T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOYA ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON OKSİDASYONU İLE ARITIMI

Ayşe Elif ATEŞ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Serdar AYDIN

II. DANIŞMAN
Dr. Burak YÜZER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 24.12.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Serdar AYDINI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlarken her türlü desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her daim destek olan danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Serdar AYDIN ve Dr. Öğr. Üyesi Burak YÜZER' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım kıymetli Prof.Dr. Hüseyin SELÇUK hocama teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen beni bu günlere getiren, her zaman arkamda güç olan sevgili annem Makbule DENİZLER ve babam Yakup DENİZLER'e minnettarım. Ayrıca yoğun çalışmalarıma sonsuz sabır ve hoşgörüsüyle bana destek olan yol arkadaşım Sinan ATEŞ' e teşekkürlerimi sunarım. Hayattaki en önemli şeyin aile olduğunu bana öğrettikleri ve arkamda yıkılmayan bir duvarın varlığını bana hissettirdikleri için aileme ne kadar teşekkür etsem az gelir.

Atandığım andan itibaren akademik ve laboratuvar çalışmalarımda her türlü konuda bilgi, tecrübe ve becerisiyle bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Dr. İberia AYDIN hocama çok teşekkür ederim. Ekip arkadaşım Damla ÖZAKTAÇ'a çalışmalarımdaki yardımları ve iyi kötü her anımda yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Aralık 2020 Ayşe Elif ATEŞ

İÇİNDEKİLER

İçindekiler

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **xiv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. TEZİN AMACI 2
1.2. TEZİN KAPSAMI 3
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. BOYA ÜRETİM ENDÜSTRİSİ 4
2.1.1. Boya Üretimi 4
2.1.2. Boya Üretim Aşamaları 5
2.1.3. Boya Üretim Endüstrisi Atıksu Kaynakları 7
2.1.4. Boya Üretim Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri 8
2.2. FENTON OKSİDASYONU 10
2.3. FOTO-FENTON OKSİDASYONU 17
2.4. ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 19
2.4.1. Katodik Fe^{2+} Üretimi 20
2.4.2. Heterojen Hidroksil Radikalinin Anodik Üretimi 21
2.5. FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 23
3. MALZEME VE YÖNTEM **27**
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN ATIKSU VE ÖZELLİKLERİ 27
3.2. DENEYDE KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR 27
3.2.1. Deneyde kullanılan kimyasallar 27
3.2.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve analizler 28
3.3. FENTON OKSİDASYONU 30
3.4. FOTO-FENTON OKSİDASYONU 33
3.5. ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 34

3.6. FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 36
4. BULGULAR 38
4.1. FENTON OKSİDASYONU 38
4.2. FOTO-FENTON OKSİDASYONU 43
4.2.1. 250 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları 43
4.2.2. 500 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları 47
4.2.3. 750 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları 50
4.3. ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 54
4.3.1. 5V Akımla Yapılan Elektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları 54
4.3.2. 10V Akımla Yapılan Elekto-Fenton Oksidasyonu Sonuçları 60
4.4. FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU 66
4.4.1.250 W/m^2 Işık Yoğunluğuyla Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları 66
4.4.2. 500 W/m^2 Işık Yoğunluğunda Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları 73
4.4.3. 750 W/m^2 Işık Yoğunluğunda Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları 81
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 89
KAYNAKLAR 93
ÖZGEÇMİŞ 99

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Boya üretim aşamaları.....6

Şekil 2.2. Boya üretim endüstrisi atıksu oluşum prosesleri ve atıksu miktarları.....8

Şekil 2.3. Asidik sulu ortamda çözünebilen Fe(III) türleri a.) H_2O_2 yokluğu ve 1 mM Fe^{3+} varlığında, b.) 0.5 M H_2O_2 ve 0.5 mM Fe $^{3+}$ varlığında 15

Şekil 2.4. Elektro-Fenton Oksidasyonunda Katot üzerinde Fe^{2+} oluşumu reaksiyonları.....21

Şekil 2.5. Elektro-Fenton oksidasyonu sırasında elektrotlar arasında oluşan reaksiyonlar 23

Şekil 3.1. Fenton oksidasyonu a.) pH ayarlaması b.) reaskiyon anı.....31

Şekil 3.2. Fenton oksidasyonu düzeneği 31

Şekil 3.3. Foto-Fenton oksidasyonu düzeneği.....33

Şekil 3.4. Atlas Suntest cihazı a) Cihazın çalışırken dış görünüşü, b) cihazın iç görünüşü 34

Şekil 3.5. Elektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan paslanmaz çelik elektrotlar.....34

Şekil 3.6. Elektro-Fenton oksidasyonu düzeneği 35

Şekil 3.7. Elektro-Fenton oksidasyonu uygulaması a.) akım verilmeye başladığı an, b.) akım süresi 5 dk, c) akım bittikten sonra.....36

Şekil 3.8. Fotoelektro-Fenton oksidasyonu düzeneği.....36

Şekil 4.1. Fenton oksidasyonuyla farklı dozlarda renk giderim verimleri (1.doz: 100mg Fe^{2+}. L^{-1}-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 500mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 $.L^{-1}$).....38

Şekil 4.2. Farklı dozlarda Fenton sonrası KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg Fe $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....40

Şekil 4.3. Farklı dozlarda Fenton sonrası TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....41

Şekil 4.4. Fenton oksidasyonu sonucu oluşan çamur 42

Şekil 4.5. Farklı dozlarda Fenton sonrası çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....43

Şekil 4.6. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100mg Fe $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg H_2O_2 $.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg H_2O_2 $.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....44

Şekil 4.7. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderimi 44

Şekil 4.8. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....45

Şekil 4.9. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 $.L^{-1}$).....46

Şekil 4.10. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....46

Şekil 4.11. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....47

Şekil 4.12. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....48

Şekil 4.13. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....48

Şekil 4.14. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....49

Şekil 4.15. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....50

Şekil 4.16. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre renk giderimi 50

Şekil 4.17. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....51

Şekil 4.18. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....51

Şekil 4.19. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....52

Şekil 4.20. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan Foto-Fenton oksidasyonu sonucu çamur oluşumu 53

Şekil 4.21. 5V akımla 2dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 55

Şekil 4.22. 5V akımla 5dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 55

Şekil 4.23. 5V akımla 7dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 56

Şekil 4.24 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre KOİ giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1}).....57

Şekil 4.25. 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre TOK giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....58

Şekil 4.26. 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 59

Şekil 4.27. 5V akım ve 5 dakika sürede yapılan Elektro-Fenton sonucunda oluşan çamur 60

Şekil 4.28. 10V akımla 2dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 60

Şekil 4.29. 10V akımla 5dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 61

Şekil 4.30. 10V akım ve 5 dakika akım süresinde yapılan Elektro-Fenton oksidasyonu sonucu renk giderimi 61

Şekil 4.31. 10V akımla 7dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 62

Şekil 4.32. 10V akım ve 7 dakika akım süresinde yapılan Elektro-Fenton oksidasyonu sonucu renk giderimi ve çamur oluşumu 62

Şekil 4.33. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre KOİ giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 63

Şekil 4.34. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre TOK giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 64

Şekil 4.35. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 65

Şekil 4.36. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 66

Şekil 4.37. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 67

Şekil 4.38. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 68

Şekil 4.39. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 68

Şekil 4.40. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida akım süresinde yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyonu 69

Şekil 4.41. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....69

Şekil 4.42. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....70

Şekil 4.43. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 71

Şekil 4.44. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 71

Şekil 4.45. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....72

Şekil 4.46. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....73

Şekil 4.47. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....74

Şekil 4.48. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....74

Şekil 4.49. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: -2000mg H_2O_2 L^{-1}).....75

Şekil 4.50. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....76

Şekil 4.51. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....76

Şekil 4.52. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....77

Şekil 4.53. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1}) 77

Şekil 4.54. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}) 78

Şekil 4.55. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....79

Şekil 4.56. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V akım 2 ve 5 dakika akım süresinde oluşan çamur 79

Şekil 4.57. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....80

Şekil 4.58. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....81

Şekil 4.59. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakika akım süresinde yapılan Fotoelektro-Fenton 81

Şekil 4.60. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....82

Şekil 4.61. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....82

Şekil 4.62. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1}).....83

Şekil 4.63. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akımda 2 dakika ve 5 dakika akım süresinde renk giderimi 83

Şekil 4.64. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$) 84

Şekil 4.65. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: -2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....85

Şekil 4.66. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$) 86

Şekil 4.67. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$) 86

Şekil 4.68. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....87

Şekil 4.69. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$).....88

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.Kullanım amacına göre boya türleri.....5

Tablo 2.2. Boya üretim endüstrisi atıksu karakterizasyonu 7

Tablo 2.3. Boya üretim endüstrisi atıksuyu arıtım yöntemleri.....9

Tablo 3.1. Boya üretim endüstrisi atıksu karakterizasyonu 27

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar, markaları ve kullanım amaçları.....27

Tablo 3.3. Çalışmada kullanılan cihazların marka ve görünümleri.....28

Tablo 3.4.Çalışma kapsamında yapılan analizlerin yöntemleri ve amaçları 29

Tablo 3.5. Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan volt, akım ve akım yoğunluğu 30

Tablo 3.6. Boya üretim endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonuyla arıtımında optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranının bulunması için yapılan analizler.....32

Tablo 3.7. Çalışma kapsamında Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları.....33

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Fe^{2+}	: Demir(II)
Fe^{3+}	: Demir (III)
Fe_2O_3	:Demir(III) oksit
$Fe(SO_4)$	: Demir (II) sülfat
H^+	: Hidrojen
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
O_2	: Su
$OH^{\cdot}$	: Hidroksil radikali
OH^-	:Hidroksit
TiO_2	: Titanyum dioksit

Kısaltmalar	Açıklama
ABS	: Absorbans
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EAOP	: Elekro İleri Oksidasyon Prosesi
EF	: Elektro-Fenton
FEF	: Fotoelektro-Fenton
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
OH·	: Hidroksil Radikali
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyo Reaktör
rpm	: devir/dakika
SPEF	: Solar Fotoelektro-Fenton
UVA	: UltravioleA
UVB	:UltraviyoleB
UVC	:UltraviyoleC

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOYA ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON OKSİDASYONU İLE ARITIMI

Ayşe Elif ATEŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Serdar AYDIN

II. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Burak YÜZER

Yoğun su kullanımına sahip boya üretim endüstrisi atıksuyu yüksek kirletici ve renk içeriğine sahip olması nedeniyle deşarj edilmeden önce ekonomik ve çevresel açıdan uygun arıtma yöntemiyle arıtılmalıdır. Boya üretim endüstrisinde çeşitli boyaların üretimi gerçekleştiği için atıksu içerisinde dirençli boyalar bulunmaktadır ve bu durum atıksuyun arıtımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle boya içeren atıksuların arıtılmasında genellikle ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu yöntemleriyle boya üretim endüstrisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir. Çalışma kapsamında farklı Fe^{2+}/H_2O_2 oranları kullanılarak oksidasyon yöntemlerinin arıtma verimleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca çalışmada Foto-Fenton oksidasyonunda farklı ışık yoğunlukları, Elektro-Fenton oksidasyonunda farklı akımlar ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı ışık yoğunlukları ve akımlar sonucunda renk, KOİ, TOK giderim verimleri kıyaslanmıştır. Arıtma sonucunda açığa çıkan çamur hacimleri artıma verimleriyle birlikte değerlendirilip arıtım veriminin artırılabilmesi için gerekli olan yaklaşımlar tartışılmıştır.

Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu sonucunda en yüksek renk giderim verimi 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda $75mgFe^{2+}.L^{-1}$-$3gH_2O_2.L^{-1}$ konsantrasyonlarında elde edilmiştir. KOİ (%73) ve TOK (%82) giderim verimleri renk

gideriminden farklı olarak 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$- 6g$H_2O_2.L^{-1}$ konsantrasyonlarıyla yapılan 750 W/m^2 ışık yoğunluğuyla yapılan Foto-Fenton oksidasyonu sonucu elde edilmiştir. Çamur hacminin akımın ve akım süresinin artmasıyla arttığı görülmüştür. En düşük artıma verimleri Elektro-Fenton oksidasyonu sonucunda elde edilmiştir. Akım sırasında köpük oluşumu gözlemlenmiş ve oluşan köpük karışımı zorlaştırmıştır. Fotoelektro-Fenton oksidasyonu sonucunda arıtma verimleri Elektro-Fenton oksidasyonuna kıyasla daha yüksek olmuştur. UV ışığının etkisiyle köpük oluşumunun azalması sonucunda atıksu içerisine fotonların etkiyle artıma veriminin arttığı düşünülmektedir.

Aralık 2020, 120 sayfa.

Anahtar kelimeler: Boya üretim endüstrisi, Fenton, Elektro-Fenton, Fotoelektro-Fento, Fotoelektro-Fenton

SUMMARY

M.Sc. THESIS

TREATMENT OF DYE MANUFACTURE INDUSTRY WASTEWATER VIA FENTON OXIDATION

Ayşe Elif ATEŞ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serdar AYDIN

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Burak YÜZER

Dye manufacture industry wastewater must be treated with economically and environmentally suitable treatment method before discharging due to the high content of pollutants and color. Because various dyes are produced in the dye manufacture industry, there are resistant dyes in the wastewater and as it is makes the treatment of wastewater difficult. For this reason, advanced oxidation processes are generally used in the treatment of wastewater containing dyes.

In this study, the treatment of dye manufacture industry wastewater was investigated by Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton oxidation methods. Within the scope of the study, the treatment efficiencies of oxidation methods were compared using different Fe^{2+}/ H_2O_2 ratios. In addition, in the study, different light intensities in Photo-Fenton oxidation, different currents in Electro-Fenton oxidation and different light intensities and currents in Photoelectro-Fenton oxidation were compared with color, COD, TOC removal efficiencies.

As a result of Fenton, Photo-Fenton, Elektro-Fenton and Photoelectro-Fenton oxidation, the highest color removal efficiency was obtained at 750 W/m^2 light intensity and $75mgFe^{2+}.L^{-1}$ - $3gH_2O_2.L^{-1}$ concentrations. COD (73%) and TOC (82%) removal efficiencies were obtained as

a result of Photo-Fenton oxidation with 750 W/m^2 light intensity with concentrations of 100mg$Fe^{2+}.L^{-1}$- 6g$H_2O_2.L^{-1}$, unlike decolorization result. It was observed that the sludge volume increased with increasing current and current time. The lowest treatment efficiencies were obtained as a result of Electro-Fenton oxidation. Foam generation was observed during the current and the presence of foam made the mixture difficult. Photoelectro-Fenton oxidation treatment efficiencies were higher than Electro-Fenton oxidation. It is thought that as a result of the decrease in foam generation with the effect of UV light, the efficiency of photons into wastewater increases.

December 2020, 120 pages.

Keywords: Dye manufacture industry, Fenton, Electro-Fenton, Photo-Fenton, Photoelectro-Fenton

1. GİRİŞ

Küresel ekonomideki gelişme ve endüstrileşmeyle birlikte boya üretim endüstrisi hızla gelişen sektörlerden biri olmuştur. Piyasada artan talepler sonucunda üretilen boyaların fiziksel ve kimyasal özellikleri zamanla değişiklik göstermiştir. Üretim proseslerinde farklı zamanlarda çeşitli renk ve türde boya üretimi gerçekleştiğinden önceki üretim prosesinden karışım kazanlarında kalıntı olmaması boyanın kalitesinin artırılmasında oldukça önemlidir. Karışım kazanlarında ve ekipmanlarda boya kalıntısının önlenmesi için ekipman yıkamasının hassas bir şekilde yapılması gereklidir. Bu nedenle boya üretim endüstrisi yüksek oranlarda su kullanımına sahip endüstrilerden biridir. Yıkama sonucunda açığa çıkan atıksu, yoğun renk ve kirletici içeriğine sahiptir ve arıtılmadan bu atıksuyun deşarj edilmesi durumunda ekolojik problemlere neden olmaktadır. Boya üretim endüstrisinde aynı anda katyonik, asit, reaktif, vat ve pigment boyalar gibi birçok boya türünün üretilmesiyle atıksu içeriğindeki boya türünün spesifik olmaması atıksuyun arıtımını zorlaştırmaktadır. Fakat endüstriye ait atıksuyun deşarj edilmeden önce hem ekonomik hem de çevresel açıdan uygun arıtma yöntemleriyle arıtılarak alıcı ortama zarar vermeyecek kaliteye ulaşması sağlanmalıdır.

Literatürde yaygın olarak tekstil endüstrisi atıksularının ve özel bir boya türünün arıtılması çalışmaları yapılmış olup boya üretim endüstrisi atıksularının arıtılmasına yönelik çalışma sayısı oldukça azdır. Boya üretim endüstrisi atıksuyu içerisinde birçok boya çeşidinin bulunması düşük artıma verimi elde edildiği zaman buna neden olan boya türü tespit edilememektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda spesifik boya türüne yönelik araştırmalar yapılmasına rağmen boya türlerinin çok fazla olması, herbir boya türüne göre kullanılan solventlerin değişiklik göstermesi ve kimyasalların karışması durumunda verdiği tepkimeler değiştiğinden boya üretimi atıksuyunun belirlenen artıma yöntemine vereceği arıtma verimini yansıtmamaktadır. Bu nedenle boya üretim endüstrisi atıksularının arıtılarak yeniden kullanılmasının endüstrilerde teşvik edilmesi önem arz etmektedir. Tez kapsamında boya üretim endüstrisi atıksuyu seyrelteme yapılmadan Fenton, Foto-Fenton- Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonuyla arıtılabilirliği çalışmaları yapılmıştır. Fenton ve benzeri oksidasyon proseslerinin seçilmesinin iki önemli sebebi endüstriden çıkan atıksuyun sıcaklığının yaklaşık 45ºC olması ve daha önce yapılan çalışmalarda ileri oksidasyon prosesleriyle boya içeren atıksuların arıtılmasında yüksek başarı elde edilmesidir.

1.1.TEZİN AMACI

Dünya üzerinde nüfusun ve endüstrileşmenin hızla artmasıyla su kullanım oranlarında yaşanan artışla birlikte birçok bölgede su kıtlığı yaşanmaktadır. Evsel ve endüstriyel su kullanım oranlarına incelendiğinde endüstrilerin yaşanan su kıtlığına etkisinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Yoğun su kullanımına sahip olan endüstriler için hem çevresel hem de ekonomik açıdan arıtılmış suyun yeniden kullanılması önem arz etmektedir. Üretim proseslerinde, ekipman yıkanmasında ve diğer su gerektiren işlerde arıtılmış suyun yeniden kullanılabilmesi için su kalitesi endüstri için gerekli olan seviyeye getirilmelidir. Boya üretim endüstrisi yoğun su kullanımına sahip endüstrilerden biri olarak arıtılmış atıksuyun yeniden kullanılması ekonomik açıdan büyük kazanç sağlamaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda boya üretim endüstrisi atıksularının arıtım sonrası yeniden kullanılabilecek kaliteye getirilmesi amaçlanmaktadır.

Yoğun boya ve kirletici içeren atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi durumunda mevcut su kaynaklarında geri dönülemez ekolojik sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Kirlenmiş su kaynaklarının eski su kalitesine ulaştırılması mümkün olmamakla birlikte yerinde arıtımla su kalitesinin iyileştirilmesi yüksek maliyetli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmada yoğun kirletici ve boya içeriğine sahip atıksuyun arıtılarak deşarj sınırlarını sağlaması amaçlanmaktadır. Boya üretim endüstrisine sahip atıksular yüksek renk, askıda katı madde, kimyasal oksijen ihtiyacı ve tuz içeriği nedeniyle kullanılan farklı arıtma yöntemleri sonucunda verimler değişiklik göstermektedir. Yapılan tez çalışmasında endüstriye ait atıksu için uygun arıtma yönteminin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Fenton ve benzeri oksidasyon yöntemleri boya içeren atıksuların arıtılmasında literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak spesifik boya türü veya tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirlik çalışması yerine boya ve kimyasal karışımı olan gerçek endüstriyel atıksu artıma çalışmaları bulunmamaktadır. Çalışma kapsamında gerçek boya üretim endüstrisi atıksuyunun seyretme yapmadan Fenton ve benzeri oksidasyon yöntemleriyle arıtımının optimizasyonunun yapılması amaçlarından biridir.

Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu yöntemlerinin boya üretimi atıksularının artımında kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca atıksu arıtımıyla birlikte endüstrilerde tehlikeli atık kapsamında olan artıma çamurları büyük

problemlerden birini oluşturmaktadır. Çalışmada kullanılan Fenton ve benzeri oksidasyon yöntemlerinin artıma verimleriyle birlikte çamur hacimleri incelenerek uygun yöntemin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında düşük maliyetli yöntemlerin kullanılması tercih edilmektedir. Yoğun kirletici içeriğine sahip atıksular genellikle bir dizi prosesle arıtılmaktadır. Bu durum artıma verimini artırmasıyla birlikte arıtma maliyetini de yükseltmektedir. Yapılan tez çalışmasında düşük maliyetli artımın belirlenmesi amaçlanmaktadır.

1.2.TEZİN KAPSAMI

Yapılan tez çalışmasının kapsamı aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Boya üretim endüstrisi atıksuyunun Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyon yöntemlerinde kullanılacak optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının belirlenmesi
- Fenton oksidasyonuyla renk, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon gideriminin sağlanması ve oluşan çamur hacminin belirlenmesi
- Foto-Fenton oksidasyonuyla renk, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon gideriminin sağlanması ve oluşan çamur hacminin belirlenmesi
- Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan 250 W/m^2, 500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık yoğunluklarıyla ışık yoğunluğunun arıtma verimine etkisinin belirlenmesi
- Elektro-Fenton oksidasyonuyla renk, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon gideriminin sağlanması ve oluşan çamur hacminin belirlenmesi
- Elektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan 5V ve 10V akımla sonucunda akımın arıtma verimine etkisinin belirlenmesi ve 2, 5 ve 7 dakikalık askım sürelerinden optimum sürenin bulunması
- Fotoelektro-Fenton oksidasyonuyla renk, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon gideriminin sağlanması ve oluşan çamur hacminin belirlenmesi
- Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan 250 W/m^2, 500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık yoğunlukları, 5V ve 10V akım ve 2,5,7 dakika akım süresi artıma verim sonuçlarının karşılaştırılmasının yapılarak optimum ışık yoğunluğu, akım ve sürenin belirlenmesi

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde boya üretim endüstrisinin tanıtımı, üretilen boya türleri, atıksu oluşumuna sebep olan proseslerin incelenmesi ve oluşan atıksuyun karakterizasyonu ile literatürdeki boya üretim endüstrisi atıksuyu ve boyalı atıksuların arıtma yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Bunlarla birlikte ileri oksidasyon yöntemleri, Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu yöntemlerinin detaylı açıklaması yapılmıştır.

2.1.BOYA ÜRETİM ENDÜSTRİSİ

Boya üretim endüstrisi hem ülkemizde hem de Dünya'da hızla gelişen bir sektördür. Boyalar üretilen birçok ürünün yüzeyini dış faktörlerden korumak ve daha dekoratif bir görünüm sağlamak amacıyla kullanılan organik veya inorganik kimyasallardır. Boya üretim endüstrisinde üretimin yaklaşık %65'i inşaat sektörüne yöneliktir. Boya üretim endüstrisinde genellikle boya üretimi sanayi ve inşaat için olmak üzere iki farklı gruba ayrılırlar. Türkiye' de boya üretim endüstrisinde üretim kapasitesinin %55'ni su bazlı boyalar ve %45'ni solvent bazlı boyalar oluşturmaktadır (Lucas and Peres). Boya üretim aşamaları ve boya üretim proseslerinden kaynaklanan atıksuların oluşumları bu başlık altında detaylı şekilde açıklanmıştır.

2.1.1. Boya Üretimi

Boya çeşitli nesnelerin yüzeylerinin korunması, kaplanması ve dekoratif görünüm kazandırmak için tabaka halinde uygulanan renkli sıvı veya toz kimyasaldır. Boya ana maddeleri pigmentler (organik, metalik, plastik), bağlayıcılar ve solventlerdir. Boyalar kullanım amacına göre birçok türde üretilmesine rağmen pigment, bağlayıcı, dolgu malzemesi, çözücülerin ve katkı maddelerinin karışımıyla üretilmektedir.

Pigmentler: Boyaya renk özelliğini veren pigmentler organik, inorganik, metalli veya sedefli olup toz/granül şeklinde piyasada bulunmaktadır. Renk özelliğini boyaya yüksek verimde iletebilmesi için pigmentlerin karışım içerisinde çok iyi disperse olmaları gerekmektedir.

Bağlayıcılar: Sentetik reçine olan bağlayıcılar boyanın ana karakteristik özelliklerini sağlamaktadır. Bu kimyasallar boya üretiminde kullanılan birçok farklı kimyasalın bir arada

tutulmasını sağlar. Yağ ve polyester özellikler gösteren grupların birleşmesiyle üretilmektedirler.

Dolgu maddeleri: Nesne üzerine boya uygulaması yapılan yüzeyde istenen film kalınlığının ve dayanıklılığın sağlanması için kullanılmaktadır. Toz veya granül olarak bulunan bu malzeme yeraltındaki minerallerin çıkartılıp mikronize boyutta işlenmesiyle üretilmektedir.

Katkı maddesi: Sülfaktanlar, ısıtıcılar, kurutucular, matlaştırıcılar, kaymak kesici, çökme engelleyici, köpük kesici, UV ışınlarından koruyucu ve optik beyazlaştırıcı gibi boyanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sağlanmasında kullanılan kimyasallardır.

Çözücüler: Organik veya inorganik olabilen çözücü kimyasallar hem katıyı hem de sıvıyı çözebilen maddelerdir. Bu kimyasallar boyanın inceltilmesinde ve boya bileşenlerinin çözünmesinde kullanılmaktadır.

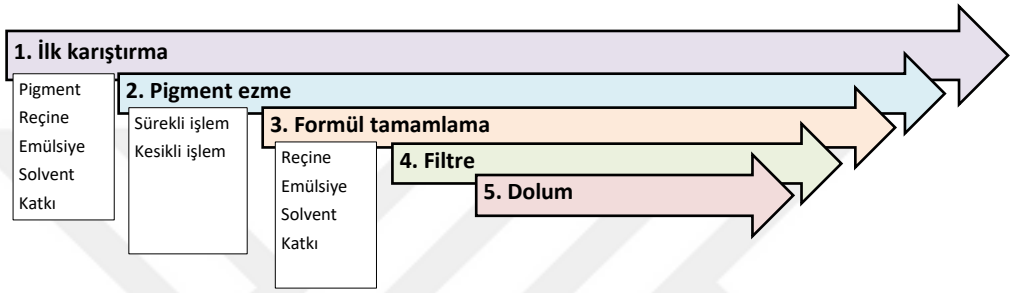
2.1.2. Boya Üretim Aşamaları

Boyalar kullanım amacına, kurutma metoduna, kullanılan çözücüye ve kullanılan reçineye göre 4 ayrı gruba ayrılırlar, Tablo 2.1. Boya türleri değişiklik göstermesine karşın üretim aşamaları birbirlerine benzerdir. Boya türlerinde vizkosite, yoğunluk ve pigmentasyon değişikliği üretim aşamalarında kullanılan kimyasallara bağlıdır. Bu kimyasal özelliklerde meydana gelen değişiklik sayesinde boyanın kullanılacak yere göre uygulama şekli, kalıcılığı ve koruyuculuğu gibi uygulamada gerekli olan fiziksel/kimyasallar özellikler belirlenmektedir.

Tablo 2.1.Kullanım amacına göre boya türleri

Boya Türleri			
Kurutma Metoduna göre	Kullanım Yerine göre	Kullanılan Çözücüye göre	Kullanılan Reçineye göre
▪ Fiziksel kurutmalı boyalar ▪ Kimyasal kurutmalı boyalar	▪ İnşaat boyaları ▪ Uçak boyaları ▪ Ahşap boyaları ▪ Gemi Boyaları ▪ Sanat boyaları ▪ Gıda boyaları ▪ Oto boyaları ▪ İşaretleme boyaları ▪ Tekstil boyaları ▪ Metal boyaları ▪ Plastik yüzey boyaları	▪ Su bazlı boyalar ▪ Solvent bazlı boyalar	▪ Selülozik boyalar ▪ Akrilik boyalar ▪ Epoxy boyalar ▪ Sentetik boyalar ▪ Alkid boyalar ▪ Poliüretan boyalar ▪ Isıya dayanıklı boyalar ▪ Fırın kurutmalı boyalar ▪ Nem kürlenmeli boyalar

Farklı boya türlerinin üretiminde kullanılan ham maddeler farklılık göstermesine karşın üretim aşamaları benzerdir. Boya üretim prosesi pigment, reçine, emülsiye, solvent ve katkı maddelerinin karıştırılmasıyla başlamaktadır. Sonrasında pigment ezme uygulaması yapılmaktadır. Sürekli veya kesikli işlem olarak uygulanan pigment ezme ve dağıtma işlemi sonrasında reçine, emülsiye, solvent ve katkı maddeleri eklenerek formül tamamlama işlemi yapılmaktadır. Üretilen boyalar filtreden geçirilerek dolum aşamasından sonra üretim tamamlanmaktadır. Boya üretim proses aşamaları Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Boya üretim aşamaları

İlk karıştırma işleminde karıştırma kazanına kimyasalların dozlanmasıyla boya üretimine başlanmaktadır. Sıvı hammaddelerin bir kısmı ilk karıştırma ünitesinde eklendiği gibi aynı şekilde son aşamada da eklenmektedir. Boya üretim endüstrilerin alt yapılarına bağlı olarak ham maddelerin eklenme yöntemleri değişiklik göstermektedir. Sıvı kimyasallar borular vasıtasıyla karıştırma kazanlarına eklenirken katı kimyasallar tartıldıktan sonra karıştırma kazanına direk eklenmektedir. Kimyasalların homojen dağılması sağlanana kadar karıştırılmaktadır. Toz kimyasalların topaklanmasının engellenmesi için sıvı kimyasallar eklendikten sonra toz kimyasallar karıştırma kazanlarına eklenmektedir. Karıştırma işlemi biten yarı ürün, pigment ezme ünitesine gönderilmektedir. Bu işlemle karışım içerisindeki tane boyutları küçültülmektedir. Pigment ezme işlemi sırasında hiçbir kimyasal eklemesi yapılmamaktadır. Ünitede sadece ezme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sonrasında kimyasal karışım pigment ezme ünitesinden formül tamamlama (şarj) ünitesine aktarılmaktadır. Formül tamamlama ünitesinde geri kalan hammaddeler eklenmektedir. Bu eklenen ham maddeler yardımıyla boyaya istenen renk ve viskozite özellikleri sağlanmaktadır. Boyanın kolay uygulanabilmesi için solvent eklemesi yapılarak ürün bitirme işlemi uygulanmaktadır. Nihai rengini alan boya dolum ünitesine gönderilerek ambalajlarına doldurulmaktadır.

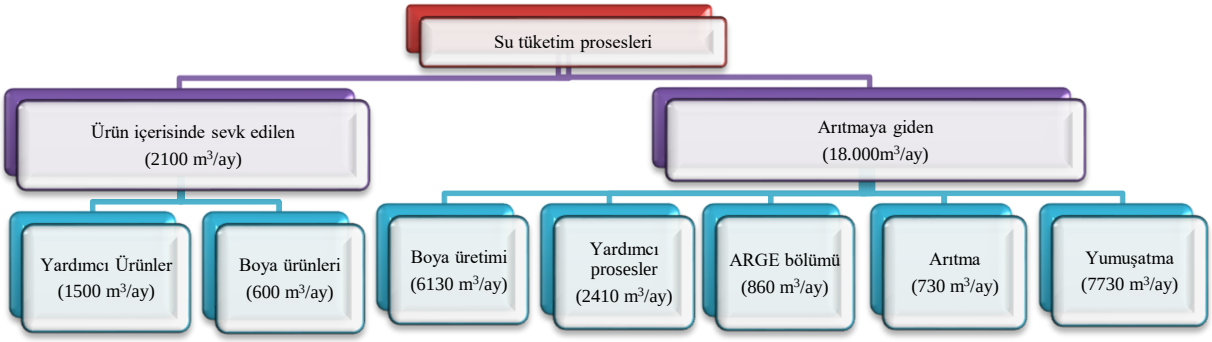
2.1.3. Boya Üretim Endüstrisi Atıksu Kaynakları

Boya üretiminden kaynaklanan atıksuların yeterli seviyede arıtılmadan yüzey sularına, yeraltı sularına ve toprağa verilmesi o alanda ekolojik problemlere neden olmaktadır. Arz-talep doğrultusunda boya üretiminin artması beraberinde kullanılan su miktarını ve buna bağlı olarak atıksu miktarını etkilemektedir. Boya üretim endüstrisi atıksuları yüksek renk içeriğiyle birlikte proseslerden gelen yan ürünler ve yardımcı kimyasallar nedeniyle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacına (BOİ) sahiptir. Atıksu içeriğinde bulunan bazı kimyasallar boyalar, tuzlar, asitler, sülfaktanlar, bağlayıcılar, indirgeyici ajanlar, kıvam artırıcılardır. Aynı zamanda bu endüstri yaklaşık 20.000 m^3/ay oranında su tüketimine sahip endüstrilerden biridir Şekil 2.2'de su tüketimi ayrıntılı olarak verilmiştir. Yoğun su kullanımı su kaynaklarının azalmasına neden olduğu için endüstri içerisinde yeniden kullanılabilir kalitede arıtımın gerçekleşmesi çevre ve ekonomi anlamında önemini artırmaktadır. Boya üretimi sırasında kullanılan ham maddeler boya türüne göre değişiklik gösterdiği için toplanan atıksuyun karakterizasyonu değişiklik göstermektedir (Pattanaik et al., 2020). Tuzluluk, yüksek sıcaklık, değişken pH (2-8), yüksek KOİ-BOİ özellikleri nedeniyle arıtılması güç olan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Boya üretim endüstrisi atıksu karakterizasyonu

Parametre	Değer Aralıkları	Parametre	Değer Aralıkları
pH	4,36-12,7	$BOİ_5$	25-1775 $mg.L^{-1}$
AKM	505-650 $mg.L^{-1}$	Pt-Co	>2180
VSS	415 $mg.L^{-1}$	TKN	8,65-16,00 $mg.L^{-1}$
TKOİ	4860-18500 $mg.L^{-1}$	NH_3	0,952-2,5 $mg.L^{-1}$
KOİ	3500-12000 $mg.L^{-1}$	Org-N	7,78-26,7 $mg.L^{-1}$
Sıcaklık	37-42 ^{o}C	TN	77,4-96,8 $mg.L^{-1}$
TOC	>933 $mg.L^{-1}$	İletkenlik	4,68-11,03 mS/cm

Endüstriyel atıksu içerisindeki başlıca kirletici parametreler KOİ, pH, renk, AKM, bulanıklık, ağır metaller ve yağ-grestir. Bu türdeki boyalı atıksuların yeterli oranlarda arıtılmadan deşarj edilmesi sonucunda içerdiği kimyasallar ve renkli yapısıyla fotosentezi sınırlandırması, eser miktarda arsenik, bakır, çinko gibi ağır metallerin ve klorun ortaya çıkması nedeniyle alıcı ortamdaki sucul yaşam için tehdit oluşturmaktadır (De Jager et al., 2014). Yapılan araştırmada boya endüstrisi atıksuyunun toksik özellik göstermesinin nedeni üretim aşamasında kullanılan pigmentler, solventler, reçineler ve diğer kimyasallardan kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 2.2. Boya üretim endüstrisi atıksu oluşum prosesleri ve atıksu miktarları

Su tüketim prosesleri içerisinde boya üretiminde oluşan atıksu zemin-ekipman yıkanması, evsel-tuvalet-banyo- yemekhaneden kaynaklı ve asit-alkali boya üretimi nedenleriyle oluşmaktadır. Yardımcı proseslerde ise nötr, asidik, alkali ürün kazan yıkamaları sonucunda atıksu oluşmaktadır. Yumuşatma proseslerinde oluşan atıksu kaynakları soğutma kulelerinden, buz ve buhar üretiminden, deiyonize su hazırlama proseslerinden kaynaklanmaktadır. Diğer boya üretim endüstrisi su tüketim prosesleri olan boya ürünleri ve yardımcı ürünlerde boya su oranı, aylık satış ve yardımcı malzeme su oranı nedeniyle atıksu oluşmaktadır (Pattanaik et al., 2020).

2.1.4. Boya Üretim Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri

Boya üretim endüstrisi atıksuları çeşitli boya pigmenti, solvent ve reçine içeriği nedeniyle arıtılmadan deşarj edilmesi ekolojik dengenin bozulması gibi büyük problemlere yol açmaktadır. Yapılan çalışmalarda endüstri içerisinde üretim kazanlarının yıkanması, boyanın filtrasyonu gibi işlemlerle boyanın yaklaşık %15' inin atıksuya karıştığı belirlenmiştir. Atıksu içerisindeki boyaların aromatik yapısının parçalanmasının zor olması atıksuyun arıtıma verimini düşürmektedir (Lucas & Peres, 2006a). Boya içeren atıksuların düşük maliyetli, yüksek enerji verimliliğine sahip ve yüksek artıma veriminin sağlanacağı yöntemler geliştirmeye yönelik yeni çalışmalar yapılmaktadır. Boya üretim endüstrisi atıksuları adsorpsiyon, ileri oksidasyon, koagülasyon, biyolojik arıtım, elektrokimyasal arıtım gibi yöntemlerle (Tablo 2.3) arıtılabilmektedir.

Tablo 2.3. Boya üretim endüstrisi atıksuyu arıtım yöntemleri

Biyolojik Arıtım	Kimyasal/ Fiziksel Arıtım	İleri Arıtım
• Biyolojik reaktörler	• Koagülasyon/ Flokülasyon a) Metal tuzları b) Bentonit c) Kireç d) Alüminyum sülfat • Aktif karbon adsorpsiyon • Membranlar	• Ozonlama • Hidrojen peroksit • UV+TiO_2 • Fenton prosesleri e) Fenton oksidasyonu f) Fotofenton oksidasyonu g) Elektro-Fenton oksidasyonu h) Fotoelektro-Fenton oksidasyonu • Ozonlama+UV • Katalitik arıtım

Koagülasyon/flokülasyon kimyasal arıtım yöntemleriden biri olup evsel atıksuların arıtımında kullanıldığı gibi endüstriyel atıksu arıtımında sık kullanılan bir yöntemdir (Kang et al., 2000). Boya içeren atıksularının koagülasyonla arıtımında genellikle metal tuzları ($Fe(SO_4)$ ve $FeCl_3$) kullanılmaktadır ve bu yöntemle atıksudaki AKM, bulanıklık, renk ve KOİ giderimi sağlanmaktadır (David et al., 2015). Ancak koagülasyon yönteminin yüksek miktarda çamur oluşturması önemli dezavantajıdır. Ayrıca koagülasyon sonucunda AKM giderim veriminin yüksek olmaması suda ince partiküllerin kalmasına neden olup ve atıksuyun deşarj edildiği alanda ekolojik sorunlara yol açabilmektedir. Koagülasyon yönteminin dikkate değer avantajı ise yoğun miktarda deşarj edilen atıksuyun arıtım maliyetinin düşük olmasıdır.

