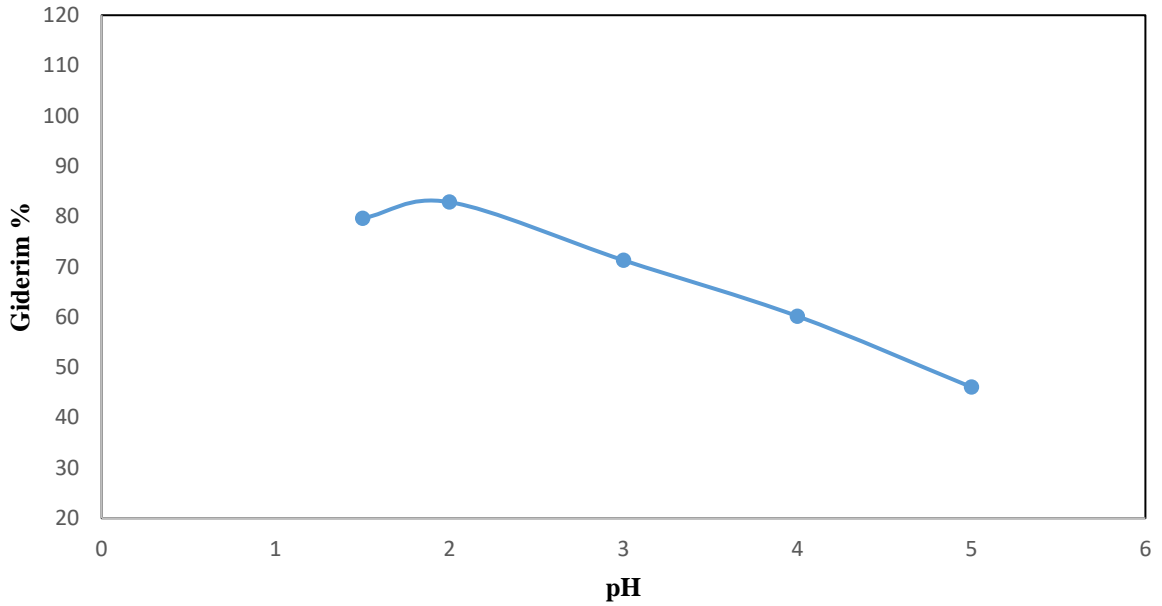
Sono-fenton prosesiyle gerçekleştirilen renk giderimi deneylerinde pH etkisi, Fe(II) çözeltisi miktarının etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi ve reaksiyonun gerçekleşme süresi etkisi incelenerek optimum değerler bulunmuştur.

#### 5.2.1.1. pH Etkisi

Deri endüstrisi atık suyu için pH etkisini incelerken Fe(II) çözeltisi miktarı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. Fe(II) çözelti miktarı 200 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Yapılan deneyler pH değerleri 1.5, 2, 3, 4, 5 değerlerine ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.12'de ve Şekil 5.12'de verilmiştir.

**Çizelge 5.12. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

pH	Giderim (%)
1.5	79,62
2	82,85
3	71,28
4	60,16
5	46,07



**Şekil 5.12. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.12 incelendiğinde pH 2 değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. pH 2 değerindeyken renk giderim yüzdesi %82,85 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum pH değeri 2 olarak alınmıştır.

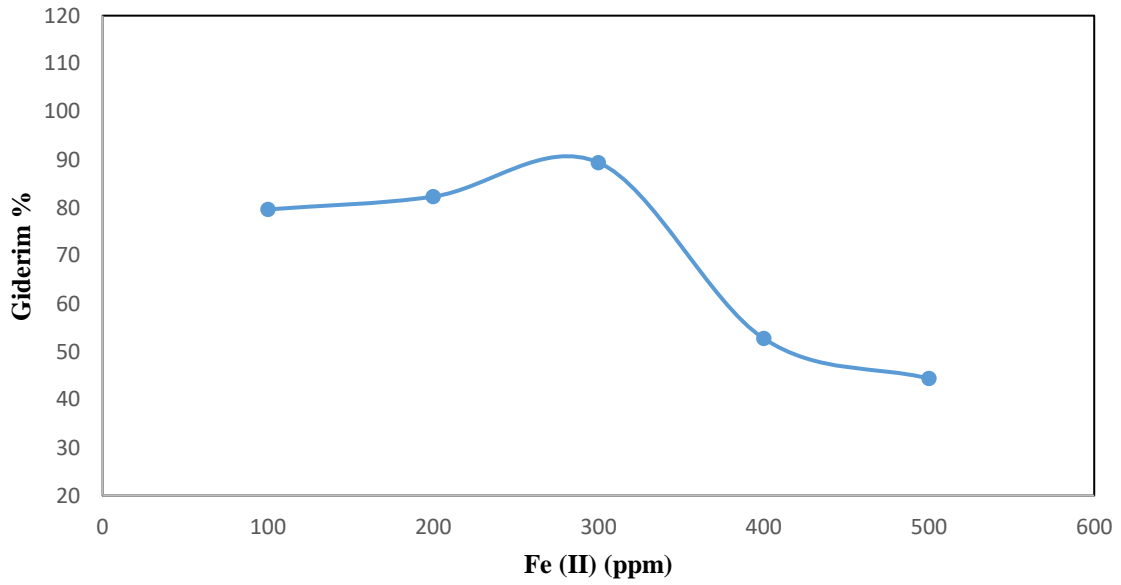
Şahinkaya ve arkadaşları atık sudan renk giderimi için en uygun pH değerini 2 olarak ölçmüşlerdir. Çalışmalarında pH 2'den 5'e yükseltildiğinde oksidasyon prosesinin de arıtma verimi azalmıştır. Boyadaki bozunma verimliliğindeki azalma, katalizör görevi gören demirli iyonların ( $Fe^{2+}$ ) ferrik demire ( $Fe^{3+}$ ) dönüşmesi ve bu nedenle oksidasyon potansiyelinin azalmasındandır ( Şahinkaya, 2013).

#### **5.2.1.2. Fe(II) Derişimi Etkisi**

Deri atık suyu için Fe(II) derişimi etkisini incelerken optimum pH değerinde,  $H_2O_2$  çözeltisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2,  $H_2O_2$  miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler yapılarak renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Deneylerde Fe(II) derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.13'de ve Şekil 5.13'de verilmiştir.

