



**FENTON VE FOTO-FENTON OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ ARITIMI**

Çağla ÇALIK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ
2021**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENTON VE FOTO-FENTON OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI

Çağla ÇALIK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.06.YL.20.272 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENTON VE FOTO-FENTON OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI

Çağla ÇALIK

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

Tüm dünyada günlük hayatın temel ihtiyaçları arasında yer alan tekstil endüstrisi, bu özelliklerine bağlı olarak uluslararası ticaretin en önemli unsurlarından birisini oluşturmaktadır. Genel itibariyle üretim kapasitesi, üretilen ürünlerin çeşitliliği ve ürünlerin özellikleri dikkate alındığında tekstil endüstrisinin çevreye olan etkisi ve sürdürülebilirliğinin değerlendirilmesi son derece büyük ölçüde önem oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinin üretiminde, ürün gruplarının formülasyonuna bağlı olarak çok çeşitli maddeler kullanılmaktadır, ancak ürünün temel bileşenini su oluşturmaktadır. Haşılama, yıkama ve haşıl giderme, ağartma, mersevizasyon, boyama ve apreleme proseslerinde kullanılan su potansiyel çevresel etkileri nedeniyle büyük önem taşıyan atıksuları oluşturmaktadır. Bu çalışmada organik madde ve renk içeriğine sahip tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemleri ile arıtımı araştırılmıştır. Yapılan Fenton oksidasyonu arıtım çalışmalarında en iyi KOİ, TOK ve renk giderimi 200 mg/L Fe^{+2} ve 300 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda ve pH 3 değerinde olduğu gözlemlenmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında, Fe^{+2}/H_2O_2 : 200/300 mg/L ve pH 3 değerinde Fenton oksidasyonu ile %90,4 KOİ, %84,2 TOK, %91,6 UV_{254} , %90,6 UV_{280} , %98,4 RES_{436} , %99,3 RES_{525} ve %99,6 RES_{620} giderimi elde edilirken, Foto-Fenton oksidasyonu ile %93,2 KOİ, %88,9 TOK, %97,2 UV_{254} , %96,2 UV_{280} , %97,5 RES_{436} , %99,7 RES_{525} ve %99,9 RES_{620} giderimi görülmüştür. Fe^{+2}/H_2O_2 : 50/75 mg/L değerlerine kadar Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları azaltıldığında Fenton oksidasyonu ile organik madde ve renk giderimi önemli ölçüde azalırken, Foto-Fenton oksidasyonu ile arıtım devam etmiştir. Sonuç olarak Fenton oksidasyonu ile daha uzun sürelerde veya daha fazla Fe^{+2} ve H_2O_2 kullanımı organik madde ve renk giderimi elde edilebilirken, Foto-Fenton oksidasyonu ile daha kısa sürede veya daha az Fe^{+2} ve H_2O_2 kullanımı ile arıtım sağlanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Tekstil endüstrisi, arıtma yöntemleri, ileri oksidasyon prosesleri, Fenton prosesi

2021, 73 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

TREATMENT OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER BY FENTON AND PHOTO-FENTON OXIDATION METHODS

Çağla ÇALIK

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc.Prof. Deniz İzlen ÇİFÇİ

The textile industry, which is among the basic needs of daily life all over the world, is one of the most important elements of international trade due to these features. In general, considering the production capacity, the variety of products produced and the characteristics of the products, it is extremely important to evaluate the environmental impact and sustainability of the textile industry. A wide variety of substances are used in the production of the textile industry, depending on the formulation of the product groups, but the main component of the product is water. Water used in sizing, washing and desizing, bleaching, mercerization, dyeing and finishing processes constitute wastewater of great importance due to its potential environmental effects. In this study, the treatment of textile industry wastewater with organic matter and color content by Fenton and Photo-Fenton oxidation methods was investigated. In Fenton oxidation treatment studies, it was observed that the best COD, TOC and color removal was at 200 mg/L Fe^{2+} and 300 mg/L H_2O_2 concentration and pH 3. Fe^{2+}/H_2O_2 : 200/300 as mg/L and pH 3 in the treatment of textile industry wastewater by Fenton oxidation, 90.4% COD, 84.2% TOC, 91.6% UV_{254} , 90.6% UV_{280} , 98.4% RES_{436} , 99.3% RES_{525} and 99.6% RES_{620} removal could be achieved, while 93.2% COD, 88.9% TOC, 97.2% UV_{254} , 96.2% UV_{280} , 97.5% RES_{436} , 99.7% RES_{525} and 99.9% RES_{620} by Photo-Fenton oxidation were provided. When Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations decreased until Fe^{2+}/H_2O_2 : 50/75 mg/L, organic matter and color removal by Fenton oxidation decreased significantly, while treatment continued with Photo-Fenton oxidation. As a result, organic matter and color removal can be achieved with Fenton oxidation for longer periods or higher Fe^{2+} and H_2O_2 use, while Photo-Fenton oxidation provides treatment with the use of Fe^{2+} and H_2O_2 in a shorter time.