Adsorpsiyonla boya içeren atıksuların arıtımı işletme kolaylığı ve yüksek arıtma verimi gibi avantajlara sahiptir. Renkli atıksuların arıtımında kullanılan yaygın bir yöntem olup absorbanın gözenek çapına ve özelliklerine bağlı olarak arıtma verimi değişmektedir. En yaygın kullanılan adsorban aktif karbondur ve pahalı olması nedeniyle endüstriyel atıksu arıtımında tercih edilmemektedir. Aktif karbonun maliyetini düşürmek için biyolojik atıklardan (muz kabuğu, hindistan cevizi kabuğu vb.) üretilmektedir (Fazal et al., 2020; GilPavas et al., 2019; Nawaz & Ahsan, 2014). Yapılan araştırmalarda düşük maliyetli absorbanların arıtma veriminin düşük olduğu görülmüştür.

Membran biyorektörlerle (MBR) boyalı atıksu arıtımı diğer arıtma yöntemlerine kıyasla daha yüksek arıtma verimi sağlamaktadır. MBR genellikle içme suyu arıtımı, evsel atıksu arıtımında yaygın kullanılan bir yöntem olup ayrıca konsantre işlemlerinde kullanılan yöntemdir. Düşük işletme maliyeti, kolay kurulum ve düşük bakım maliyeti MBR yönteminin en önemli

avantajlarındandır. Bu avantajlara rağmen yatırım maliyetinin yüksek olması, atıksu içerisindeki tuz ve boyanın membranları tıkaması ve MBR sisteminden önce ön arıtım gereksinimi yöntemin uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır (De Jager et al., 2014; Jegatheesan et al., 2016; Sathya et al., 2019).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) atıksu arıtımında geleneksel yöntemlerin yetersiz kalmasıyla deşarj limitlerinin sağlanamaması sonucunda araştırmacılar tarafından geliştirilmiş yöntemlerdir. İOP sudaki ve atıksudaki birçok kirleticileri yok edebilen spesifik olmayan ve oldukça reaktif olan $O\dot{H}$ radikallerini üreten bir prosestir. İOP prosesleri kısaca hidroksil radikallerinin ($O\dot{H}$) reaktivitesiyle atıksu içerisindeki kirleticilerin giderilmesidir(Ledakowicz et al., 2012). H_2O_2, O_3, H_2O_2+TiO_2, Fenton oksidasyonu ve benzeri yöntemler sık kullanılan İOP prosesleridir. Arıtma sırasındaki radikallerin kaynağının farklı olması yöntemlerin verimlerini etkilemektedir. Oksidanların oksidasyon potansiyelleri (eV) araştırıldığında hidrojen peroksitin 1,77 eV, ozonun 2,07 eV, oksijenin 1,23 eV, hidroksil radikalinin 2,80 eV ve atomik oksijenin 2,42 eV potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Oksidasyon potansiyelinin hidrojen peroksitten yüksek olduğu hidroksil radikali atıksu arıtımında daha yüksek verim elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Hidroksil radikalleri kararsız olduğu için oksidasyonun devamlılığının sağlanması ancak sürekli radikallerin oluşmasıyla mümkün olmaktadır (Enric Brillas et al., 2009).

İleri arıtım yöntemlerinden olan ozonlama atıksu içerisindeki boyayı parçalayabildiği için arıtma verimi yüksek olan yöntemdir. Atıksu içerisindeki boyanın konsantrasyonu ve boya türüne bağlı olarak ozonlama arıtım verimi değişmektedir. Ozon üretimi pahalı bir yöntem olduğu için kurulum/işletim maliyetinin yüksek olması endüstrilerde kullanımını sınırlandırmaktadır (Bilińska et al., 2019; Selcuk, 2005).

2.2.FENTON OKSİDASYONU

Son yıllarda boya içeren atıksuların arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri olan Fenton oksidasyonu, ozonlama, fotokatalitik yöntemler ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Fenton oksidasyonu yöntemi tekstil endüstrisi atıksuyu, kozmetik endüstrisi atıksuyu ve özel boyaların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Fenton oksidasyonu hidrojen peroksit ve demir iyonlarının karışımıyla oluşan homojen katalitik oksidasyon işlemidir. Fenton oksidasyonunun en büyük avantajı uygulanabilirliğinin yüksek

olmasıdır. Kullanılan kimyasallar düşük maliyetle temin edilebilir ve özel bir ekipmana ihtiyaç bulunmamaktadır (Lindsey & Tarr, 2000).

Fenton oksidasyonu 1894 yılında H. J. H. Fenton tarafından bulunmuştur (Festos, n.d.). Fenton sulu çözelti içerisindeki tartarik asit demir tuzu varlığında bazı oksitleyici ajanlarla etkileşime girmesi çalışmalarını yürütmüştür. Zamanla Fenton oksidasyonuyla ilgili yapılan çalışmalarda yöntem geliştirilerek oksitleyici olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir tuzlarının kullanımı boya içeren atıksuların arıtımınında yaygınlaşmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında Fenton oksidasyonu ve Fenton oksidasyonu benzeri yöntemlerin kısa reaksiyon süresi içerisinde yüksek verimlerde renk ve KOİ giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Kimyasalların uygun maliyette elde edilebilmesi ve özel ekipmana gerek olmaması nedeniyle Fenton oksidasyonun avantajlarından biri de uygulama kolaylığıdır. Fenton oksidasyonu hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir tuzunun (Fe^{2+}) karıştırılarak asidik ortamda (pH=3-4) hidroksil radikallerinin oluşturulmasına dayanmaktadır. Fenton prosesinin genel kabul gören mekanizması, klasik Fenton reaksiyonuna uygun olarak hidroksil radikalinin oluşmasıyla başlar. Reaksiyon aşağıda verilmektedir (Bautista et al., 2007)**;**

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad k_2 = 6x10^{-3}.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyon asidik ortamda gerçekleştiği için alternatif olarak şu şekilde yazılabilir:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + OH^{\cdot} \qquad (2.2)$$

Fenton prosesinde $\dot{OH}$ oluşumu kimyasal problar veya spin tuzağı gibi spektroskopik teknikler kullanılarak doğrulanmıştır (Enric Brillas et al., 2009). Ek olarak, Fenton kimyasında yer alan hız sabitlerinin belirlenmesine yönelik temel çalışma puls radyoliz kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lindsey & Tarr, 2000).

Atıksu Fe^{3+}/Fe^{2+} çiftinin katalitik davranışıyla reaksiyon sırasında 2-3'lik optimum pH'da teorik olarak en iyi verimde arıtılabilmektedir. Az miktarlarda Fe^{2+} katalitik olarak reaksiyonun başlaması için yeterlidir. Bunun nedeni bu iyon Fenton benzeri reaksiyon ile pH 3'te Fe^{3+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonla yeniden üretilmesidir (Enric Brillas et al., 2009).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^{+} \qquad (2.3)$$

Reaksiyon 2.3, denge reaksiyonu 2.4'te oluşan $[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$ 'nin birinci dereceden reaksiyonun ardından Fe^{2+} ve hidroperoksil radikaline ($HO_2^{\cdot}$) dönüştürüldüğü iki aşamalı bir dönüşümle ilişkilidir.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow [Fe^{III}(HO_2)]^{2+} + H^+ \qquad K = 3.1x10^{-3}.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.4)$$

$$[Fe^{III}(HO_2)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \qquad k_1 = 2.7x10^{-3}.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.5)$$

Üretilen $HO_2^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ ile karşılaştırıldığında düşük bir oksitleme gücüne sahip olduğu için organik maddeye karşı yüksek oranda reaktif değildir. Yukarıda reaksiyon denklemlerinden görülebileceği gibi Fenton benzeri reaksiyon 2.3, Fenton reaksiyonu 2.5'den çok daha yavaştır. Fe^{2+}, reaksiyon 2.7'den organik bir radikal R ile reaksiyon 2.6'dan ve/veya reaksiyondan süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet-}$) ile Fe^{3+} 'ün $HO_2^{\cdot}$ ile indirgenmesiyle daha hızlı yenilenebilir (Enric Brillas et al., 2009).

$$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad k_2 = 2x10^3.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.6)$$

$$Fe^{3+} + R^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \qquad (2.7)$$

$$Fe^{3+} + O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad k_2 = 5x10^7.M^{-1} \qquad (2.8)$$

Üçüncül alkil radikalleri ve radikaller -OH, -OR veya-amid N grupları $M^{-1}.s^{-1}$ 'in k_2 değerlerine sahip en reaktif türler olduğu için reaksiyon 2.6'ya ait birkaç hız sabiti mevcuttur. Fenton reaksiyonu 2.1'in meydana gelmesi, reaksiyon 2.10 yoluyla $HO_2^{\cdot}$'nin reaksiyon 2.9 ve $O_2^{\cdot-}$'nin üretilmesi ve ayrıca $OH^{\cdot}$'nin doymuş (RH) veya aromatik (ArH) organikleri parçalamasıyla mümkündür, bu da reaksiyon 2.11 ve 2.12 yoluyla dehidrojenize veya hidroksile türevleri üretmektedir. Reaksiyon 2.12'de oluşan hidroksillenmiş radikal ayrıca reaksiyon 2.13'te gösterildiği gibi O_2 ile reaksiyona girebilir (Pignatello et al., 2006; Rothschild & Allen, 1958).

$$H_2O_2 + O^{\cdot}H \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \qquad k_2 = 2.7x10^7.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.9)$$

$$HO_2^{\cdot} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\cdot-} \qquad pK = 4.8 \qquad (2.10)$$

$$RH + O^{\cdot}H \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \qquad k_2 = 10^7 - 10^9.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.11)$$

$$ArH + O^{\cdot}H \rightarrow ArHOH^{\cdot} \qquad (2.12)$$

$$ArHOH^{\cdot} + O_2 \rightarrow ArOH + HO_2^{\cdot} \quad k_2 = 10^8 - 10^9 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.13)$$

Reaksiyon 2.3 ve reaksiyon 2.9'un H_2O_2'yi parçalamasıyla arıtımda bir rol oynadığını ve sonuç olarak Fenton reaksiyonu 2.1'le rekabet eden yan reaksiyonlardır. Hidroksile organikler ayrıca reaksiyon 2.7'de oluşan karbokatyon R^+'nin doğrudan hidrolizi ile reaksiyon 2.11'ten üretilebilir.

Pozitif yüklü karbona bitişik bir pozisyondan bir protonun salınması tercih edilirse bu reaksiyon engellenebilir ve bu da bir çift bağ oluşumuna yol açar. Öte yandan, radikal R^+, reaksiyon 2.7 ile Fe^{2+} 'nin rejenerasyonuna ve ayrıca reaksiyon 2.15 ile kendi kendine dimerizasyonuyla birlikte reaksiyon 2.14 yoluyla Fe^{2+}'nin parçalanmasına katılır.

$$R^{\cdot} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow RH + Fe^{3+} \qquad (2.14)$$

$$2R^{\cdot} \rightarrow R - R \qquad (2.15)$$

İnhibisyon reaksiyonları 2.14-2.24, organik substrat ile rekabet ederek reaktif radikallerin uzaklaştırılmasını destekler ve çeşitli deneysel parametrelerin aralığını kısıtlayabilir (Pignatello et al., 2006). Örneğin, bozucu reaksiyonun (2.17) varlığı, genellikle 1.0 mM'den düşük olan ortamda yüksek Fe^{2+} içeriğinin kullanımını sınırlamak için büyük önem taşır. Fenton reaktifi tarafından $OH^{\cdot}$ tüketimini teşvik eder ve Fenton oksidasyonunun oksitleme gücünü önemli ölçüde azaltır (reaksiyon 2.9 ve 2.17). 2.20-2.24 reaksiyonlarının oldukça yüksek hız sabitine rağmen, çamur içindeki zayıf radikal tür konsantrasyonları nedeniyle önemi nispeten düşüktür, bu da bazı radikal olmayan türlerin katılımını içeren diğer reaksiyonlarla karşılaştırıldığında oluşumlarını sınırlar (Bossmann et al., 1998; De Laat et al., 2004; Ensing et al., 2002).

$$Fe^{2+} + O\dot{H} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad k_2 = 3.2x10^8 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.16)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \qquad k_2 = 1.2x10^6 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.18)$$

$$Fe^{2+} + O_2^{\cdot -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \qquad k_2 = 1.0x10^7 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.19)$$

$$O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k_2 = 9.7x10^7 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.20)$$

$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k_2 = 8.3x10^5 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.21)$$

$$HO_2^{\cdot} + O\dot{H} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad k_2 = 7.1x10^5 . M^{-1} . s^{-1} \qquad (2.22)$$

$$O_2^{\cdot-} + O^{\cdot}H \rightarrow OH^- + O_2 \qquad k_2 = 1.01x10^{10}.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.23)$$

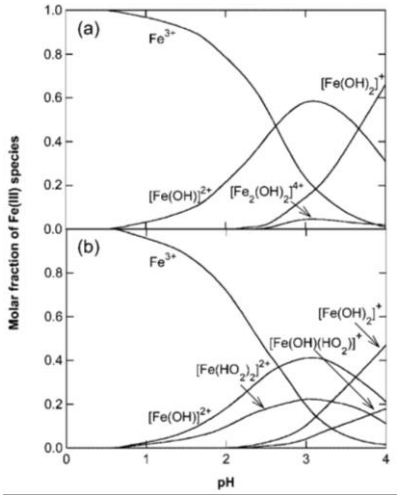
$$O^{\cdot}H + O^{\cdot}H \rightarrow H_2O_2 \qquad k_2 = 6.0x10^{9}.M^{-1}.s^{-1} \qquad (2.24)$$

Yapılan literatür araştırmasında çalışmalarda, Fenton reaksiyonu 2.1 oranının, klorür, sülfat, nitrat, karbonat ve hidrojen karbonat gibi inorganik iyonlarda olduğu gibi, radikal temizleyicilerin varlığına büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Ancak, bu durum her çalışma için geçerli değildir. Bu çelişkiye dayanarak, bazı araştırmacılar, Fenton prosesinde diğer oksitleyici ajanların oluşumunu tartışmışlardır. Elektron paramanyetik rezonans ölçümleri kullanılarak, belirli çalışma koşulları altında hipervalent demir komplekslerinin (örn. Fe (IV) iyonları) varlığına ilişkin deneysel kanıtlar bulunmuştur. Bu bulgudan yola çıkarak Kremer, aşağıdaki gibi bir mononükleer Fe (IV) kompleksinin oluşumunu önermiştir (Bossmann et al., 1998; De Laat et al., 2004; Ensing et al., 2002; Kremer, 1999).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + O^{\cdot}H + OH^- \qquad (2.25)$$

Hidroksil radikalinin tersine, demir iyonu $[Fe(OH)_2]^{2+}$ organik molekülleri sadece elektron transferi ile oksitleyebilir.

Fenton reaktifinin verimliliği, reaksiyon boyunca üretilen Fe^{3+}'ten Fe^{2+}'nin rejenerasyon yeteneğini kontrol eden sıcaklık, pH, H_2O_2 ve katalizör konsantrasyonları gibi çeşitli faktörlerin bir fonksiyonudur. Demir türlerinin katalitik aktivitesi esas olarak çözelti pH'ı ile belirlenir. pH 2.8'de, reaksiyon ortamında bulunan Fe^{2+} konsantrasyonu maksimumdadır ve bu da Fenton reaksiyonu 1'in en yüksek oranına yol açmaktadır. Bunun tersine, pH> 5 olduğunda Fe(III) türleri $Fe(OH)_3$ olarak çökelmeye başlar, böylece çözeltideki katalizör miktarını azaltır ve H_2O_2'yi O_2 ve H_2O'ya parçalar (Pignatello et al., 1999).



Şekil 2.3. Asidik sulu ortamda çözünebilen Fe(III) türleri a.) H_2O_2 yokluğu ve 1 mM Fe^{3+} varlığında, b.) 0.5 M H_2O_2 ve 0.5 mM Fe^{3+} varlığında

Şekil 2.3a ve 2.3b, Fenton oksidasyonunda kullanılan tipik koşullar olan sırasıyla H_2O_2 yokluğunda ve varlığında, sırasıyla 0.1 M iyonik güçte pH 4'e kadar 1 mM Fe(III) türlerini göstermektedir(Enric Brillas et al., 2009). Optimum pH 2.8'de, serbest Fe^{3+}'ün yaklaşık yarısı her zaman yığın halinde mevcuttur. Bu nedenle, bu tür koşullarda çalışmak için sıkı pH kontrolüne ihtiyaç vardır. Sıcaklık da önemli bir parametredir. Sıcaklık arttığında, reaksiyonların kinetiği artar, ancak aynı zamanda H_2O_2'nin O_2 ve H_2O'ya ayrışması büyük ölçüde hızlanır. Fenton reaktifinin her iki bileşeninin konsantrasyonu ile ilgili olarak, reaksiyona etkileri o kadar yakından bağlantılıdır ki, genellikle deneyler $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ oranının optimizasyonu temeline dayanmaktadır.

Fenton prosesinin atıksu arıtımı için temel avantajları şunlardır: (i) mevcut tesislerde kolay uygulamaya izin veren basit ve esnek çalışma, (ii) kullanımı kolay kimyasallar ve (iii) enerji girdisine gerek olmaması. Bununla birlikte, aşağıdaki dezavantajlar vurgulanmıştır: (i) nispeten yüksek maliyeti ve H_2O_2'nin depolanması ve taşınması ile ilgili riskler, (ii) dekontaminasyondan önce pH 2.0-4.0'da atık suların asitlendirilmesi için yüksek miktarda kimyasal harcanır ve/veya bertaraf edilmeden önce arıtılmış çözeltilerin nötralize edilmesi, (iii) arıtma sonunda bertaraf edilmesi gereken çamurunun birikmesi ve (iv) genel mineralizasyon, Fe(III) komplekslerinin oluşması nedeniyle mümkün değildir (Bautista et al., 2008).

İleri oksidasyon prosesleri arasında Fenton oksidasyonu boya içeren atıksu arıtımında toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan alifatik bileşikler, azo boyalar ve fenoller gibi kimyasalların arıtımında düşük maliyetli arıtım sağlar.

Kozmetik endüstrisi atıksuyu yüksek KOİ, renk, yağ, askıda katı madde ve deterjan içeriği nedeniyle arıtılması zor atıksulardan biridir. Biyolojik arıtım öncesinde BOİ/KOİ oranını yükseltilebilmesi için bazı çalışmalarda ön arıtım olarak Fenton oksidasyonu kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada pH'ın toplam organik karbon (TOK) giderimi üzerine etkisine bakılmıştır. Atıksuyun KOİ değeri değişken olduğu için H_2O_2 doz konsantrasyonu H_2O_2/KOİ olarak belirlenmiştir. Optimum pH olan 3 de en yüksek arıtıma veriminin elde edildiği belirlenmiştir. 25°C sıcaklık ve pH=3'de farklı H_2O_2 ve Fe^{+2} dozları ile Fenton oksidayonu yapılmıştır. 200 mg $Fe^{+2}.L^{-1}$ ve 2,12g H_2O_2/g KOİ olarak optimum dozlar belirlenmiş ve %90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Bautista et al., 2007).

Metil violet 6B boyasının Fenton oksidasyonuyla parçalanması çalışmasında optimum pH ın belirlenebilmesi için pH 2, 2.5, 3, 3.5 ve 4 denemeler yapılmıştır. Çalışma kapsamında en yüksek arıtma verimine (%97,6) pH= 3, H_2O_2=2.1 mM, Fe^{2+} = 0.06 mM, $[MV]_0$= 0.06 mM ve T=30°C koşullarıyla elde edilmiştir. Deneyler sonucunda düşük H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarıyla sağlanmıştır. Arıtım sonucunda atıksu deşarj edilebilir su kalitesine ulaşmıştır. Çalışmada boya içeren atıksuyun arıtılması yerine spesifik bir boyanın arıtılabilirlik çalışmasının yapılma nedeni Fenton oksidasyonuna dirençli boyanın belirlenmesidir (Samar & Ismail, 2010).

Endüstrilerde sıklıkla kullanılan boyalardan biri olan Reactive Black 5 azo boyasının Fenton oksidasyonuyla giderilmesi çalışması yapılmıştır. Çalışma kapsamında optimum artıma koşullarının belirlenmesi için farklı boya/Fe^{2+}/H_2O_2 konsantrasyonları denenmiştir. pH=3'de yapılan çalışmalarda $[H_2O_2]_0/[RB5]_0$=9.6:1 ve $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$=4.9:1 oranları kullanıldığında artıma verimi %97,5 olmuştur (Lucas and Peres).

Tekstil endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu ve Fenton oksidasyonu sonrası biyolojik arıtımı çalışması yapılmıştır. Tekstil atıksuyunun giriş KOİ ve TOK konsantrasyonları sırasıyla 2100 $mg.L^{-1}$ ve 465 $mg.L^{-1}$. Fenton oksidasyonu sonrası biyolojik arıtım deneyleri oda sıcaklığında (25ºC) ve pH=3'de yapılmıştır. 1518 $mgH_2O_2.L^{-1}$ ve 66,5 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ konsantrasyonlarıyla yapılan çalışma sonucunda %92 TOK giderim verimine ulaşılmıştır.

Sadece Fenton oksidasyonuyla yapılan arıtma çalışmasında aynı pH ve sıcaklıkta 1650 mgH_2O_2. L^{-1} ve 216 mg Fe^{2+}.L^{-1}konsantrasyonları kullanılmış ve %64 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Blanco et al., 2012).

2.3.FOTO-FENTON OKSİDASYONU

Foto-Fenton prosesi endüstriyel atıksu arıtılmasında en çok kullanılan proseslerden biridir. Zepp ve meslektaşlarının öncü çalışması, pH 2.8-3.5'te Fe(III) 'ün önde gelen formu olan $[Fe(OH)]^{2+}$ iyonunun, karanlık Fenton işleminin UV ışınlamasıyla foto-yardıma tabi tutulduğunda anahtar rol oynadığını göstermiş ve Foto-Fenton oksidasyonu çalışması yapılmıştır (Zepp et al., 1987). Bu proseste, enerji kaynağı olarak UVA (λ) 315-400 nm), UVB (λ) 285-315 nm) ve UVC (λ <285 nm) ışıklarını kullanabilir, ancak radyasyonun yoğunluğu ve dalga boyu organik kirleticilerin yok edilme oranı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Mufioz et al., 2008; Zapata et al., 2008).

Bu prosesin önemli dezavantajı, yapay ışık kullanımından kaynaklanan aşırı maliyettir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, güneş enerjili Foto-Fenton prosesinde maliyetsiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak güneş ışığının alternatif kullanımının (λ> 300 nm) atıksuyun arıtılması için de yararlı olduğunu göstermiştir.

Foto-Fenton oksidasyonu sürecindeki fotonların reaksiyona etkisi karmaşıktır. Hidroksil radikalleri, Fenton reaksiyonu 1'den üretilmektedir. Ancak Fe(III) türlerinin yüksek miktarlarda atıksu içerisinde birikiminin arıtımı yavaşlatması dezavantajıdır. Reaksiyona göre $[Fe(OH)]^{2+}$'nin indirgeyici fotolizinden kaçınılmaktadır, böylece Fenton reaksiyonu 2.1'i katalize eden ve ek $OH^{\cdot}$ üreten Fe^{2+} yeniden oluşturulmaktadır (Plgnatello, 1992; Zapata et al., 2008).

$$[Fe(OH)]^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + \dot{OH} \qquad (2.27)$$

Ek olarak, UV ışığı bazı oksidasyon yan ürünlerinin veya bunların Fe^{2+} rejenerasyonunu teşvik eden Fe(III) ile komplekslerinin fotodegradasyonunu indükleyebilir. Bu, reaksiyon 2.28'e göre Fe (III) -karboksilat türlerinin fotodekarboksilasyonu için geçerlidir (Lee & Yoon, 2004).

$$Fe(OOCR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\cdot} \qquad (2.28)$$

Örnek olarak, oksalik asit 250'den 580 nm'ye kadar fotonları abssorbe eden $Fe(C_2O_4)^-$, $Fe(C_2O_4)_2^-$, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ kompleksleri oluşturur ve fotodekarboksilasyonu metal yük transferiyle reaksiyon 2.29' takip eder (Safarzadeh-Amiri et al., 2017).

$$2Fe(C_2O_4)_n^{3-2n} + hv \rightarrow 2Fe^{2+} + (2n-1)C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \qquad (2.29)$$

Reaksiyon 2.30 ve 2.31'den H_2O_2'nin fotolizi, UVC bölgesinde 253.7 nm'de %90 ve 184.9 nm'de %10 olan Xe/Hg ark veya düşük basınçlı Hg lambaları kullanıldığında da meydana gelebilir. Dahası, bu iki radyasyon AOP uygulamaları için faydalıdır çünkü bunlar genellikle birçok kirleticinin absorpsiyon spektrumuna dahil edilir (Faust & Hoigné, 1990).

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\dot{O}H \qquad (2.30)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow \dot{H} + HO_2^{\cdot} \qquad (2.31)$$

Özetle reaksiyonlar dizisi iki ana reaksiyonla geniş bir şekilde tanımlanmaktadır: demirin aynı anda hidroksil radikallerinin üretimi ile oksidasyonu (%$HO^{\cdot}$) ve demirin yeniden Fe^{2+} 'e indirgenmesi, bu da sürecin sınırlayıcı aşamasıdır. Bununla birlikte reaksiyonlar bir dizi radikal yayılma reaksiyonunun meydana geldiği süreci tam olarak tanımlamamaktadır. Fakat özellikle belirtilmesi gereken durum Fenton prosesi temelde asidik pH (<4) değerinde etkili reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Asidik pH değerinde çalışılmasının nedeni demir komplekslerinin yüksek pH değerinde çözünmemesidir. Organik ligandların varlığı demirin kompleksleşmesini ve daha yüksek değerlerde gerçekleştirilmesini kolaylaştırır. Ayrıca liganddan metale yük transfer işlemi aracılığıyla Fe^{+3}'ün Fe^{+2}'ye rejenerasyonuna yardımcı olur ve onu bir katalitik forma dönüştürmektedir.

Bazı çalışmalarda Foto-Fenton prosesi için optimum pH değerinin 2,8 olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni çözeltideki baskın demir türü en fotoaktif demir iyon-su kompleksi olan $FeOH^{+2}$ olmasıyla birlikte demirin reaksiyona girmeden çökelmesi önlenebilmesidir.

Boya endüstrisi atıksuyunun Fenton ve Foto-Fenton oksidasyonuyla arıtılması çalışmasında farklı pH değerlerinde ve farklı H_2O_2 –Fe^{2+} konsantrasyonlarında KOİ giderim verimi araştırılmıştır (Torrades & García-Montaño, 2014). Çalışmada optimum pH değeri 3-3,5 arasında bulunmuştur. Oda sıcaklığında atıksuyun pH=3 olarak çalışmalar sürdürülmüştür. Çalışmada [H_2O_2]=73.5 mM ve [Fe^{2+}] =1.79 mM konsantrasyonları kullanılarak 120 dakika

reaksiyon süresi sonucunda KOİ giderim verimi %76,3 olarak bulunmuştur. Kalıntı H_2O_2 ölçümünde 120 dakika sonunda atıksu içerisinde H_2O_2 konsantrasyonun oldukça düşük olduğu bulunduğu bulunmuştur.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Foto-Fenton oksidasyonuyla arıtımı çalışmasında atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Foto-Fenton oksidasyonu için UVA Xenon lamba kullanılmıştır. 100 mgFe^{2+}.L^{-1} ve 10000 mg H_2O_2.L^{-1} konsantasyonunda 70ºC sıcaklıkta %67 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma kapsamında sıcaklığın ve H_2O_2 konsantasyonunun artışıyla artıma veriminin arttığı belirlenmiştir (Pérez et al., 2002).

Tekstil endüstrisi atıksularının FEF oksidasyonuyla arıtılması konusunda yapılan başka bir çalışmada renk ve KOİ giderimi araştırılmıştır. pH değeri 3'e getirilen atıksuda H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantasyonları sırasıyla 150 mg.L^{-1} ve 20 mg.L^{-1} olacak şekilde kimyasallar eklemiştir. Çalışma oda sıcaklığında yapılıp reaksiyon süresi 1 saat olarak ayarlanmıştır. Süre sonunda pH değeri yaklaşık 7'ye getirilip üst fazda renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda %93 renk ve %80 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Kang et al., 2000).

2.4.ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

Fenton'un reaksiyon kimyasına dayalı elekro ileri oksidasyon prosesi (EAOP), atıksu arıtımı için gelişmekte olan teknolojilerdir. Son yıllarda yapılan akademik çalışmalarla toksik ve kalıcı pestisitler, organik sentetik boyalar, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri ve çok sayıda endüstriyel kirleticiyle kirlenmiş atıksuyun arıtılabilirliğinde kayda değer gelişmeler yaşanmıştır. Elektro-Fenton prosesi süreci, bu tür EAOP'lar arasında önerilen ilk yöntem olarak kabul edilmektedir ve çok çeşitli ilgili süreçlerin temelini oluşturmaktadır(Enric Brillas et al., 2009).

EF teknolojisi, Fenton reaksiyonu yoluyla büyük miktarlarda oksidan ($\dot{OH}$) üretmek için arıtılmamış çözeltiye bir demir katalizörü ilavesiyle birlikte O_2 veya havayla beslenen uygun katotta H_2O_2'nin sürekli elektro-üretimine dayanmaktadır. Bölünmemiş bir hücrede, esas olarak anotta oluşan oksidan ($\dot{OH}$)olmak üzere, kirletici maddelerin reaktif oksijen türleriyle eşzamanlı olarak giderilmesiyle süreç karmaşıklaşmaktadır. Bunda dolaylı elektron oksidasyon yönteminin kimyasal Fenton işlemine kıyasla başlıca avantajları (M. A. Oturan, 2000; Mehmet A Oturan et al., 1999, 2007): (i) nakliyesi, depolanması ve ambalajlanmasıyla ilgili riskleri

önlemek için yerinde H_2O_2 üretimi, (ii) mekanik çalışmalara izin vermek için bozunma kinetiğini kontrol etme olasılığı, (iii) katotta Fe_2' nin sürekli rejenerasyonu nedeniyle organik kirleticilerin daha yüksek bozunma oranı, bu da çamur üretimini en aza indirir, (iv) operasyon parametreleri optimize edilmişse, nispeten düşük bir maliyetle genel mineralizasyonun fizibilitesi, (iii) katotta Fe_2'nin sürekli rejenerasyonu nedeniyle organik kirleticilerin daha yüksek bozunma oranı, bu da çamur üretimini en aza indirir ve (iv) operasyon parametreleri optimize edilmişse, nispeten düşük bir maliyetle genel mineralizasyonun fizibilitesidir.

EF ve ilgili teknolojilerin çoğunda, çözünür Fe $^{3+}$, E °) 0.77 V / standart hidrojen elektrot (SHE) ile elektrokimyasal kataliz olarak bilinen reaksiyon 2.32 ile katodik olarak Fe^{2+} 'ye indirgenebilir (Jacques AARON & Oturan, 2001);

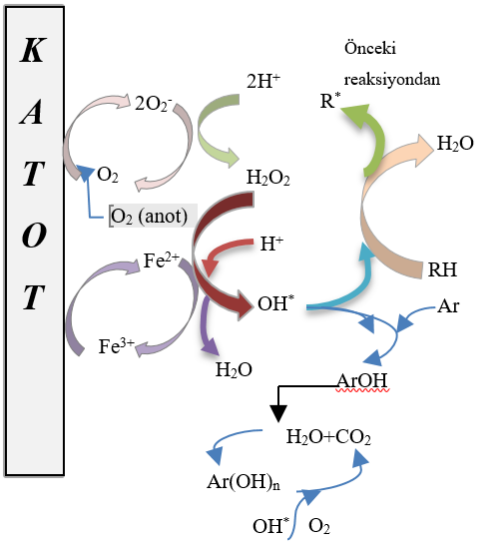
$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \qquad (2.32)$$

Reaksiyon 2.32 ile Fe^{2+} 'nın hızlı rejenerasyonu, Fenton reaksiyonu 2.1'den $\dot{OH}$ üretimini hızlandırır. İleri oksidasyon ve Fenton proseslerinden çok daha fazla bozunma etkinliğine sahip olan bu EAOP'larla elde edilen organik çözeltilerin dekontaminasyonunu artırır (Zhang et al., 2006).

Reaksiyon 2.33'den O_2'nin katodik indirgenmesi ve reaksiyon 2.34'ten Fe^{3+} iyonlarının eşzamanlı katodik indirgenmesiyle Fenton reaktifinin yerinde oluşumunu ele alan literatürdeki çalışmalar, organik elektrosentez için bazı aromatiklerin tek aşamalı hidroksilasyonuna ayrılmıştır. Bununla birlikte, düşük verimler ve reaksiyonun durdurulmasındaki zorluk, $\dot{OH}$ 'nin seçiciliğinin olmaması nedeniyle yaygın dezavantajları vardır (Tomat & Vecchi, 1971).

2.4.1. Katodik Fe^{2+} Üretimi

Organik kirleticilerin EF prosesiyle arıtılması Şekil2.4'de verilen katalitik döngüde gösterilmiştir. Reaksiyon 2.33'den O_2'nin ve reaksiyon 2.34'ten Fe^{3+} 'ün eşzamanlı indirgenmesi, Fenton'un $\dot{OH}$ ve Fe^{3+} üretimiyle elektrojenlenmiş H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki reaksiyon 2.1'de verilmiştir. Oksidan radikal, doymamış bileşikleri (RH) veya hidroksile aromatik kirleticileri (Ar), genel olarak CO_2'ye dönüşene kadar dehidrojenize edebilir. Ayrıca açıklandığı gibi elektrot potansiyeli ve alanı, pH, sıcaklık ve katalizör içeriği gibi faktörlere bağlı olan Fe $^{2+}$ 'nin katodik rejenerasyonu dikkate alınarak Fe^{3+}/Fe^{2+} çiftinin katalitik davranışını tespit etmek de gereklidir (Qiang et al., 2003).



Şekil 2.4. Elektro-Fenton Oksidasyonunda Katot üzerinde Fe^{2+} oluşumu reaksiyonları

Bazı akademik çalışmalarda, sabit bir potansiyel veya sabit akım yoğunluğunda 0.05 M $NaClO_4$ çözeltilerinde Fe^{2+}'yi elektrojenere ederek bölünmüş bir grafit / grafit hücrede demir çamuru üretimini en aza indirmek için en uygun koşullar oluşturulmuştur. 500 $mg.L^{-1}$ Fe^{3+} için j = 43 $mA.cm^{-2}$ 'ye karşılık gelen akım verimliliği, başlangıçtaki Fe^{3+} konsantrasyonuyla j'de doğrusal bir artış göstermektedir. Artan katot yüzey alanı ve sıcaklıla Fe^{2+} rejenerasyonunun hızlanması açısından optimum Ecat) -0.1 V / SCE bulunmuştur (Qiang et al., 2003). pH değeri 1.0-2.5 aralığında % 75-% 98 arasında rejenerasyon dereceleri elde edilmiş ve Fe^{3+} hidrolizi nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde bu oranlar hızla düşmüştür. Fe^{2+}, yalnızca E_{cat} = -0,8 V/SCE'ye kadar üretilebilir çünkü daha yüksek potansiyeller, E ° = -0,83 V / SHE ile 44 numaralı reaksiyondan H_2 evrimini destekler. Öte yandan, demir kaynağının seçimi büyük ölçüde katodun doğasına bağlıdır.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \qquad (2.33)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (2.34)$$

2.4.2. Heterojen Hidroksil Radikalinin Anodik Üretimi

Bölünmemiş bir hücrede organikler, Fenton reaksiyonu 2.1'den homojen olarak üretilen $OH^{\cdot}$ tarafından giderilmektedir, aynı zamanda su oksidasyonundan yüksek O_2-aşırı gerilim

anodunda (M) üretilen, heterojen olarak oluşturulmuş hidroksil radikalinin (M ($OH^{\cdot}$)) etkisiyle, reaksiyon 2.35 (Flox, Cabot, et al., 2006; Panizza et al., 2001; Panizza & Cerisola, 2005).

$$M + H_2O \rightarrow M\left(\dot{OH}\right) + H^+ + e^- \quad (2.35)$$

Oksitleyici ajanlar hem anot hem de katot reaksiyonlarından oluşturulabildiği için tüm proses "çift elektrokataliz" olarak adlandırılır. Reaksiyon 2.36'dan O_2 oluşumunun kapsamını en aza indirmek için yüksek oksidasyon gücü anotları, yani yüksek O_2 aşırı potansiyeline sahip anotlar gerektirir (Flox, Cabot, et al., 2006; Panizza et al., 2001; Panizza & Cerisola, 2005).

$$2M\left(\dot{OH}\right) \rightarrow 2M + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (2.36)$$

M($\dot{OH}$) 'nin oksidatif etkisi, Pt, SnO_2, PbO_2, IrO_2 veya RuO_2 gibi klasik elektrotlar için oldukça etkisizdir ve BDD anot olarak kullanıldığında çok daha etkilidir. Deşarj bölgesinde yüksek bir akımda çalışan reaktif BDD($\dot{OH}$), Pt($\dot{OH}$) 'den çok daha yüksek miktarlarda üretildiği ve aromatikleri ve karboksilik asitler gibi doymamış bileşikleri tamamen mineralize edebildiği bulunmuştur. Dahası, $\dot{OH}$'nin BDD üzerindeki düşük adsorpsiyon kabiliyeti, reaksiyon 48 ile H_2O_2'ye dimerizasyonunu desteklerken, bu anodun yüksek oksidasyon gücü, E ° = 1.51 V / SHE ve diğer zayıf oksitleme ile reaksiyon 2.38 ile su deşarjından ozon oluşumunu kolaylaştırır (Casado, 2019). Sülfat ortamı kullanıldığında sırasıyla 2.39 ve 2.40 reaksiyonlarından SO_4^{2-} ve HSO_4^- iyonlarının oksidasyonundan elde edilen $S_2O_8^{2-}$ iyon gibi maddeler.