**Çizelge 5.13. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Fe (II) (ppm)	Giderim (%)
100	79,62
200	82,28
300	89,39
400	52,73
500	44,39



**Şekil 5.13. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde Fe(II) derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.13 incelendiğinde Fe(II) çözeltisi 300 ppm değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Fe(II) çözeltisi 300 ppm değerindeyken yapılan deneyde renk giderim yüzdesi %89,39 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum Fe(II) çözeltisi 300 ppm olarak alınmıştır.

Ortama gerekenden fazla  $Fe^{2+}$  ilave edildiğinde,  $Fe^{2+}$  ile  $\bullet OH$  radikalleri ortamda tekrar birleşerek kahverengi bir bulanıklık yaratır (Sundaraman vd., 2009). Ortamdaki  $Fe^{2+}$

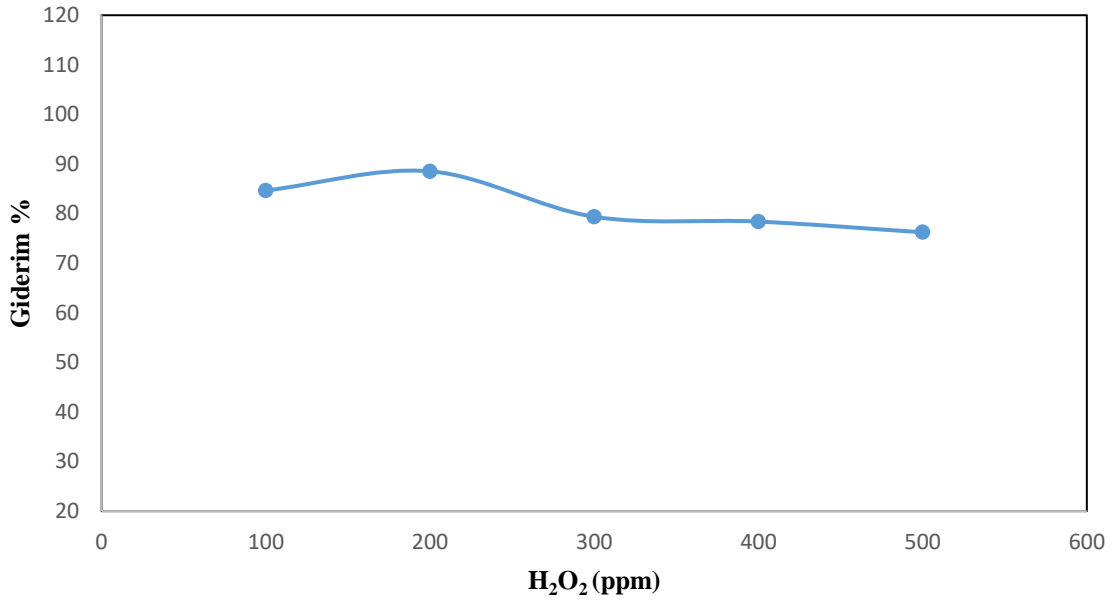
miktarı çok yüksek olduğunda  $\bullet\text{OH}$  tüketilir, dolayısıyla organik ile reaksiyona giren  $\bullet\text{OH}$  miktarı azalır, böylece renk giderim verimi düşer (Wu vd., 2014).

### **5.2.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Etkisi**

Deri atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini incelerken optimum pH ve Fe(II) çözeltisi değerlerinde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarlarının değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, Fe(II) çözeltisi miktarı 300 ppm değerlerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler yapılarak renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.14'de ve Şekil 5.14'de verilmiştir.

**Çizelge 5.14. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Giderim (%)
100	84,66
200	88,53
300	79,36
400	78,39
500	76,23



**Şekil 5.14. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.14 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm değerindeyken maksimum renk gideriminin gerçekteştiği görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm değerindeyken renk giderim yüzdesi %88,53 olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm olarak alınmıştır.

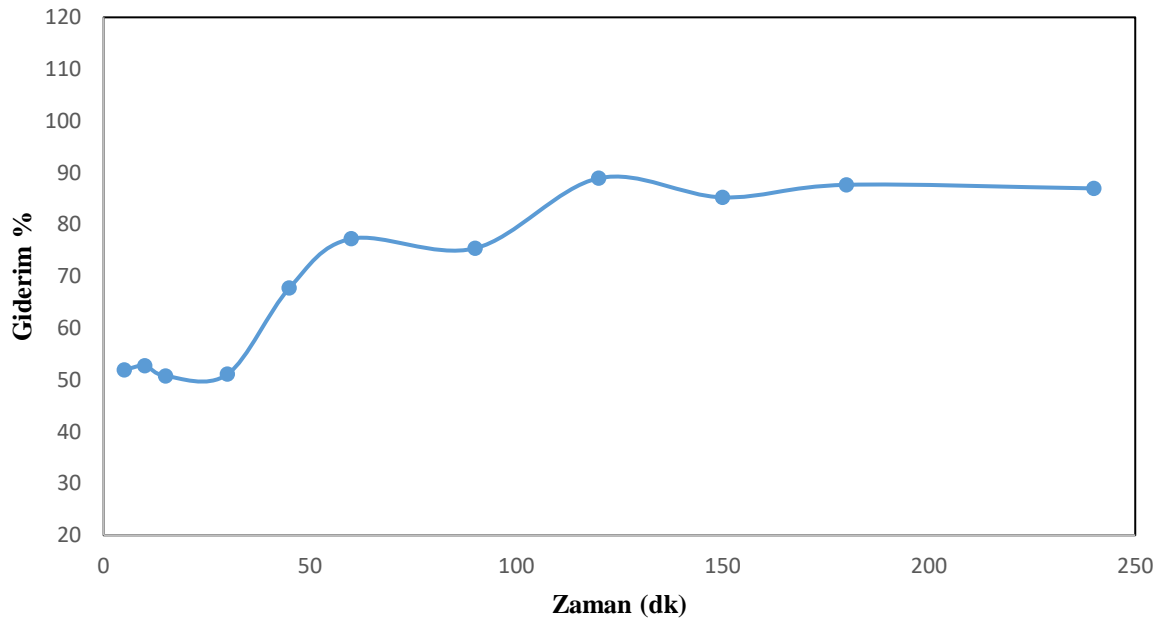
Sono-fenton prosesinde, kavite patlamasından kaynaklanan ısı, hidrojen peroksiti aşırı reaktif hidroksil radikallerine hızla parçalayan diğer bir etkendir ( Dai vd., 2008).