Keywords: Textile industry, treatment methods, advanced oxidation processes, Fenton process

2021, 73 pages

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ÇİZELGE DİZİNİ | v |
| ŞEKİL DİZİNİ | vi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | viii |
| TEŞEKKÜR | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1. Tekstil Endüstrisi ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri | 3 |
| 2.1.1. Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri..... | 3 |
| 2.1.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri | 4 |
| 2.2. Fenton Oksidasyon Prosesi..... | 8 |
| 2.2.1. Fenton Oksidasyon Prosesine Etki Eden Faktörler | 9 |
| 2.2.1.1. pH etkisi | 9 |
| 2.2.1.2. Demir iyonu (Fe ⁺²) konsantrasyonu etkisi | 10 |
| 2.2.1.3. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) konsantrasyonu etkisi | 10 |
| 2.2.1.4. Fe/ H ₂ O ₂ oranının etkisi | 10 |
| 2.2.1.5. Sıcaklığın etkisi | 11 |
| 2.2.1.6. Reaksiyon süresinin etkisi | 11 |
| 2.2.1.7. Atıksu içerisindeki iyonların etkisi..... | 12 |
| 2.3. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi | 13 |
| 2.3.1. Foto-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler | 14 |
| 2.3.1.1. UV radyasyonunun etkisi | 14 |
| 2.4. Atıksuların Fenton veya Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı..... | 14 |
| 2.4.1. Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı..... | 14 |
| 2.4.2. Atıksuların Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı | 18 |
| 3. MATERYAL VE METOD | 22 |
| 3.1. Çalışmada Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyu | 22 |
| 3.2. Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları | 22 |
| 3.3. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları..... | 25 |
| 3.4. Analiz Metodları..... | 26 |

| | |
|---|---|
| 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR..... | 27 |
| 4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımında Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları.... | 27 |
| 4.1.1. Fe ⁺² Konsantrasyonunun Etkisi | 27 |
| 4.1.2. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi | 30 |
| 4.1.3. pH Değerinin Etkisi..... | 39 |
| 4.1.4. Fe ⁺² /H ₂ O ₂ ve Oksidasyon Süresinin Etkisi..... | 42 |
| 4.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımında Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları | 49 |
| 5. SONUÇLAR..... | 57 |
| KAYNAKLAR..... | 60 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |



ÇİZELGE DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisindeki proseslerdeki kimyasallar ve oluşan atıksuların özellikleri (Arslan, 2000; Ghaly vd., 2014)..... | 5 |
| Çizelge 2.2. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003) | 6 |
| Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisi atıksuyunda kullanılan İOP'lerin avantaj ve dezavantajları (Cırık 2013)..... | 7 |
| Çizelge 2.4. Fenton oksidasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları | 9 |
| Çizelge 2.5. Atıksu arıtımında Fenton oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar | 15 |
| Çizelge 2.6. Atıksu arıtımında Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar | 19 |
| Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu | 22 |
| Çizelge 3.2. Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarları | 24 |
| Çizelge 3.3. Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarları | 26 |
| Çizelge 4.1. Fenton oksidasyonu ile arıtımında arıtılmış suyun karakterizasyonu | 49 |
| Çizelge 4.2. Foto-Fenton oksidasyonu ile arıtımında arıtılmış suyun karakterizasyonu | 56 |