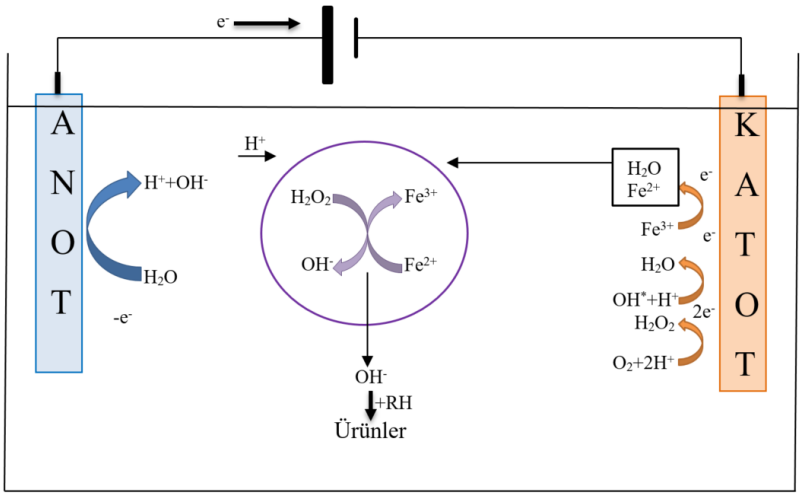
$$2BDD\left(\dot{OH}\right) \rightarrow BDD + H_2O_2 \quad (2.37)$$

$$3H_2O \rightarrow O_{3(g)} + 6H^+ + 6e^- \ (2.37) \quad (2.38)$$

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- \quad (2.39)$$

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2H^+ + 2e^- \quad (2.40)$$

Ek olarak BDD, klorlu kirleticiler veya klorür ortamı ile kullanıldığında, oksidan Cl_2, klorür iyonunun anodik oksidasyonundan gelen hacimde bulunur.



Şekil 2.5. Elektro-Fenton oksidasyonu sırasında elektrotlar arasında oluşan reaksiyonlar

Acid yellow 36 boyasının Elektro-Fenton oksidasyonuyla renk giderimi çalışmasında bor katkılı elmas (BDD) elektrot kullanılmıştır. Tekstil endüstrisi atıksu içeriğinde boya konsantrasyonu 10-200 $mg.L^{-1}$ aralığında olduğu için arıtma çalışmasında kullanılacak boya seyreltilerek konsantrasyonu 60$mg.L^{-1}$ olarak hazırlanmıştır. Çalışmada elektrotlar arası mesafe 2,5 cm olarak ayarlanmış ve 8, 15, 23 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Elektor-Fenton oksidasyonu için atıksu pH değeri 3'e getirilerek 0.1, 0.2 ve 0.3 $mmol.L^{-1}$ Fe^{2+} konsantrasyonu sağlacak şekilde $FeSO_4$ eklenmiştir. Çalışma sonunda Fe^{2+} = 0.24 $mmol.L^{-1}$, H_2O_2 = 80 $mg.L^{-1}$ ve 23 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda 48 dakika sonunda %97.8 renk giderim verimine ulaşılmıştır (Cruz-González et al., 2010).

Direct Yellow 4 diazo boyasının Elektro-Fenton oksidasyonuyla giderilmesi çalışmasında anot olarak BDD elektrot kullanılmıştır. Çalışmada boya konsantrasyonu 200 $mg.L^{-1}$ olacak şekilde seyreltilmiştir. 33.3 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda, 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonuyla pH=3.0 ve 35 ºC sıcaklıkta TOK giderim verimi 1 saatin sonunda %60 ve 120 dakika sonunda %80 olarak bulunmuştur (Garcia-Segura et al., 2012).

2.5.FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

Karbonlu katotların reaksiyon 2.41'e göre yüksek elektrokatalitik aktivitesisi homojen şartlar altında en yüksek verimde H_2O_2 üretim verimini sağlamaktadır. Bununla birlikte elektrolitik çözelti içerisinde biriken H_2O_2 konsantrasyonu büyük ölçüde kullanılan katot malzemesine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Bölünmemiş bir hücre kullanıldığında ara hidroperojsit radikali

aracılığıyla M anot yüzeyinde O_2'ye oksitlenir. Bu reaksiyon anot yüzeyiyle sınırlı olan reaksiyondan (reaksiyon 2.43) M($O\dot{H}$) olarak adlandırılan ara heterojen OH'den kaynaklanan O_2'ye anodik su oksidasyonunu inhibe eder (Enrique Brillas et al., 1996). Yüksek akımlarda reaksiyonda ozon oluşabilmektedir, Denklem 2.44.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (2.41)$$

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2. + H^+ + e^- \quad (2.42)$$

$$M + H_2O \rightarrow M(\dot{OH}) + H^+ + e^- \quad (2.43)$$

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (2.44)$$

Reaksiyon 2.43, AO'da organik kirleticilerin ana oksidan olan M($OH^{\cdot}$)'sını üretir. Bu işlemle aynı zamanda H_2O_2'in düşük oksidasyon kapasitesi nedeniyle AO'dan biraz daha yüksek bir oksidasyon gücüne sahip olan AO-H_2O_2 olarak adlandırılan katodik H_2O_2 üretiminide gerçekleştirebilmektedir (Enric Brillas et al., 2000). Fenton reaksiyonunda oluşan homojen OH ve karşılaştırılabilir koşullar altında Fenton bazlı EAOP (electrochemical advanced oxidation process) 'larda anotta üretilen heterojen M(.OH)'ın nispi oksidatif etkisini kontrol etmek için yapılan kör deney olarak yapılmasına rağmen AO-H_2O_2 arıtımı pratikte kullanışlı bir yöntem değildir. Hem AO hem de AO-H_2O_2 oksidanlarının oksidasyon gücü büyük ölçüde kullanılan anoda bağlıdır. Anot malzemesinin önemi Elektro-Fenton oksidasyonunda da oldukça yüksek olmasına rağmen Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda daha az öneme sahiptir. Bunun nedeni FEF prosesinde gelen fotonların organik oksidasyon üzerinde güçlü etkiye sahip olmasıdır (Sirés et al., 2006).

Üretilen H_2O_2'nin oksidasyon gücü, homojen Elektro-Fenton prosesinde büyük ölçüde 3'e yakın olan optimum pH değeriyle oluşturulmuş Fenton reaksiyonunda (Fe^{+3} ve homojen $OH^{\cdot}$ üreten) düşük miktarda Fe^{+2} eklenmesiyle büyük ölçüde artırılabilir, reaksiyon 2.45

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + \dot{OH} + OH^- \qquad k_2 = 63M^{-1}s^{-1} \quad (2.45)$$

Homojen Fotoelektro-Fenton oksidasyonu, asidik bir atıksuyun (pH=3-4) Elektro-Fenton oksidasyonuyla arıtmında aynı anda UV ışığına maruz bırakılmasını içermektedir. UVA lambalar 315-400 nm, UVB lambalar 280-315 nm ve UVC lambalar 100-280 nm dalga boyuna sahiptirler. UVA veya UVB ile FEF oksidasyonunun mineralizasyonu, $Fe(OH)_2$'in

fotoredüksiyonu ve reaksiyon 2.7'ye ek olarak pH=2,8-3,5'de ek olarak üretilen $OH^{\cdot}$ vasıtasıyla ekstra Fe^{2+} rejenerasyonu nedeniyle artmaktadır. UV ışığı kullanıldığında organik ara maddelerin ek fotolizi ve reaksiyonu yoluyla H_2O_2'in homolitik bağlarının yıkımıyla $\dot{OH}$ radikali meydana gelmektedir (Enric Brillas et al., 2004).

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + \dot{OH} \qquad (2.46)$$

$$Fe(OOCR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + \dot{R} \qquad (2.47)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\dot{OH} \qquad (2.48)$$

Asidik atıksu arıtımı ilgili sınırlamaların yanı sıra, yapay UV lambasının yüksek elektrik maliyeti, homojen Fotoelektro-Fenton prosedürünün endüstriyel ölçekte uygulanması yüksek maliyet nedeniyle handikap teşkil eder. Bu dezavantaj, solar enerjinin kullanılmasıyla Solar Fotoelektro-Fenton (SFEF) oksidasyonuyla maliyet azaltılabilmektedir. Güneş ışığından gelen λ>300 nm dalga boyundaki fotonlarla bu durum aşılabilmektedir. Çalışmada λ>400 nm dalga boyunda ışık absorpsiyonuyla ek fotoliz ile birleştirilen UV etkisinin sonucunda Fotoelektro-Fenton oksidasyonuna kıyasla organik kirleticilerin daha yüksek verimlerde giderildiği belirlenmiştir (Enric Brillas et al., 1998). Bununla birlikte homojen SFEF prosesinin uygulanması coğrafi bölgeye ve bölgenin klimatolojisine bağlı olarak günlük güneş ışığının saatlerine bağlıdır. Güneş ışığının olmadığı zamanlarda homojen Fotoelektro-Fenton prosesi uygulaması sonrası SFEF prosesi uygulamasının kombinasyonuyla endüstriyel atıksular daha yüksek verimlerde arıtılabilmektedir. Son zamanlarda katalizör geri dönüşümüyle çalışmayı amaçlayan birkaç heterojen FEF prosesi çalışmaları yapılmaktadır. Katı (çözünmez) katalizörler veya demirle işlevselleştirilmiş katodik malzemeler kullanılarak farklı yöntemler geliştirilmektedir (Guinea et al., 2008).

Gerçek atıksular büyük oranlarda SO_4^{2+} ve Cl^- iyonlarını içermektedir. Bölünmüş bir hücrenin katodik bölmesinde FEF ve SFEF proseslerinin uygulanmasında bu iyonlar inert olarak hücrede bulunurlar. Bölünmemiş hücre kullanıldığında ise her iki iyonda anotta oksitlenebilir ve ROS'tan farklı diğer oksidanların oluşumuna (aktif klor Cl_2/HClO/ClO^-, S_2O_8 persülfat) yol açar.

Fotoelektro-Fenton oksidasyonunun arıtma verimi çözeltinin pH'sına, elektrotların yapısına, kullanılan UV lamba türüne, ışık yoğunluğuna, hücre konfigürasyonuna, uygulanan akım ve

süresine, çözeltinin karışımına ve sıcaklığına, katalizöre ve kirletici konsantrasyonu dahil birçok değişkene bağlı olarak değişmektedir. Bu değişkenlerin organik kirletici maddelerin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi temelde boyanın absorbansının (A), kirletici konsantrasyonunun, toplam organik karbonun, kimyasal oksijen ihtiyacının mineralizasyon prosesinin izlenmesiyle belirlenebilir (Skoumal et al., 2008).

İndigo carmin boyasının Fotoelektro-Fenton oksidasyonuyla giderimi çalışması yapılmıştır. Çalışmada boya konsantrasyonu 220 $mg.L^{-1}$ olacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmış ve sıcaklığı 35ºC'ye gelene kadar ısıtılmıştır. Bor katkılı elmas anot kullanılmış ve kataliz olarak Fe^{2+} eklenmiştir. Akım yoğunluğu 33 $mA.cm^{-2}$ ve 150 $mA.cm^{-2}$ aralığında yapılan çalışmalarda 1.0 mM Fe^{2+} eklenmiştir. Çalışma sonucunda akım yoğunluğunun artmasıyla artıma veriminin arttığı belirlenmiştir. 7 saatlik akım süresi sonucunda 33 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda %87 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Flox, Ammar, et al., 2006).

Direct yellow 4 diazo boyasının Fotoelektro-Fenton oksidasyonuyla giderilmesi çalışmasında boya konsantrasyonu 200$mg.L^{-1}$ olarak ayarlanmıştır. 35ºC atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Akım yoğunluğu 33.3 $mA.cm^{-2}$ ve reaskiyon süresi 120 dakika olarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Fotoelektro-Fenton oksidasyonu için UVA kullanılmıştır. Çalışma sonucunda reaksiyon süresinin ver akım yoğunluğunun artmasıyla artıma veriminin arttığı belirlenmiş ve 2 saat sonrasında %97 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Garcia-Segura et al., 2012).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.DENEYLERDE KULLANILAN ATIKSU VE ÖZELLİKLERİ

Çalışmada tekstil boyaları, tekstil kimyasalları, baskı boyaları, baskı kimyasalları, dijital baskı boyaları, dijital baskı kimyasalları, denim boyaları, denim kimyasalları, kağıt boyaları, kağıt kimyasalları, elektrostatik toz boya, masterbatch ve optik beyazlatıcılarının üretimi yapılan bir boya üretim endüstrisinden alınan atıksu numuneleri kullanılmıştır. Çeşitli üretim proseslerinden çıkan atıksu karışım havuzundan alınan numuneler seyreltme yapılmadan kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu karakterizasyonu Tablo x verilmiştir.

Tablo 3.1. Boya üretim endüstrisi atıksu karakterizasyonu

Parametre	**Değer Aralıkları**	**Parametre**	**Değer Aralıkları**
pH	2,0-9,7	**$BOİ_5$**	4932 $mg.L^{-1}$
KOİ	6000-9000 $mg.L^{-1}$	**TKN**	13,16 $mg.L^{-1}$
Sıcaklık	45 °C	**Pt-Co>**	2000

3.2.DENEYDE KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

3.2.1. Deneyde kullanılan kimyasallar

Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu işlemlerinde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların marka/özellikleri Tablo X de verilmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar, markaları ve kullanım amaçları

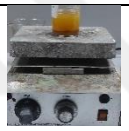
Kimyasal madde	**Markası**	**Kullanım amacı**
H_2O_2 (%35)	Merck	Fenton, Foto-Fenton , Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu
H_2SO_4 (%95-97)	Merck	Fenton oksidasyon proseslerinde pH ayarlaması
$Fe(SO_4)$	Lach:Ner	Fenton, Foto-Fenton , Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu
NaOH	Merck	Fenton oksidasyon proseslerinde pH ayarlaması
Etanol	Merck	Elektrotların yüzeylerinin temizlenmesi
$HgSO_4$	Merck	KOİ analizi
$K_2Cr_2O_7$	Merck	KOİ analizi
Ag_2SO_4	Merck	KOİ analizi
HCl	Merck	Elektrotların yüzeylerinin temizlenmesi

3.2.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve analizler

3.2.2.1.Cihazlar

Çalışmada Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyon prosesleri denenmiştir ve deneyler sırasında kullanılan cihazlar aşağıda tabloda verilmektedir.

Tablo 3.3. Çalışmada kullanılan cihazların marka ve görünümleri

Cihazlar	**Marka/Özelikler**	**Görünüm**
Fenton oksidasyonu reaktörü	Cam beher	
Hassas terazi	Gec avery (AB-0003-K)	
pH metre	HACH sc1000	
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Chiltern Hotplate Mgnetic Stirrer HS31	
Spektrofotometre	HACH	
Termoreaktör	HACH DRB 200	
TOK cihazı	Shimatsu	
UV cihazı	Atlas Sun Test	
DC akım cihazı	Manson 1-36VDC 10A	
Otomatik pipet	Brand	

3.2.2.2.Analizler

Tez kapsamında boya üretim endüstrisi atıksularının Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonlarıyla arıtılabilirliği incelenmiştir. Arıtılabilirlik çalışmaları ve optimum koşulların ayarlanması için analizler yapılmış olup Tablo X'de verilmiştir.

Tablo 3.4.Çalışma kapsamında yapılan analizlerin yöntemleri ve amaçları

Analizler	Yöntem	Amaç
KOİ	Closed Reflux-Colorimetric	Arıtım sonrası deşarj standardı kontrolü
TOK	Termal katalitik yakma (ISO 8245)	Kalıntı H2O2 girişimi olmadan arıtım verimi hesabı
Renk	Spektrofotometrik	Yoğun renk içeren atıksuyun arıtım sonrası renk giderim veriminin belirlenmesi
Çamur hacmi	Çamur hacim indeksi analizi	Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda oluşan çamur oranlarının karşılaştırılması
pH	Electrometric Metot (SM 4500-H+B)	Fenton oksidasyonu için gerekli olan asidik şartın ayarlanması ve oksidasyon sonrası atıksuyun nötr hale getirilmesi

Çalışma kapsamında arıtım verimi hesaplaması aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$V(\%) = \left[\frac{C_{0-}C_e}{C_0}\right] x100$$

Eşitlikte;

V: Arıtma verimi

C_0: Giriş atıksu kirletici konsantrasyonu, $mg.L^{-1}$

C_e: Çıkış atıksu kirletici konsantasronu, $mg.L^{-1}$

Çoğu arıtım çalışmalarında zaman karşı $In(A_0/A)$, $In(C_0/C)$ veya $In(TOK_0/TOK)$ sonuçları birinci derece kinetikle uyumlu olarak grafikte düz çizgiler vermektedir. Bu renk giderimi, bozunma veya mineralizasyon işleminin elektrolitik sistemde üretilen oksitleyici ($\dot{OH}$) miktarıyla sınırlıdır.

Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan akım yoğunluğu hesabı aşağıda verilmiştir.

$$S = \frac{I}{A}$$

S: Akım yoğunluğu, A/mm^2

I: Akım, amper

A: Elektrot yüzey alanı, cm^2

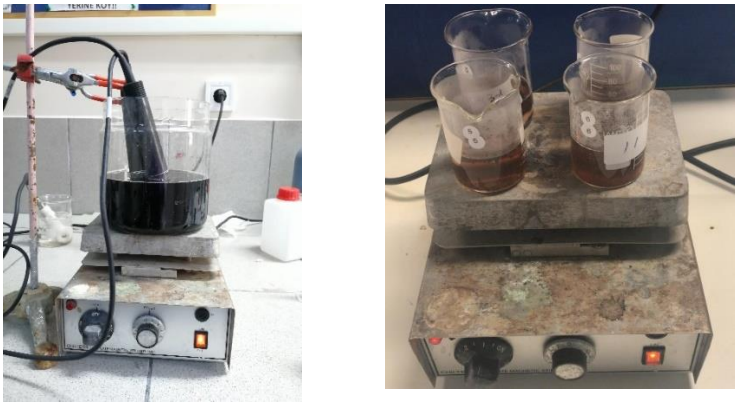
Çalışmada 5V ve 10V akım kullanılarak Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonu gerçekleştirilmiş olup her iki akımın yoğunlukları Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan volt, akım ve akım yoğunluğu

Volt	**Akım**	**Akım yoğunluğu mA/cm^2**
10V	1.5A	75
5V	1A	50

3.3.FENTON OKSİDASYONU

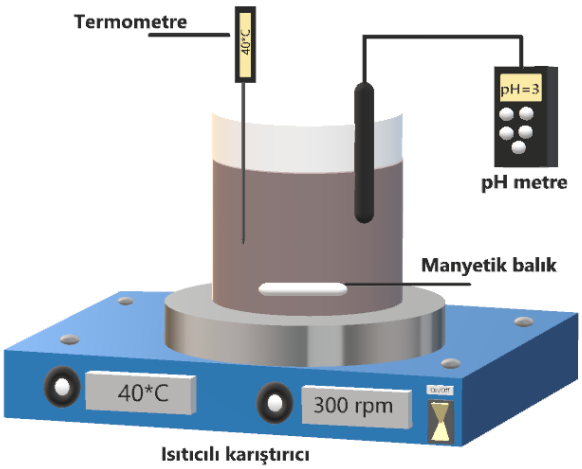
Boya üretim endüstrisi atıksuları farklı üretim proseslerine sahip olmaları nedeniyle atıksu karakterizasyonuda buna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tez kapsamında farklı türlerde boya üretimi yapan bir endüstriye ait olan atıksu kullanıldığından farklı zamanlarda alınan atıksuların kirlik yükleri ve pH değerleri değişiklik göstermiştir. pH değeri düşük olan atıksu için NaOH (0,1M) ve pH değeri yüksek olan atıksu için H_2SO_4 (0,1M) kullanılarak Fenton oksidasyonunda gerekli olan pH=3'e ayarlanmıştır. Atıksuyun sıcaklığı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak 40°C' ye getirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Fe^{2+} ve H_2O_2 aynı anda eklenerek 20 dakika 400 rpm de karıştırılmıştır. Daha sonrasında 30 dakika 50 rpm'de karıştırılmıştır. Sıcaklığının 40°C'nin altına düşmemesi için 1 saatlik çökelme sırasında atıksu ısıtılmaya devam edilmiştir, pH yaklaşık 7'ye ayarlanmıştır.



a. b.

Şekil 3.1. Fenton oksidasyonu a.) pH ayarlaması b.) reaskiyon anı

Boyalı atıksuların arıtılmasında Fenton oksidasyonu kullanılan bir yöntemdir. Literatürde tekstil atıksuyu ve tek boya türünde arıtım çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan boya üretim endüstrisi atıksuyu farklı boyaları içermesi ve üretim sırasında çeşitli kimyasalların kullanılması nedeniyle atıksu karakterizasyonu açısından tekstil endüstrisinden ayrılmaktadır. Yapılan literatür araştırmasında boya üretim endüstrisinin Fenton oksidasyonu ve Fenton oksidasyonu benzer yöntemleriyle arıtılması konusunda az sayıda çalışma vardır. Bu nedenle Fenton oksidasyonu için gereken Fe^{2+}/H_2O_2 oranı optimizasyon çalışmasıyla elde edilmiştir, Tablo 3.6.



Şekil 3.2. Fenton oksidasyonu düzeneği

Tablo 3.6. Boya üretim endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonuyla arıtımında optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranının bulunması için yapılan analizler

Analiz	Fe^{2+}(mg.L^{-1})	H_2O_2 mg.L^{-1}	Ham Boya Üretim Endüstrisi atıksuyu KOİ değeri mg.L^{-1}	Fenton oksidasyonu sonrası KOİ değeri mg.L^{-1}	Arıma verimi (%)
1	25	6000	3500	3450	1
2	50	6000	3500	2442	30
3	75	6000	3500	2208	37
4	100	6000	3500	1684	52
5	75	12000	3500	2166	38
6	75	3000	3500	1492	57
7	200	18000	3500	1123	68
8	25	15000	3500	2050	41
9	75	4000	3500	1494	57
10	50	5000	6420	3205	50
11	50	2500	6420	3510	45
12	50	800	6420	5097	21
13	150	2500	6420	3302	49
14	50	2000	6420	3636	43
15	50	1500	6420	4300	33
16	75	1000	6420	5084	21
17	75	1250	6420	4616	28

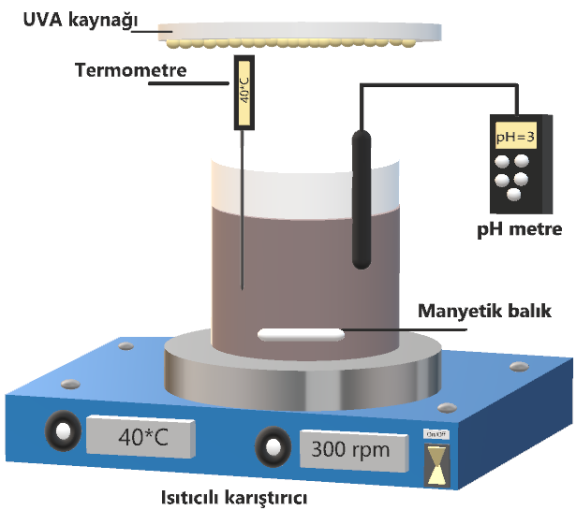
Tablo 3.6' daki arıtma verimlerine bakıldığında en yüksek arıtma veriminin %68 oranıyla 200 mg.L^{-1} Fe^{2+}-18000 mg.L^{-1} H_2O_2 konsantrasyonlarında olduğu görülmektedir. Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonu çok yüksek olduğu için maliyet açısından uygun olmamıştır. Ayrıca KOİ giriş değeri H_2O_2'nin yüksek konsantrasyonda kullanılmasına rağmen deşarj sınır değeri olan 1000 mg.L^{-1} KOİ değerinin altına düşürülememiştir. Diğer doz oranlarına bakıldığında düşük konsantrasyonda Fe^{2+} ve yüksek konsantrasyonda H_2O_2 kullanılması durumunda arıtma verimi oldukça düşük çıkmıştır. Genel olarak tablo X incelendiğinde her iki kimyasalın birbirine yakın konsantrasyonlarında artıma veriminin %40-60 arasına değiştiği görülmektedir. Çalışma kapsamında artıma verimi açısından farklı yöntemler karşılaştırılacağı için optimum doz değerler seçilirken yüksek arıtma verimi ve düşük maliyet olması göz önüne alınmıştır. Tablo 3.6' deki KOİ arıtım verimlerine göre seçilen dozlar Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Çalışma kapsamında Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları

Çalışmada Kullanılan Dozlar	Fe^{2+} mg.L^{-1}	H_2O_2 mg.L^{-1}
Doz 1	100	6000
Doz 2	75	3000
Doz 3	150	2500
Doz 4	50	2000

3.4.FOTO-FENTON OKSİDASYONU

Foto-Fenton oksidasyon çalışmasında farklı dozlarda ve farklı ışık yoğunluklarında arıtma verimi karşılaştırılması yapılması için 4 farklı doz (Tablo3.7) ve 3 farklı ışık yoğunluğu çalışılmıştır. Foto-Fenton oksidasyonunda UV ışık kaynağı olarak kullanılan Atlas Suntest CPS+ cihazındaki UV lambası dalga boyu 400 nm ve gücü 600W'dir. Kimyasal dozları 100 mg Fe^{2+}.L^{-1} -6000 mg H_2O_2.L^{-1}, 75 mg Fe^{2+}.L^{-1} -3000 mg H_2O_2.L^{-1}, 150 mg Fe^{2+}.L^{-1} -2500 mg H_2O_2.L^{-1}, 50 mg Fe^{2+}.L^{-1} -2000 H_2O_2 mg.L^{-1} ve ışık yoğunlukları 250 W/m^2, 500 W/m^2, 750 W/m^2' dir.



Şekil 3.3. Foto-Fenton oksidasyonu düzeneği

Foto-Fenton oksidasyonu için atıksu numunesi pH değeri NaOH&H_2SO_4 kullanılarak 3'e ayarlanmış ve 42°C'ye kadar ısıtılmıştır. 42°C'ye kadar numunelerin ısıtılmasının nedeni Şekil 3.4'de verilen Atlas Sun Test cihazı içerisinde karıştırıcı üzerinde dozlama yapılırken numunelerin sıcaklıklarının düşmesinin önlenmesidir. Cihaz içerisinde Tablo 3.7' de

verilen doz oranlarına göre kimyasallar eklendikten sonra cihazın kapağı kapatılmıştır. Cihaz ışık yoğunluğu 250 W/m^2 ve cihaz içerisindeki sıcaklık 40°C olacak şekilde çalıştırılmıştır. Karıştırma cihazı 400 rpm'e ayarlanmıştır ve 20 dakika karıştırıldıktan sonra 20 dakika 50 rpm'de karıştırılmıştır. Çökelme sonrası pH yaklaşık 7'ye ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra cihazda UV lamba açık olacak şekilde 1 saat beklenmiştir. Aynı işlemler 500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık dozlarında da uygulanmıştır.



a. b.

Şekil 3.4. Atlas Suntest cihazı a) Cihazın çalışırken dış görünüşü, b) cihazın iç görünüşü

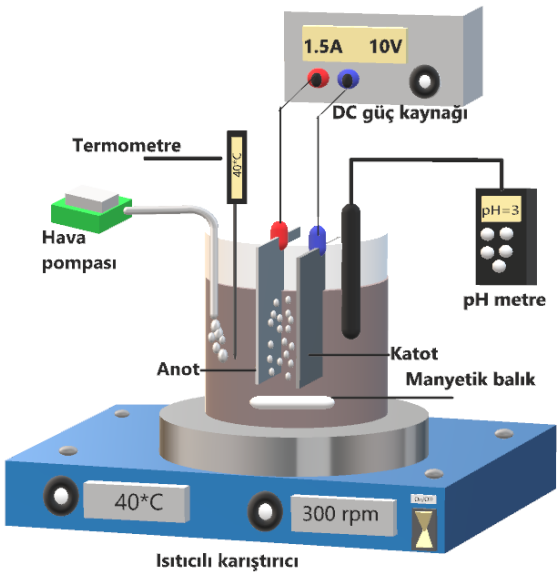
3.5.ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

Elektro-Fenton oksidasyonu çalışmasında anot ve katot olarak Şekil 3.5'de verilen paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotların boyutları 2 cm x 10 cm'dir. Bu nedenle arıtım için ilave Fe^{2+} kullanılmamıştır.



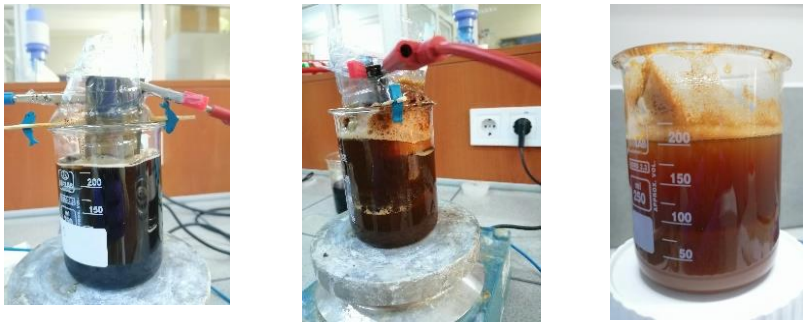
Şekil 3.5. Elektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan paslanmaz çelik elektrotlar

Atıksu numunelerine sadece Fenton oksidasyonunda belirlenen 4 farklı dozdaki (Tablo 3.7) 6000 mg.L^{-1}, 3000 mg.L^{-1}, 2500 mg.L^{-1} ve 2000 mg.L^{-1} H_2O_2 eklemesi yapılmıştır. Atıksuların pH'ı NaOH&H_2SO_4 kullanılarak 3'e ayarlanmış ve atıksular 40°C'ye kadar ısıtılmıştır. Elektrik akımı için Tablo 3.3'de verilen 36V ve 10A Ayarlı DC Güç Kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Elektro-Fenton oksidasyonu düzeneği

5V ve 10V olarak farklı iki akım çalışması yapılmıştır. Optimum akım süresinin belirlenmesi için 2,5,7 ve 10 dakikalık denemeler yapılmıştır. Ancak 10 dakikalık akım sonrasında oluşan çamur hacminin atıksu hacmine oranı yaklaşık %50 olması nedeniyle uygun bulunmamış ve 10 dakikalık süre çalışmada kullanılmamıştır. Belirtilen sürelerde sabit voltajda çalışma yürütülürken atıksu sıcaklığının 40°C< olmaması için ısıtma işlemi devam etmiştir. Atıksu içerisine hidrojen peroksit eklemesi yapıldıktan hemen sonra akım başlatılmıştır ve deney süresince elektrotların birbirine dokunması/uzaklaşması önlenmiştir, Şekil 3.7. Elektrotlar arası mesafe 1 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Akım süresince ve akım kesildikten sonra 300 rpm'de 30 dakika karıştırma işlemi devam etmiştir. Akım sırasında hava pompasıyla atıksu içerisine düşük debiyle hava verilmiştir. Çökelme sonrası pH yaklaşık 7'ye ayarlanmıştır.

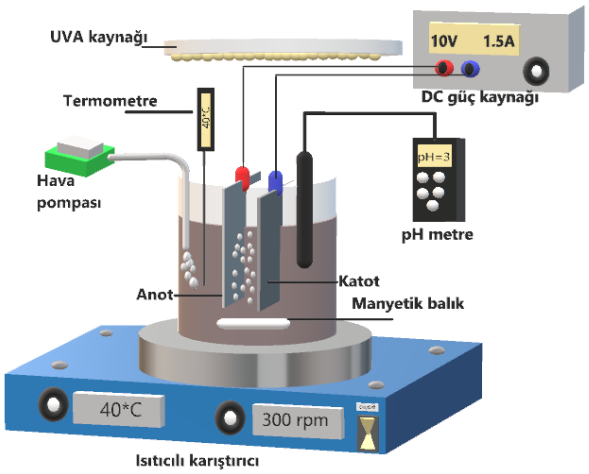


a. b. c.

Şekil 3.7. Elektro-Fenton oksidasyonu uygulaması a.) akım verilmeye başladığı an, b.) akım süresi 5 dk, c) akım bittikten sonra

3.6.FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

Fotoelektro-Fenton oksidasyonu için atıksu yaklaşık pH=3'e ayarlanmıştır. Atıksu 42°C'kadar ısıtılmıştır. Tez kapsamında Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan 250, 500 750 W/m^2 ışık yoğunlukları ve Elektro-Fenton oksidasyonunda kullanılan akımlar (5V-10V)/akım süresi (2,5,7 dakika) kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akımda 2,5,7 dakikalık sürelerde Fotoelektro-Fenton oksidasyonu yapılmıştır. Aynı şekilde diğer ışık yoğunluklarında da akım ve süreleri kullanılarak Fotoelektro-Fenton oksidasyonu yapılmıştır. pH'ı ayarlanan atıksu 300 rpm'de çalışan karıştırıcının üzerine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Fotoelektro-Fenton oksidasyonu düzeneği

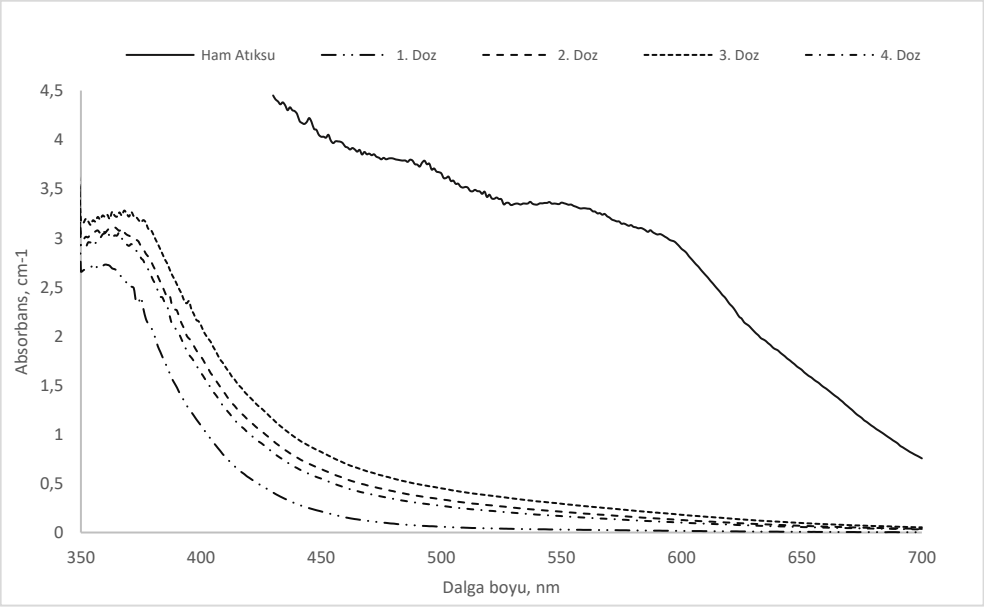
Atıksu içerisine Tablo 3.7'de verilen konsantrasyonda H_2O_2 dozu eklendikten sonra akım başlatılmış ve belirlenen süre boyunca akım verilmiştir. Bu süre zarfında atıksu Atlas Sun Test cihazının içerisinde olup ışık verilmeye başlanmıştır. Akım süresi bittikten sonra karıştırma işlemi aynı rpm'de 30 dakika devam etmiştir. Sonrasında karıştırıcı hızı 50 rpm'e düşürülerek 20 dakika daha karıştırılıp kapatılmıştır. 1 saat çökelme süresi bitene kadar Atlas Sun Test cihazı çalıştırılmıştır. Çökelme sonrası pH yaklaşık 7'ye ayarlanmıştır.

4. BULGULAR

Çalışma kapsamında boya üretim endüstrisi atıksuyunun Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyon yöntemleriyle arıtımı incelenmiştir. Çalışmada farklı H_2O_2-Fe^{2+} konsantrasyonlarının arıtım verimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca Foto-Fenton oksidasyonunda farklı ışık yoğunluklarının, Elektro-Fenton oksidasyonunda farklı akım ve akım sürelerinin, Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda ise hem farklı ışık yoğunluklarının hem de farklı akım ve akım süresinin kombinasyonlarının atıksudan KOİ, renk, TOK giderim verimleri izlenmiştir. Bunlara birlikte endüstriyel atıksuyun arıtılmasından sonra büyük problem olan artıma çamur hacminin uygulanan dozlara göre karşılaştırması yapılmıştır.

4.1.FENTON OKSİDASYONU

Fenton reaksiyonun düşük pH değerinde Fe^{2+} ve hidrojen peroksitin bozunması sonucu oluşan hidroksil radikallerinin reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Reaksiyon sırasında hidroksil radikallerinin kaynağı hidrojen peroksit olduğu için reaksiyon sırasında ortamdaki H_2O_2 konsantrasyonu arıtma verimini etkilemektedir. Bu nedenle çalışmada kullanılan Doz 2 ve Doz 4'de Fe^{2+}/H_2O_2 oranı aynı olmasına rağmen hidrojen peroksit konsantrasyonu değişiklik göstermektedir. Fenton oksidasyonu için 40°C'deki atıksuyun pH'ı yaklaşık 3 ayarlanmıştır.

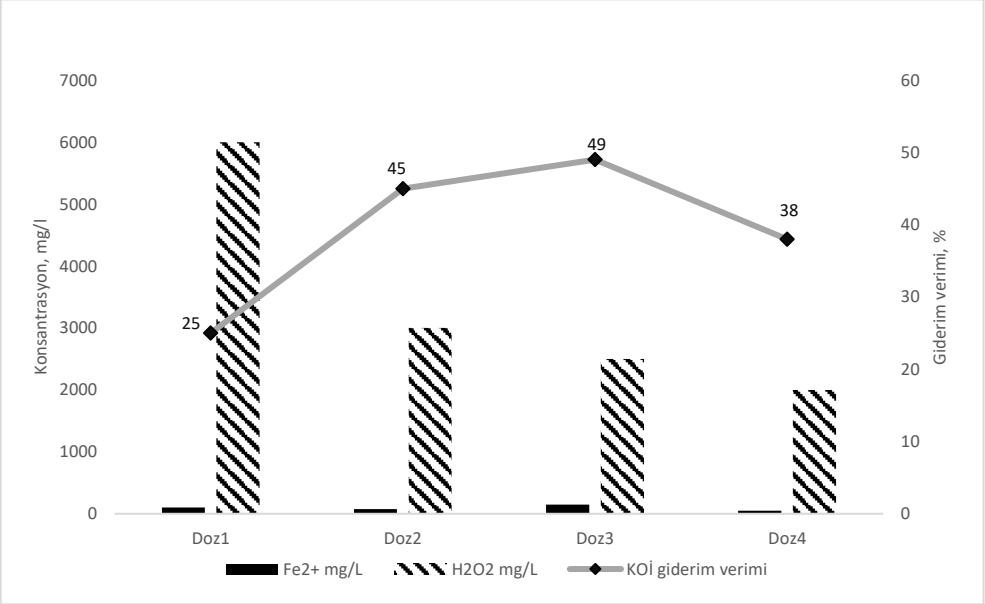


Şekil 4.1. Fenton oksidasyonuyla farklı dozlarda renk giderim verimleri (1.doz: 100mg Fe^{2+}. L^{-1}-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 500mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 $.L^{-1}$)

Atıksuya 4 farklı konsantrasyonda (Doz1, Doz2, Doz3, Doz4) Fe^{2+}-H_2O_2 uygulanmıştır. Uygulanan dozların renk giderimine etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi en yüksek H_2O_2/ Fe^{2+} oranına sahip olan Doz1 uygulaması sonunda en iyi renk giderim verimi sağlanmıştır. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip olması renk giderim veriminin diğer uygulanan dozlara kıyasla daha iyi olmasını sağlamıştır. Aynı H_2O_2/ Fe^{2+} oranına sahip olan Doz2 ve Doz4 uygulamasında renk giderim verimleri birbirine yakın olmuştur.