#### **5.2.1.4. Sürenin Etkisi**

Deri endüstrisi atık suyu için zaman parametresinin etkisini incelerken optimum pH, Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri değerlerinde, zaman parametresinin değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, Fe(II) çözeltisi miktarı 300 ppm ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı 200 ppm değerlerine ayarlanarak farklı zamanlardaki deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda zaman 5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 45 dk., 60 dk., 90 dk., 120 dk., 150 dk., 180 dk., 240 dk. değerlerinde deneyler gerçekteştirilmiştir. Deneylerin sonunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.15’de ve Şekil 5.15’de verilmiştir.

**Çizelge 5.15. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Zaman (dk)	Giderim (%)
5	51,94
10	52,71
15	50,76
30	51,09
45	67,73
60	77,25
90	75,40
120	88,94
150	85,24
180	87,66
240	86,97



**Şekil 5.15. Deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.15 incelendiğinde sono-fenton prosesinde 120 dk. sonunda maksimum renk giderimi gerçekleşmiş ve sonraki zaman dilimlerinde ortalama bu yüzdeyle renk giderimi devam etmiştir. 120 dk. sonunda renk giderim yüzdesi %88,94 hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum süre 120 dk. olarak kabul edilmiştir.

### 5.2.2. US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

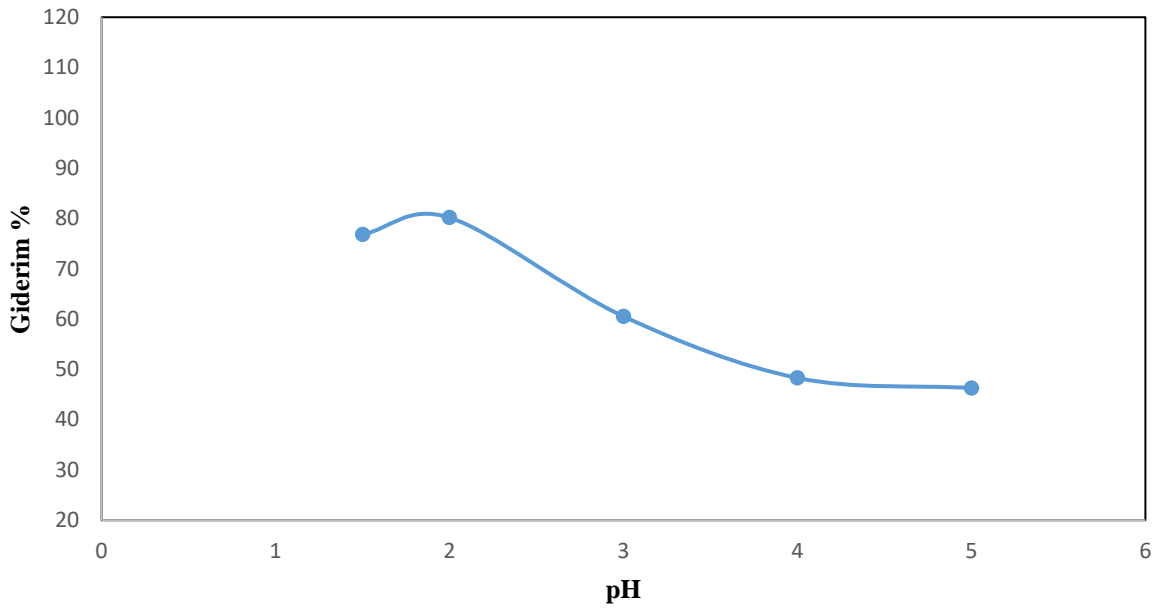
Deri endüstrisi atık suyu ile US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle gerçekleştirilen renk giderimi deneylerinde pH etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı etkisi ve reaksiyonun gerçekleşme süresi etkisi incelenerek optimum değerler bulunmuştur.

#### 5.2.2.1. pH Etkisi

Deri endüstrisi atık suyu için pH etkisi incelenirken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı sabit tutularak renk giderim ölçümleri yapılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 200 ppm değerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. pH değerleri 1.5, 2, 3, 4, 5 değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.5’de ve Şekil 5.5’de verilmiştir.

**Çizelge 5.16. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

pH	Giderim (%)
1.5	76,82
2	80,16
3	60,52
4	48,29
5	46,28



**Şekil 5.16. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH değeri değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Alkali çözeltilerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de kararsızdır ve oksijen ile su vermek üzere ayrışabilir ve sonunda oksidasyon yeteneğini kaybeder. Çoğu çalışma, 2 ile 3 arasındaki pH'ın bozunma reaksiyonlarında en etkili pH aralığı olduğunu göstermektedir. (Sundaraman vd., 2009)

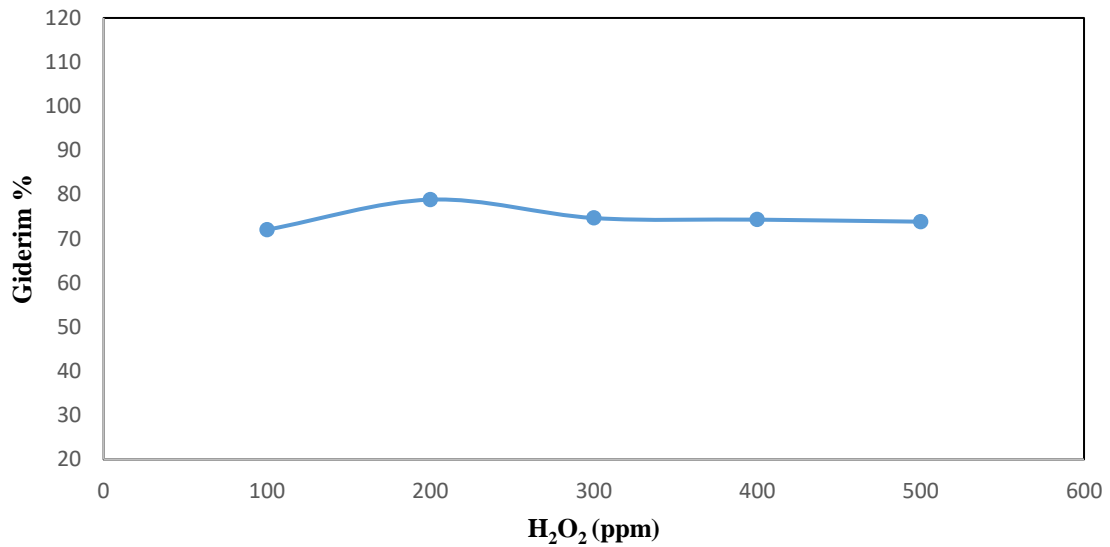
Şekil 5.16 incelendiğinde pH 2 değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. pH 2 değerindeyken renk giderim yüzdesi %80,16 olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum pH değeri 2 olarak alınmıştır.