ŞEKİL DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 3.1. Fenton oksidasyon düzeneği | 23 |
| Şekil 3.2. Foto-Fenton oksidasyon düzeneği | 25 |
| Şekil 4.1. Farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında KOİ ve TOK giderim verimleri (pH: 3, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 28 |
| Şekil 4.2. Farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri (pH: 3, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 29 |
| Şekil 4.3. Farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında renk (RES 436-525-620) giderim verimleri (pH: 3, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak) | 30 |
| Şekil 4.4. Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ ve TOK giderim verimleri (pH: 3, Fe^{+2} : 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 31 |
| Şekil 4.5. Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri (pH: 3, Fe^{+2} : 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 32 |
| Şekil 4.6. Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında renk (RES ₄₃₆ , RES ₅₂₅ ve RES ₆₂₀) giderim verimleri (pH: 3, Fe^{+2} : 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak) | 33 |
| Şekil 4.7. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 34 |
| Şekil 4.8. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında UV_{254} giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 35 |
| Şekil 4.9. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında UV_{280} giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 36 |
| Şekil 4.10. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında renk (RES ₄₃₆) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 37 |
| Şekil 4.11. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında renk (RES ₅₂₅) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 38 |
| Şekil 4.12. Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında renk (RES ₆₂₀) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 39 |
| Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde KOİ ve TOK giderim verimleri (Fe^{+2} : 200 mg/L, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 40 |
| Şekil 4.14. Farklı pH değerlerinde UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri (Fe^{+2} : 200 mg/L, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 41 |
| Şekil 4.15. Farklı pH değerlerinde renk (RES 436-525-620) giderim verimleri (Fe^{+2} : 200 mg/L, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak) | 42 |
| Şekil 4.16. KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)..... | 43 |
| Şekil 4.17. KOİ ve TOK giderim verimleri (pH:3, oksidasyon süresi: 60 dak)..... | 44 |
| Şekil 4.18. UV_{254} giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3) | 45 |
| Şekil 4.19. UV_{280} giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3) | 46 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.20. Renk (RES ₄₃₆) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)..... | 47 |
| Şekil 4.21. Renk (RES ₅₂₅) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)..... | 48 |
| Şekil 4.22. Renk (RES ₆₂₀) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)..... | 49 |
| Şekil 4.23. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3) | 50 |
| Şekil 4.24. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında TOK ve KOİ giderimi (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak) | 51 |
| Şekil 4.25. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında UV ₂₅₄ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3) | 52 |
| Şekil 4.26. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında UV ₂₈₀ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3) | 53 |
| Şekil 4.27. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında renk (RES ₄₃₆) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3) | 54 |
| Şekil 4.28. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında renk (RES ₅₂₅) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3) | 55 |
| Şekil 4.29. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında renk (RES ₆₂₀) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3) | 56 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| AKM | : Askıda katı madde |
| BOİ | : Biyokimyasal oksijen ihtiyacı |
| Fe ⁺² , Fe ⁺³ | : +2, +3 değerlikli demir iyonları |
| H ₂ O ₂ | : Hidrojen peroksit |
| H ₂ SO ₄ | : Sülfürik asit |
| İOP | : İleri oksidasyon prosesleri |
| KOİ | : Kimyasal oksijen ihtiyacı |
| O ₃ | : Ozon |
| OH | : Hidroksil radikali |
| TOK | : Toplam organik karbon |
| UAKM | : Uçucu askıda katı madde |

TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca bana yol gösteren ve çalıőmama yön veren danıőmanım Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ'ye ve lisans eğitiminin başta olmak üzere yüksek lisans eğitiminin boyunca üzerimde emeği bulunan tüm hocalarıma, ayrıca bu çalışma sırasında ve tüm hayatım boyunca benim yanımda olan, bana güvenen ve destekleyen, ilgi ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz saygı, sevgi ve teőekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2021

Çağla ÇALIK

Çevre Mühendisi

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizdeki hızlı nüfus ve sanayinin artması beraberinde kara, su ve hava gibi çeşitli çevresel ortamların kirlenmesi de sebep olmuştur. Ayrıca bu farklı endüstriyel tesislerde oluşan atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmesi ile görsel olarak olumsuz etkiler oluşturmanın yanında alıcı ortamdaki canlılara da toksik etkiler meydana gelmiştir.

Gelişmekte olan ülkelerde meydana gelebilecek sorunlardan biri ise hem endüstriyel hem de evsel nitelikli atıksuların yalnızca %5'nin arıtılması ve kalan atıksuyun ise herhangi bir arıtımı sağlanmadan çevreye, özellikle de çeşitli alıcı ortam sularına kontrolsüz olarak verilmesidir. Dünya nüfusunun yaklaşık üçte birinin oluşturduğu atıksuların arıtımı için atıksu arıtma tesisleri mevcut değildir. Gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel atıksuların %70'i, kanalizasyon sularının %90'ı atıksu arıtma tesisi ile arıtılmadan doğrudan su kaynaklarına deşarj edilmektedir.