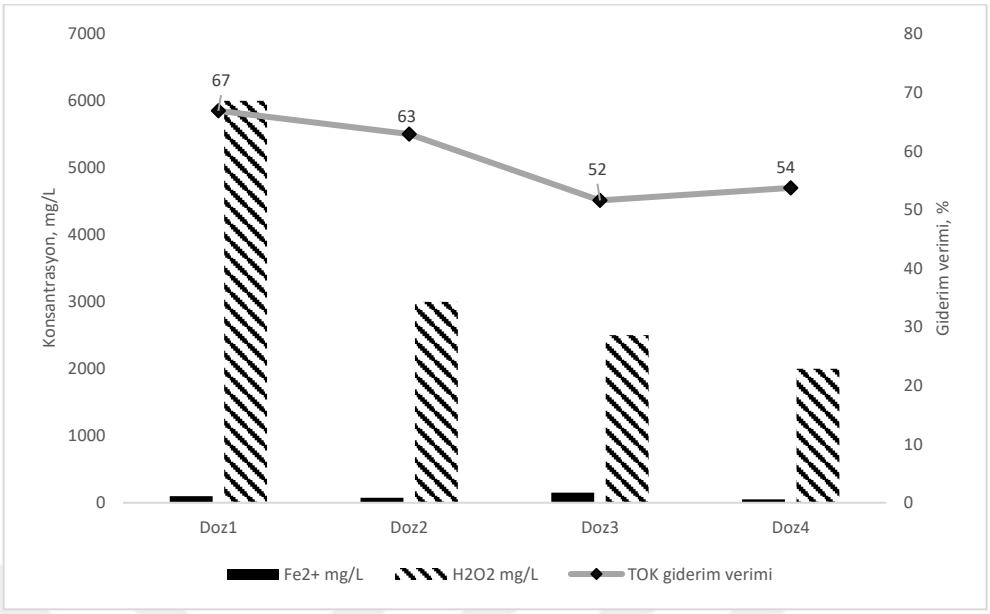
Robert Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada FBL, FBB, S-RL boyalarının Fenton ve Foto-Fenton oksidasyonunda farklı pH değerlerinde ve H_2O_2/Fe^{2+} konsantrasyonlarında renk, TOK giderimi ve çamur oluşumu araştırılmıştır (Liu et al., 2007). Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonu 33,3g.L^{-1} ve üzeri, Fe^{2+} konsantrasyonu ise 1 g.L^{-1} ve üzere olacak şekilde ayarlanmıştır. Renk giderim verimi FBL ve FBB boyalarında 33,3 g H_2O_2.L^{-1}-1gFe^{2+}.L^{-1} olduğunda S-RL boyasında ise 33,3 g H_2O_2.L^{-1}-1g Fe^{2+}.L^{-1} konsantrasyonda %99 renk giderim verimine ulaşılmıştır. Diğer yüksek konsantrasyonlarda verim %100 olmasına karşın kullanılan kimyasal miktarı oldukça yüksektir. Tez kapsamında yapılan Fenton çalışmasında Doz 1 ile en yüksek renk giderim verimi (%88) elde edilmiş olup kullanılan hidrojen peroksit miktarı 5 kat daha azdır.

Şekil 4.2 incelendiğinde, Doz1, Doz2, Doz3 ve Doz4 için KOİ giderim verimleri sırasıyla %25, %45, %49 ve %38 olduğu görülmektedir. En az giderim verimi Doz1 uygulamasıyla gerçekleşmiş olup yüksek H_2O_2 konsantrasyonu hidroksil radikallerini en fazla olmasını sağlamış ve arıtma verimini azaltmıştır. Fenton reaksiyonu için yeterli oranda Fe^{+} bulunmadığı için Doz1 arıtım daha çok hidroksil radikallerinin oksidasyonuyla gerçekleşmiştir. Kalıntı H_2O_2 konsantrasyonun kirletici etkisini azaltmak için Fenton oksidasyonunda 1 saat çökelme sonrasında üst faz 5 dakika havalandırılarak hidrojen peroksit ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ancak kalıntı hidrojen peroksitin giderimi için yeterli olmamıştır. Doz2 ve Doz3 uygulamalarının KOİ giderim verimleri birbirlerine yakın olup Doz4 uygulamasında KOİ giderim verimi daha az olmuştur. Doz2 ve Doz3 uygulamalarının sonuçlarının birbirine yakın olmasının nedeni optimum H_2O_2/ Fe^{2+} oranının sağlanarak gerekli reaksiyon süresi olan 1 saat içerisinde Fe^{+} iyonlarının hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek maksimum artıma verimini sağlamasıdır. Ayrıca uygulanan dozlarda Fe^{2+}-H_2O_2 konsantrasyonlarının birbirine yakın olması reaksiyon verimini artırarak kalıntı hidrojen peroksit miktarını azaltmıştır.



Şekil 4.2. Farklı dozlarda Fenton sonrası KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg Fe $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

Doz1, Doz2, Doz3 ve Doz4 uygulamalarıyla Fenton oksidasyonu sonucunda TOK giderim verimleri Şekil 4.3'de verilmektedir. KOİ giderim verimlerinden farklı olarak en yüksek TOK giderim verimi (%67) Doz 1 uygulamasına aittir. Başlangıçtaki H_2O_2 konsantrasyonunun yüksek olması reaksiyon sırasında ortamda oluşan hidroksil radikallerinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum daha fazla boyar maddenin parçalanarak giderilmesini sağlamaktadır. Ancak KOİ veriminin düşük olması ortamda bulunan kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun tamamen giderilememesin kaynaklanmaktadır. TOK ölçümüyle kalıntı H_2O_2 giderimi sonrası asıl arıtma verimi görülmektedir. Doz 2 uygulamasının %63 TOK giderim verimi Doz 3 ve Doz 4 uygulamalarından yüksek olmasının nedeni aynı şekilde H_2O_2 konsantrasyonunun diğer dozlardan biraz daha yüksek olmasıdır.



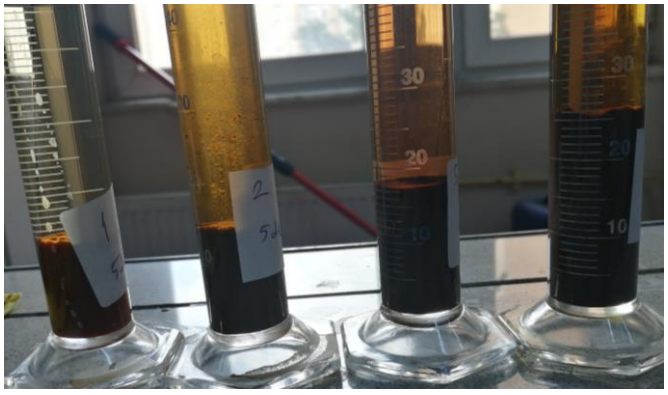
Şekil 4.3. Farklı dozlarda Fenton sonrası TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

Robert Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada FBL ve FBB boyalarında 33,3 $H_2O_2.L^{-1}$-1g $Fe^{2+}.L^{-1}$ konsantrasyonlarında %90 giderim verimi sağlanmıştır. Konsantrasyonun iki katına çıkmasıyla giderim verimi %99'a ulaşmıştır. S-RL boyasında ise en yüksek TOK giderim verimi 300 g $H_2O_2.L^{-1}$-1g $Fe^{2+}.L^{-1}$ konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Yapılan boya üretim endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonuyla arıtımı çalışmasında en yüksek arıtım verimi 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6g $H_2O_2.L^{-1}$ konsantrasyonlarda ulaşılmış olup %67'dir. Boya üretim endüstrisi atıksuyu olması nedeniyle atıksu içerisinde birçok farklı boya ve kimyasal içermesi arıtma verimini etkilemiştir. Daha yüksek Fe^{2+} konsantrasyonunun kullanılmasıyla TOK giderim verimi artırılabilir.

Blanco ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyu Fenton oksidasyonuyla arıtılmıştır (Blanco et al., 2012). pH=3 ve oda sıcaklığında (25 ºC) yapılan çalışmada [H_2O_2]= 1650 mg.L^{-1} ve [Fe^{2+}]= 216 mg.L^{-1} konsantrasyonları kullanılarak %66 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmada ise [H_2O_2]= 6000 mg.L^{-1} ve [Fe^{2+}]= 100 mg.L^{-1} konsantrasyonlarıyla %67 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Boya üretim endüstrisi atıksuyu tekstil endüstrisine kıyasla daha yoğun boya içeriğine sahip olduğu için aynı oranda arıtım veriminin elde edilmesi için daha yüksek konsantrasyonlar kimyasal kullanımı gerektirmektedir.

Reactive Black 5 azo boyasının Fenton oksidasyonuyla renk ve TOK giderimi çalışmalarında atıksuyun pH=3 ve sıcaklık 25ºC ayarlanmıştır (Lucas and Peres). Fenton oksidasyonu için $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ oranı 9.6:1 kullanıldığında maksimum artıma verimi olan %97,5'e ulaşılmıştır. Tez kapsamında yapılan Fenton oksidasyonu çalışmasında ise en yüksek TOK giderim verimi (%67) $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$=6 olduğunda elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan en yüksek oranla maksimum TOK giderim verimi elde edildiği için $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ oranı arttıkça boya üretim endüstrisi atıksu artıma veriminde artış sağlanabilir. Ancak $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]$ oranı arttıkça kullanılan H_2O_2 miktarının artışı ekonomik değildir. Ayrıca fazla miktarda H_2O_2 kullanımı sonucunda atıksuda kalacak olan kimyasal artacağı için KOİ ölçümünde girişim yapmaması için sonrasında proses ihtiyacına neden olacaktır.

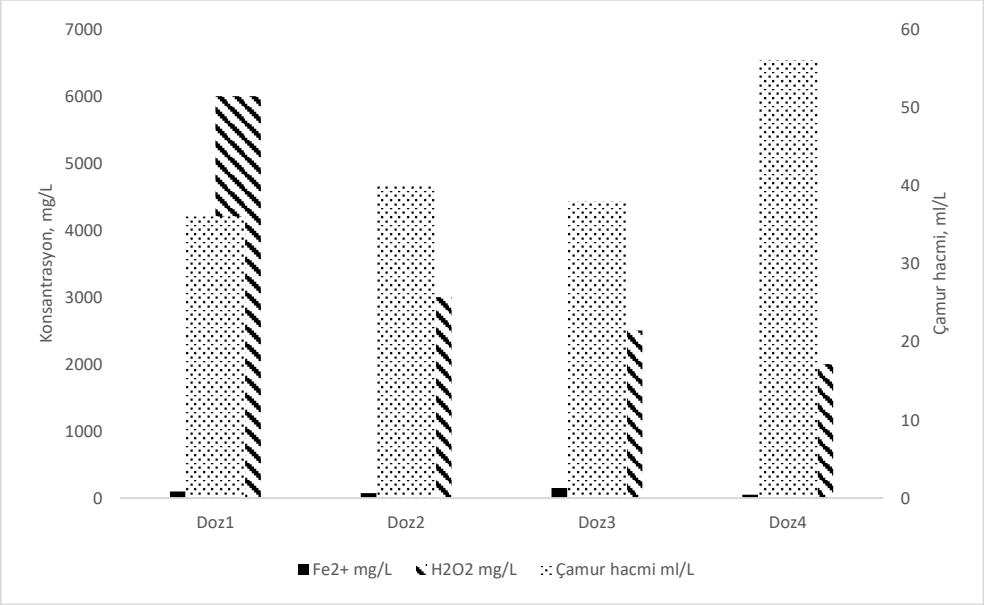
Fenton oksidasyonuyla boya üretimi endüstrisi atıksuyu arıtımı çalışmasında 25ºC ve pH=3'de ortam şartlarında maksimum KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Torrades & García-Montaño, 2014). Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonu 2500 $mg.L^{-1}$ ve Fe^{2+} konsantrasyonu 100 $mg.L^{-1}$ kullanıldığında KOİ giderim verimi %62,9 olarak bulunmuştur. Tez kapsamında yapılan çalışmada ise Doz3 (150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$) uygulamasıyla %49 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Her iki çalışmada da kullanılan H_2O_2 konsantrasyonları aynı olmasına rağmen tezde yapılan çalışmada daha yüksek Fe^{2+} kullanılmıştır. Çalışmalarda KOİ giderim verimlerinin farklı olması yüksek Fe^{2+} konsantrasyonu değil bekletme süresinin farklılığıdır. Literatürde yapılan çalışmada atıksu 120 dakika bekletilmiş olup tez kapsamında 60 dakika bekletilmiştir. Bu nedenle atıksuda kalıntı H_2O_2 KOİ'ye girişim yapmıştır.



Şekil 4.4. Fenton oksidasyonu sonucu oluşan çamur

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi en düşük çamur hacmi Doz1 uygulamasıyla sağlanmıştır. Ancak reaksiyon sonrası oluşan çamur hacimleri Doz1, Doz2 ve Doz3 uygulamalarında birbirine

yakındır. En yüksek çamur hacmi Doz 4 uygulamasında 56 ml.L^{-1} olarak elde edilmiştir. Düşük Fe^{2+} kullanımına rağmen diğer dozlardan daha yüksek çamur hacmi oluşumunun nedeni H_2O_2'e karşı reaksiyona giremeyen Fe^{2+}'ın koagülasyonda olduğu gibi çökmesidir. Doz4 ve Doz2 uygulamalarının H_2O_2/ Fe^{2+} aynı olmasına rağmen reaksiyon için yeterli hidroksil radikallerinin oluşması için daha yüksek oranda H_2O_2 gerektirdiğinden reaksiyona girmeden kalan Fe^{2+} çökmüştür.



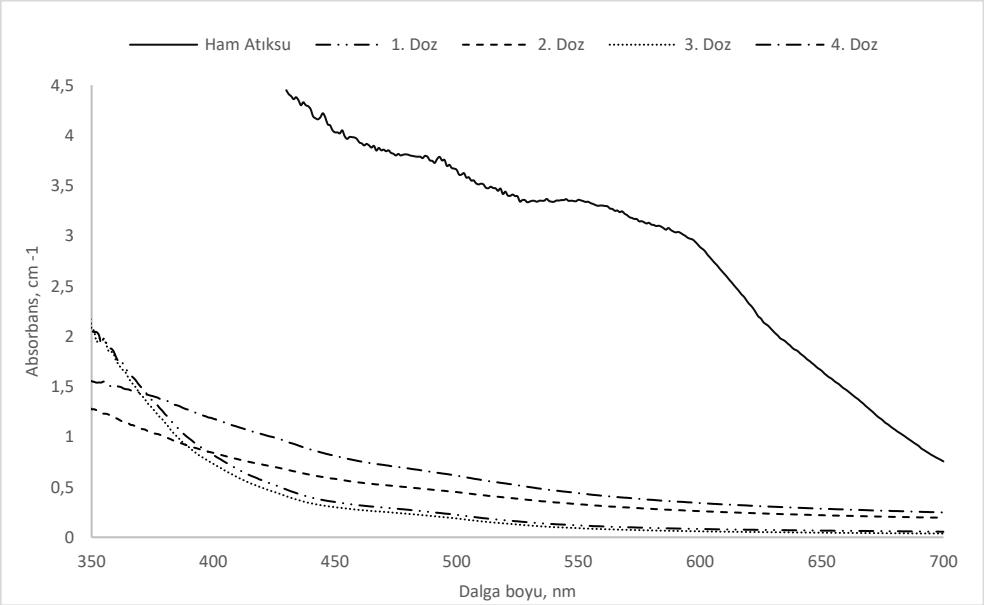
Şekil 4.5. Farklı dozlarda Fenton sonrası çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 L^{-1})

4.2.FOTO-FENTON OKSİDASYONU

4.2.1. 250 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları

Foto-Fenton oksidasyonu için 40°C ye kadar ısıtılan atıksuyun pH'ı yaklaşık 3'e ayarlanmıştır. Beherler UV verilebilmesi için Atlas Suntest cihazının içerisine konulmuştur. Cihaz 250 W/m^2 ışık yoğunluğuna ayarlanmış ve kimyasallar eklendikten sonra cihazın kapağı kapatılıp çalıştırılmıştır. Beherlere Doz1, Doz2, Doz3 ve Doz4 oranlarında Fe^{2+} ve H_2O_2 eklenmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi atıksu yoğun renk içeriğine sahiptir. Spektrofotometrede ölçülebilmesi için atıksu 1/50 oranında seyreltilmiştir. En yüksek renk giderimi Doz1 ve Doz3'de elde edilmiştir, Şekil 4.6.

Foto-Fenton için yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonun olması ayrıca UV ışığının boyayı parçalamasıyla birlikte renk giderim verimine etkisi olmuştur. Doz2 ve Doz4 aynı H_2O_2/ Fe^{2+} oranına rahip olmasına rağmen Doz2 uygulaması Doz4'e kıyasla daha yüksek renk giderim verimine sahiptir. Doz2 uygulamasında hidrojen peroksit konsantrasyonun Doz4'e göre daha fazla olması renk giderim verimini artırmıştır.



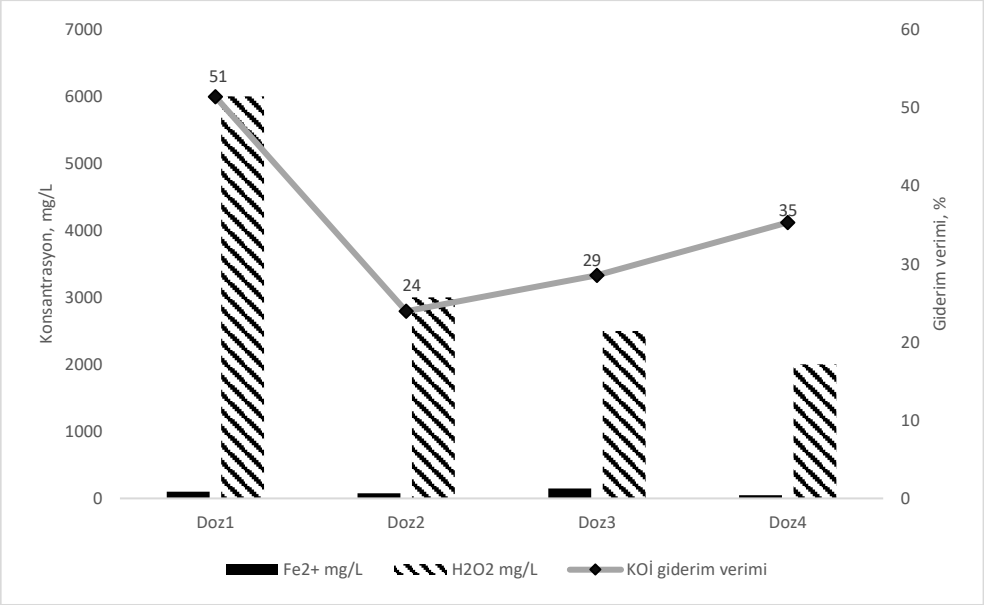
Şekil 4.6. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100mg Fe $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg H_2O_2 $.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg H_2O_2 $.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)



Şekil 4.7. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderimi

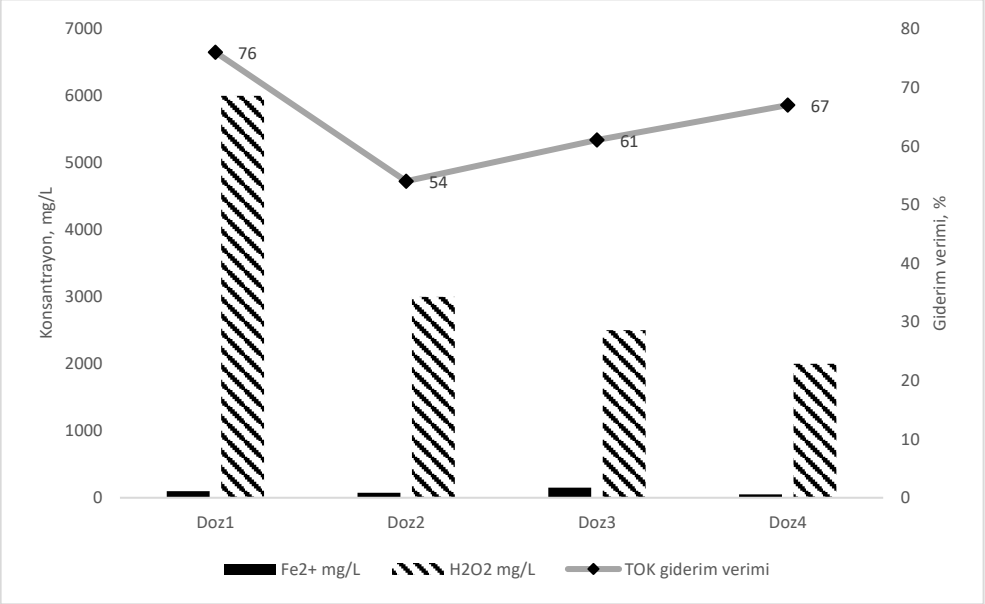
Şekil 4.8 incelendiğinde en yüksek KOİ giderim veriminin Doz 1 uygulamasına ait olduğu görülmektedir. Fenton oksidasyonuna kıyasla Doz 1 uygulamasında KOİ giderim veriminin yüksek (%51) olmasının nedeni reaksiyon sırasında oluşan hidroksil radikallerinin UV ışığıyla giderilerek kalıntı H_2O_2 sorunu çözmesidir. Doz 2, Doz 3 ve Doz 4 uygulamalarında KOİ

giderim verimleri birbirine yakındır. Bu durumun nedeni H_2O_2/ Fe^{2+} oranlarının birbirine yakın olmasıdır. Ayrıca uygulanan dozlarda H_2O_2 konsantrasyonunun yüksek olması arıtma verimini artırmıştır.

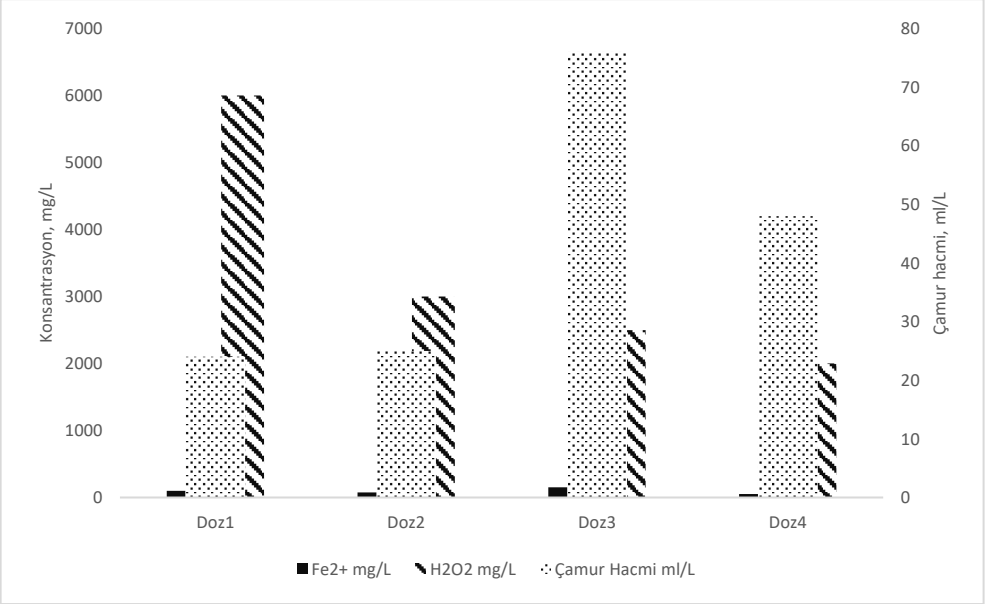


Şekil 4.8. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

Farklı dozlarda TOK giderim verimi grafiği (Şekil 4.9) incelendiğinde en yüksek giderim verimin Doz1'e ait olduğu görülmektedir. TOK giderim verimi KOİ giderim veriminden yaklaşık %20 daha fazladır. Bu verim artışının nedeni reaksiyon sonrasında arıtılmış atıksuların 1 saatlik çökelme zamanı süresince UV ışığına maruz kalmasıdır. Doz4 %67 TOK giderim verimiyle Doz2 ve Doz3 uygulamalarından daha yüksek giderim verimine sahiptir.



Şekil 4.9. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 $.L^{-1}$)

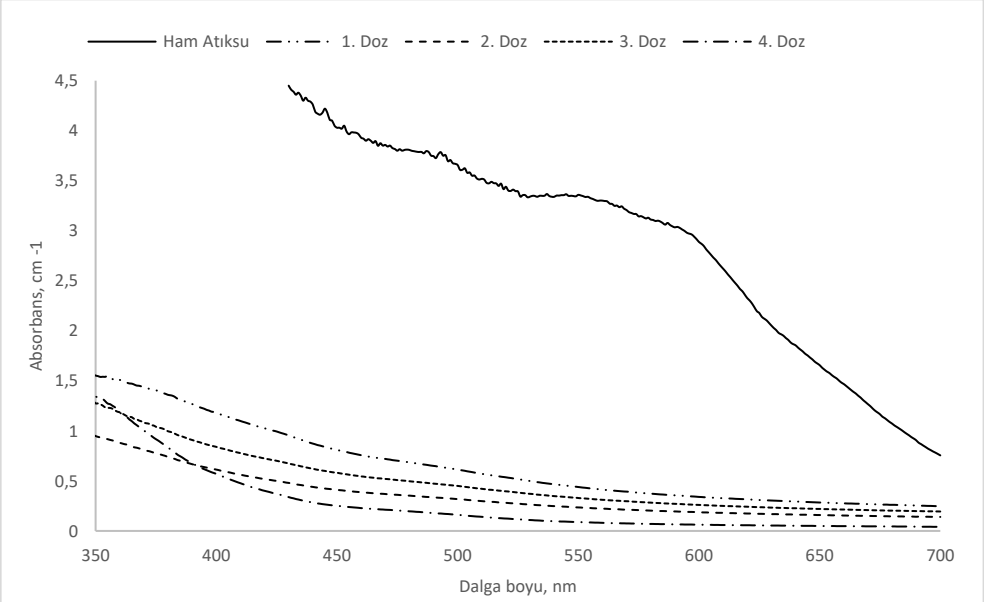


Şekil 4.10. 250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

250 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda oluşan çamur hacimlerinin grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. En yüksek çamur hacmi en yüksek Fe^{2+} konsantrasyonu olan Doz 3'de meydana gelmiştir. Kullanılan Fe^{2+} konsantrasyonun fazla olması ve UV ışığına maruz

kalması nedeniyle reaksiyon süresince eklenen kimyasalların reaksiyona girme verimi yüksek olmayıp atıksu içerisinde yeterli H_2O_2 konsantrasyonun olmamasına neden olmuştur. Doz 1 ve Doz 2 uygulamalarında çamur hacimleri değer uygulamalara kıyasla daha düşüktür.

4.2.2. 500 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları

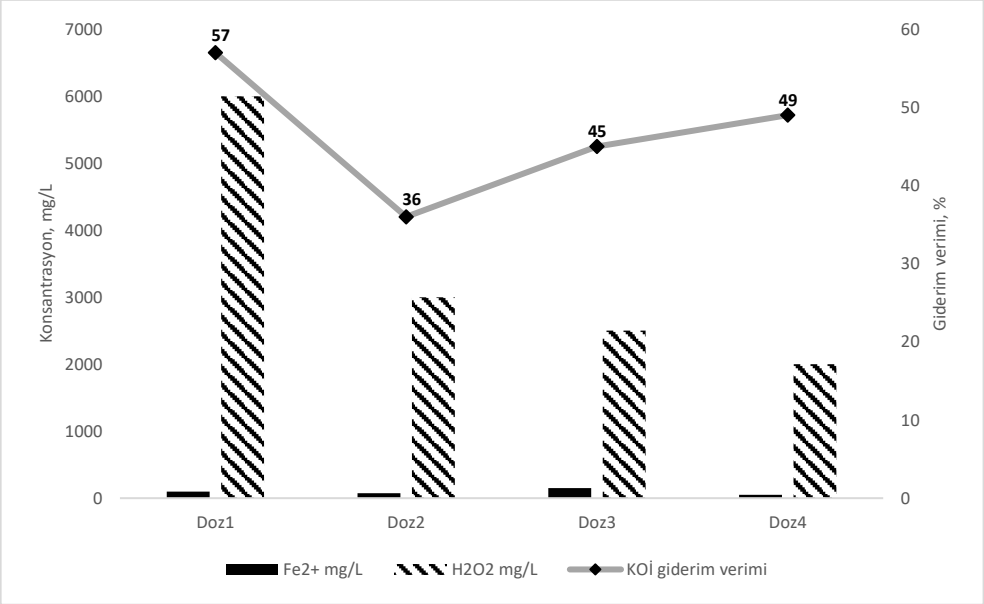


Şekil 4.11. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

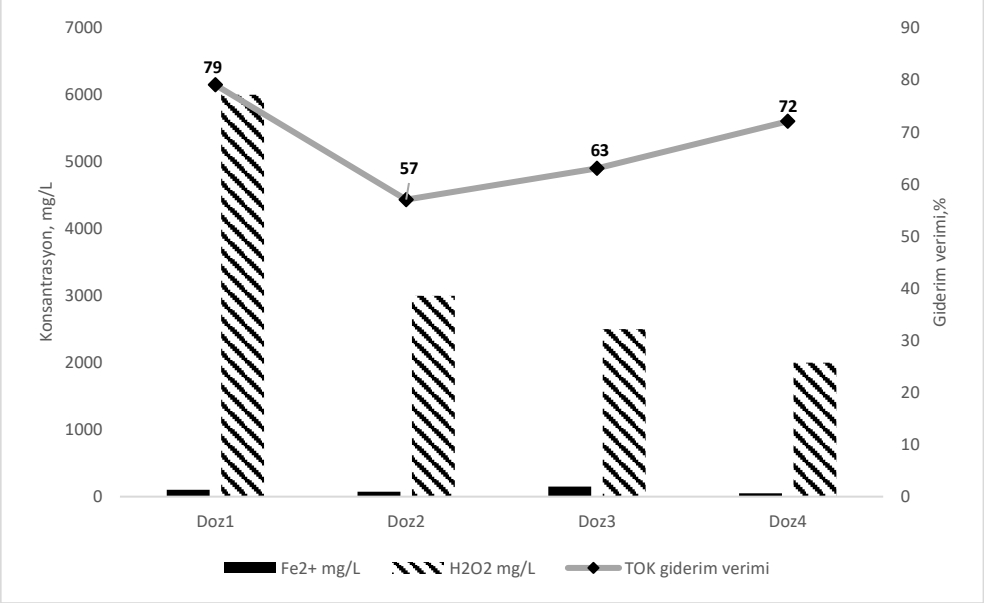
500 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan Foto-Fenton çalışmasında renk giderim verimleri birbirlerine yakın olmasına karşın en yüksek verim Doz 4 ile elde edilmiştir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğuna kıyasla ışık yoğunluğunun artması nedeniyle Doz 1'de bulunan H_2O_2'nin hızla parçalanmasına neden olmuş ve renk giderim verimini düşürmüştür. Doz4 uygulamasında Fe^{2+}/ H_2O_2 oranının Doz2'le aynı olmasına rağmen renk giderim verimi daha yüksek olmuştur. Bunun nedeni atıksuya eklenen Fe^{2+} miktarı daha fazla olduğundan parçalanan H_2O_2'yle birlikte oran değişmiş ve suda kalan Fe^{2+} nedeniyle kimyasalın rengi atıksu içerisinde kalmıştır. En düşük renk giderim verimi ise Doz1 uygulamasında oluşmuştur.

KOİ giderim verimleri incelendiğinde renk giderim veriminin aksine en yüksek verim Doz1 uygulamasında elde edilmiştir, Şekil 4.12. Bununla beraber Doz1 ve Doz4 KOİ giderim verimleri arasında fark azdır. Doz1'de KOİ giderim veriminin yüksek olmasının nedeni Fenton oksidasyonuyla birlikte H_2O_2 miktarının fazla olmasıyla oksitlenmesinin daha yüksek

olmasıdır. Ayrıca ışık yoğunluğundaki artışla birlikte kalan H_2O_2 konsantrasyonu azaldığı için 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda aynı doza göre daha yüksek artıma verimi elde edilmiştir.

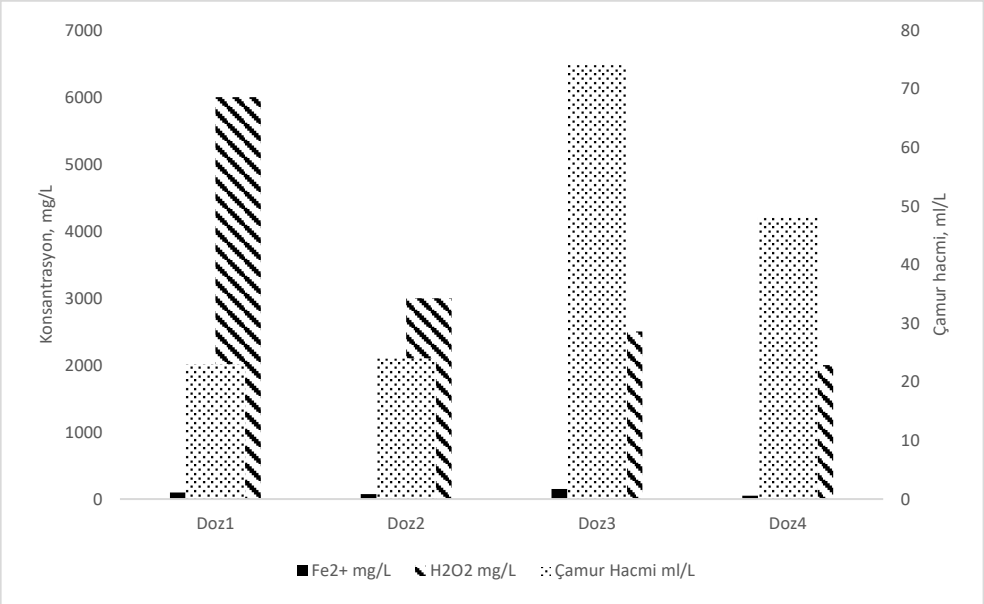


Şekil 4.12. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)



Şekil 4.13. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1})

KOİ giderim verimiyle doğru orantılı olarak en yüksek arıtma verimi Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. TOK ölçümünde kalan H_2O_2'nin girişim yapması durumu olmadığı için arıtma verimleri KOİ sonuçlarına göre daha yüksek olup nihai arıtma sonuçlarını yansıtmaktadır. Boya bağlarının parçalanmasını kolaylaştırdığı için yüksek H_2O_2 konsantrasyonu boya içeren atıksuların arıtımında daha verimli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

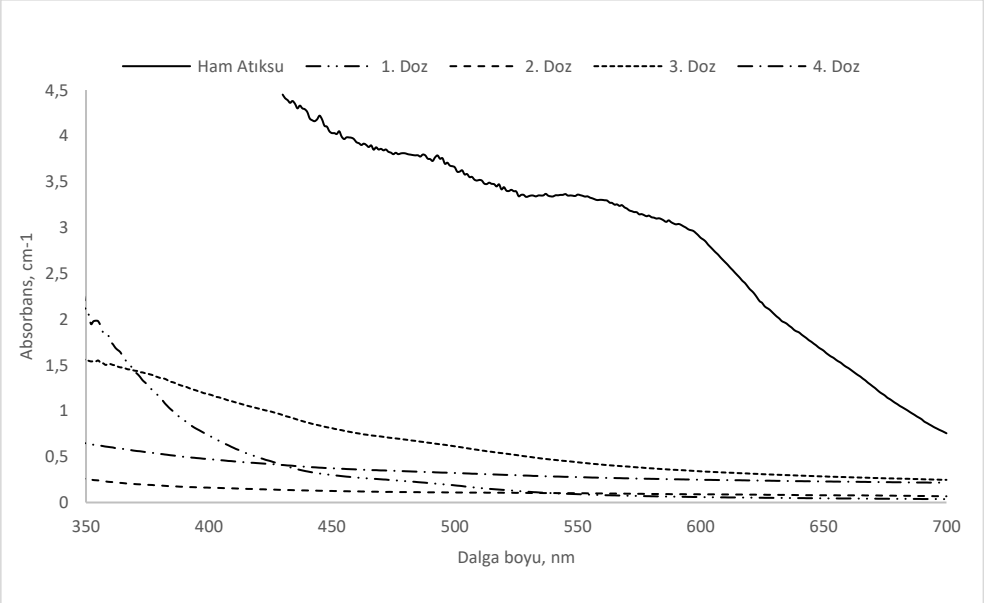


Şekil 4.14. 500 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1})

Deneylerde Fe^{2+} konsantrasyonuyla çamur hacimleri kıyaslanacak olursa en düşük konsantrasyona sahip olan Doz4 uygulamasında en düşük çamur hacmini vermemesine rağmen en yüksek konsantrasyona sahip Doz3 uygulamasında en yüksek çamur oluşumu gözlenmiştir.

Boya üretim endüstrisi atıksuyunda yüksek oranlarda AKM bulunduğu için renk giderimi yüksek olan Doz4'de askıdaki boyalar çökelmiş ve çamur oluşumunu artırmıştır. Bununla birlikte Doz3'de yüksek konsantrasyonda bulunan Fe^{2+}'in reaksiyona girmeden kalan kısmı koagülant olarak çökelmiş ve çamur oluşumunu artırmıştır.