#### **5.2.2.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Etkisi**

Deri endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisini incelerken optimum pH değerinde, farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarlarında renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2 değerinde sabit tutularak 2 saatlik deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Deneyler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm değerlerine ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.17'de ve Şekil 5.17'de verilmiştir.

**Çizelge 5.17. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Giderim (%)
100	72,04
200	78,85
300	74,68
400	74,32
500	73,85



**Şekil 5.17. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Şekil 5.17 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm değerinde maksimum renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm değerindeyken renk giderim yüzdesi %78,85 olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi 200 ppm olarak alınmıştır.

Ultrases, ikincil kirlilik oluşturmada kirleticileri ortadan kaldırmak için "yeşil" bir ileri oksidasyon teknolojisi olarak kabul edilmiştir ve proses boyunca organik kirleticileri oksitlemek için güçlü kapasiteye sahip büyük miktarda hidroksil radikali ( $\bullet$ OH) üretilebilir.

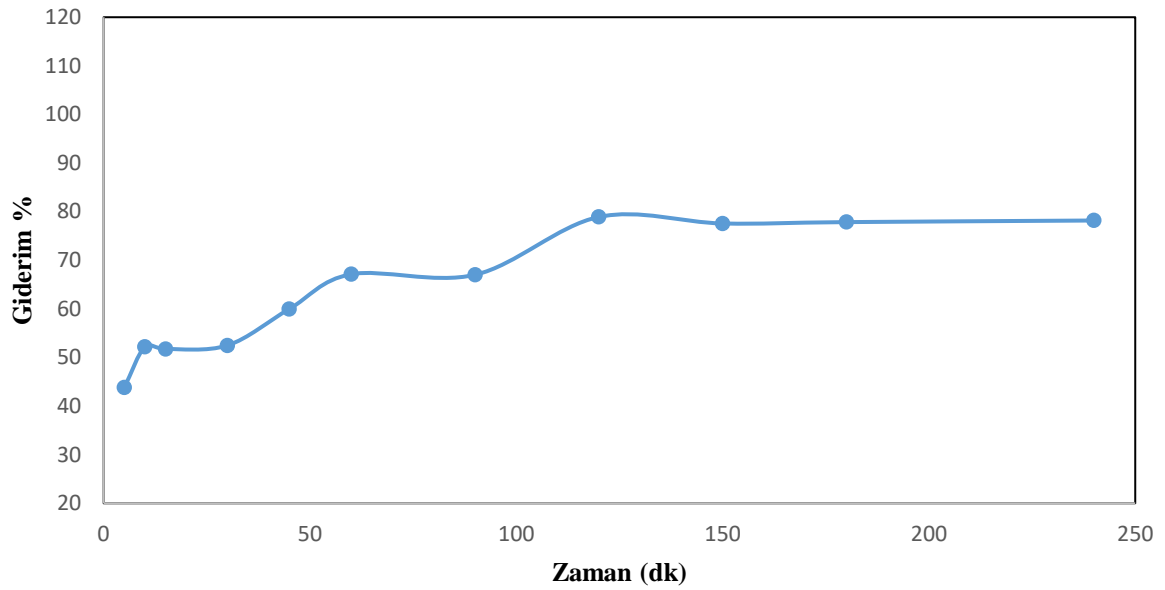
Periyodik basınç değişimleri altında mikro-kabarcıkların oluşumunu ve genişlemesini içeren akustik kavitasyon sonucunda •OH radikalleri üretilir ( Zhang vd., 2013).

### **5.2.2.3. Sürenin Etkisi**

Deri endüstrisi atık suyu için sürenin etkisini incelerken optimum pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi değerlerinde, zaman parametresinin değişimlerinde renk giderim ölçümleri yapılmıştır. pH 2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı 200 ppm değerlerinde sabit tutularak farklı zamanlardaki deneyler sonunda renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda zaman 5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 45 dk., 60 dk., 90 dk., 120 dk., 150 dk., 180 dk., 240 dk. değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Deneylerin sonucunda hesaplanan renk giderimi verimleri Çizelge 5.18’de ve Şekil 5.18’de verilmiştir.

**Çizelge 5.18. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

Zaman (dk)	Giderim (%)
5	43,80
10	52,21
15	51,75
30	52,48
45	59,98
60	67,13
90	67,01
120	78,91
150	77,57
180	77,85
240	78,18



**Şekil 5.18. Deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde zaman değişimi ve renk giderimi yüzdeleri**

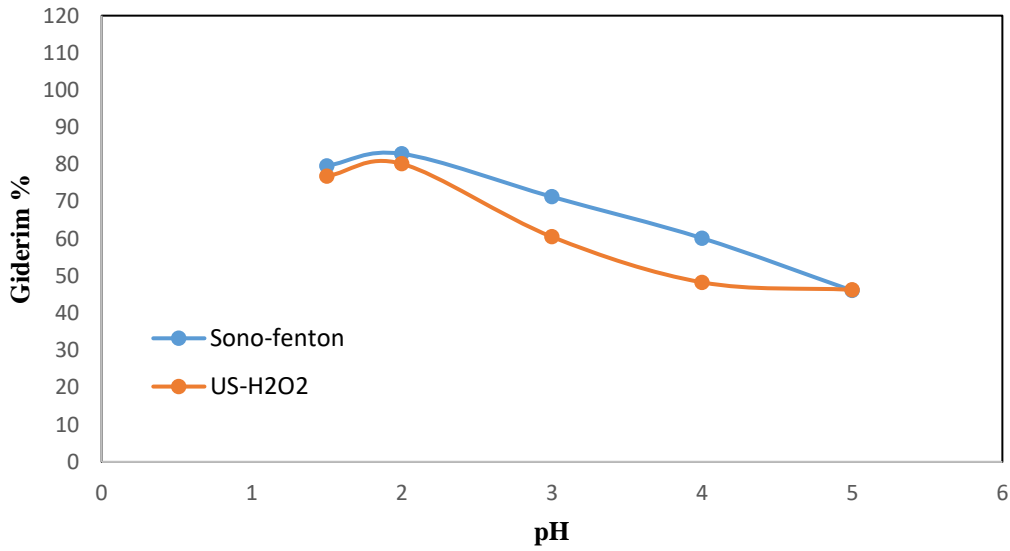
Şekil 5.18 incelendiğinde deri endüstrisi atık suyu için US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 120 dk. sonunda maksimum renk giderimi gerçekleşmiş sonraki zaman dilimlerinde ortalama bu yüzdeyle renk giderimi elde edilmiştir. 120 dk. sonunda renk giderim yüzdesi %78,91 olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple optimum süre 120 dk. olarak kabul edilmiştir.