İçeriğini organik maddelerin oluşturduğu atıksuların arıtımı için genel olarak ilk yatırım maliyeti açısından düşük olan biyolojik arıtım teknikleri kullanılması öncelikli tercih olarak görülür. Fakat bu endüstriyel atıksuların arıtımında öncelik olarak görülen biyolojik arıtım tekniklerinin birkaç dezavantajı bulunmaktadır ve bunlar şöyle sıralanabilir; atığın uygun özellikte olmaması durumunda istenen verimde çalışmaması, çok toksik kirletici yüklere tolerans gösterememesi, uzun hidrolik bekleme süreleri ve alan ihtiyacının fazla olması gibidir. Bu gibi sebeplerden dolayı işletme kolaylığı sağlayan ve ekonomik olan arıtım sistemlerinin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç kaçınılmaz olmuştur. Son zamanlarda gelişen teknoloji ile birlikte su ve atıksu arıtımında ön plana elektrokimyasal arıtım metodları ve ileri oksidasyon prosesleri çıkmıştır. Bu metot ve proseslerin tercih edilmelerindeki en büyük avantajlar; işletimi kolay ve daha az yer kaplayan reaktörlerin kullanımı ve artan etkinlikleri olarak sıralanabilmektedir.

Tekstil endüstrisinde; haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, baskı ve yıkama işlemlerinde fazlaca su kullanıldığından dolayı meydana gelen atıksuyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları bünyesinde bulundurduğu kimyasallardan ve endüstrinin işletimi gereği boyarmaddelerden dolayı arıtılması en zor sulardır. Birinci dereceden arıtım ihtiyacı duyulan bu atıksular; farklı organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk gibi parametrelerden dolayı öncelik taşır. Bu atıksuların arıtımının

güçleştirilmesindeki en önemli neden ise boyar madde, kumaş türü ve kumaşın özelliklerine göre boyama sırasında farklı yardımcı maddelerin ilave edilmesidir.

Tekstil endüstrisi atıksuları birçok atıksu arıtma yöntemi ile arıtılmasına rağmen istenilen renk giderimi çoğu arıtma yönteminde sağlanamamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri hem istenilen organik madde giderimini hem de renk giderimini sağlamak açısından en etkili yöntemlerdir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için tercih edilen Fenton, Foto-Fenton, reaksiyonlarıyla renk ve organik bileşiklerin giderimi için uygulanacak reaksiyon süresi, pH ve Fe^{+2}/H_2O_2 oranı gibi faktörlerin oksidasyona etkileri araştırılmıştır.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Endüstrisi ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri

Tekstil endüstrisi, yün veya pamuk gibi bir hammadde ile iplik ve kumaş üretimi faaliyeti olan endüstridir. Hammaddenin ürüne dönüştürülmesi, ürünlerin gelişimi, ürün üretimi ve ürün dağıtımını gibi süreçlerin tümü tekstil endüstrisi sektörüne dâhildir. Tekstil endüstrisi sentetik, doğal vb. ipliklerinin üretilmesi; örme, dokuma veya benzer yöntemler ile dokunmuş kumaş, örgü kumaş ve halı gibi ürünlerin elde edilmesi; örgü ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır.

2.1.1. Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri

Tekstil endüstrisi haşılama, yıkama ve haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama ve apreleme gibi proseslerden oluşmaktadır.

- **Haşılama Prosesi:** Haşılama prosesinin amacı; ipliğin dokunması sırasında meydana gelecek aşındırıcı kuvvetlerden ipliği korumak adına ipliğin kayganlaştırılıp güçlendirilmesidir. Haşılama süreci, dokuma sürecinden önce süreci etkileyen işletme de kapladığı fiziki alan (yaklaşık olarak 120 metre) kullanılan enerji miktarı, oluşan fazla atıktan dolayı önemli bir süreçtir (Sabır vd, 2011).

- **Yıkama ve Haşıl Giderme:** Bu sürecin amacı; dokuma öncesi çözgü ipliklerine uygulanan haşıl maddelerinin uzaklaştırılmasıdır. Haşılama sürecinde nişasta haşılı ve PVA (polivinil alkol) haşılı kullanılmaktadır.

- **Ağartma:** Keten gibi kumaşın yapısından dolayı bulundurduğu doğal renginin çıkartılmasıyla kumaşın beyazlatılması işlemi olarak tanımlanır. Genellikle lifin kimyasal bileşimlerine göre seçilmiş olan kimyasallar ile gerçekleştirilir.

- **Merserizasyon:** Genel olarak pamuğun ve bazen de pamuk karışımlarının parlaklığını arttırmak ve uygulanan boylarla olan yakınlık derecesini yani temasını arttırmak için uygulanan bir işlem olarak tanımlanabilmektedir.