4.2.3. 750 W/m^2 Işık Yoğunluğu Sonuçları

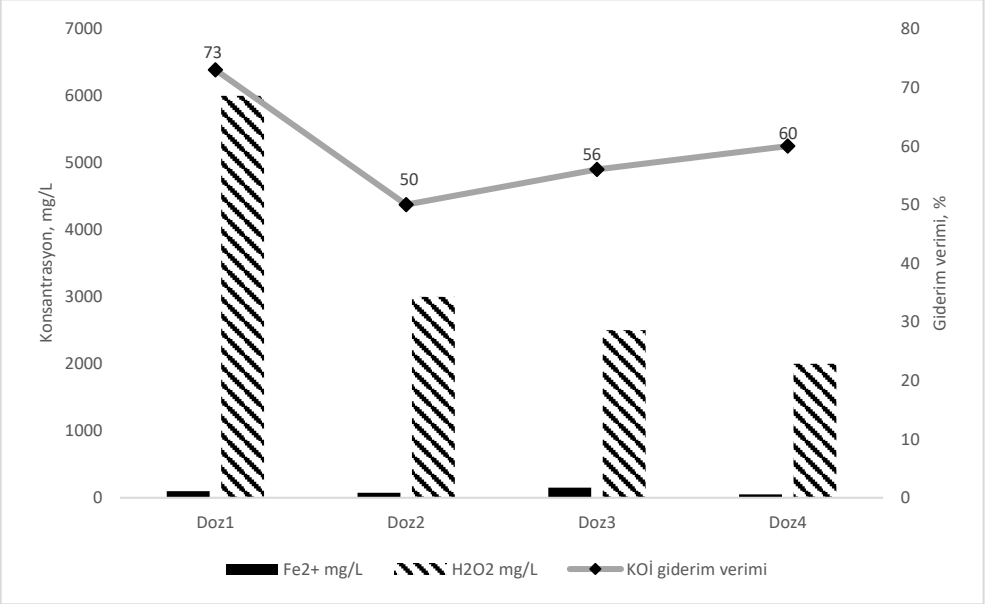


Şekil 4.15. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda Foto-Fenton oksidasyonu sonrası dozlara göre renk giderim grafiği (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1})

750 W/m^2 ışık yoğunluğunda en yüksek renk giderim verimi Doz2 uygulamasıyla ve en düşük verim Doz3 uygulamasıyla elde edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan ışık yoğunluğu arttıça peroksitin parçalanma hızı arttığı için Fenton reaksiyonu süresi tamamlanmadan ReaksiyonX gerçekleşmiştir. Bu nedenle eklenen H_2O_2 konsantrasyonun azalmasıyla birlikte renk giderim veriminde de azalma olmuştur. Diğer ışık konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda yüksek H_2O_2 konsantrasyonu hem Fenton oksidasyonunda arıtım sağlamıştır hem de kalan H_2O_2 oksitleyici özelliğiyle rengin giderilmesini sağlamıştır. Işık yoğunluğunun düşük olması peroksitin diğer ışık yoğunluklarına göre parçalanma hızının düşük olmasına neden olmuştur.

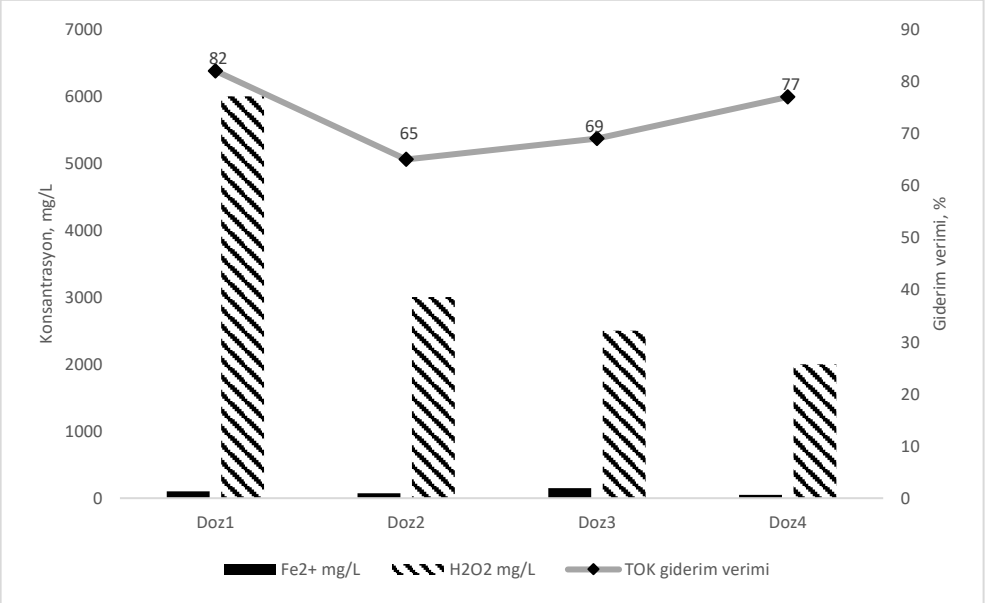


Şekil 4.16. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre renk giderimi



Şekil 4.17. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre KOİ giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

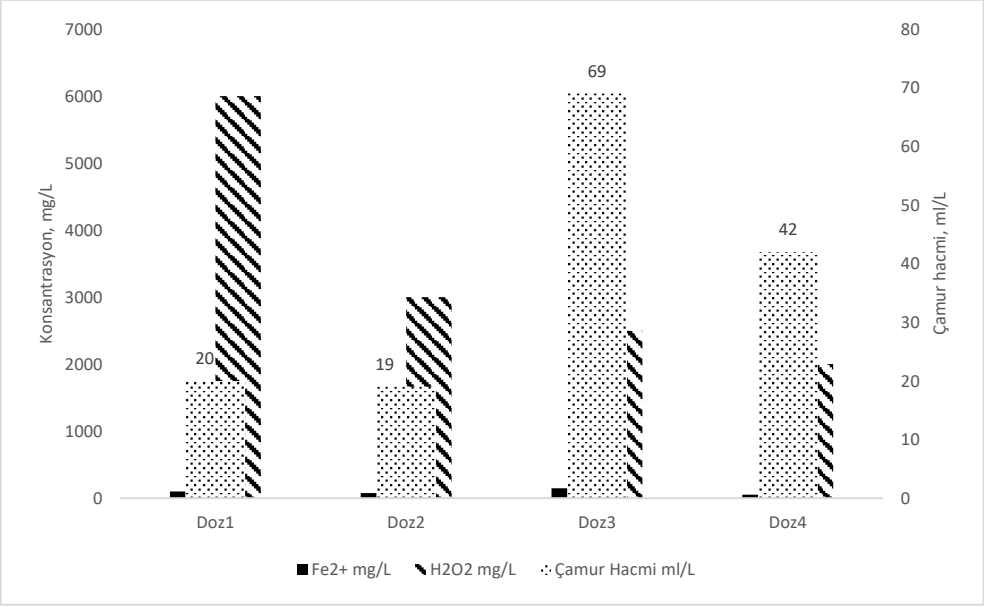
En yüksek ışık yoğunluğu olan 750 W/m^2'yle yapılan Foto-Fenton oksidasyonuyla KOİ giderim verimi grafiğine (Şekil 4.17) bakıldığında Doz1 uygulamasıyla en iyi verimin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.18. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre TOK giderim verimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg H_2O_2 L^{-1})

Çalışma kapsamında kullanılan 3 ışık yoğunluğu ile yapılan Foto-Fenton oksidasyonuyla KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında Doz1 uygulamasıyla bütün ışık yoğunkluklarında en yüksek giderim verimine ulaşıldığı görülmektedir.

Benzer şekilde TOK giderim verimi grafiği incelendiğinde (Şekil 4.18) KOİ giderim verimiyle doğru orantılı olarak Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. TOK ölçümünde kalıntı H2O2'in etkisi olmadığı için KOİ'ye göre daha yüksek verimler gözlemlenmiştir. Çalışma kapsamında Fenton reaksiyonu için 1 saatlik bekleme süresi bulunması nedeniyle peroksitin demir iyonlarıyla reaksiyona girmesi tamamlanmamıştır. Çöktürme sonucunda üst faza havalandırma veya permanganat uygulaması yapılmadığı için KOİ ile verim farkları arıtılmış atıksuda peroksitin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.19. 750 W/m^2 ışık yoğunluğundaki Foto-Fenton oksidasyonunda dozlara göre çamur hacimleri (1.doz: 100mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 75 mg $Fe^{2+}.L^{-1}$ -3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 150mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 50mg $Fe^{2+}.L^{-1}$-2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

Çamur hacmi Doz3 uygulamasında diğer uygulamalara kıyasla çok daha yüksektir. Bunun nedeni kullanılan Fe^{2+} konsantrasyonunun yüksek olmasıdır. Reaksiyona giremeden kalan Fe^{2+} koagülant olarak çöktüğü için çamur miktarını artırmıştır. Ancak en düşük Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip Doz2 uygulamasına bakıldığında kendisinden biraz daha yüksek Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip Doz1 uygulamasıyla aynı çamur hacmine sahiptir. Buna rağmen diğer doz uygulamalarına kıyasla en düşük çamur hacmi Doz1 ve Doz2 de elde edilmiştir.



Şekil 4.20. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan Foto-Fenton oksidasyonu sonucu çamur oluşumu

Torrades ve arkadaşlarının boya üretim endüstrisi atıksularının Fenton ve Foto-Fenton oksidasyonuyla arıtımı çalışmasında optimum pH 3-3,5 arasında bulunmuştur (Torrades & García-Montaño, 2014). Çalışmada maksimum KOİ giderim verimi pH=3 ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Çalışmada Foto-Fenton oksidasyonunda H_2O_2 konsantrasyonu 2500 mg.L^{-1} ve Fe^{2+} konsantrasyonu 100 mg.L^{-1} kullanıldığında %73,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Yapılan tez çalışmasında aynı H_2O_2 konsantrasyonuna karşılık daha yüksek Fe^{2+} konsantrasyonu kullanılmış ve 250 W/m^2,500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık yoğunluklarında Foto-Fenton yapılmıştır. Doz1 uygulamasıyla bütün ışık yoğunluklarında en yüksek arıtım verimi elde edilmiştir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda %51, 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda %57 ve 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda %73 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. Işık yoğunluğunun artmasıyla birlikte KOİ giderim verimi artmış olup 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda literatürde yapılan çalışma sonucuna yakın sonuç elde edilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmada reaksiyon için bekletme süresi literatürdeki çalışmaya kıyasla 1 saat daha az olup bu sürenin artmasıyla artıma veriminde artış sağlanabilmektedir. 250 W/m^2 ve 500 W/m^2 ışık yoğunluklarının KOİ giderim verimlerinin düşük olmasının nedeni fotonların peroksiti parçalama verimi azaldığından kalıntı H_2O_2 miktarının daha fazla olmasıdır. Bu miktarlara bağlı olarak KOİ ölçümünde girişim yapması nedeniyle artıma verimleri daha düşük çıkmıştır.

Reactive Black 5 azo boyasının Foto-Fenton oksidasyonuyla arıtılması çalışmasında pH=3 ve sıcaklık 25ºC'de boyayla seyreltilmiş atıksu kullanılmıştır (Lucas and Peres). 5.0×10-^{5}mol L^{-1} boya konsantrasyonunda $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$= 9.6:1 oranıyla yapılan çalışmada %98,1 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. Tez kapsamında Foto-Fenton oksidasyonunda en yüksek verim %51 olup 100mgFe^{2+}.L^{-1}-6000mgH_2O_2.L^{-1} konsantrasyonuyla elde edilmiştir. Tez

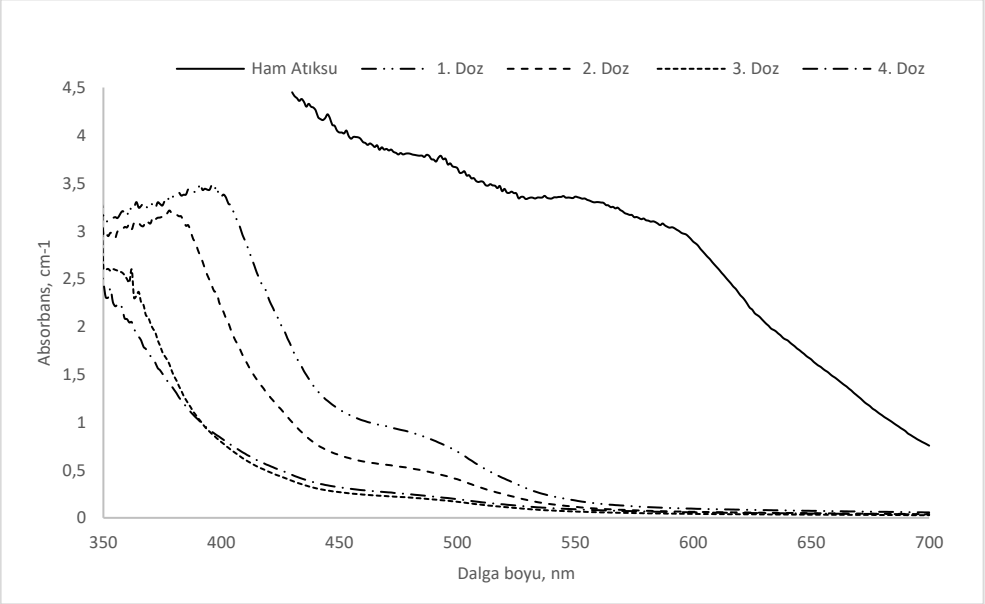
çalışmasında kullanılan $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$=6:1 olup oranın az olmasından dolayı arıtma verimi daha az olmuştur. Literatür çalışmasında kullanılan oran ergonomik olmadığı için tez çalışmasında kullanılmamıştır.

4.3.ELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

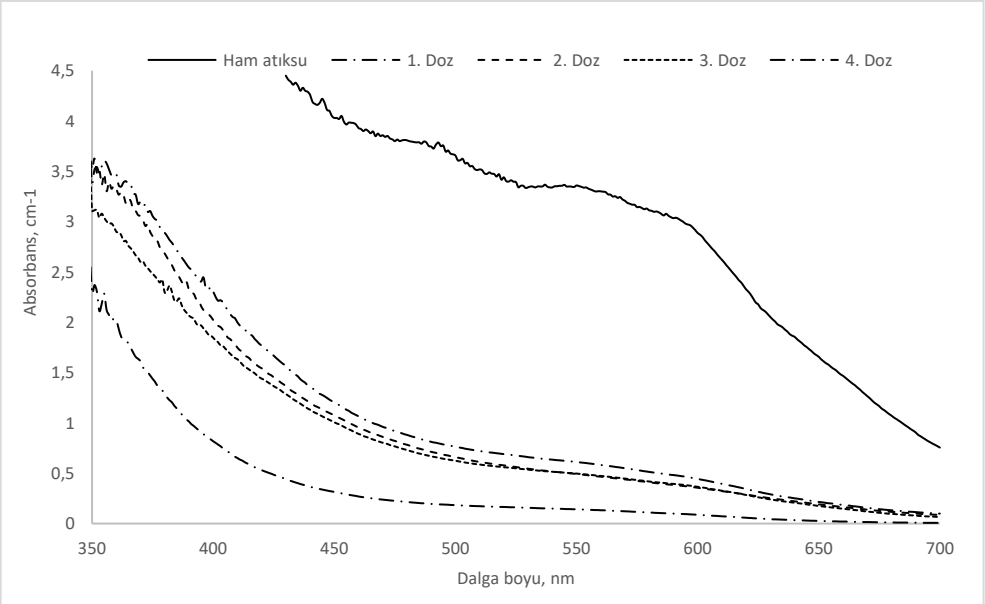
Elektro-Fenton oksidasyonu iki farklı akımda (5V-10V) ve bu akımlarda 3 farklı süre(2dk, 5dk, 7dk) olacak şekilde çalışılmıştır. Çalışma kapsamında 15V ve 1V akımlarda denemeler yapılmış ancak arıtma verimi elde edilemediği için sonuçlar tez kapsamında konulmamıştır. Arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan kimyasalların miktarları önemli olduğu kadar enerji maliyetleri de bir o kadar önemli olduğundan farklı akım ve süreleri denenmiştir. Sonuçlar akımlara göre gruplandırılarak verilmiştir.

4.3.1. 5V Akımla Yapılan Elektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları

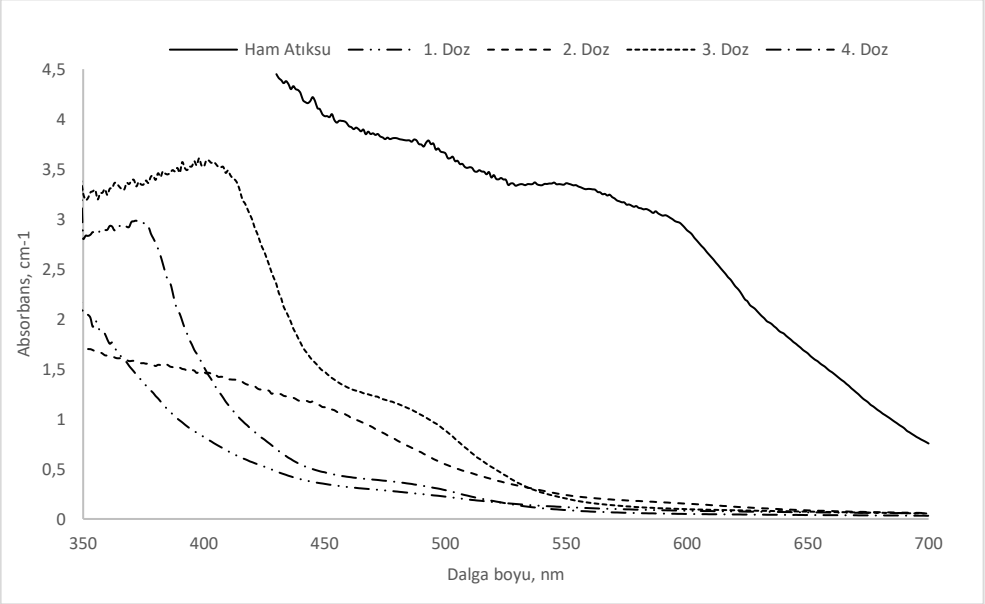
Fenton oksidasyonu için kullanılan H_2O_2 konsantrasyonları adlandırılan dozlarda aynı oranlarda kullanılmıştır. Ancak Elektro-Fenton oksidasyonu uygulaması için atıksu içerisine Fe^{2+} eklemesi yapılmamış paslanmaz çelikten akım sonucunda ortaya çıkan Fe iyonları kullanılmıştır. 2 dk, 5 dk ve 7 dk olmak üzere 3 farklı sürede akım verilmiştir. Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 incelendiğinde akım süresine göre renk giderim verimlerinin değiştiği görülmektedir. 2 dakika akım süresinde Doz3 ve Doz4 uygulamasıyla en yüksek verim elde edilirken akım süresinin 5 dakikaya çıkmasıyla en iyi renk giderim verimi Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Fakat sürenin 7 dakikaya çıkmasıyla renk giderim veriminde en iyi verim Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Sürelere göre renk giderim veriminin değişiklik göstermesi akım süresinin artmasıyla ortama verilen Fe^{+} iyonlarının konsantrasyonlarının artmasıdır.



Şekil 4.21. 5V akımla 2dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})

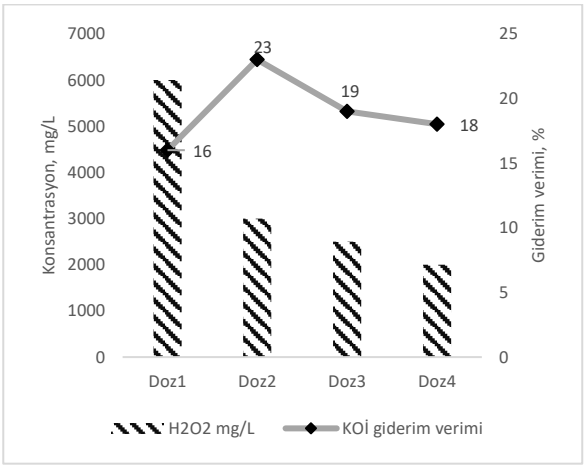


Şekil 4.22. 5V akımla 5dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})

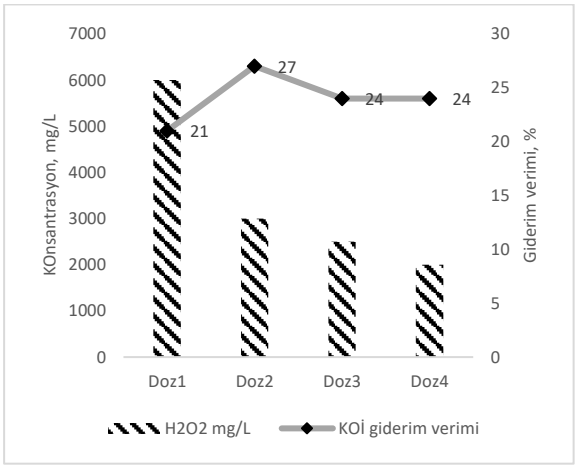


Şekil 4.23. 5V akımla 7dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

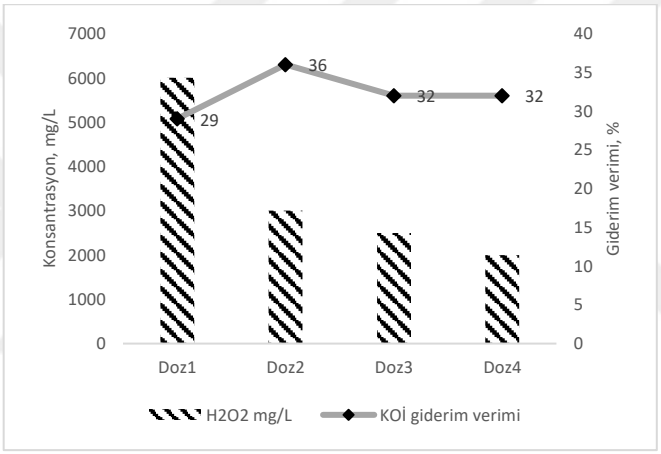
Renk giderim verimlerinden farklı olarak bütün sürelerde (2, 5, 7 dk) KOİ giderim verimi en yüksek Doz2 uygulamasıyla elde edilmiştir. Doz2 uygulamasında sürelere göre artıma verimleri birbirlerine yakın olmasına rağmen 7 dakikalık akım süresi Doz2 uygulamasında maksimum KOİ giderimi sağlamıştır. Şekil 2.24 incelendiğinde KOİ giderim verimleri renk giderimlerinden farklı olarak bütün dozlarda yüksek oranlarda değişiklik göstermemiştir. Bunun nedeni atıksuya eklenen H_2O_2'le birlikte akımınla oluşan radikallerin boyayı parçalamasının kolaylaştırmasıdır. Ancak atıksuya eklenen peroksitin tamamının giderilmesi için bekleme süresi yetersiz olduğundan ve akımla oluşan radikallerin KOİ ölçümünde girişime neden olmasıyla arıtma verimleri düşük olmuştur.



a.



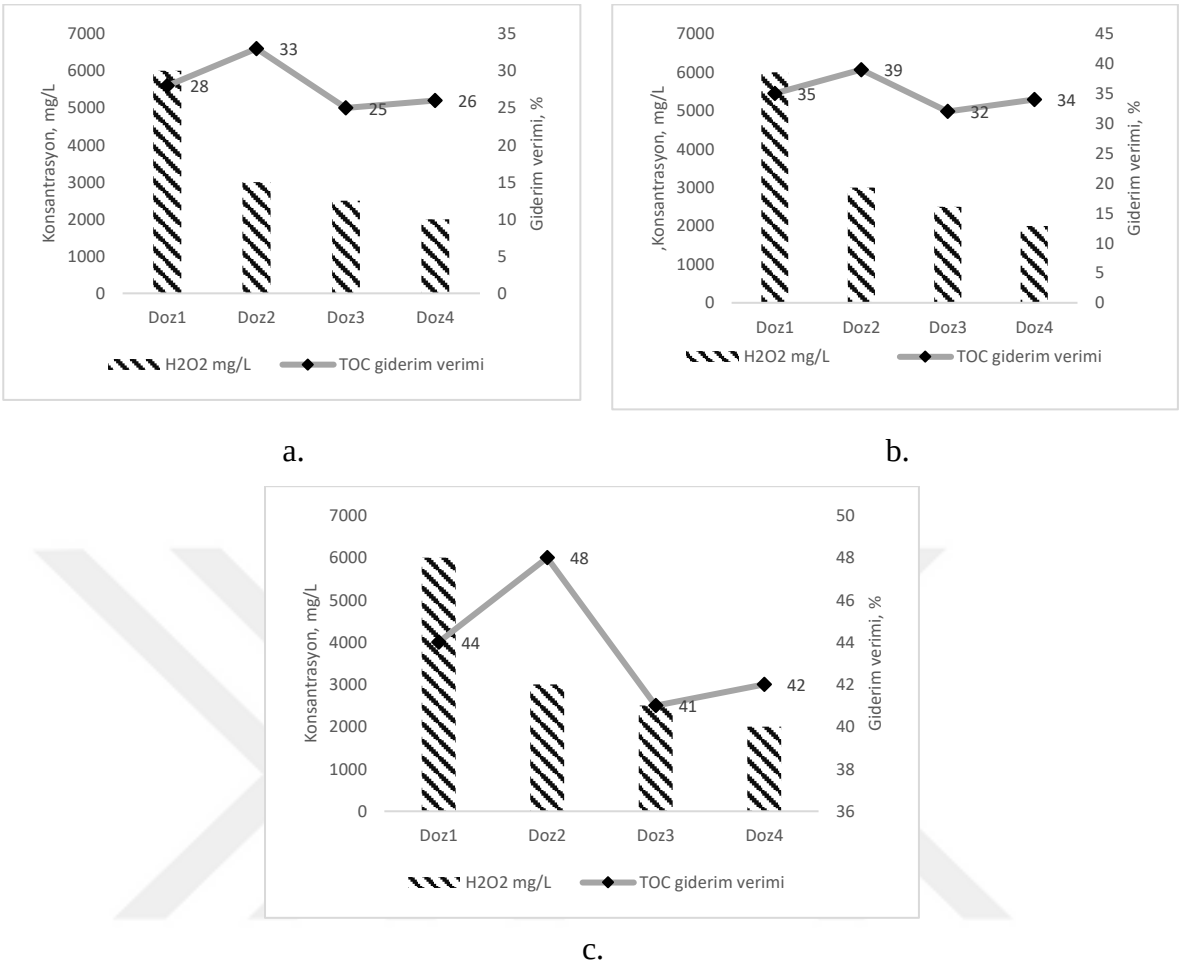
b.



c.

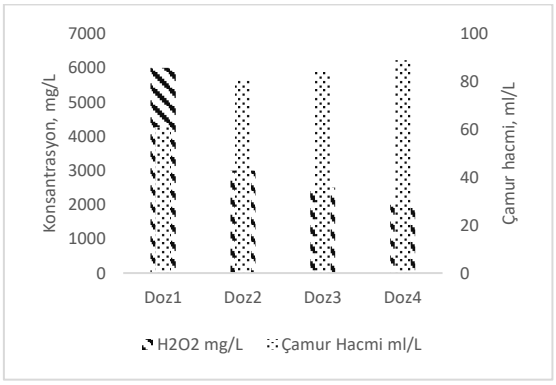
Şekil 4.24 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre KOİ giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 100mg Fe^{2+} L^{-1}-6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 75 mg Fe^{2+} L^{-1} -3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 150mg Fe^{2+} L^{-1}-2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 50mg Fe^{2+} L^{-1}-2000mg H_2O_2 L^{-1})

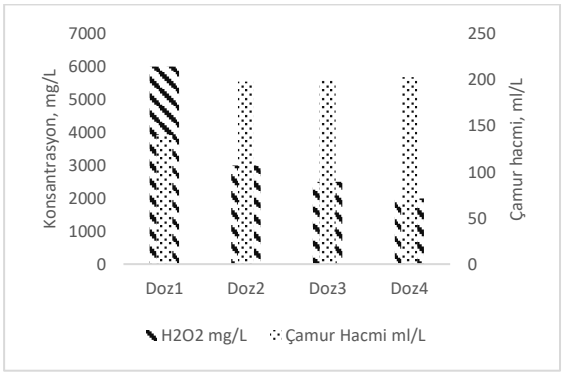
KOİ giderim verimlerine benzer olarak TOK gideriminde Doz2 uygulamasında kullanılan 3000 mg H_2O_2 L^{-1} konsantrasyonu bütün süreler için optimum değerdir. TOK ölçümünde kalan peroksitin etkisi ihmal edildiği için KOİ giderim verimlerine kıyasla daha yüksek çıkmaktadır. Doz2 uygulamasının bütün sürelerde en iyi verimi sağlamasının nedeni atıksuya eklenen H_2O_2 miktarının akımla suya verilen Fe^{+} iyonlarıyla maksimum seviyede reaksiyona girerek Fenton oksidasyonunu sağlamasıdır.

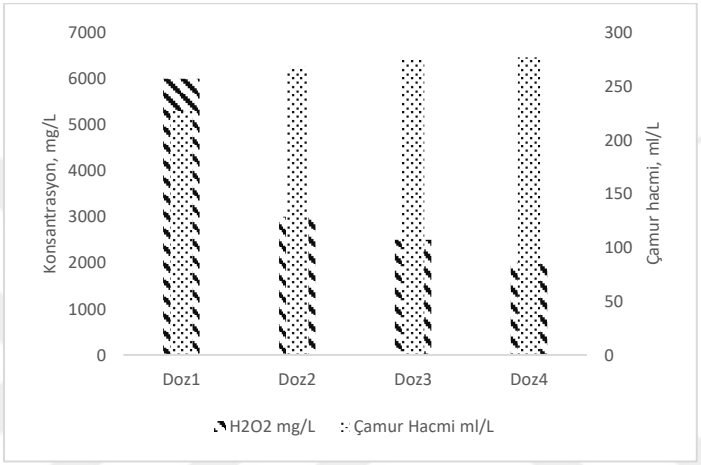


Şekil 4.25. 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre TOK giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

Akım süresinin artmasıyla birlikte suya verilen demir iyonlarında artış olmasına rağmen oluşan diğer radikallerle sistem dengeye gelmiş olup demir iyonlarının peroksitin tamamını tüketecek kadar oluşmasını engellemiştir. Bu nedenle en yüksek H_2O_2 konsantrasyonunu içeren Doz1 uygulamasıyla en iyi KOİ ve TOK giderim verimleri elde edilememiştir. Bunlara rağmen arıtım verimleri birbirlerine yakın olup deşarj standardını sağlayacak kadar yüksek değildir.



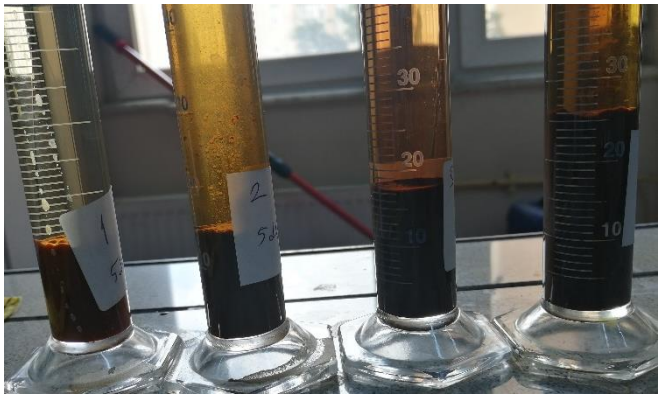




c.

Şekil 4.26. 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

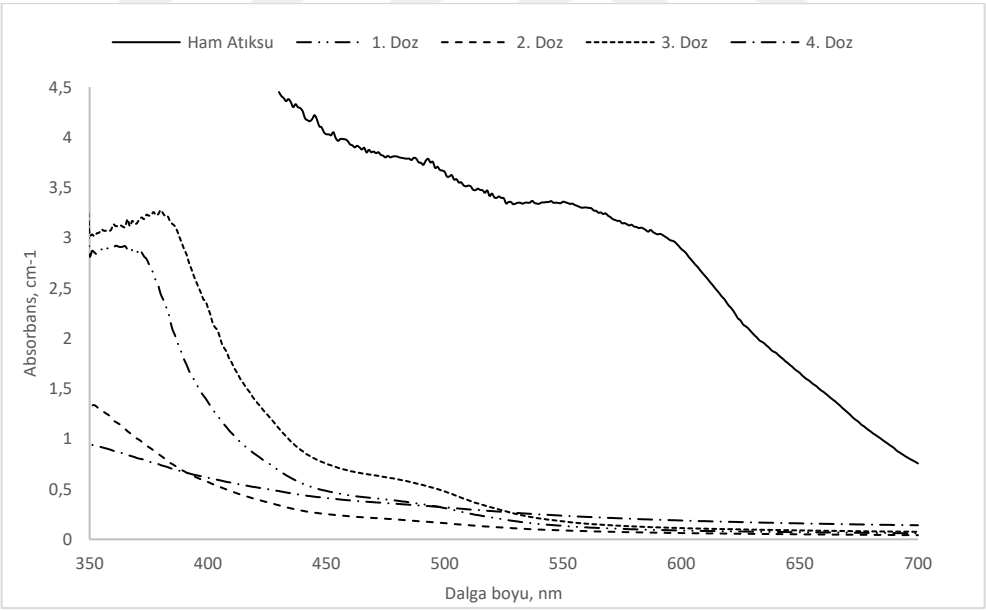
5V akımla Elektro-Fenton uygulamasında çamur hacimleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.26) akım süresinin artmasıyla çamur hacminin doğru orantılı olduğu görülmektedir. Sürenin 2 dakikadan 5 dakikaya çıkmasıyla çamur hacmi iki katına çıkmaktadır. Fakat sürenin 2 dakikadan 7 dakikaya çıkmasıyla çamur hacmi yaklaşık 3 kat artmıştır. Çamur hacimlerinin sürelere göre karşılaştırması yapıldığında bütün sürelerde Doz1 uygulamasında en düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Doz1 uygulamasında H_2O_2 konsantrasyonu diğer dozlara kıyasla oldukça yüksektir. H_2O_2 ile reaksiyona giren demir iyonları diğer dozlara göre daha yüksek olup düşük H_2O_2 konsantrasyonlarda ortama verilen fazla demir iyonlarının koagülant görevi görerek çökmesidir. Arıtma tesislerinde önemli problemlerinden biri de çamur bertarafıdır. Sürenin artmasıyla meydana gelen çamur hacminin artışı Elektro-Fenton oksidasyonunda sürenin oldukça kritik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. 5V akım ve 5 dakika sürede yapılan Elektro-Fenton sonucunda oluşan çamur

4.3.2. 10V Akımla Yapılan Elekto-Fenton Oksidasyonu Sonuçları

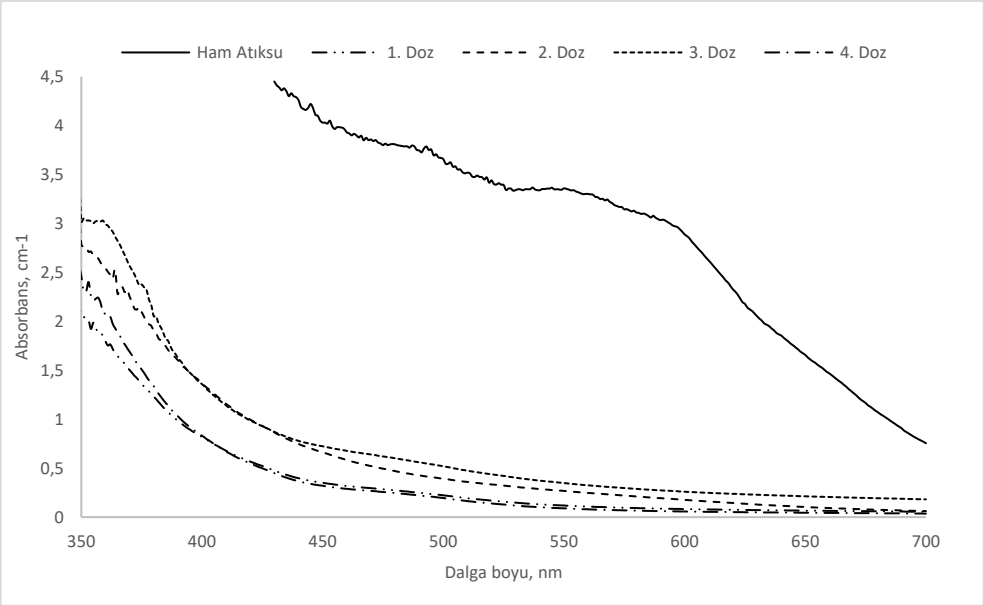
10V akımla 2, 5 ve 7 dakika sürelerde Elektro-Fenton oksidasyonu yapılmıştır ve bu sürelere ait renk giderim verimleri Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30' de verilmiştir. Akım süresinin artmasıyla birlikte renk giderim veriminde azalma görülmektedir.



Şekil 4.28. 10V akımla 2dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

10V akımla renk giderimi için optimum süre 2 dakika olmuştur. Sürenin artmasıyla birlikte elektrotlardan suya geçen demir iyonları artmış ve yüksek oranda renk oluşumuna neden olmuştur. 5V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyon sonuçlarıyla karşılaştırıldığında 10V akımla daha yüksek renk giderim verimi elde edildiği görülmektedir. Boya üretim endüstrisi

atıksuyunun yoğun renk içeriği nedeniyle renk giderimi oldukça zordur. Akım veya süresine göre atıksuya verilen demir iyonlarının oluşturacağı renk oranı endüstri için önemlidir.

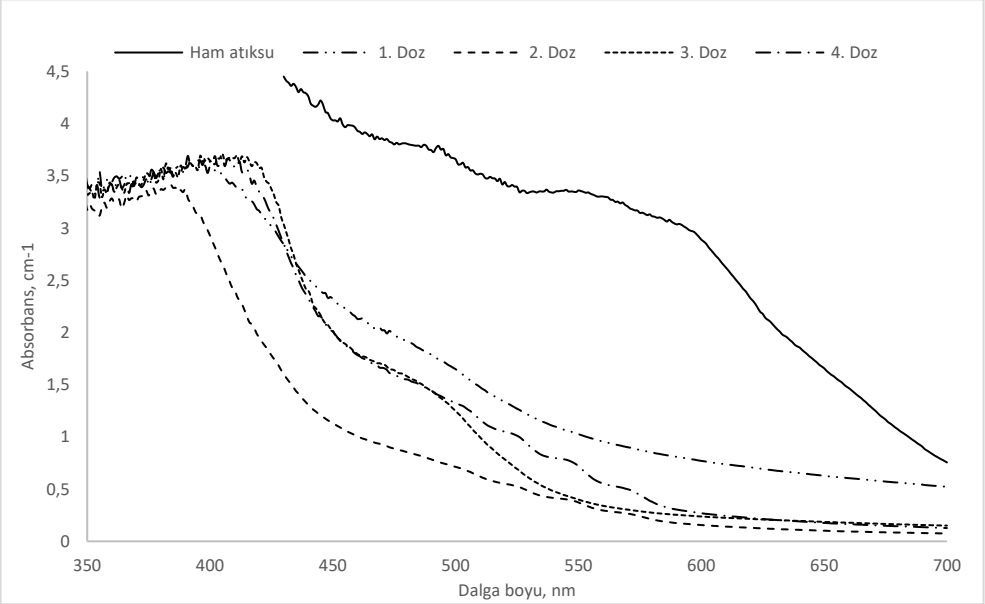


Şekil 4.29. 10V akımla 5dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

Akım süresinin 7 dakikaya çıkmasıyla birlikte renk gideriminin neredeyse hiç olmadığı gözlemlenmiştir(Şekil 4.31). Boya üretim endüstrisi atıksuyunun Elektro-Fenton oksidasyonuyla arıtımında kullanılan H_2O_2 konsantrasyonuyla birlikte süre için kritik sınır 5 dakikadır. Sürenin artmasıyla anlık olarak elektrotlardan suya geçen demir iyonlarında artış olmaktadır.