### **5.2.3. Deri Endüstrisi Atık Suyu için Sono-Fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması**

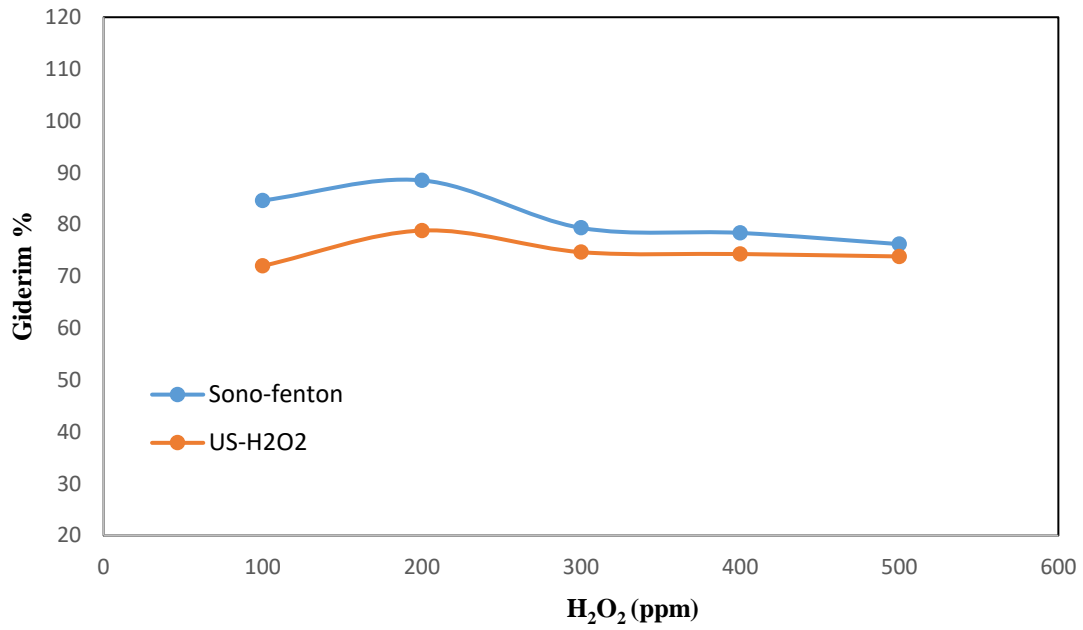
Deri endüstrisi atık suyu renk giderimi için uygulanan sono-fenton ve ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri deneylerinin sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.19, Çizelge 5.20, Çizelge 5.21'de gösterilerek Şekil 5.19, Şekil 5.20, Şekil 5.21'de çizilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.22'de ve Şekil 5.22'de KOİ, AKM ve iletkenlik giderim yüzdeleri verilmiştir.

**Çizelge 5.19. Deri endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi**

pH	Sono-fenton	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Giderim (%)	Giderim (%)
1,5	79,62	76,82
2	82,85	80,16
3	71,28	60,52
4	60,16	48,29
5	46,07	46,28

**Şekil 5.19. Deri endüstrisi atık suyu için pH'ın renk giderim verimine etkisi****Çizelge 5.20. Deri endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi**

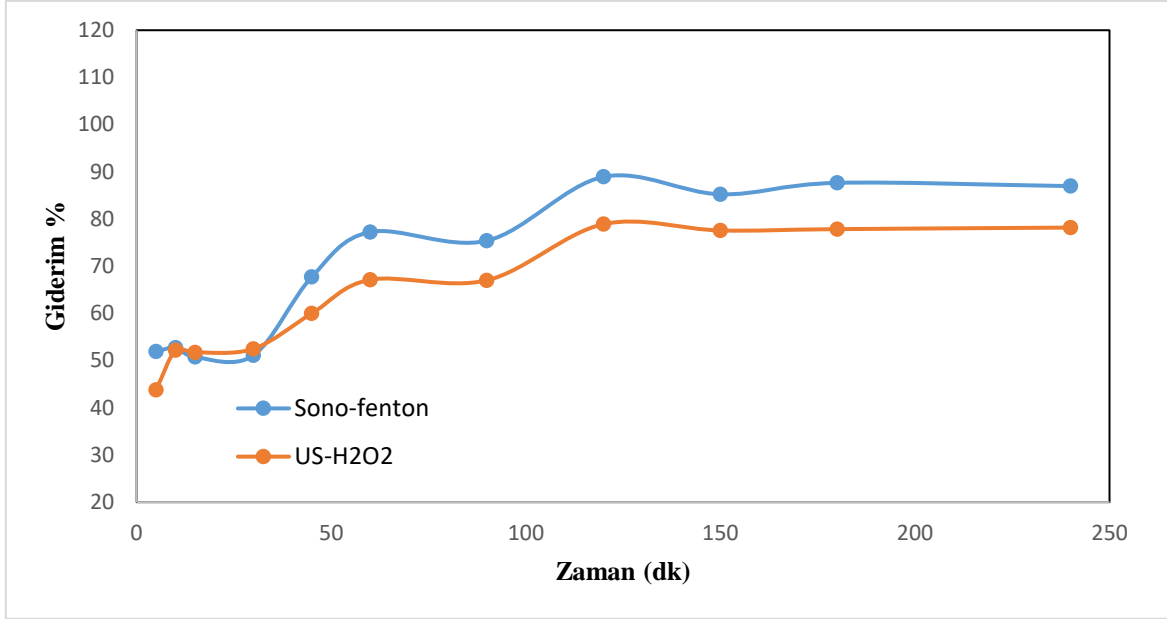
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	Sono-fenton	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Giderim (%)	Giderim (%)
100	84,66	72,04
200	88,53	78,85
300	79,36	74,68
400	78,39	74,32
500	76,23	73,85



**Şekil 5.20. Deri endüstrisi atık suyu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin renk giderim verimine etkisi**