- **Boyama:** Renk, kumaşın gözle görülebilen en net özelliğidir. Kumaşa renk kazandırılması işlemi sentetik boyların gün yüzüne çıkması ile birlikte başlayan bir işlem olmuştur. Sentetik boylar ile kumaşa renk kazandırılması işlemi boyama işlemi olarak tanımlanabilir. Kullanılan sentetik boylar içerisinde nitrat, kükürt, asetik asit, kurşun, arsenik,

cıva, nikel gibi ağır metaller bulundurduğundan dolayı bu prosesten meydana gelen atıksular yüksek oranda toksiklik içerir ve arıtımı zorlaştırır.

Tekstil sektöründe yaygın kullanılan sentetik boyarmaddeler atıksuda renk içeriği oluşturmakta ve bu suların arıtımını zorlaştırmaktadır (Deniz ve Kahraman, 2015). Çünkü sentetik atıksularda kompleks molekül yapılarından dolayı biyolojik arıtılması zor ve daha kararlı yapıda olurlar.

- **Aprleme:** Lif ve ipliğin işlenmesi ile oluşan kumaşın işlenmesi yani kumaşın görünüş, sağlamlık, parlaklık, pürüzsüzlük gibi özelliklerinin daha iyi olmasını sağlayan işlemdir.

2.1.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri

Tekstil endüstrisi atıksuları tesisin üretiminden dolayı meydana gelen atıksular yüksek oranda ağır metal içerirler. Bundan dolayı bu atıksular çevre ve toplum sağlığı açısından olumsuz etkiler içerdikleri için deşarj şartları da oldukça katıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularının genel olarak yüksek konsantrasyonda KOİ veya BOİ içeriğine sahiptir ve katı madde ve renk içeriği de bulunmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları boyama prosesinde kullanılan boyaların rengindedir. Ayrıca toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık parametreleri de oldukça yüksektir.

Hazırlama, yıkama ve aprelemeye kıyasla boyama prosesi oldukça fazla su ve kimyasal madde tüketimi gerektiren bir prosestir. Bu proses sırasında kullanılan birçok biyolojik arıtımı zor olan kimyasal madde kullanılması nedeniyle fizikokimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri ile tekstil endüstrisi atıksularından giderilememektedir.

Tekstil endüstrisi proseslerinde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasallar sonucunda atıksuda meydana gelen kirletici parametreleri Çizelge 2.1. de özetlenmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi tekstil endüstrisinde çeşitli proseslerde birçok boya ve yardımcı kimyasal kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisindeki proseslerdeki kimyasallar ve oluşan atıksuların özellikleri (Arslan, 2000; Ghaly vd., 2014)

| Proses | Prosesteeki Kimyasallar | Atıksu Özellikleri |
|---------------|---|--|
| Haşılama | Nişasta, yapıştırıcı, polivinil asetat, selüloz, poliakrilat | Atıksu hacmi azdır, KOİ yüksek, TAM yüksek |
| Haşıl Sökme | Enzimler, asit-alkali kimyasallar | TKM çok yüksek, BOİ çok yüksek |
| Yıkama | Kostik, soda, peroksit, klor, silikat, deterjanlar, sodyum bisülfid | Kirletici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri |
| Ağartma | Klor, hidrojen peroksit, HCl, H ₂ SO ₄ gibi asitler, sodyum bisülfid, kostik, soda, | TKM yüksek, çözünmüş katılar yüksek |
| Merserizasyon | Asit yıkama ve kostik soda | BOİ düşük, TKM düşük, alkali özellik |
| Boyama | Yarımcı kimyasallar ve boyalar | Renk yüksek, BOİ yüksek, TÇM yüksek |
| Apreleme | Pentoklorofenoller, etilklorofosfatlar, | Çeşitli toksik bileşenler |

Tekstil endüstrisindeki farklı proseslerde oluşan atıksuların özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Çizelgede KOİ kimyasal oksijen ihtiyacı, TKM toplam katı madde, TAKM toplam askıda katı madde, TKN toplam Kjehldahl azotu, TP toplam fosfor olarak ifade edilmiştir. Tekstil endüstrisinde proseslere bağlı olarak farklı kirletici özelliklerde atıksu oluşumu söz konusudur. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf türüne ve prosese göre de su tüketimi ve dolayısı ile atıksu oluşumu farklıdır. Tekstil endüstrisinde yün elyaf kullanımında yıkama prosesinde 4-77,5 L/kg elyaf, boyama prosesinde 40-150 L/kg elyaf ve baskı prosesinde 280-520 L/kg elyaf su tüketimi olurken, pamuk elyaf kullanımında yıkama prosesinde 2,5-43 L/kg elyaf, ağartma prosesinde 30-50 L/kg elyaf ve boyama prosesinde 38-143 L/kg elyaf su tüketimi meydana gelmektedir. Sentetik elyaf kullanımında ise yıkama prosesinde 17-67 L/kg elyaf ve boyama 38-13 L/kg elyaf su tüketimi gerçekleşmektedir.