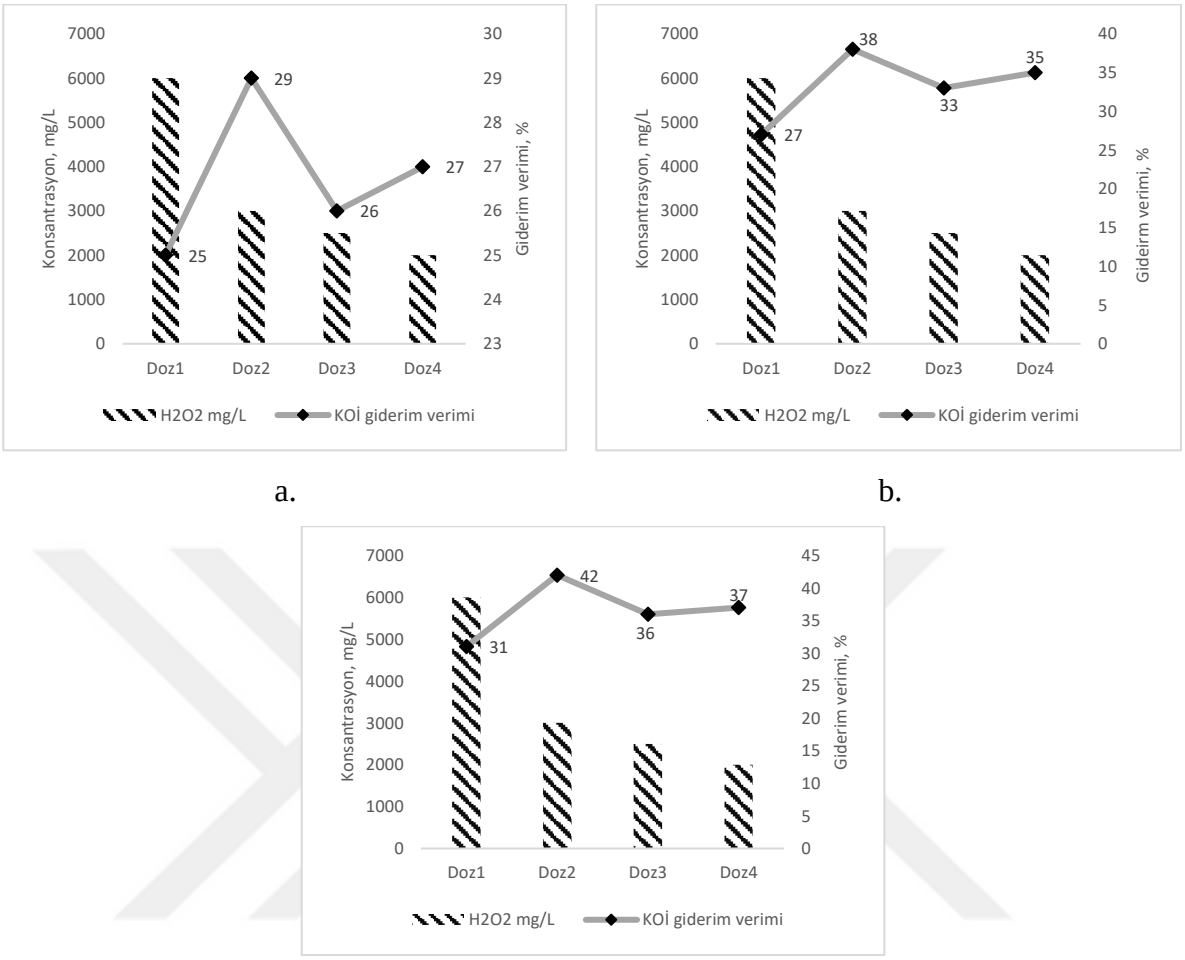
Şekil 4.30. 10V akım ve 5 dakika akım süresinde yapılan Elektro-Fenton oksidasyonu sonucu renk giderimi



Şekil 4.31. 10V akımla 7dk akım süresinde farklı dozşarın renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

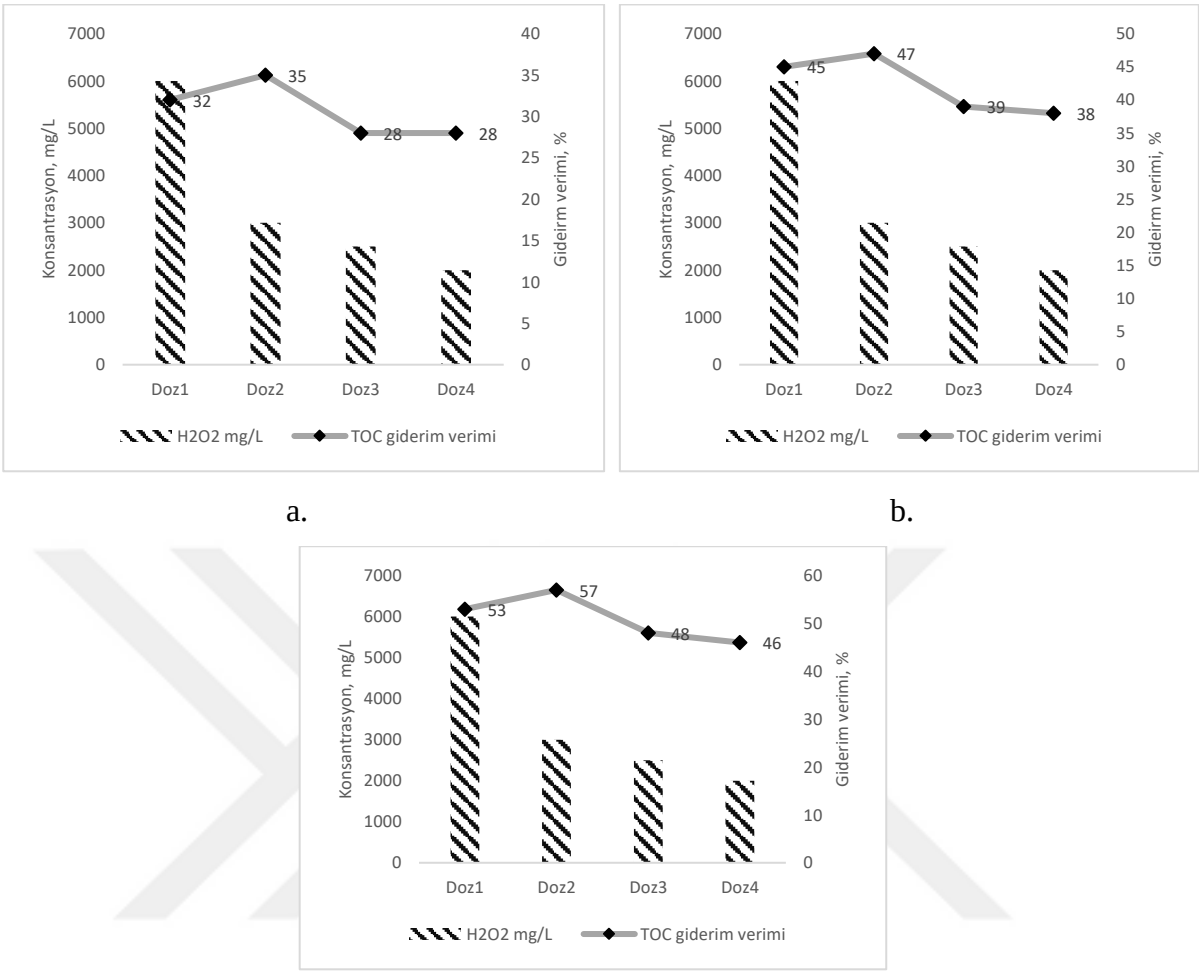


Şekil 4.32. 10V akım ve 7 dakika akım süresinde yapılan Elektro-Fenton oksidasyonu sonucu renk giderimi ve çamur oluşumu



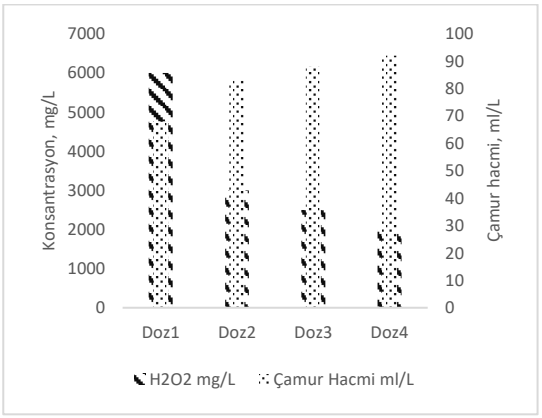
Şekil 4.33. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre KOİ giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

KOİ ve TOK giderim verimi grafikleri (Şekil 4.33 ve Şekil 4.34) incelendiğinde en yüksek arıtma verimi Doz2 uygulmasıyla elde edilmiştir. Ancak dozlar birbiyleriyle karşılaştırıldığında kayda değer verim farklı görülmemiştir. 5V akım KOİ ve TOK giderim verimleriyle karşılaştırıldığında ise az bir oranla 10V akımda daha yüksek giderim sağlanmıştır. Boya üretim endüstrisi atıksularında oldukça çeşitli boya türleri bulunmaktadır. Bu boyaların parçalanabilirliği oldukça zor olduğundan akımın yüksek olması artıma verimini artırmaktadır. Çalışma kapsamında yapılan Elektro-Fenton oksidasyon deneyleri sonucunda arıtma verimi atıksuyun deşarj limitleri altında kalmasını sağlyamamamıştır.

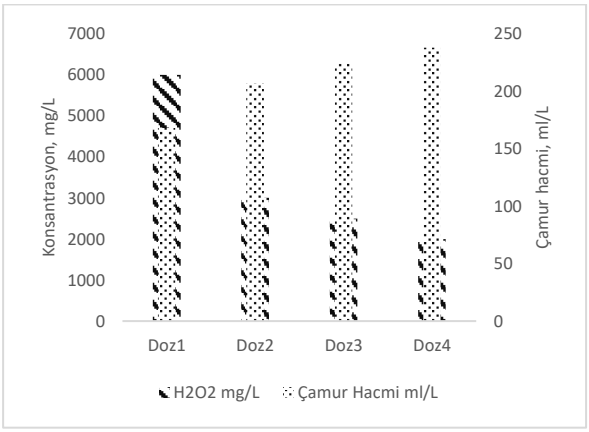


Şekil 4.34. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre TOK giderimi a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})

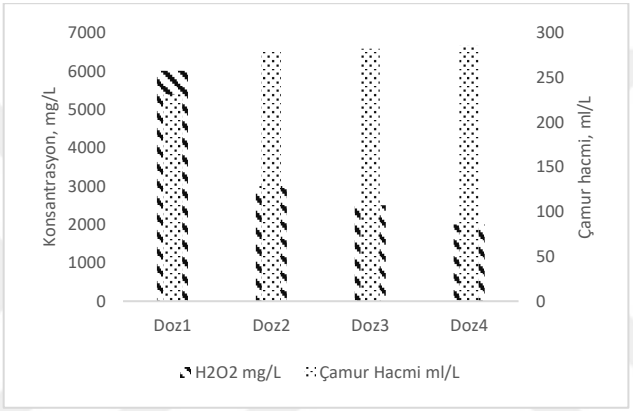
Çamur hacimlerinin akım süresinin artmasıyla artmış olmasına rağmen akımın atışıyla büyük oranda artma görülmemiştir. Akım süresinin 2 dakikadan 7 dakikaya çıkması yaklaşık 3 kat çamur hacminin artmasına neden olmuştur. 5V akımın süreleriyle karşılaştırıldığında 2 dakikalık süre sonucunda çamur hacminin diğer sürelere göre daha fazla arttığı belirlenmiştir. 7 dakika akım süresinin 5V ve 10V sonuçları incelendiğinde çamur hacmi farkı çok düşük olmaktadır. Bu durumda akımın artmasıyla birlikte çamur hacmi artmasına rağmen çamur hacim oranının 1/3 oranının daha fazla olamadığı görülmüştür.



a.



b.



c.

Şekil 4.35. 10V akımla yapılan Elektro-Fenton oksidasyonunun farklı zamanlara göre çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})

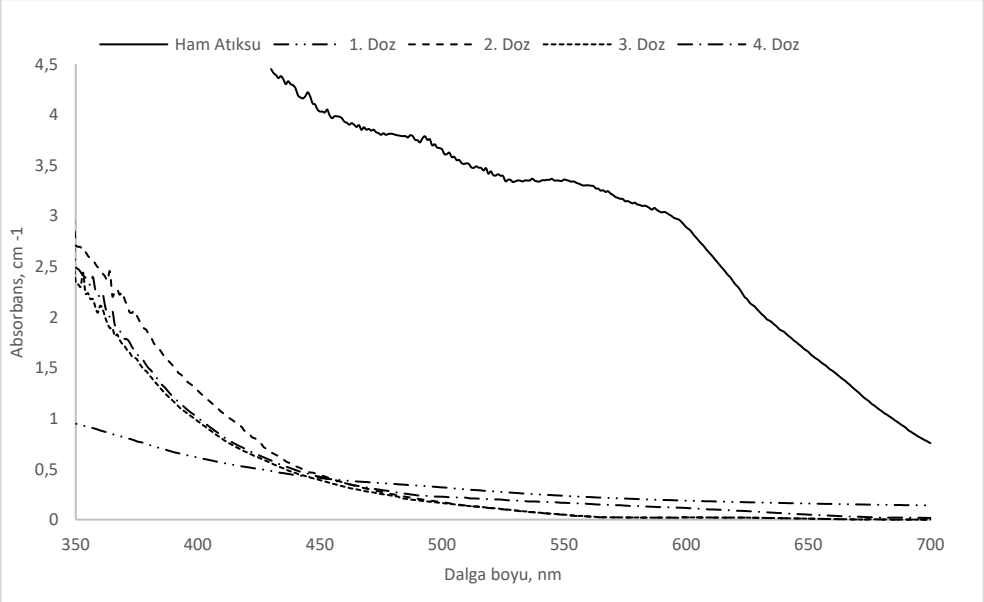
Çamur hacimlerinin 10V akımın her bir süre için birbirine yakın olması oluşan çamurun belli bir akımın sonra H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olmadığı görülmüştür. Akım ve süresiyle birlikte elektrotlardan açığa çıkan demir iyonlarının fazla olması Elektro-Fenton oksidasyonundan çok elektrokoagülasyona neden olduğunu göstermektedir.

4.4.FOTOELEKTRO-FENTON OKSİDASYONU

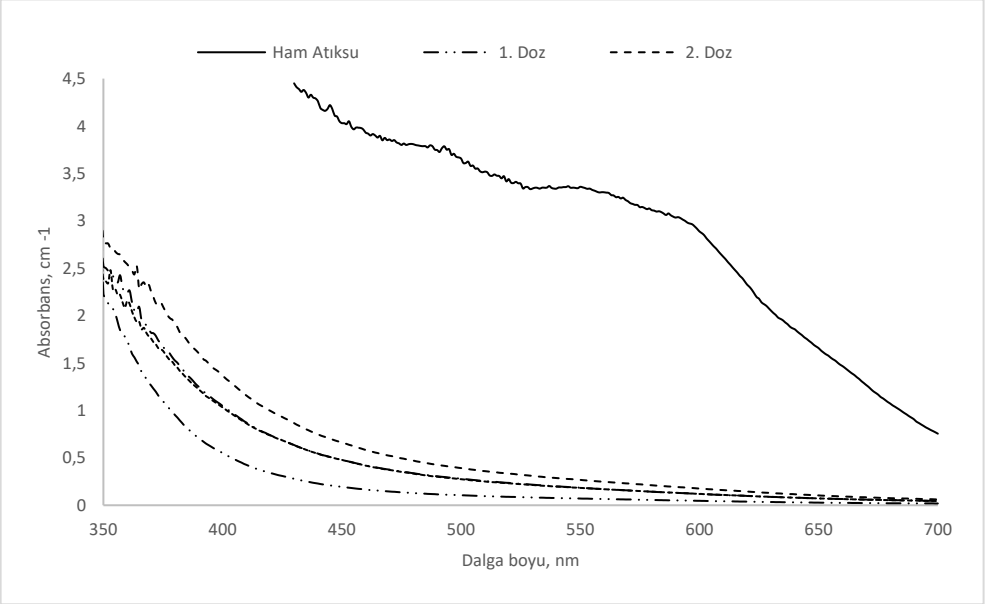
Tez kapsamında Fotoelektro-Fenton oksidasyonu için 3 farklı ışık yoğunluğunda (250 W/m^2, 500 W/m^2 ve 750 W/m^2), 2 farklı akım (5V ve 10V) ve 3 farklı sürede (2, 5, 7 dakika) deneyler yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları ışık yoğunluklarına göre gruplandırılmıştır.

4.4.1.250 W/m^2 Işık Yoğunluğuyla Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları

4.4.1.1.250 W/m^2 ışık yoğunluğu ve 5V akım yapılan FEF Oksidasyonu renk giderim sonuçları

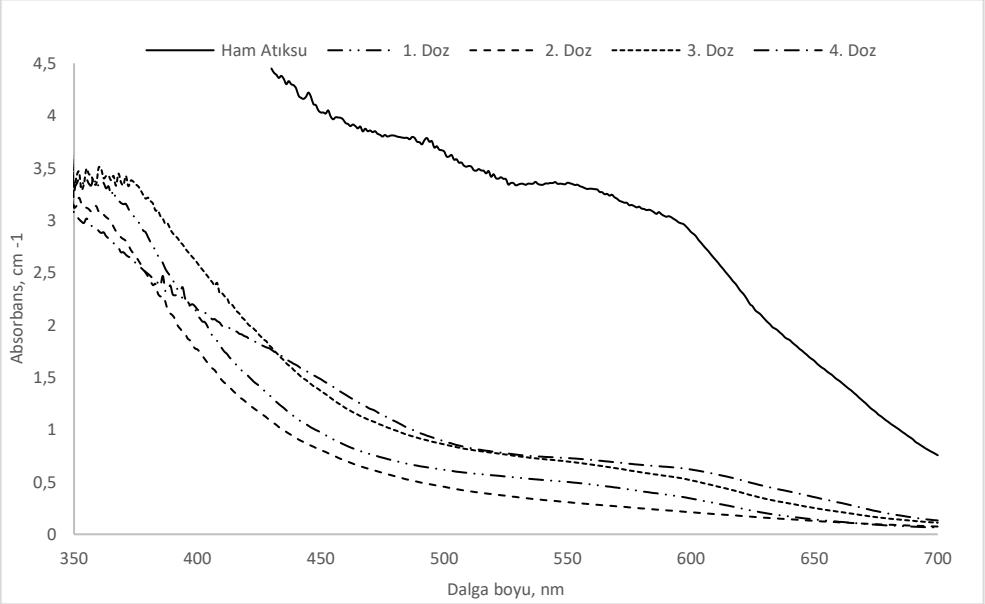


Şekil 4.36. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz:3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz:2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})



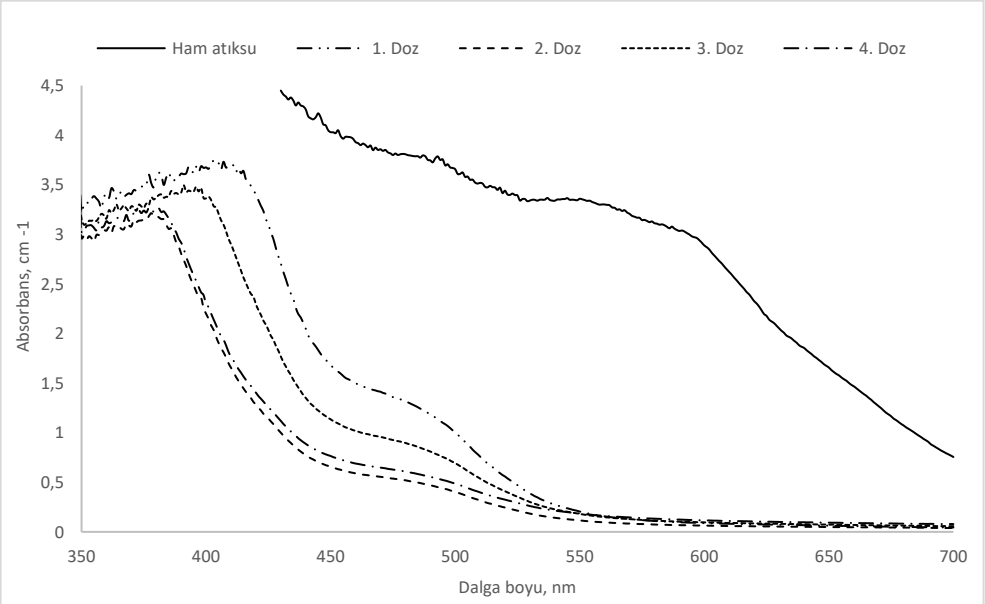
Şekil 4.37. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz:6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akımda yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyonu sonucunda renk giderim verimleri grafikleri (Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38) incelendiğinde 2 ve 5 dakikalık akım sürelerinde Doz4 uygulamasının ve 7 dakikalık akım süresinde Doz2 uygulamasının en yüksek verime sahip olduğu görülmektedir. Akım süresinin artmasıyla renk giderim veriminde azalma olmuştur. Bunun nedeni Fotoelektro-Fenton sırasında elektrotlara verilen akımla birlikte atıksu yüzeyinde büyük miktarlarda köpük oluşmuştur. Elektrotlardan açığa çıkan Fe^+ iyonlarının fazla olması nedeniyle hem atıksuya eklenen H2O2 ile hem de UV ışınları açığa çıkan hidroksil radikalleriyle tam reaksiyona girememesi sonucu yüksek verim elde edilememiştir. Ayrıca atıksuyun yoğun renk içermesi suyun yüzeyinde bulunan UV lambasından gelen ışınların atıksuyun büyük oranına ulaşmasına engel olmuştur.



Şekil 4.38. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

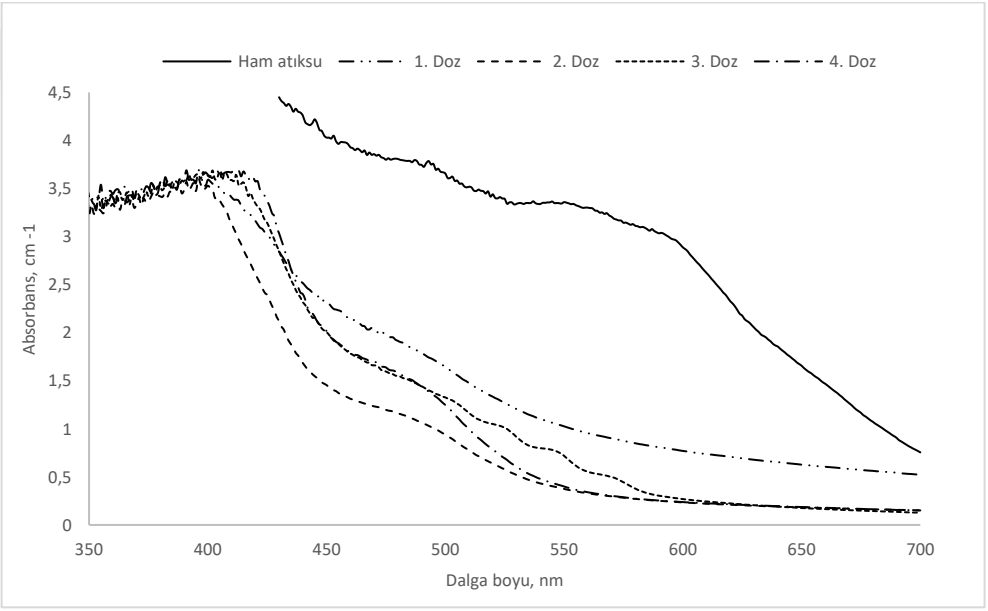
4.4.1.2. 250 W/m^2 ışık yoğunluğu ve 10V akım yapılan FEF oksidasyon sonuçları



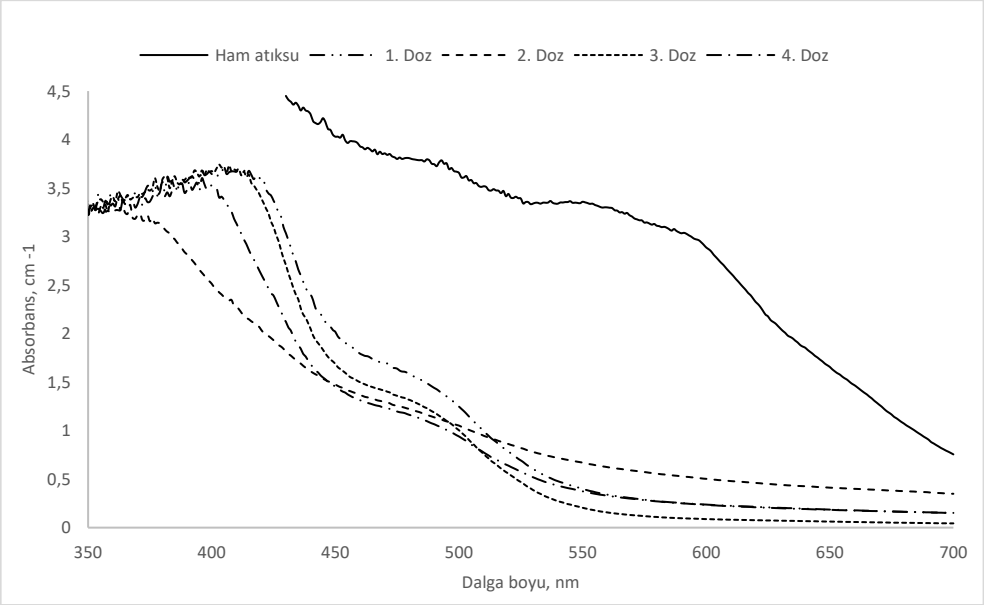
Şekil 4.39. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



Şekil 4.40. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida akım süresinde yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyonu



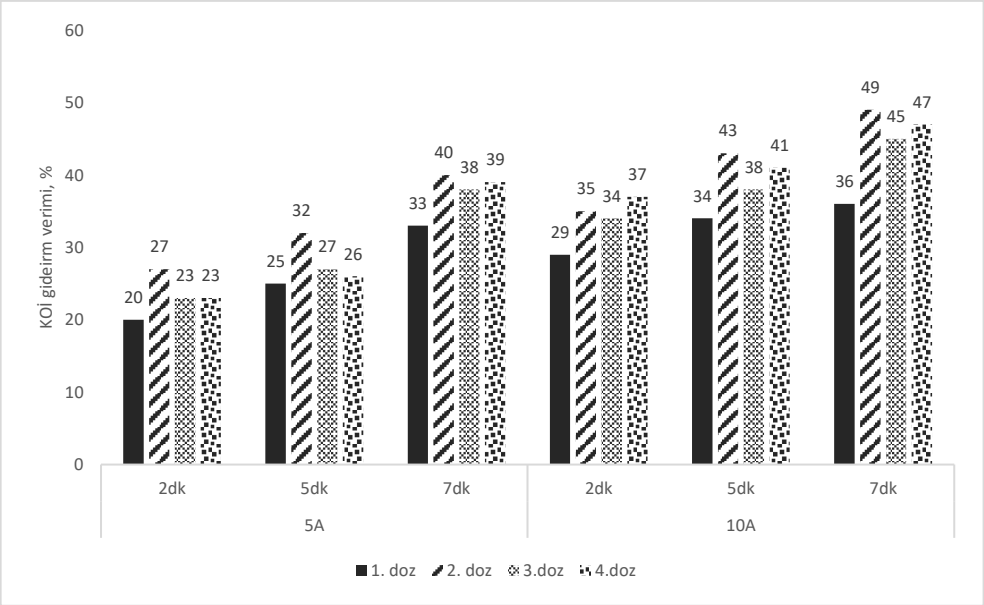
Şekil 4.41. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



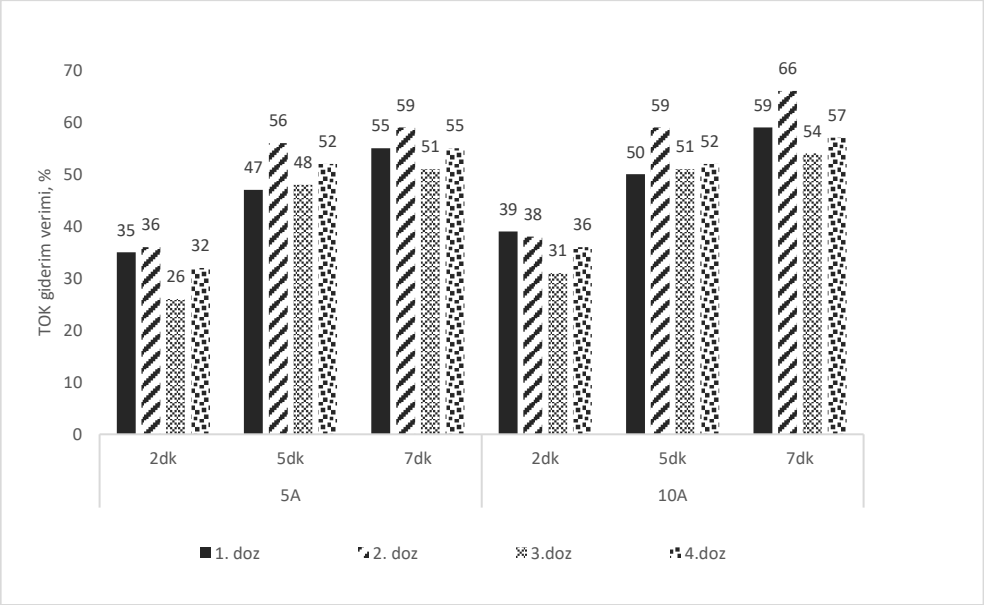
Şekil 4.42. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımda yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyonu sonucunda bütün süreler için Doz2 uygulamasıyla elde edilmiştir. Akım süresinin artmasıyla birlikte renk giderim veriminin ters orantılı olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42). 10V akım ve 7 dakikalık akım süresinde Doz1, Doz3 ve Doz4 uygulamalarıyla atıksudan renk giderim verimi oldukça düşüktür. Doz1 uygulamasında yüksek H_2O_2 konsantrasyonu olmasına rağmen akım sırasında oluşan köpük tam karışımı engelleyerek heterojon ortam oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenle peroksitin Fenton reaksiyonu haricinde renk açıcı özelliği sağlanamamıştır. 5V akımla yapılan FEF oksidasyonuyla karşılaştırıldığında renk giderim veriminin daha az olduğu görülmektedir. FEF deneyinde atıksuya eklenen H_2O_2 ve 5V akımda oluşan demir iyonları oranı birbirine daha yakın olduğu için reaksiyon sırasında demirin çoğunluğu oksitlenmiştir. Ancak artan akımla birlikte atıksya verilen iyonların artmasıyla atıksuya eklenen hidrojen peroksit yetersiz kalmış ve yoğun miktarda kalan demir suya kendi rengini vermiştir.

4.4.1.3. 250 W/m² ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akımla yapılan FEF oksidasyonu KOİ ve TOK giderim sonuçları



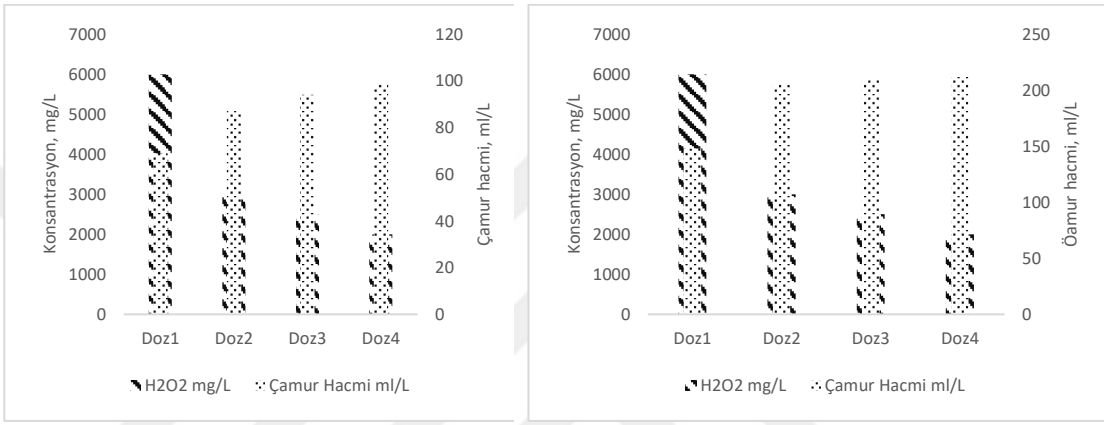
Şekil 4.43. 250 W/m² ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



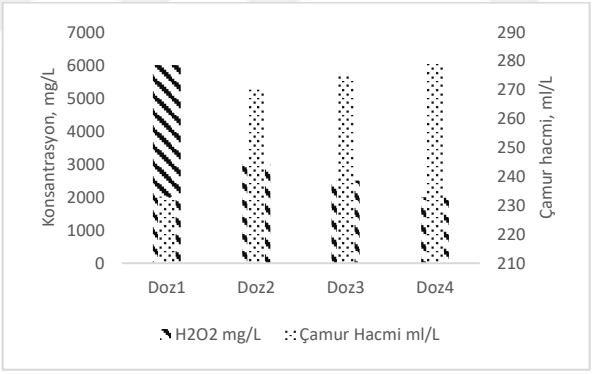
Şekil 4.44. 250 W/m² ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 2000mg H_2O_2 L^{-1})

Renk giderim verimlerinden farklı olarak akım ve akım süresinin artmasıyla KOİ ve TOK giderim verimleri artmıştır. UV ışığının renk giderimine etkisi olmamasına rağmen KOİ ve TOK verimlerine yüksek oranda etkisinin olması mümkün değildir. Ancak arıtma veriminin yüksek olması FEF oksidasyonu yerine elektrokoagülasyon olmasını göstermektedir.

4.4.1.1.250 W/m² ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akımla yapılan FEF oksidasyonu sonucu çamur hacimleri



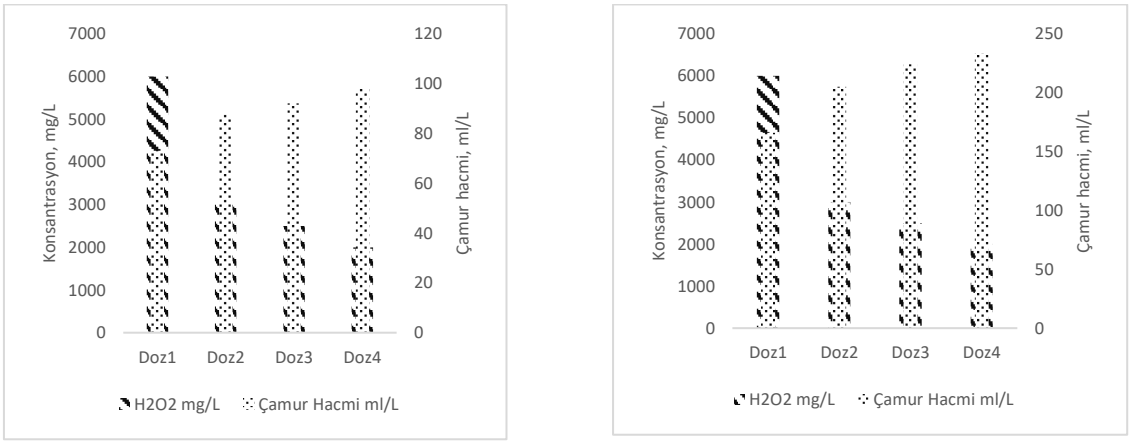
a. b.



c.

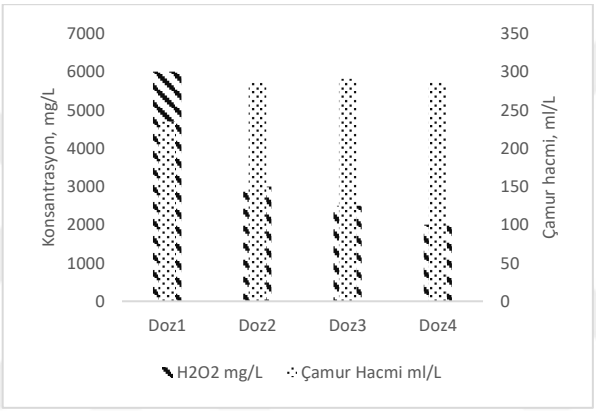
Şekil 4.45. 250 W/m² ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

Çamur hacimleri her iki akım ve bütün süreler için birbirlerine yakın olmasına rağmen Elektro-Fenton oksidasyonundan daha az olasının nedeni oluşan köpük nedeniyle çamurun belli bir kısmının yüzeyde birikmesidir. Elektrotlardan geçen akım sırasında oluşan radikallerin etkisiyle atıksuda bulunan askıda katı maddelerin hafif olanları suyun yüzeyinde birikmiştir. Deney sırasında biriken köpük alınmasına rağmen sürekli oluşması çökelmeyi engellemiştir.



a.

b.



c.