**Çizelge 5.21. Deri endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi**

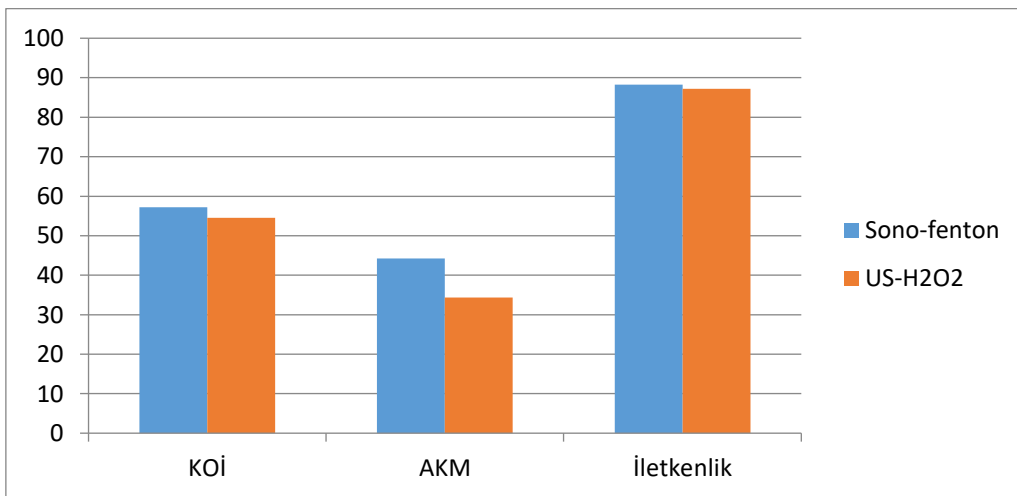
Zaman (dk)	Sono-fenton	US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Giderim (%)	Giderim (%)
5	51,94	43,80
10	52,71	52,21
15	50,76	51,75
30	51,09	52,48
45	67,73	59,98
60	77,25	67,13
90	75,40	67,01
120	88,94	78,91
150	85,24	77,57
180	87,66	77,85
240	86,97	78,18



Şekil 5.21. Deri endüstrisi atık suyu için zaman değişiminin renk giderim verimine etkisi

Çizelge 5.22. Deri endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri

Proses	KOİ Giderimi (%)	AKM Giderimi (%)	İletkenlik Giderimi (%)
Sono-fenton	57,22	44,22	88,21
US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	54,49	34,31	87,16



Şekil 5.22. Deri endüstrisi atık suyu için KOİ, AKM ve İletkenlik giderimleri

Deri endüstrisi atık suyu için gerçekleştirilen sono-fenton ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri sonucunda elde edilen verilerle oluşturulan Çizelge 5.19 ve Şekil 5.19 incelendiğinde sırasıyla %82,85 ve %80,16 renk giderim yüzdeleri elde edilen pH 2 değerinin en uygun pH değeri olduğu belirlenmiştir.

Sono-fenton ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi miktarı için elde edilen deneysel verilerle oluşturulan Çizelge 5.20 ve Şekil 5.20 incelendiğinde deri endüstrisi atık suyu için sırasıyla %88,53 ve %78,85 renk giderim yüzdeleri elde edilen 200 ppm'lik hidrojen peroksit değerinin en uygun hidrojen peroksit miktarı olduğu belirlenmiştir.

Deneyselerde sono-fenton ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için optimum zaman parametresini belirlemek için elde edilen deneysel verilerle oluşturulan Çizelge 5.21 ve Şekil 5.21 incelendiğinde 120 dk sonunda sono-fenton prosesinde %88,94 renk giderimi, US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde %78,91 renk giderimi elde edilmiştir.

Deri endüstrisi atık suyu için renk giderim verimleri incelendikten sonra ayrıca KOİ, AKM ve iletkenlik giderim yüzdeleri de incelenerek sonuçlar Çizelge 5.22 ve Şekil 5.22'de gösterilmiştir. Sono-fenton ve ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için sırasıyla KOİ giderimleri %57,22, %54,49; AKM giderimleri %44,22, %34,31; iletkenlik giderimleri %88,21, %87,16 olarak elde edilmiştir.

Deri atık suyundan renk giderimi için iki farklı proseste de optimum süre 120 dakika olarak ölçüldü. 120. dakikada ultras-es-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve sono-fenton prosesleri sonuçları karşılaştırıldığında renk giderim verimleri açısından ve ayrıca KOİ giderimi ile AKM giderimi sonuçlarına bakıldığında sono-fenton prosesinde verimin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüzden deri endüstrisi atık suyu için sono-fenton prosesinin daha uygun ve kullanışlı olduğu söylenebilir.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; karton-baskı ve deri endüstrileri atık suları için ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve sono-fenton prosesleri uygulanarak renk, KOİ, AKM ve iletkenlik giderim verimleri ölçülmüştür. Proses verimlerini etkileyen parametrelerden pH, Fe(II) çözeltisi konsantrasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi konsantrasyonu ve süre parametreleri incelenerek optimum değerler belirlenmiştir. Sonuçlar ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve sono-fenton prosesleri için karşılaştırılmıştır.

Reaksiyon süresinin kısılması, arıtım veriminin yükselmesi ve bununla birlikte işletme maliyetlerinin de azalması ileri oksidasyon yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Bu doğrultuda ultrases ve sono-fenton prosesleriyle renk, organik bileşiklerin ve aynı zamanda KOİ ve AKM'nin atık sulardan giderimi üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Aşağıda verilen Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de karton-baskı endüstrisi ve deri endüstrisi atık sularına uygulanan proseslerin en uygun deneysel koşulları ve giderim verimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 6.3'te ise karton-baskı endüstrisi ve deri endüstrisi atık sularına uygulanan prosesler sonucunda KOİ ve AKM değerlerinin, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Alıcı Ortama Deşarj Standardı limitleri ile karşılaştırması gösterilmiştir.