Çizelge 2.2. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003)

| Parametre | Elyaf Türü | Haşıl Sökme | Yıkama | Ağartma | Boyama | Baskı |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|---------|
| Renk (ADMI) | Yün | - | 200 | - | 2225 | - |
| | Pamuk | 64-1900 | 694 | 153 | 1450-4750 | - |
| | Sentetik | - | - | - | 1750 | - |
| KOİ (mg/L) | Yün | - | 5000-90000 | - | 7920 | - |
| | Pamuk | 950-20000 | 8000 | 288-13500 | 1115-4585 | - |
| | Sentetik | - | - | - | 620 | 1515 |
| BOİ ₅ (mg/L) | Yün | - | 2270-60000 | 400 | 400-2000 | - |
| | Pamuk | - | 100-2900 | 90-1700 | 970-1460 | - |
| | Sentetik | - | 500-2800 | - | 530 | 590 |
| TKM (mg/L) | Yün | - | 28900-49300 | 910 | - | - |
| | Pamuk | - | - | 2300-14400 | - | - |
| | Sentetik | - | - | - | - | 150-250 |
| TKN (mg/L) | Pamuk | 70 | - | 40 | - | - |
| | Sentetik | - | - | - | - | 164 |
| NH ₄ -N Azotu (mg/L) | Yün | - | 604 | - | - | - |
| | Pamuk | 9-19 | - | 8-19 | - | - |
| | Sentetik | - | - | - | - | 129 |
| TP (mg/L) | Pamuk | 4-10 | - | 6-60 | - | - |
| | Sentetik | - | - | - | - | 21 |
| Fosfat (mg/L) | Yün | - | 89 | - | - | - |
| Sülfür (mg/L) | Yün | - | 0-2 | - | - | - |
| | Pamuk | - | - | - | 325-900 | - |
| Sülfat (mg/L) | Pamuk | - | - | - | 1750-2690 | - |
| Klorür (mg/L) | Genel Elyaf | - | - | 90-100 | 26000 | - |
| | Yün | - | 7.6-10.4 | 6 | 4.6-8 | - |
| pH | Pamuk | 8.8-9.2 | 7.2-13 | 6.5-13.5 | 9.2-10.1 | - |
| | Sentetik | - | 8-10 | - | 11.7 | - |

Çizelge 2.3’de tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir. İleri oksidasyon proseslerinden Fenton oksidasyonu yüksek renk ve KOİ giderimi sağlarken, basit ekipman ve uygulamaya sahiptir.

Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisi atıksuyunda kullanılan İOP'lerin avantaj ve dezavantajları (Cırık 2013)

| İOP | Avantaj | Dezavantaj |
|--------------------------------------|---|--|
| UV/ O₃ | Gaz formunda beslenir, özellikle reaktif boyarmadde olmak üzere hemen hemen tüm boyarmaddelerde etkili renk giderir, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde etkili renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğu için problem oluşturmaz. | Nötr veya bazik pH değerinde etkili, disperse boyalar için renk giderimi zayıf, KOİ giderimi zayıf, kullanım alanı yakınında üretim gerekliliği (ozon kararsızdır), zehirli bir gazdır, çalışma ortamı iyi havalandırılmalıdır, yüksek maliyet (ozon jeneratörü, UV, sıvı oksijen /hava), bulanıklık artışı. |
| UV/H₂O₂ | Çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimi, sıvı formda ve kararlı, tekstil endüstrisinde kullanılması. | Tüm boyarmaddeler için uygulanamaz, radikal üretimi için UV, ozon veya metal ile kullanılmasının gerekliliği, etkili UV nüfuzu için AKM gideriminin gerekliliği, düşük pH'larda daha etkili etkili UV nüfuzu için UV lambanın quartz ceket içinde atıksuya daldırılma ve soğutma gerekliliği. |
| Fenton | Suda çözünen ve çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi, yüksek AKM konsantrasyonlarında etkili, Basit ve kolay ekipman/uygulama, yüksek KOİ giderimi (reaktif boyalar hariç). | Dar pH aralığında etkili (pH < 3,5), çamur oluşumu (T>65 0C şartlarında çok düşük ,1-2 mg/L Fe ilavesi ile çamur oluşumu önlenabilir), uzun reaksiyon süreleri. |