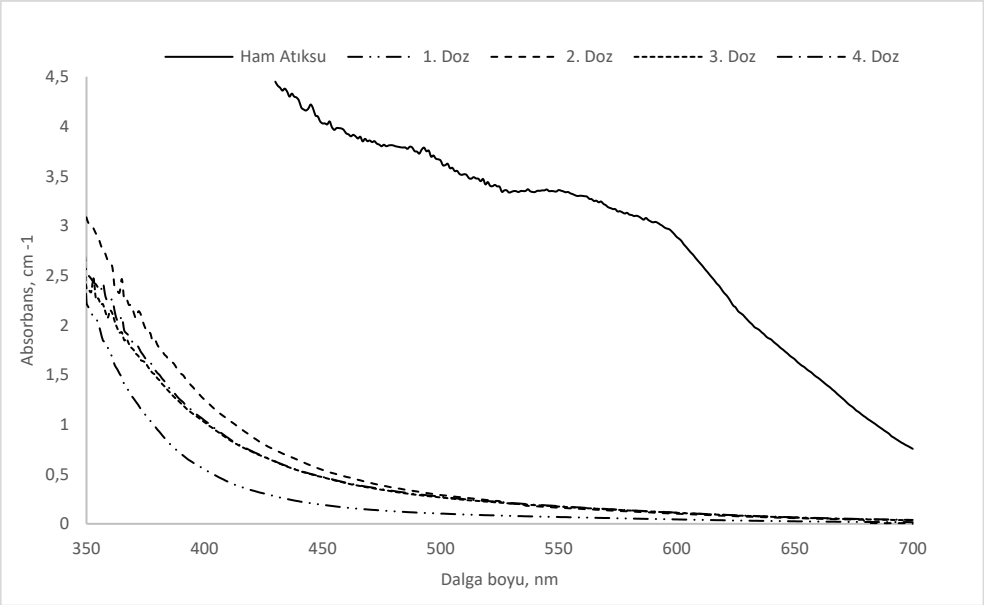
Şekil 4.46. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

4.4.2. 500 W/m^2 Işık Yoğunluğunda Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları

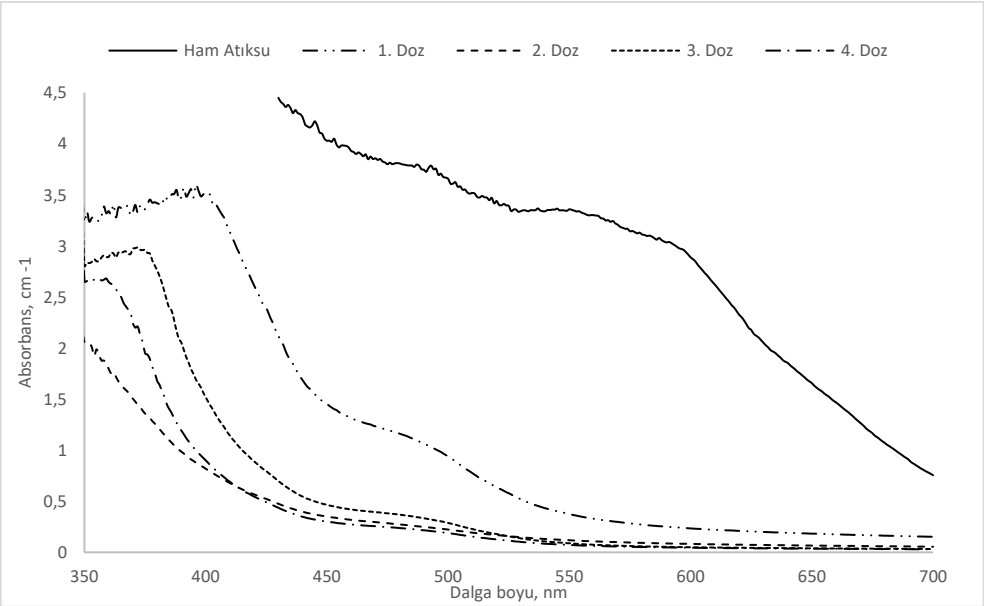
4.4.2.1. 500 W/m^2 ışık yoğunluğu ve 5V akımla yapılan FEF Oksidasyonu renk giderim sonuçları

Çalışma kapsamında diğer ışık yoğunluğu olan 500 W/m^2 ve 5V akımın renk giderim verimi araştırıldığında akım süresinin artmasıyla renk gideriminin azaldığı görülmüştür. 250 W/m^2 ışık yoğunluğu sonuçlarıyla karşılaştırıldığında ışık yoğunluğunun artmasıyla renk giderimi artmıştır. Bunun nedeni ışık yoğunun yüksek olması reaksiyon sırasında atıksuyun yüzeyinde oluşan köpük miktarının parçalanarak alması ve ışınların atıksu içerisine girebilmesidir. Fakat

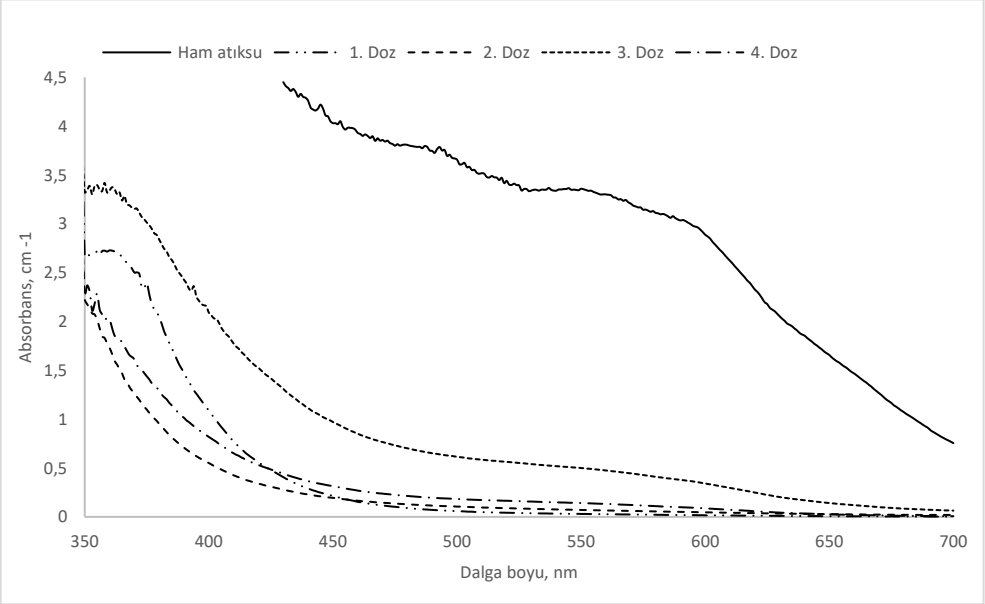
atıksuya az miktarda etki eden ışınlar yoğun renk içeriğine sahip atıksudan renk giderimi için yeterli olmamaktadır.



Şekil 4.47. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

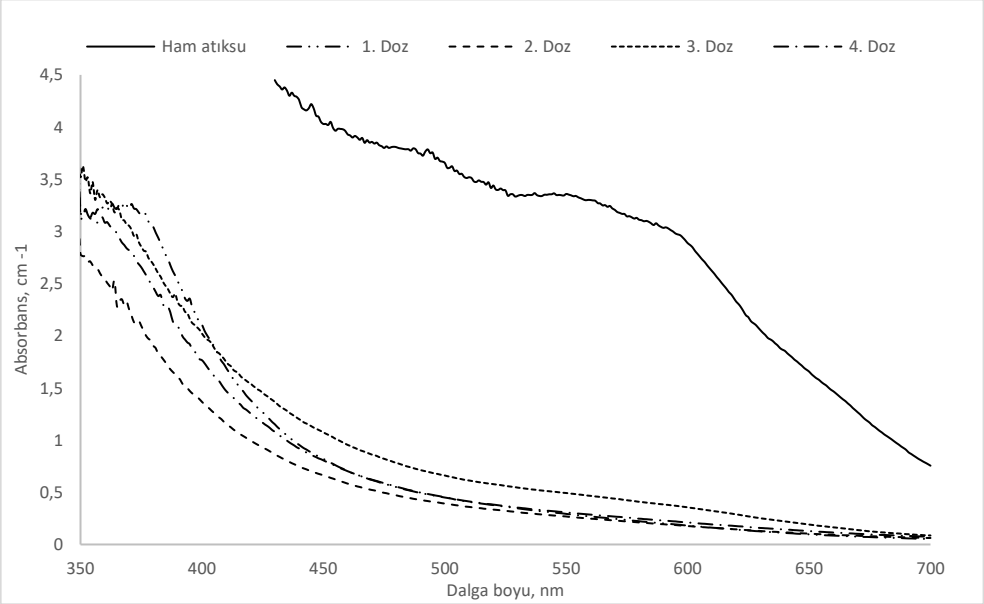


Şekil 4.48. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

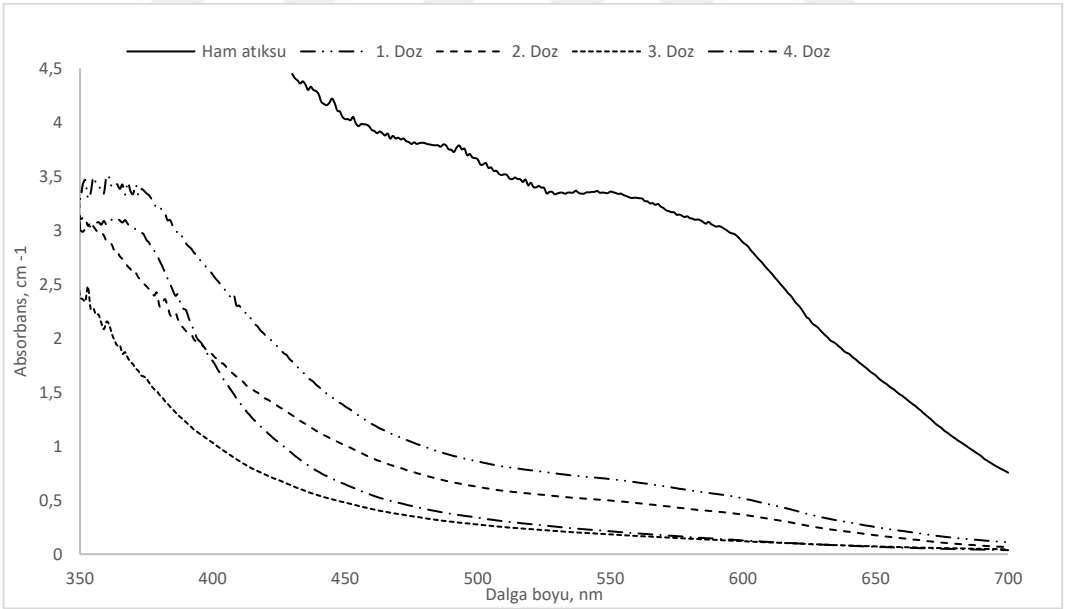


Şekil 4.49. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: -2000mg H_2O_2 L^{-1})

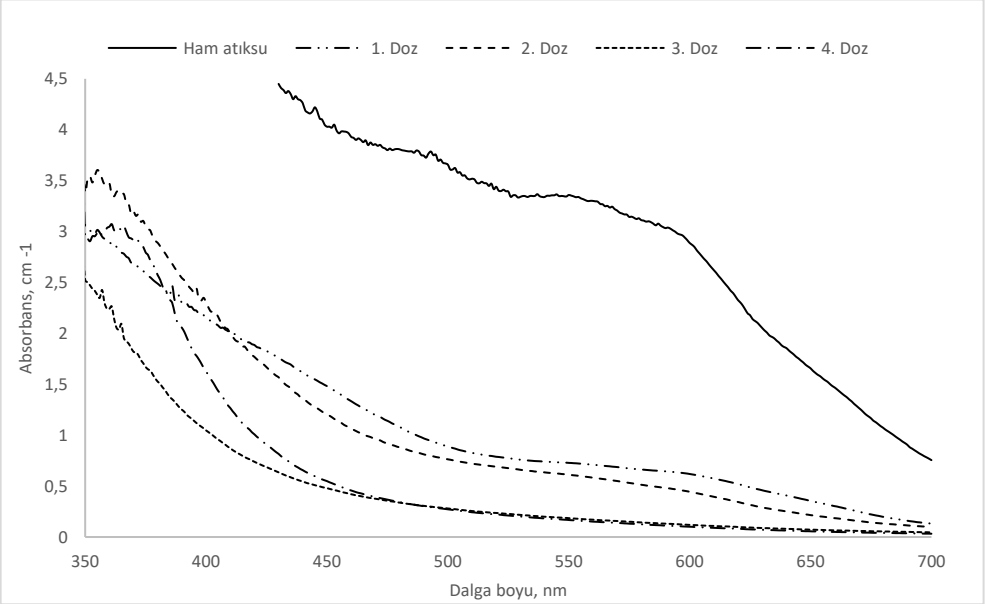
5V akımda olduğu gibi 10V akımda yapılan deneysel çalışmalarda düşük akım süresinde daha yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir. 5V akıma kıyasla akımın artması renk giderim verimini azaltmıştır. Işık yoğunluğunun artmasıyla birlikte bu etki 250 W/m^2 ışık yoğuna göre daha az olmuştur. Işık yoğunluğunun 2 katına çıkması renk giderim verimini lineer olarak artırmamış ve etkisi oldukça az olmuştur. 10V akımda 2 dakikalık sürede en iyi verim Doz2 ve 5-7 dakikalardaki sürelerde en iyi verim Doz3 uygulamasıyla elde edilmiştir.



Şekil 4.50. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

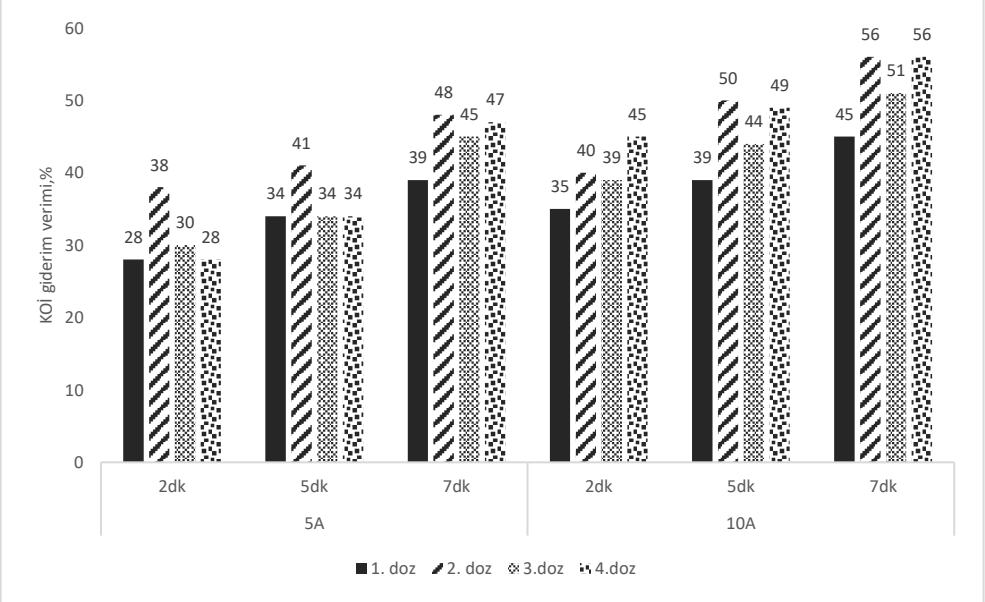


Şekil 4.51. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



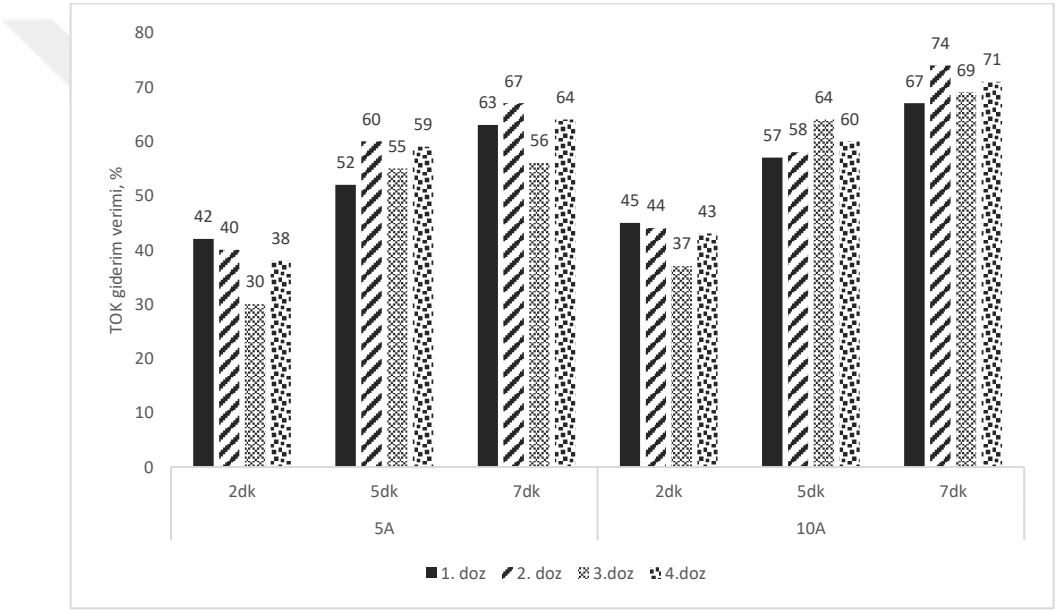
Şekil 4.52. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

4.4.2.2. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akımla yapılan FEF oksidasyonu KOİ ve TOK giderim sonuçları



Şekil 4.53. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz:2000mg H_2O_2 L^{-1})

500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarla yapılan deneyler sonucunda akımın ve akım süresinin artmasıyla arıtma veriminde önemli ölçüde artış olduğu görülmektedir. Özellikle Doz4 uygulamasında akım ve süresi oldukça etkilidir. Doz4 uygulaması en düşük H_2O_2 konsantrasyonuna sahip olduğu için akım sırasında açığa çıkan demir iyonlarının büyük bir kısmıyla reaksiyona girerek artıma sağlamıştır. Işık yoğunluğunun artması FEF oksidasyonu sırasında oluşan köpük miktarını azaltmıştır. Bununla birlikte en yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip Doz1 uygulamasında H_2O_2'in tamamen parçalanmasına için yeterli olmamıştır. Kalan H_2O_2 ölçüm sırasında girişim yaparak artıma verimini düşük göstermiştir. FEF oksidasyonu için 5V -10V akımda optimum uygulama Doz2 ve Doz4 olarak bulunmuştur.

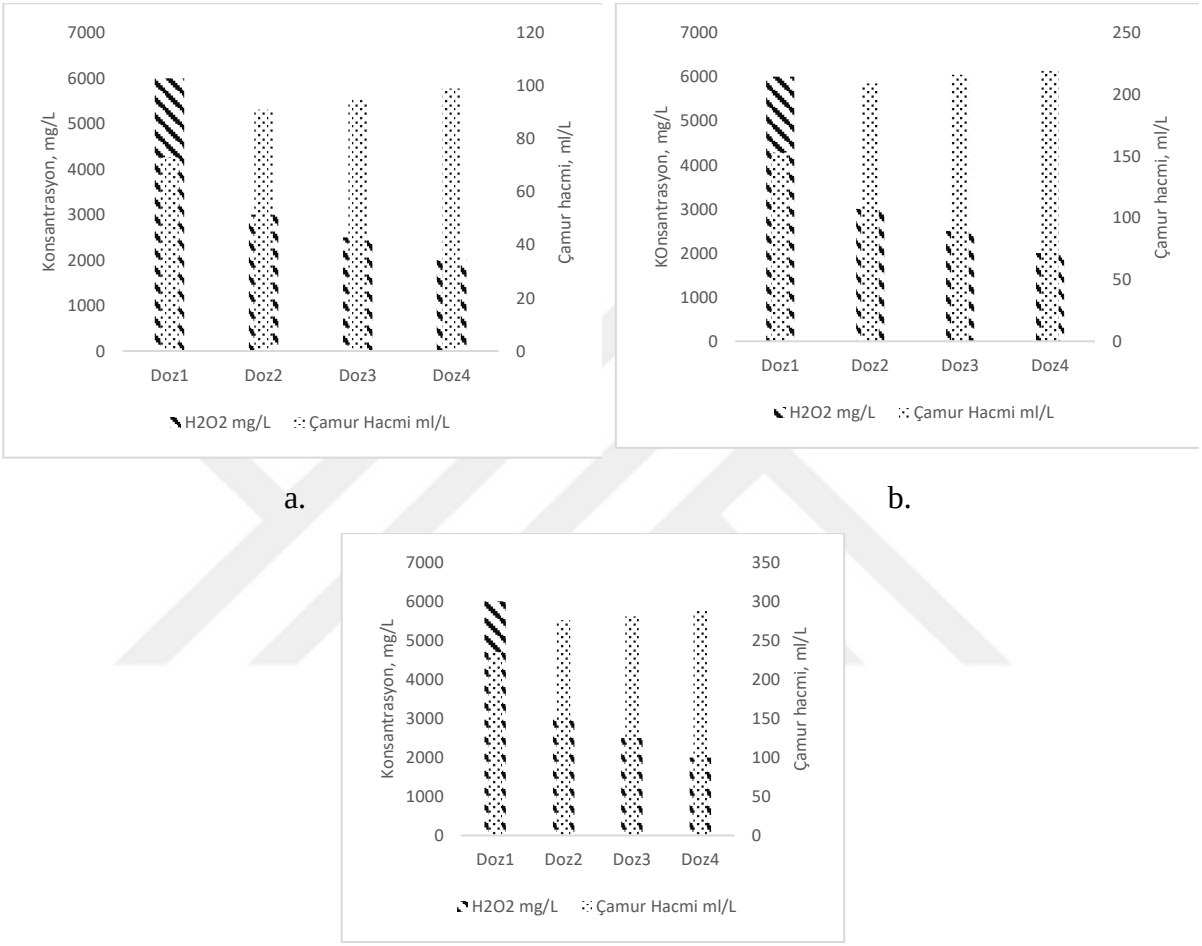


Şekil 4.54. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

4.4.2.3. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akımla yapılan FEF oksidasyonu sonucu çamur hacimleri

Çamur hacimleri akımlara göre karşılaştırıldığında akımın artmasıyla oluşan çamur miktarının arttığı belirlenmiştir. 10V ve 5V akımda sürenin 2 dakikadan 7 dakikaya çıkmasıyla çamur hacmi yaklaşık 3 kat artmıştır. Her iki akım için 7 dakikalık süre sonucunda oluşan çamur hacmi (Şekil 4.55c ve Şekil 4.57c) birbirine oldukça yakındır. Bunun nedeni elektrotlardan gelen fazla demirin koagülant olarak çökmesi ve süre boyunca büyük parçalar halince elektrotlardan demir

geçişinin olmasıdır. FEF oksidasyonu sonucu oluşan arıtma çamuru tehlikeli atık sınıfına girdiği için bertarafı oldukça maliyetlidir. Çamur hacmi ve artıma verimleri grafikleri incelendiğinde 10V akım 5 dakika sürede optimum uygulama dozunun Doz2 olduğu belirlenmiştir.



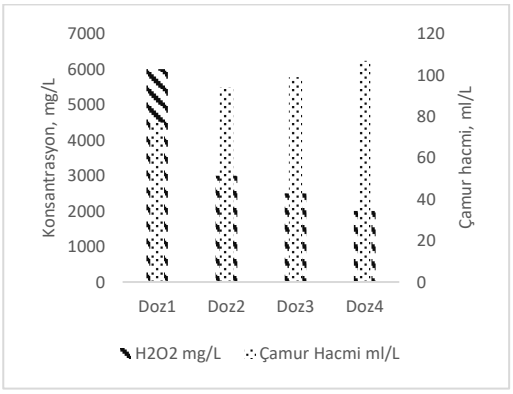
a. b.

c.

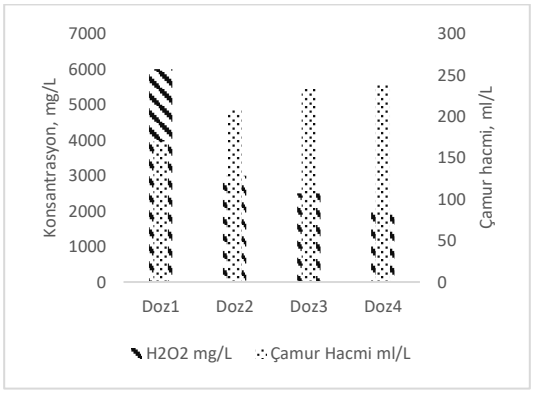
Şekil 4.55. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



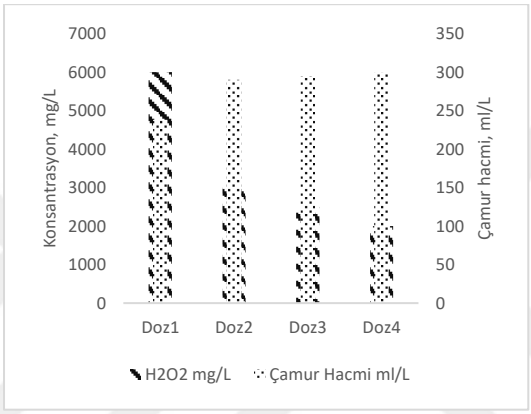
Şekil 4.56. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V akım 2 ve 5 dakika akım süresinde oluşan çamur



a.



b.

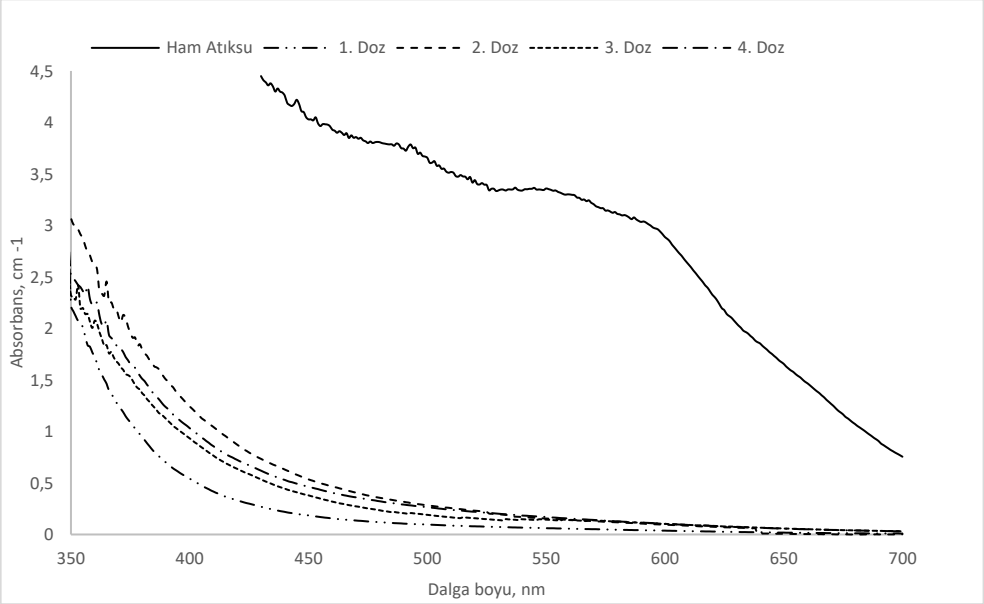


c.

Şekil 4.57. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

4.4.3. 750 W/m^2 Işık Yoğunluğunda Yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu Sonuçları

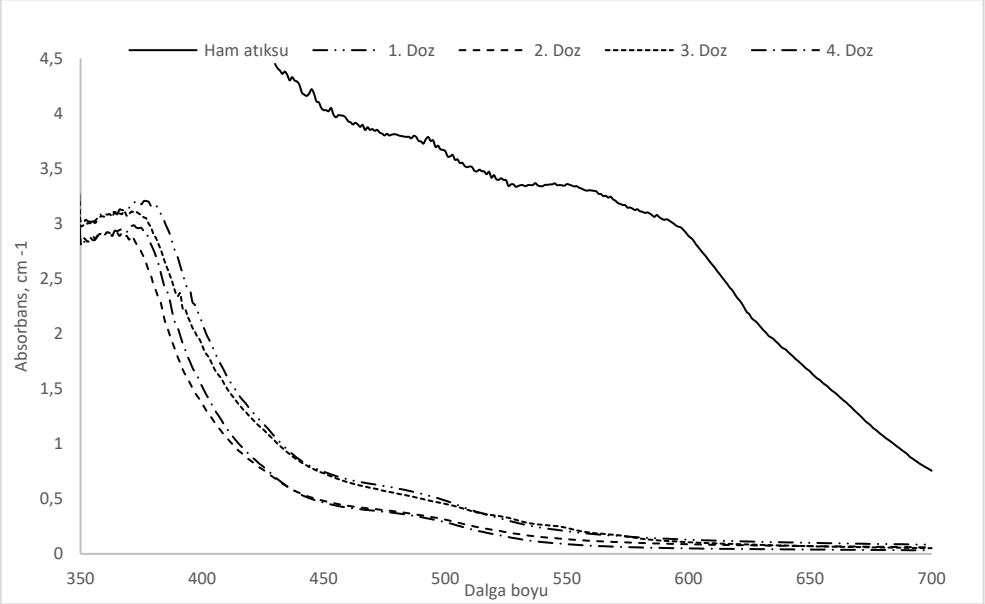
4.4.3.1. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akım yapılan FEF Oksidasyonu renk giderim sonuçları



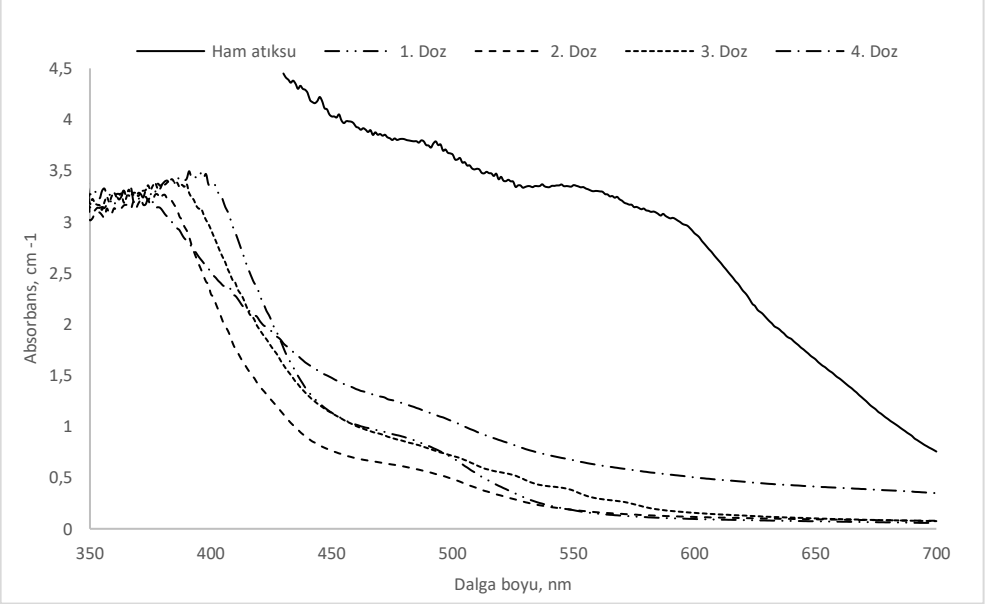
Şekil 4.58. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



Şekil 4.59. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakika akım süresinde yapılan Fotoelektro-Fenton



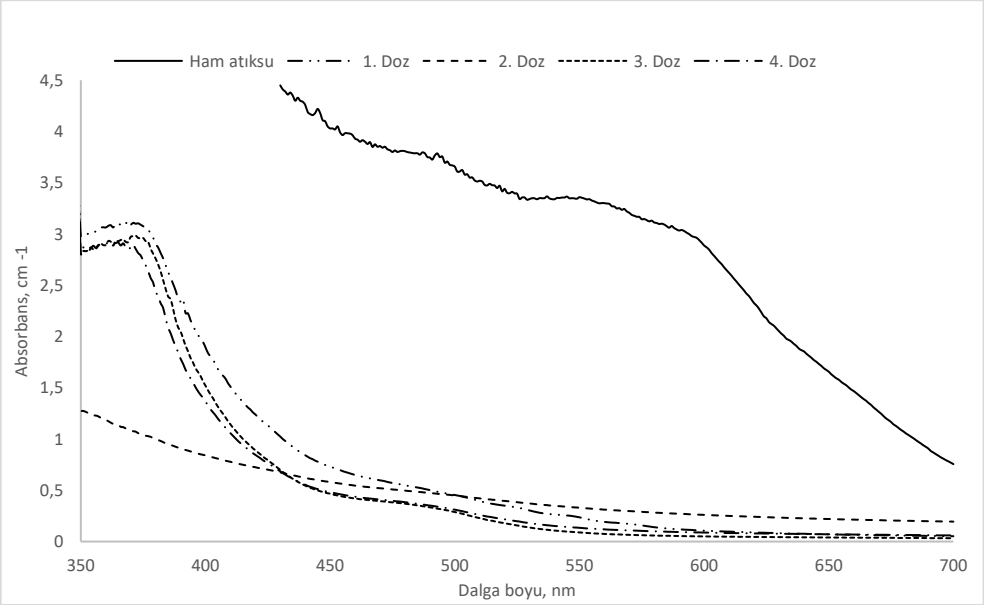
Şekil 4.60. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})



Şekil 4.61. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 5V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V akım yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyonunun 2 dakika süre sonucunda en iyi renk giderim verimi Doz1 ve 5-7 dakika sürelerde en iyi giderim verimi Doz2 uygulamasıdır. Şekil 4.59 incelendiğinde Doz4 uygulamasının renk giderim veriminin

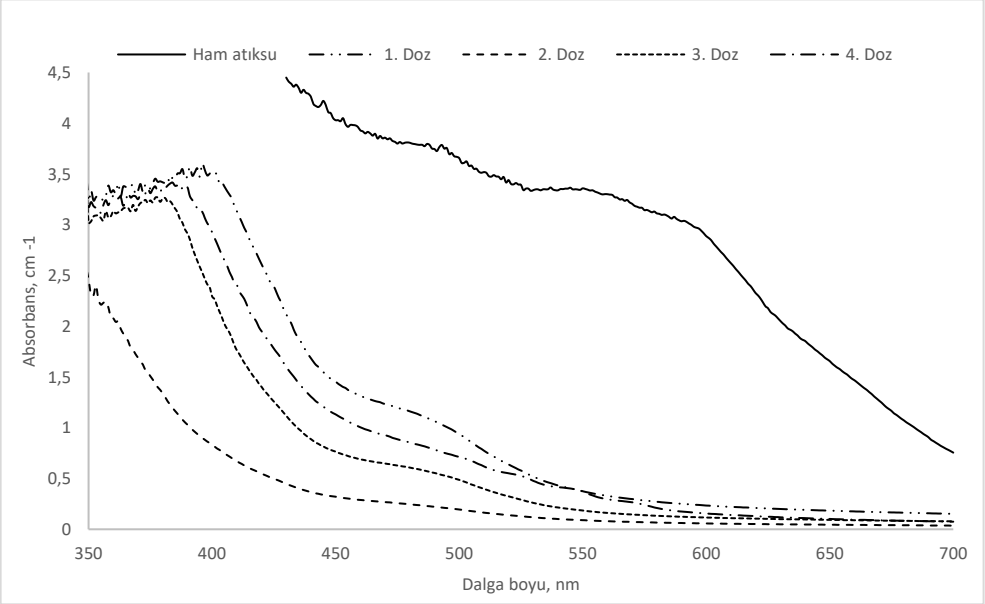
Doz2 sonucuna yakın olduğu görülmektedir. Şekil 4.61'da görülebileceği gibi Doz2 uygulaması verimi diğer uygulamalara kıyasla daha yüksek olmasına karşın diğer doz uygulamaların sonuçları birbirine yakındır. Akım süresinin artmasıyla renk giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte 5 dakika akım süresi uygulamasında renk giderim verimleri birbirine oldukça yakındır. 7 dakika akım süresi uygulamasında ise en yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip olan Doz1 sonucunda en düşük renk giderimi görülmüştür. Akımın 5V'den 10V'e çıkartılmasıyla süreler kendi aralarında karşılaştırıldığında renk giderim verimi artmaktadır.



Şekil 4.62. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 2 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg H_2O_2 L^{-1}, 2.doz: 3000 mg H_2O_2 L^{-1}, 3.doz: 2500mg H_2O_2 L^{-1}, 4.doz: 2000mg H_2O_2 L^{-1})

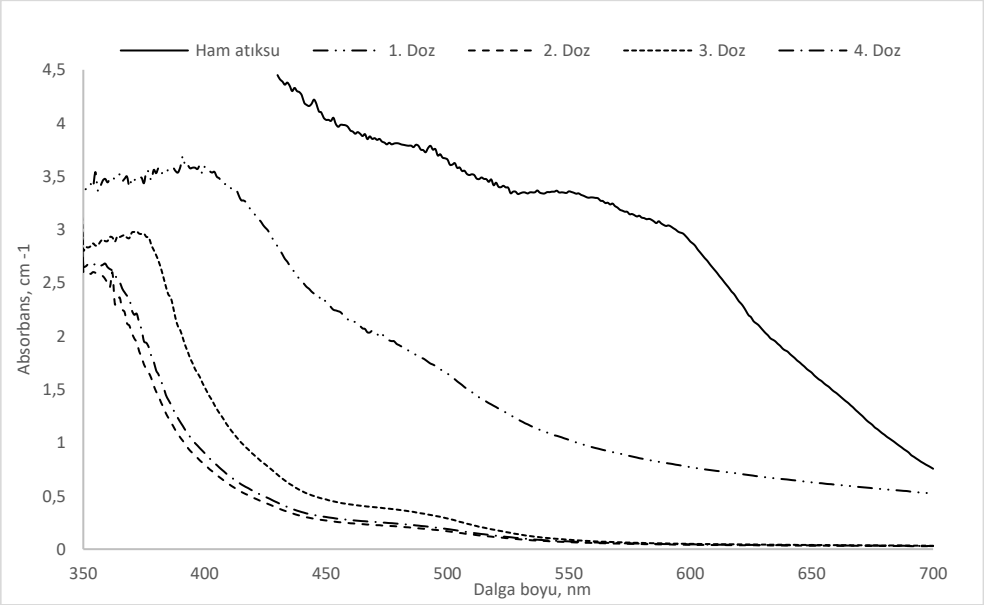


Şekil 4.63. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akımda 2 dakika ve 5 dakika akım süresinde renk giderimi



Şekil 4.64. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 5 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

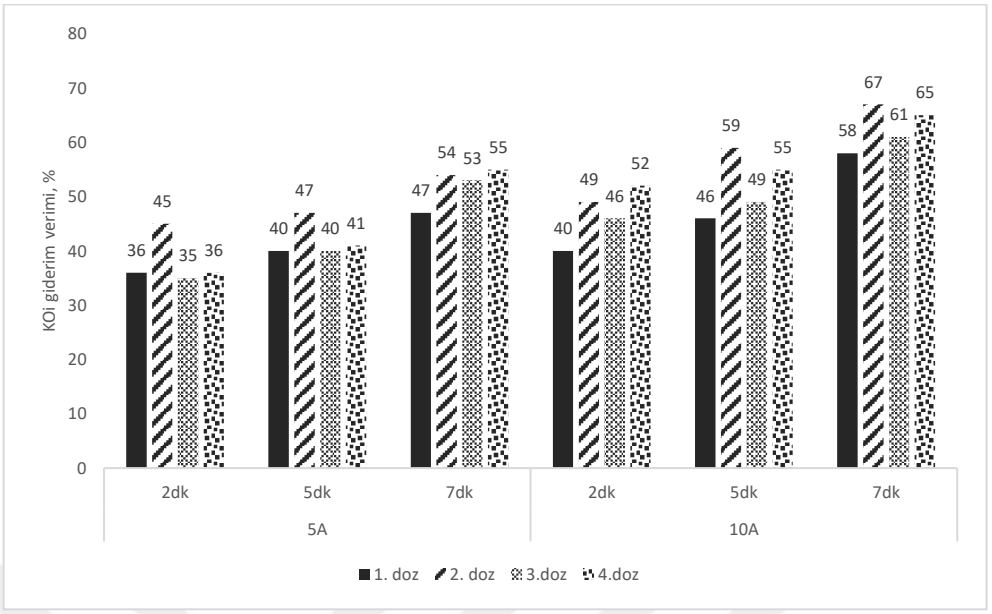
10V akım 2, 5, ve 7 dakika uygulamasında Doz2'nin en verimli uygulama olduğu görülmektedir. Akım süresi 2 ve 5 dakika olduğunda Doz2 uygulaması diğer dozlara kıyasla kayda değer ölçüde fark vardır. Fakat akım süresi 7 dakikaya çıkartıldığında Doz1 haricinde diğer uygulamaların renk giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Doz1 uygulamasında ise renk giderim verimi oldukça düşüktür.