**Çizelge 6.1. Karton-baskı endüstrisi atık suyu için deneysel sonuçlar**

Arıtım Yöntemi	Belirlenen En Uygun Değerler				Giderim Verimleri (%)			
	pH	Fe(II) Miktarı (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarı (ppm)	Süre (dk)	Renk (%)	KOİ (%)	AKM (%)	İletkenlik (%)
Sono-fenton Prosesi	2	200	300	30	98,32	84,69	81,37	93,67
Ultrases-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi	2	-	300	45	97,94	79,72	76,24	84,13
Ultrases Prosesi	2	-	-	45	70,14	47,96	46,30	36,45

**Çizelge 6.2. Deri endüstrisi atık suyu için deneysel sonuçlar**

Artım Yöntemi	Belirlenen En Uygun Değerler				Giderim Verimleri (%)			
	pH	Fe(II) Miktarı (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarı (ppm)	Süre (dk)	Renk (%)	KOİ (%)	AKM (%)	İletkenlik (%)
Sono-fenton Prosesi	2	300	200	120	88,94	57,22	44,22	88,21
Ultrases-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi	2	-	200	120	78,91	54,49	34,31	87,16
Ultrases Prosesi	2	-	-	120	39,84	35,13	23,50	14,35

**Çizelge 6.3. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Standartları ve proses sonrası elde edilen KOİ ve AKM değerleri**

	Deşarj Standardı		Atık Su		Sono-fenton		US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Ultrases	
	KOİ	AKM	KOİ	AKM	KOİ	AKM	KOİ	AKM	KOİ	AKM
Karton-Baskı Endüstrisi	500	150	2540	526	388,87	97,99	515,11	124,98	1321,82	282,46
Deri Endüstrisi	250	125	2630	857	1125,11	478,03	1196,91	562,96	1706,08	655,61

Çizelge 6.1 ve 6.2'deki deneysel sonuçlara bakıldığında karton baskı endüstrisi ve deri endüstrisi atık suları için renk, KOİ, AKM ve iletkenlik giderimi verimlerinin en fazla olduğu yöntemin sono-fenton prosesi olduğu görülmüştür.

Karton-baskı endüstrisi atık suyu deneylerinde; renk giderimi verimine bakıldığında sono-fenton prosesinde US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine kıyasla daha kısa sürede birbirine yakın renk giderimi yüzdeleri ölçülmüştür. Ayrıca sono-fenton prosesiyle daha yüksek oranda KOİ, AKM ve iletkenlik giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Fe(II) çözeltisinin ortama eklenmesi ortamdaki •OH radikallerinin miktarını arttırdığından ortamdaki daha fazla kirleticinin uzaklaştırılması hususunda daha etkili bir reaksiyon gerçekleşmiştir.

Deri endüstrisi atık suyu deneylerinin sonuçlarına bakıldığında; sono-fenton ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için en uygun renk giderimine ulaştıkları sürenin aynı olduğu görülmüş ancak renk, KOİ, AKM ve iletkenlik değerleri için sono-fenton prosesinde daha yüksek giderim yüzdeleri ölçülmüştür. Ortamdaki Fe(II) çözeltisinin özellikle renk giderimi verimi açısından etkisi açıkça görülmektedir.

Karton baskı endüstrisi atık suyu için elde edilen KOİ ve AKM giderimleri değerlendirildiğinde, karton baskı endüstrisi atık suyunun KOİ ve AKM değerleri sono-fenton prosesi ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Alıcı Ortama Deşarj Standardı limitlerine indirilebildiği görülmektedir. Karton baskı endüstrisi atık suyunun US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile elde edilen AKM değeri de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Alıcı Ortama Deşarj Standardı limitlerini sağlamaktadır. Ultrases prosesi ile ilgili standardın limit KOİ ve AKM değerlerine ulaşamamaktadır.

Deri endüstrisi atık suyu için elde edilen KOİ ve AKM giderimleri, sono-fenton, US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ultrases prosesleri ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Alıcı Ortama Deşarj Standardında belirtilen limitlere ulaşmak için yeterli olmamaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinin ilk yatırım maliyetleri yüksek olsa da kullanılan kimyasalların ucuz ve kolay bulunabilir olması, toksik olmaması ve kısa sürelerde iyi renk giderimi sonuçlarının alınması ile birlikte işletmenin temiz su geri kazanım hususunda etkili olması sebepleriyle avantajlıdır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aydın A.F., 2002, Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler ve Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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.
- Babuponnusami A., Muthukumar K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 557-572.
- Basturk E., Karatas M., 2014, Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process, Aksaray University, Engineering Faculty, Department of Environmental Engineering
- 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
- Bhatti Z. A., Mahmood Q., Raja I. A., Malik A. H., Rashid N. vd., 2011, Integrated chemical treatment of municipal wastewater using waste hydrogen peroxide and ultraviolet light, Physics and Chemistry of the Earth, 459-464
- Calderon M.A., Henry Z.B., Valencia S.H. , Clemente A.R. , Upegui S.A. vd., 2020, Use of low frequency ultrasound for water treatment: Data on azithromycin removal, Data in Brief 31.

- Chakma S., Moholkar V.S., 2013, Physical Mechanism of Sono-Fenton Process, Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Guwahati.
- Chand R., Ince N.H., Bremner D.H., 2009, Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide or ozone and zero valent metals, Separation and Purification Technology, 103-109
- Chua Y.S., Puziah A.L., Shaharin I., Nurliza R., Sidek A., 2010, Effect of Ultrasonic Irradiation on COD and TSS in Raw Rubber Mill Effluent, EnvironmentAsia, 32-35
- Clemente A.R., Chica E., Penuela G.A., 2015, Petrochemical wastewater treatment by photo-Fenton process, Water Air Soil Pollution 226.
- Dai Y., Qi Y., Zhao D., Zhang H., 2008, An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel, Fuel Processing technology 89, 927-932
- Deng, Y., Zhao, R., 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Current Pollution Reports 1, 167-176.
- Ding L., Chen Y., Fan J., 2011, An overview of the treatment of print ink wastewaters, Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 3, 272-276
- 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.S., 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., 2014, Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu, *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1358–1365
- Feng, L., 2014, Advanced oxidation processes for the removal of residual non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals from aqueous systems, Université Paris-Est.
- Gogate P.R., Pandit A.B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* 8, 501–551.
- Göde J.N., Souza D.H., Trevisan V., Everton Skoronski, 2019, Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*
- Gulyas, H., 1997. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters, *Water Science and Technology* 36, 9-16.
- Güyer T.G., İnce N.H., 2004, Individual And Combined Effects Of Ultrasound, Ozone and UV irradiation: A case study with textile dyes, Institute of Environmental Sciences, Bogazici University, 603–609.
- Harichandran G., Prasad S., 2016, SonoFenton degradation of an azo dye Direct Red, *Ultrasonics Sonochemistry* 29, 178-185.
- Hassan, H., Hameed, B.H., 2011, Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4, *Chemical Engineering Journal* 171, 912-918
- Haydar, S., Aziz J. A., 2009, Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT)—A case study of Saddiq LeatherWorks, *Journal of Hazardous Materials*, 1076-1083