2.2. Fenton Oksidasyon Prosesi

Fenton oksidasyon prosesi ile oldukça yüksek renk giderim verimleri elde edilmektedir. Fenton oksidasyon prosesinde, pH, sıcaklık ve reaktiflerin konsantrasyonlarının optimum koşulları belirlenmelidir. Ayrıca, gerek boyar madde yapısı ve gerekse de atıksuda bulunan boya yardımcı kimyasalların ve iyonların renk giderimini etkilediği ve bu faktörlerinde Fenton oksidasyon prosesiyle renk gideriminde dikkat edilmesi gerekliliği söz konusudur. Fenton oksidasyon prosesi ile diğer ileri oksidasyon yöntemlerinin renk giderimi bakımından karşılaştırıldığı çalışmalarda, Fenton oksidasyon prosesi ile daha yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton oksidasyon prosesinde kimyasal madde kullanımı, çamur oluşumu gibi dezavantajlar mevcuttur.

Fenton oksidasyon prosesi, asidik şartlar altında demir (Fe^{+2}) iyonunun hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyonuna dayanmakta olup, bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri ($OH\cdot$) oluşmaktadır.



Demir iyonu (Fe^{+2}), hidroksil radikali ile reaksiyonunda Fe^{+3} 'e yükseltgenir.



Hidroksil radikalleri organik maddeyi parçalayarak öncelikle ara ürünleri ve sonrasında CO_2 ve H_2O kadar parçalama sağlayan güçlü bir oksidandır.



Fenton oksidasyonu yüksek renk giderimi ve KOİ giderimi ve atıksu toksisitesinin azaltılması açısından önemli bir prodestir. Fenton oksidasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4'de verilmiştir. Fenton oksidasyon prosesi düşük ilk yatırım maliyeti ve basit ve kolay bir proses olmasının gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca Fenton oksidasyon prosesi ile yüksek renk ve KOİ giderimi sağlanırken, toksik ve arıtımı zor olan birçok bileşik de arıtılabilmektedir. Ancak Fenton oksidasyon prosesinde kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 kimyasalları ve proses sonunda oluşan Fenton çamuru ve bu çamurun bertarafı da önemli dezavantajları arasındadır.

Çizelge 2.4. Fenton oksidasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

| Avantajları | Dezavantajları |
|---|--|
| Düşük ilk yatırım maliyeti | Fe ⁺² ve H ₂ O ₂ kimyasallarının maliyeti |
| Daha fazla biyolojik arıtılabilirlik | Oluşan çamur ve çamur bertarafının maliyeti |
| Toksik ve arıtımı zor kirleticilerin giderimi | Gerekli olan reaksiyon şartlarının sürekli sağlanmasının zor oluşu |
| Daha kısa reaksiyon süresi | Köpük kontrolüne ihtiyaç duyulması |
| Prosesin kolay uygulanabilir olması | Korozyon oluşumu problemi |
| Arıtılmış atıksuda çıkış KOİ konsantrasyonunun düşük olması | |

2.2.1. Fenton Oksidasyon Prosesine Etki Eden Faktörler

2.2.1.1. pH etkisi

pH değeri OH• radikallerinin oluşumunu etkilediğinden oksidasyon verimi de etkilenmektedir. H₂O₂'in ayrışması H⁺ iyonları ile gerçekleştiği için hidroksil radikali oluşumu asidik bir ortamda gerçekleşmektedir. Hidroksil radikalleri H⁺ iyonları tarafından kullanıldığından pH artışı ile oluşan radikaller azalmakta ve oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Solmaz vd., 2010). Nötr pH değerlerinde Fe⁺² iyonları hidroksil kompleksleri (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺) şeklinde bulunmaktadır. Hem Fe(II) hem de Fe(OH)⁺ oksidasyonunu pH değerine bağlıdır.



pH arttıkça Fe(OH)₃ çökeleği oluşmakta ve H₂O₂'in H₂ ve O₂'e şeklinde oluşmasına sebep olur. Bu durum, Foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV ışığının iletimini engellemekte ve bu yüzden de organik madde oksidasyonunu azalmaktadır. Fenton reaksiyonlarında maksimum organik madde oksidasyonu verimi için optimum pH değeri 2-4 aralığında gerçekleşmekte ve çoğunlukla pH 3 civarındadır (Solmaz vd., 2010).

2.2.1.2. Demir iyonu (Fe^{+2}) konsantrasyonu etkisi

Fenton prosesinde Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça, hidroksil radikali üretimi artacağından organik madde giderim verimi artar ancak belli bir konsantrasyona ulaştığında verimi arttıran etkisini kaybeder.