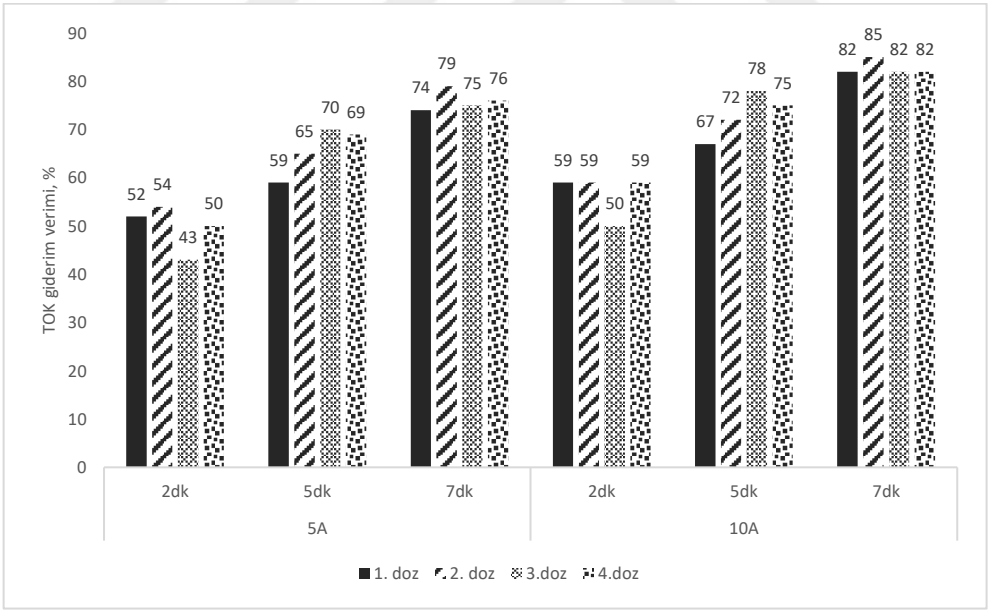
Şekil 4.65. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakida yapılan Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu renk giderimi (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: -2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

4.4.3.2. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akım yapılan FEF oksidasyonu KOİ ve TOK giderim sonuçları

Işık yoğunluğunun artmasıyla KOİ ve TOK giderim verimi artmaktadır. 5V ve 10V akımlar karşılaştırıldığında akım artışıyla artıma veriminin arttığı görülmüştür(Şekil 4.66 ve Şekil 4.67). Doz2 uygulaması bütün akımlarda ve sürelerde en iyi artıma verimini vermiştir. TOK ölçüm sonuçlarına bakılacak olursa (Şekil 4.67) Doz2 uygulamasıyla %85 arıtma verimi elde edilmiştir. Tez kapsamında yapılan bütün deneylerin sonuçlarına göre en yüksek KOİ ve TOK giderim verimi 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda, 10V akım ve 7 dakika sürede elde edilmiştir. Işık yoğunluğunun artması artıma verimini artırmaktadır. Şekil 4.65 ve Şekil 4.66 incelendiğinde yüksek ışık yoğunluğuna rağmen atıksu içerisinde kalıntı H_2O_2 olduğu görülmüştür. Işık yoğunluğunun yüksek olması atıksu üzerinde oluşan köpüğü parçalamış ve su içerisine geçmesini kolaylaştırmıştır. KOİ ve TOK sonuçları arasında oluşan farkın nedeni akım sırasında açığa çıkan oksitleyici radikallerdir.

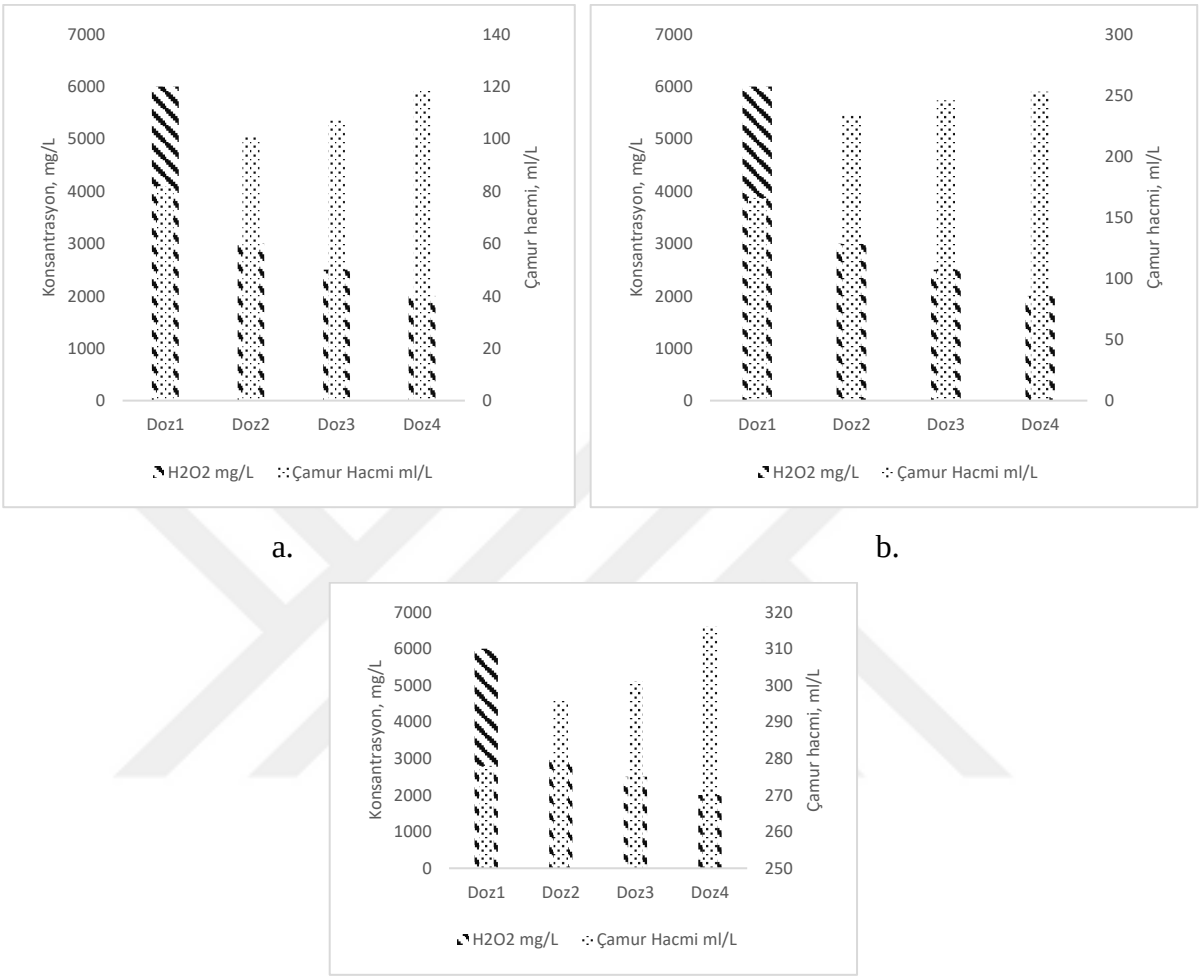


Şekil 4.66. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde KOİ giderim verimleri (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)



Şekil 4.67. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5V -10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde TOK giderim verimleri (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

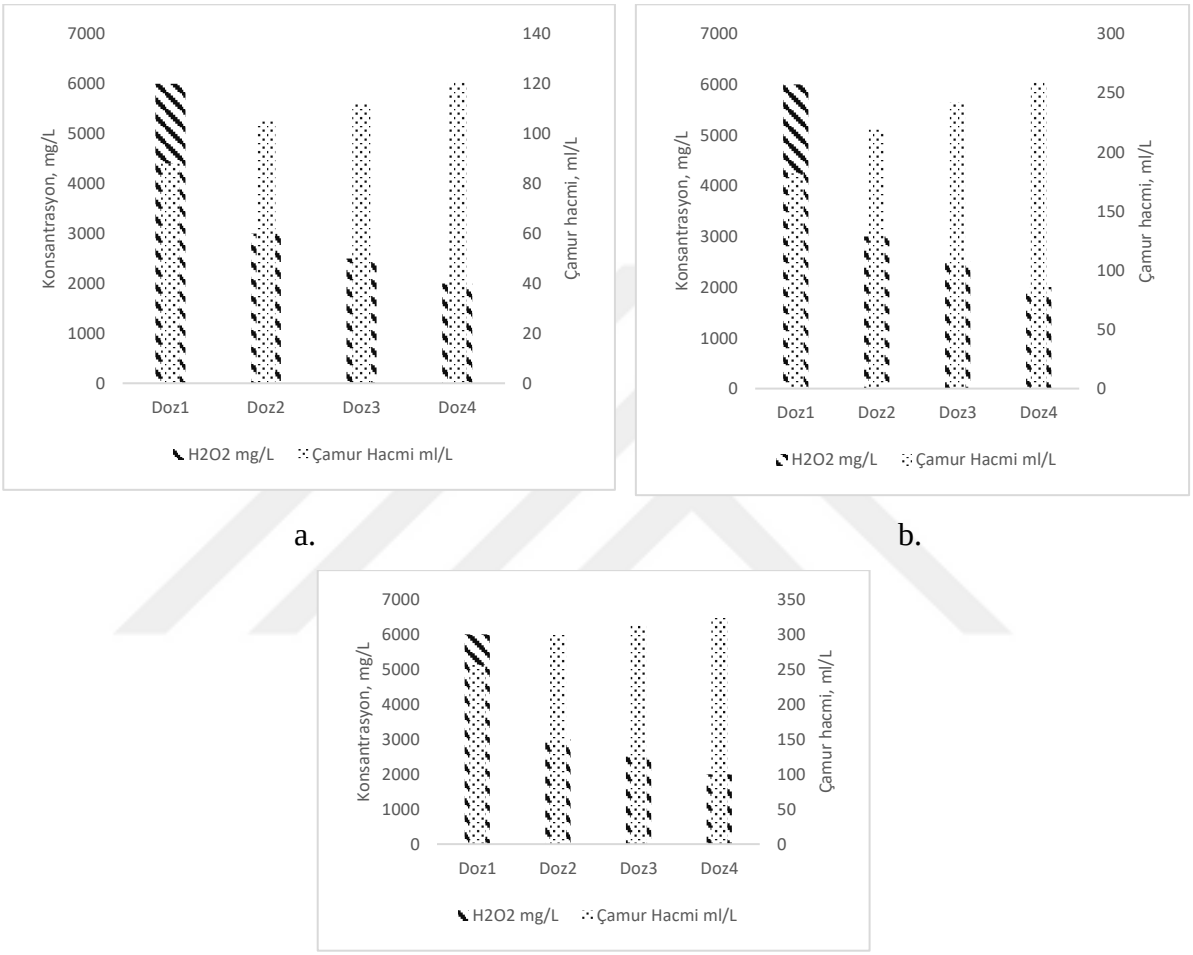
4.4.3.3. 750 W/m² ışık yoğunluğunda 5V ve 10V akım yapılan FEF oksidasyonu sonucu çamur hacimleri



Şekil 4.68. 750 W/m² ışık yoğunluğunda ve 5V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

5V ve 10V akım ve 750 W/m² ışık yoğunluğunda yapılan Fotoelektro-Fenton oksidasyon grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.68 ve şekil 4.69) diğer FEF deneylerinde olduğu gibi akım süresi ve akım artması çamur hacmini artırmıştır. Diğer çalışmalardan farklı olarak 10V ve 7 dakika süresinde en yüksek çamur hacmine (325 $ml.L^{-1}$) ulaşılmıştır. Çamur hacminin yüksek olması akım ve süresine bağlı olduğu gibi ışık yoğunluğu reaksiyonları hızlandırdığı için elektrotun daha fazla Fe^{+} iyonu üretmesini sağlamıştır. 5V ve 10V akım sonucunda oluşan çamur hacmi grafikleri incelendiğinde yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip Doz1

uygulamasında çamur hacminin diğer uygulamalara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Doz2, Doz3 ve Doz4 uygulamalarının H_2O_2 konsantrasyonları birbirine yakın olduğu için çamur hacimleri de birbirine yakın çıkmıştır.



Şekil 4.69. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 10V akımlarda Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda farklı sürelerde oluşan çamur hacimleri a) 2dk, b)5dk, c)7dk (1.doz: 6000mg $H_2O_2.L^{-1}$, 2.doz: 3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$, 3.doz: 2500mg $H_2O_2.L^{-1}$, 4.doz: 2000mg $H_2O_2.L^{-1}$)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Boya üretim endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonuyla arıtımı konulu tez çalışması kapsamında Fenton, Foto-Fenton, Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton oksidasyonlarıyla arıtımı incelenmiştir. Çalışmanın başlangıcında kullanılacak olan H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için bir dizi analiz yapılmış ve fayda/maliyet göz önüne alınarak kullanılacak konsantrasyonlar belirlenmiştir. Deneyler sırasında gerçek endüstriyel atıksu yoğun renk ve kirletici içeriğine sahip olmasına rağmen seyreltme yapılmadan çalışma yürütülmüştür. Renk giderim verimlerinin Fenton oksidasyon yöntemleri ve uygulanan dozlara göre karşılaştırılmasının yapılabilmesi için dalga boyu taraması yapılmıştır. Ayrıca ham atıksuların arıtılabilirlik ve arıtılmış atıksuyun yeniden kullanımının değerlendirilmesi için KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Arıtılabilirliğin yanı sıra arıtma prosesi sonucu açığa çıkan çamur tehlikeli atık sınıfında yer alıp bertarafı sorun teşkil ettiği için çamur hacimleri ölçümü yapılmıştır.

Fenton oksidasyonuyla endüstriyel atıksuyun artımında farklı H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda en iyi renk giderim verimi yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip olan Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu sırasında Fe^{2+} ile reaksiyona girmeden kalan H_2O_2 boyayı parçalamış ve renk giderim veriminin artmasına neden olmuştur. Fakat reaksiyon sonrasına ortamda kalan hidrojen peroksit 1 saatlik bekleme süresinde tamamen bozunmadığı için KOİ ölçümünde girişim yaparak verimin düşük olmasına neden olmuştur. Düşük H_2O_2 konsantrasyonuna sahip Doz3 uygulmasında KOİ gideriminde en yüksek verim elde edilmiştir. Ancak TOK giderim verimlerine bakıldığında kalıntı H_2O_2'nin girişim etkisi olmadığından en yüksek TOK giderim verimi Doz1 (%67) uygulamasıyla elde edilmiştir. KOİ giderim verimi yüksek olan Doz3 uygulamasında ise en düşük TOK giderimi sonucuna ulaşılmıştır. KOİ ve TOK giderim verimleri arasında açığa çıkan büyük fark boya üretim endüstrisi atıksularıyla yapılan Fenton oksidasyonunda 1 saatlik bekletme süresinin az olduğunu göstermiştir. Literatür araştırmasında tekstil endüstrisi atıksuları için aynı pH değeri ve H_2O_2 konsantrasyonuyla yapılan Fenton oksidasyonu sonrası 1 saatlik bekleme sonucu KOİ ve TOK giderim verimleri yakın olmasına rağmen 2 saatlik bekleme sonucunda artıma veriminde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle Fenton oksidasyonu sonrası bekletme süresi artırılarak KOİ giderim veriminde artış sağlanabilmektedir. Fenton oksidasyonu

sonucunda en yüksek çamur hacmi düşük Fe^{2+} konsantrasyonu uygulaması olan Doz4 uygulamasıyla elde edilmiştir.

Foto-Fenton oksidasyonu çalışmaları 250 W/m^2, 500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan çalışmalar sonucunda Doz3 ve Doz1 uygulamalarıyla yüksek renk giderim verimi elde edilmesine karşın dozlar arası kayda değer renk giderim verim farklı oluşmamıştır. Doz1 uygulaması en yüksek H_2O_2 konsantrasyonuna sahip olduğu için renk giderim verimine Fenton oksidasyonuyla birlikte oksitleyici özelliğiyle kalıntı H_2O_2'in etkisi olmuştur. KOİ giderim verimi (%51) en yüksek Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. UV ışığının etkisiyle oluşan hidroksil radikalleri arıtma verimini artırmıştır. Bununla birlikte UV fotonları reaksiyon sırasında Fe^{2+}'den yük transferi aracılığıyla Fe^{3+}'e dönüşümü sonrası Fe^{3+}'ün Fe^{2+}ye rejenerasyonuna yardımcı olarak reaksiyonun döngü halinde devam etmesini sağlamaktadır. UV ışınlarının hidrojen peroksiti parçalayarak kalıntı H_2O_2 oranını azalttığı için KOİ ölçümünde daha az girişim söz konusudur. TOK giderim verimleri incelendiğinde Doz1 uygulamasıyla %76 verim elde edildiği görülmektedir. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan Foto-Fenton oksidasyonunda renk giderim verimleri uygulanan dozlarda yakın olmasına rağmen en yüksek verim Doz4 uygulamasıyla elde edilmiştir. Işık yoğunluğunun artması reaksiyon için eklenen hidrojen peroksitin daha hızlı parçalanmasını sağlayarak Doz1 uygulamasının verimini düşürmüş ve en az verimin elde edilmesine neden olmuştur. Literatürde yapılan çalışmaların sonuçlarına benzer olarak düşük konsantrasyonlarda Fe^{2+} kullanımı daha yüksek arıtma verimi elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca literatürde H_2O_2/Fe^{2+}=4-5 olan çalışmalar sonucunda yüksek renk giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür (Lucas and Peres). Doz2 ve Doz4 uygulamalarında kullanılan H_2O_2/Fe^{2+} oranı 4 olmasına karşın Doz4 uygulaması en düşük Fe^{2+} konsantrasyonuna sahiptir. Renk giderim veriminden farklı olarak Doz1 uygulaması sonucunda en yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri elde edilmiştir. UV'den gelen fotonların hidrojen peroksiti parçalaması sonucunda Doz1 uygulamasında H_2O_2/Fe^{2+} oranı azalmıştır. Foto-Fenton oksidasyonu reaksiyonları incelendiğinde birçok kirleticinin fotonları absorbe ederek reaksiyona katıldığı görülmektedir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğuna kıyasla daha yüksek KOİ (%57) ve TOK (%79) giderim verimleri elde edilmiştir. 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda yapılan Foto-Fenton oksidasyonu sonucunda diğer ışık yoğunluklarından farklı olarak renk giderim verimi Doz2 uygulamasıyla elde edilmiştir. Işık yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek renk giderim veriminin 750 W/m^2 ışık yoğunluğunda sağlandığı görülmektedir. Işık yoğunluğunun artmasıyla birlikte UV'den

gelen foton sayısının artması hem reaksiyonu hızlandırmış hem de kalıntı H_2O_2 miktarını en aza indirmiştir. Bununla birlikte renk giderim veriminden farklı olarak en yüksek KOİ (%73) ve TOK (%81) giderim verimi Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Uygulanan dozlara göre verimlerde yaşanan değişiklikler H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Fotonların etkisiyle H_2O_2 ile birlikte kirleticiler reaksiyona daha hızlı ve yüksek oranlarda girmiş ve yüksek arıtım verimi sağlanmıştır. Ancak KOİ ve TOK giderim verimleri arasında fark olması yüksek ışık yoğunluğuna rağmen atıksu içerisinde kalıntı H_2O_2 olduğunu göstermektedir. Kalıntı H_2O_2'in giderilmesinde bekletme süresinin uzatılması tank hacmini büyüteceğinden uygulanabilir olmamaktadır. Bu durumun aşılabilmesi için arıtım sonrasında arıtılmış atıksuya hava verilmesi veya oksitleyici kimyasal ilavesi yapılmalıdır. Çamur hacmi oranlarına bakıldığında en yüksek Fe^{2+} konsantrasyonuna sahip Doz3 uygulamasında en yüksek çamur hacmi elde edilmiştir. Arıtma verimleri ve çamur hacmi birlikte incelendiğinde düşük artıma verimine karşılık yüksek çamur hacmi nedeniyle Foto-Fenton oksidasyonunda Doz3 uygulaması endüstri için uygun bulunmamıştır.

Elektro-Fenton oksidasyonu çalışmalarında 5V ve 10V olmak üzere iki akım ve 2,5,7 dakika akım süresi olmak üzere paralel deneyler yapılmıştır. Çalışmada ant ve katotta paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldığından oksidasyon için Fe^{2+} ilave edilmemiştir. Fenton oksidasyonunda belirlenen dozlardaki H_2O_2 konsantrasyonları kullanılmıştır. . 2 dakika akım süresinde Doz3 ve Doz4 uygulamasıyla en yüksek verim elde edilirken akım süresinin 5 dakikaya çıkmasıyla en iyi renk giderim verimi Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Fakat sürenin 7 dakikaya çıkmasıyla renk giderim veriminde en iyi verim Doz1 uygulamasıyla elde edilmiştir. Sürelere göre renk giderim veriminin değişiklik göstermesi akım süresinin artmasıyla ortama verilen Fe^{+} iyonlarının konsantrasyonlarının artmasıyla gerçekleşen oksidasyon reaksiyonun hızının değişmesidir. KOİ giderim veriminde ise bütün sürelerde (2,5,7 dakika) en yüksek verim Doz2 uygulamasıyla olup sürelere göre %23-36 arasında değişmektedir. Benzer şekilde TOK giderim veriminde de Doz2 uygulmasıyla %33-48 arasında arıtma verimi elde edilmiştir. Akımın 10V akımla yapılan çalışmada kullanılan dozlar karşılaştırıldığında en yüksek renk giderim verimi 2 dakika süresinde olmuştur. Sürenin artmasıyla birlikte ortama verilen Fe^{2+} iyonlarının artmıştır ve fazla demir iyonlarının kendi rengini atıksuya vermiştir. KOİ giderim verimlerine bakıldığında Doz2 (3000 mg $H_2O_2.L^{-1}$) uygulamasıyla bütün sürelerde %29-42 arasında artıma verimi elde edilmiş olup en yüksek artıma 10V için en yüksek KOİ giderim verimi olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde yüksek TOK giderim verimleri sürelerin Doz2 uygulamasıyla elde

edilmiştir. Çamur hacimleri sonuçları incelendiğinde akımın ve akım süresinin artmasıyla artıma çamurunun arttığı belirlenmiştir.

Fotoelektro-Fenton oksidasyonu 250 W/m^2, 500 W/m^2 ve 750 W/m^2 ışık yoğunluklarında, 5A ve 10A akım ve 2, 5, 7 dakika sürelerinde deneyler yapılmıştır. Işık yoğunluğunun artmasıyla renk giderim verimin arttığı belirlenmiştir. 250 W/m^2 ışık yoğunluğunda akımlar karşılaştırıldığında 10A akımla bütün süreler için Doz2 uygulamasıyla en yüksek KOİ (%49) giderim verimi elde edilmiştir. TOK giderim verimi içinde aynı durum söz konusu olup verim %66'dır. 500 W/m^2 ışık yoğunluğuyla yapılan çalışmalarda 5V-10V grafikleri incelendiğinde renk giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Işık yoğunluğunun artmasıyla birlikte bu etki 250 W/m^2 ışık yoğuna göre daha az olmuştur. Işık yoğunluğunun 2 katına çıkması renk giderim verimini lineer olarak artırmamış ve etkisi oldukça az olmuştur. 500 W/m^2 ışık yoğunluğunda ve 5A-10A akım şiddetlerinde yapılan deneyler sonucunda akım şiddetinin ve akım süresinin artmasıyla arıtma veriminde önemli ölçüde artış olduğu görülmektedir. Işık yoğunluğunun artması Fotoelektro-Fenton oksidasyonu sırasında oluşan köpük miktarını azaltmıştır. Çamur hacimleri akım şiddetlerine göre karşılaştırıldığında akım şiddetinin artmasıyla oluşan çamur miktarının arttığı belirlenmiştir. 10A ve 5A akım şiddetinde sürenin 2 dakikadan 7 dakikaya çıkmasıyla çamur hacmi yaklaşık 3 kat artmıştır.

Çalışma sonucunda boya üretim endüstrisi atıksularının arıtılması için en uygun yöntem olarak Foto-Fenton oksidasyonu olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek renk, KOİ ve TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca düşük çamur hacmi bu yöntemi diğerlerine kıyasla daha avantajlı kılmaktadır. Arıtma verimleri deşarj sınırına yaklaşmış fakat 1000 KOİ değerinin altına düşürememiştir. Foto-Fenton oksidasyonunda artıma veriminin artırılabilmesi için reaksiyon soransında bekleme süresinin 120 dakika olması ya da kalıntı hidrojen peroksitin giderilebilmesi için hava verilmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 83, Issue 10, pp. 1323–1338). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/jctb.1988

Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. *143*, 128–134. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.004

Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., & Ledakowicz, S. (2019). Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, *358*, 992–1001. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.093

Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., & García-Montaño, J. (2012). Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, *286*, 394–399. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055

Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M., & Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, *102*(28), 5542–5550. https://doi.org/10.1021/jp980129j

Brillas, Enric, Baños, M. A., Camps, S., Arias, C., Cabot, P. L., Garrido, J. A., & Rodríguez, R. M. (2004). Catalytic effect of Fe2+, Cu2+ and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. *New Journal of Chemistry*, *28*(2), 314–322. https://doi.org/10.1039/b312445b

Brillas, Enric, Calpe, J. C., & Casado, J. (2000). Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, *34*(8), 2253–2262. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00396-6

Brillas, Enric, Sauleda, R., & Casado, J. (1998). Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation Processes. *Journal of The Electrochemical Society*, *145*(3), 759–765. https://doi.org/10.1149/1.1838342

Brillas, Enric, Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, *109*(12), 6570–6631. https://doi.org/10.1021/cr900136g

Brillas, Enrique, Mur, E., & Casado, J. (1996). Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O 2 - Fed Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, *143*(3), L49–L53. https://doi.org/10.1149/1.1836528

Casado, J. (2019). Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Issue 1, p. 102823). Elsevier Ltd.

https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823

Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, *160*(1), 199–206. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.043

David, C., Arivazhagan, M., & Tuvakara, F. (2015). Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *121*, 142–148. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.038

De Jager, D., Sheldon, M. S., & Edwards, W. (2014). Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system. *Separation and Purification Technology*, *135*, 135–144. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.008

De Laat, J., Truong Le, G., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H2O2 and organic compounds by Fe(II)/H2O2 and Fe(III)/H2O 2. *Chemosphere*, *55*(5), 715–723. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021

Ensing, B., Buda, F., Blöchl, P. E., & Baerends, E. J. (2002). A Car-Parrinello study of the formation of oxidizing intermediates from Fenton's reagent in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *4*(15), 3619–3627. https://doi.org/10.1039/b201864k

Faust, B. C., & Hoigné, J. (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, *24*(1), 79–89. https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q

Fazal, T., Razzaq, A., Javed, F., Hafeez, A., Rashid, N., Amjad, U. S., Ur Rehman, M. S., Faisal, A., & Rehman, F. (2020). Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO2 composite. *Journal of Hazardous Materials*, *390*, 121623. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623

Festos, B. H. J. H. (n.d.). *LXXZIl.-Oxictutioiz*. 899–910.

Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. V., & Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, *67*(1–2), 93–104. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.020

Flox, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, *64*(6), 892–902. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.050

Garcia-Segura, S., El-Ghenymy, A., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Arias, C., Garrido, J. A., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2012). Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry, *681*, 36–43. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.002

GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2019). Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H2O2/Fe2+/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, *651*, 551–560. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.125

Guinea, E., Arias, C., Cabot, P. L., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Centellas, F., & Brillas, E. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, *42*(1–2), 499–511. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.046

Jacques AARON, J., & Oturan, M. A. (2001). New Photochemical and Electrochemical Methods for the Degradation of Pesticides in Aqueous media. Environmental Applications *. In *Turk J Chem* (Vol. 25, Issue 4). The Scientific and Technological Research Council of Turkey.

Jegatheesan, V., Pramanik, B. K., Chen, J., Navaratna, D., Chang, C. Y., & Shu, L. (2016). Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. In *Bioresource Technology* (Vol. 204, pp. 202–212). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.006

Kang, S. F., Liao, C. H., & Po, S. T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere*, *41*(8), 1287–1294. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00524-X

Kremer, M. L. (1999). Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *1*(15), 3595–3605. https://doi.org/10.1039/a903915e

Ledakowicz, S., Bilińska, L., & Zyłła, R. (2012). Application of Fenton's reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions. *Ecological Chemistry and Engineering S*, *19*(2), 163–174. https://doi.org/10.2478/v10216-011-0013-z

Lee, C., & Yoon, J. (2004). Determination of quantum yields for the photolysis of Fe(III)-hydroxo complexes in aqueous solution using a novel kinetic method. *Chemosphere*, *57*(10), 1449–1458. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.052

Lindsey, M. E., & Tarr, M. A. (2000). Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, *41*(3), 409–417. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00296-9

Liu, R., Chiu, H. M., Shiau, C. S., Yeh, R. Y. L., & Hung, Y. T. (2007). Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, *73*(1), 1–6. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.002

Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2006a). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, *71*(3), 236–244. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007

Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2006b). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, *71*(3), 236–244. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007

Mufioz, I., Malato, S., Rodriguez, A., & Domenech, X. (2008). Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, *11*(2), 270–275. https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0211

Nawaz, M. S., & Ahsan, M. (2014). Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, *53*(3), 717–722. https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.06.007

Oturan, M. A. (2000). Ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, *30*(4), 475–482. https://doi.org/10.1023/A:1003994428571

Oturan, Mehmet A, Aaron, J.-J., Oturan, N., & Pinson, J. (1999). Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method†. *Pesticide Science*, *55*(5), 558–562. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199905)55:5<558::AID-PS968>3.0.CO;2-H

Oturan, Mehmet A, Brillas, E., Oturan, M. A., Brillas, E., & Portugaliae, /. (2007). PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. In *Portugaliae Electrochimica Acta* (Vol. 25).

Panizza, M., & Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. In *Electrochimica Acta* (Vol. 51, Issue 2, pp. 191–199). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023

Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., & Comninellis, C. H. (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *507*(1–2), 206–214. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00398-9

Pattanaik, L., Duraivadivel, P., Hariprasad, P., & Naik, S. N. (2020). Utilization and re-use of solid and liquid waste generated from the natural indigo dye production process – A zero waste approach. *Bioresource Technology*, *301*, 122721. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122721

Pérez, M., Torrades, F., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, *36*(11), 2703–2710. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00506-1

Pignatello, J. J., Liu, D., & Huston, P. (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, *33*(11), 1832–1839. https://doi.org/10.1021/es980969b

Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic

Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *36*(1), 1–84. https://doi.org/10.1080/10643380500326564

Plgnatello, J. J. (1992). Dark and Photoassisted Fe3+-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. In *Environ. Sci. Technol* (Vol. 26). https://pubs.acs.org/sharingguidelines

Qiang, Z., Chang, J. H., & Huang, C. P. (2003). Electrochemical regeneration of Fe2+ in Fenton oxidation processes. *Water Research*, *37*(6), 1308–1319. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00461-X

Rothschild, W. G., & Allen, A. O. (1958). Studies in the Radiolysis of Ferrous Sulfate Solutions: III. Air-Free Solutions at Higher pH. *Radiation Research*, *8*(2), 101. https://doi.org/10.2307/3570600

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., & Cater, S. R. (2017). The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, *1*(1), 18–26. https://doi.org/10.1515/jaots-1996-0105

Samar, M. E., & Ismail, F. (2010). *Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process*. *254*, 35–41. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017

Sathya, U., Keerthi, Nithya, M., & Balasubramanian, N. (2019). Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, *246*, 768–775. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.039

Selcuk, H. (2005). Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, *64*(3), 217–222. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.03.020

Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Cabot, P. l. luí., Centellas, F., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe[sup 2+], Cu[sup 2+], and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, *153*(1), D1. https://doi.org/10.1149/1.2130568

Skoumal, M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., & Brillas, E. (2008). Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, *71*(9), 1718–1729. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.029

Tomat, R., & Vecchi, E. (1971). Electrocatalytic production of OH radicals and their oxidative addition to benzene. *Journal of Applied Electrochemistry*, *1*(3), 185–188. https://doi.org/10.1007/BF00616941

Torrades, F., & García-Montaño, J. (2014). Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments*, *100*(1), 184–189. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.09.004

Zapata, A., Oiler, I., Gallax, R., Pulgarin, C., Maldonado, M. I., Malato, S., & Gernjak, W. (2008). Comparison of photo-fenton treatment and coupled photo-fenton and biological treatment for detoxification of pharmaceutical industry contaminants. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, *11*(2), 261–269. https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0210

Zepp, R. G., Braun, A. M., Holane, J., & Leenheer, J. A. (1987). Photoproduction of Hydrated Electrons from Natural Organic Solutes in Aquatic Environments. *Environmental Science and Technology*, *21*(5), 485–490. https://doi.org/10.1021/es00159a010

Zhang, H., Zhang, D., & Zhou, J. (2006). Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, *135*(1–3), 106–111. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.025

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ayşe Elif ATEŞ
Doğum Yeri	Selçuklu
Doğum Tarihi	20.01.1990
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05074223638
E-Posta Adresi	elifdenizler@istanbul.edu.tr
Web Adresi	http://avesis.istanbulc.edu.tr/elifdenizler/

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	Selçuk Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Çevre Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler

Makale

1. Ateş A.E., Yüzer B., Aydin M.İ., Öktem Y.A., Selçuk H., "Combinations of two-phase anaerobic biological treatment process with for treatment of industrial dye manufacturing wastewater", DESALINATION AND WATER TREATMENT, vol.172, pp.125-132, 2019

Bildiri

2. Ateş A.E., Ateş S., "THE EFFECTS OF EXTRACTION METHODS ON BIODIESEL PRODUCTION EFFICIENCY: A LABORATORY SCALE STUDY", International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.167-167

3. Özaktaç D., Ateş A.E., Aydin M.İ., Yüzer B., Aydin S., Selçuk H., "ECOSAFEFARMING BY SOLAR TREATMENT AND DESALINATION OF BIOLOGICALLY TREATED BRACKISH WASTEWATER", 1 ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENT, TECHNOLOGY AND MANAGEMENT, NİĞDE, TÜRKIYE, 27-29 Haziran 2019, pp.233-233

4. Özaktaç D. , Ateş A.E., Selçuk H., "REMOVING ALUMINUM AND RECYCLING OF CAUSTIC SODA SOLUTION FROM ALKALINE CLEANING WASTE EFFLUENTS GENERATED IN THE ALUMINUM INDUSTRY", 1 ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENT, TECHNOLOGY AND MANAGEMENT, NİĞDE, TÜRKIYE, 27-29 Haziran 2019, pp.232-232

5. Ateş A.E., Aydin S., Aydin M.İ., Özaktaç D., Selçuk H., "BOYA ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN FOTO-FENTON YÖNTEMİYLE ARITILARAK GERİ KAZANILMASI", ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ KAYNAK GERİ KAZANIMI ULUSLARARASI KONGRESİ, İSTANBUL, TÜRKIYE, 12-13 Aralık 2019, pp.429-434

6. Ateş A.E., Selçuk H., "Green Source of Energy; Hydrogen Production From Microalgae ", 4th Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering, İSTANBUL, TÜRKIYE, 17-18 Haziran 2019, pp.1117-1117

7. Ateş A.E., "CHLORELLA SP VE BOTRYOCOCCUS BRAUNİİ MİKROALGLERİNDEN BİYODİZEL ÜRETİM VERİMİNİN KARŞILAŞTIRILMASI ", ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ KAYNAK GERİ KAZANIMI ULUSLARARASI KONGRESİ, İSTANBUL, TÜRKIYE, 12-13 Aralık 2019, pp.435-438

8. Ateş A.E., Aydin M.İ., Selçuk H., "Comparison of treatment efficiency of dye production industry wastewater by Fenton, post-Fenton UV, and photo-Fenton method", International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.97-97

9. Ateş A.E., Ateş S., "The effect of lighting period on the treatment efficiency of dairy industry wastewater by aerobic photobioreactor", International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.111-111

10. Ateş A.E., Aydin M.İ., Selçuk H., "The treatment of dye industry wastewater by solar photofenton oxidation and effect of residual hydrogen peroxide on COD a laboratory scale study ", International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.96-96

11. Ateş A.E., "Photobioreactor design, harvesting, and extraction of microalgae as a non-edible renewable energy sources ", International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.158-158

12. Ateş A.E., Ateş S., "The potentials, challenges and current status of hydrogen production from biomass applications", International Natural Science,

Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019), İSTANBUL, TÜRKIYE, 9-10 Eylül 2019, pp.166-166

13. Ateş A.E., Selçuk H., "Biodiesel Production From Activated Sludge", 4th Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering, İSTANBUL, TÜRKIYE, 17-18 Haziran 2019, pp.1116-1116

14. Aydin M.İ., Ateş A.E., Yüzer B., Öktem Y.A. , Ökten H.E. , Selçuk H., "Replacing Chloride in Textile Dyeing and the Synergistic Effects on a Hybrid Wastewater Treatment System ", 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING AND REUSE , İSTANBUL, TÜRKIYE, 24-26 Ekim 2018, pp.174-174

15. Ateş A.E., Ateş S., "Biodiesel Production From Microalgae in Wastewater", 4th International Conference on Recycling and Reuse, İSTANBUL, TÜRKIYE, 24-26 Ekim 2018, pp.298-299

16. Ateş A.E., Aydin M.İ., Öktem Y.A. , Apaydin Ö., Koçdağ E., Selçuk H., "Decreasing Toxicity and Increasing Biodegradability of Dye Production Industrial Wastewater by Pre-Ozonation and Fenton Oxidation; Cost-Benefit Analysis of Wastewater Reuse System in Circular Economy Perspective", 4th International Conference on Recycling and Reuse, İSTANBUL, TÜRKIYE, 24-26 Ekim 2018, pp.171-17

Kitap

17. Aydin M.İ., Ayvaz C., Ateş A.E., Yüzer B., Eds., "4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING AND REUSE BOOK OF ABSTRACTS", İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2018

18. Aydin M.İ., Ayvaz C., Ateş A.E., Yüzer B., Eds., "4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING AND REUSE BOOK OF PROCEEDINGS ", İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2018