- Henglein A., 1987, Sonochemistry: Historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25, 6-16.
- Henschler, D., 1994. Toxicity of Chlorinated Organic Compounds: Effects of the Introduction of Chlorine in Organic Molecules, *Angewandte Chemie International Edition in English* 33, 1920-1935.
- Heydari M., Karimyan K., Darvishmotevalli M., Karami A., Vasseghian Y. vd., 2018, Data for efficiency comparison of raw pumice and manganese-modified pumice for removal phenol from aqueous environments-application of response surface methodology, *Data in brief* 20, 1942–1954.
- Ito K., Jian W., Nishijima W., Baes A.U., Shoto E. vd., 1998, Comparison of Ozonation and AOPs Combined With Biodegradation for Removal of THM Precursors in Treated Sewage Effluents, *Water Science Technology* 38, 179-186
- İnce N.H., Tezcanli G., Belen R., Apikyan I.G., 2000, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 167–176.
- Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R., 2000, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Phys. Chem. A*, 301–307.
- Lin S.H., Lo C.C., 1997, Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater, *Water Res.* 31, 2050–2056
- Kang Y.W., Hwang K.Y., 2000, Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Res.* 34, 2786-2790
- Katip A., 2018, Evaluation of treated wastewater reuse areas, *Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 7, 2, 541-557

- Kaya, Ş., 2018, İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılm Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 29
- Kerkez D., Becelic-Tomin M., Milidrag G.P., Gvoic V., Mandic A.K., Macerak A.L., Pilipovic D.T., 2020, University of Navi Sad Faculty of Sciences Department of Chemistry Biochemistry and Environmenta, 289-292
- Kılıç, M., Kestiöglu, K., 2008, Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13,1, s.67-73
- Khannousa L., Elleuchb A., Fendria I., Jebahia N., Khlafa H. vb., 2015, Treatment of printing wastewater by a combined process of coagulation and biosorption for a possible reuse in agriculture, Desalination and Water Treatment, 1-7
- Kim I., Hong S., Hwang I, Kwon D., Kwon J. vd., 2007, TOC and THMFP reduction by ultrasonic irradiation in wastewater effluent, Desalination, 9-15.
- Korpe S., Bethi B., Sonawane S.H., Jayakumar K.V., 2019, Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP), Ultrasonics - Sonochemistry 59.
- Kothai A., Sathishkumar C., Muthupriya R., Sankar K.S., Dharchana R., 2020, Experimental investigation of textile dyeing wastewater treatment using aluminium in electro coagulation process and Fenton's reagent in advanced oxidation process, Materials Today: Proceedings, Materials Today: Proceedings.
- Ksibi M., 2006, Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment, Chemical Engineering Journal, 161-165

- Küçükpelvan H., Yarımtepe C. C., Öz N. A., 2017, Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları, Çanakkale Onsekiz Mart University, Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences, 3, 1, 59-96
- Laborde J.L., Bouyer C., Caltagirone J.P., Gerard A., 1998, Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds, *Ultrasonics* 36, 581-587.
- Lim M., Son Y., Khim J., 2014, The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1976-1981
- Liu, P., Li, C., Zhao, Z., Lu G., Cui H. vd., 2014, Induced effects of advanced oxidation processes, *Scientific Reports* 4:4018.
- Ma Y. S., 2012, Short review: Current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment, *Sustain. Environ. Res.* 22(5), 271–278.
- Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E. vd., 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review, *Water Research*, 118-131
- Moradi M., Elahinia A., Vasseghian Y., Dragoi E.N., Omid F. vd., 2020, A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Naddeoa V., Belgiorno V., Napoli R.M.A., 2007, Behaviour Of Natural Organic Mater During Ultrasonic Irradiation, *Desalination* 210, 175–182.
- Neyens E., Baeyens J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50.

- 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, 2577-2641
- Özdemir C., Öden M.K., Sahinkaya S., Güçlü D., 2011, The Sonochemical Decolorisation Of Textile Azo Dye CI Reactive Orange 127, Coloration Technology, 268–273.
- Pereda B.R., Gallegos A.A. , Terronesa Y.A.B., Martínez S.S., Perez A.H., 2020, Effective Electro-Fenton Treatment for a Real Textile Effluent: A Case Study, Journal of Water Process Engineering 37.
- Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E. vd., 2010, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water Air and Soil Pollution 205, 187-204.
- 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, 36-37
- Rameshraj D., Suresh S., 2011, Treatment of Tannery Wastewater by Various Oxidation and Combined Processes, Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology Roorkee, 349-360
- Rao S. N., Shrivastava S., 2020, Treatment of complex recalcitrant wastewater using Fenton process, Materials Today: Proceedings
- Riez, P., Berdahl, D., Christman, C. L., 1985, Free radical generation by ultrasound in Aqueous and Nonaqueous Solutions, Environmental Health Perspectives 233-252.

- Rodríguez D.M.M., Galvis E.A.S., Ferraro F., Palma R.A.T., 2020, Degradation of the emerging concern pollutant ampicillin in aqueous media by sonochemical advanced oxidation processes - Parameters effect, removal of antimicrobial activity and pollutant treatment in hydrolyzed urine, *Journal of Environmental Management*.
- Segura Y., Martínez F., Melero J.A., Molina R., Chand R. vd., 2012, Enhancement of the advanced Fenton process (Fe<sup>0</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by ultrasound for the mineralization of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100–106.
- Song Y.L., Li J.T., Chen H., 2009, Degradation of C.I acid red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 578-583
- Souza E.A., Cerqueira U.M.F.M., Silva L.A., 2020, Comparative study of various advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 88-97.
- Sundaraman T.R., Ramamurthi V., Partha N., 2009, Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal With Photo Fenton and Sono Fenton Process, *Modern Applied Science* 3, 15–22
- Şahinkaya S., 2013, COD and Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Ultrasound Assisted Electro-Fenton Oxidation Process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 601 – 605
- Vaishnave P., Kumar A., Ameta R., Punjabi P., Ameta S.C., 2012, Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents, *Arabian Journal of Chemistry* 7, 981–985.
- Voncina D. B., Majcen-Le-Marechal A., 2003, Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Dyes and Pigments* 59, 173–179.

- Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P., 2016, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 762-787.
- Wu X., Ma P., Lan H., Zhang H., Lan S., 2014, Study on the advanced treatment of printing and dyeing wastewater by Fenton Oxidation, *Advanced Materials Research*, 805-808.
- Yılmaz S., 2008, Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtımı, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 66.
- Zhang J., Li J., Thring R., Liu L., 2013, Application of ultrasound and Fenton's reaction process for the treatment of oily sludge, *Procedia Environmental Sciences*, 686-693.