Demir sülfat dozunun artırılması redoks reaksiyonlarının tamamlanıp son bulmasına ve koagülasyonun gerçekleşmesine neden olmaktadır (Öztürk 2007). Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek $OH\cdot$ radikallerini oluşturur. Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu hızlı bir şekilde Fe^{+3} iyonuna dönüşerek H_2O_2 'yi azaltmaktadır. Bu yüzden Fenton oksidasyonunda Fe^{+3} iyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlamaktadır. Fe^{+3} iyonunun azalması, Fe^{+2} iyonunun azalmasından daha düşük olup oksidasyonu belirleyen adım olarak tanımlanmaktadır. Fazla miktarda demir iyonunun (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) ortamda olması durumunda, Fenton oksidasyonundan gelen aşırı miktardaki Fe^{+3} iyonu, asidik ortamda kolaylıkla $Fe(OH)^{+2}$ formuna dönüşerek daha fazla demir hidroksil çamuru oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durumda hem Foto-Fenton prosesinde ışık geçirgenliğini azalttığından organik madde oksidasyon verimini azaltmakta hem de daha fazla çamur oluşumundan dolayı çamur bertarafı problemini ortaya çıkarmaktadır (Solmaz vd., 2010).

2.2.1.3. Hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu etkisi

Başlangıçtaki H_2O_2 miktarı $OH\cdot$ radikallerinin oluşumuna ve özellikle de organik kirletici oksidasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin mineralizasyonunu etkilemektedir. Organik madde konsantrasyonu için kullanılan H_2O_2 miktarı arttıkça, oluşan $OH\cdot$ radikallerinin artması nedeni ile organik madde giderim verimi de artmaktadır. Ancak aşırı miktarda H_2O_2 'nin atıksu içerisinde bulunması, $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girerek $HO_2\cdot$ radikallerinin oluşmasına neden olur ve $HO_2\cdot$ radikalleri düşük oksidasyon potansiyeline sahiptir (Dönmez, 2019). $OH\cdot$ radikallerinin, H_2O_2 tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla organik madde giderim verimi azalır. Az miktarda H_2O_2 'nin atıksu içerisinde bulunması ise oluşan $OH\cdot$ radikali miktarını azalttığından oksidasyon verimi azaltmakta ve mineralizasyon derecesi düşmesine sebep olmaktadır (Solmaz vd., 2010).

2.2.1.4. Fe/ H_2O_2 oranının etkisi

Fenton reaksiyonunun sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için optimum koşullar sağlanmak zorundadır. pH'ın önemi yanında Fe^{+2} ve H_2O_2 oranları da oldukça önemlidir. Aksi

halde organiklerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH• radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir (Kaplan, 2007).

Başlangıçta demir iyonu miktarına oranla H₂O₂ miktarı az ise reaksiyon hızlı gerçekleşir ve reaksiyon süresi azalır buna bağlı olarak oksidasyon oranı artar. Çünkü oluşan OH• radikalleri, reaksiyon hızlı olduğundan Fe⁺² iyonu ile reaksiyona girmektedir. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı fazla ise reaksiyon yavaşlamakta ve daha fazla oksidasyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır bu yüzden de oksidasyon oranı da azalmaktadır. Çünkü Fe⁺² iyonu hızlı bir şekilde Fe⁺³ iyonuna indirgiğinden, Fe⁺³ iyonunun zincir reaksiyonları ile H₂O₂'nin ayrışması yavaş olmaktadır (Solmaz vd., 2010).

Neyens ve Baeyens (2003)'ye göre yüksek [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (≥ 2) oranında üretilen OH•, demir(II) iyonları ile reaksiyona girer ve hidrojen peroksitle girmez. Bu açıklamadan şu sonuç çıkarılabilir: OH• ve demir(II) iyonları arasında reaksiyon, OH• ve hidrojen peroksit arasında olan reaksiyondan 10 kat daha hızlıdır. [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (=1) oranında, hidrojen peroksit hızlıca tüm demir(II) iyonlarını demir(III) iyonlarına dönüştürür. Sonra hidrojen peroksit demir(III) iyonlarının yer aldığı radikal zincir reaksiyonları ile yavaş yavaş ayrışır. Demir (III) iyonlarının azalması daha düşüktür ve hız belirleyici basamaktır. Düşük [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (<<1) oranında hidrojen peroksitin başlangıçta hızlı tükenmesinin ardından yavaş yavaş ayrışması demir(III) iyonları sebebiyle oluşur (radikal zincir reaksiyonlarına sebep olan demir (III) sistem). Demir (III) iyonları ile hidrojen peroksitin ayrışması hemen hemen durur. OH•, H₂O₂ ile reaksiyona girer. Bu yüzden ilave üretilen HO₂•, demir (II) iyonları ve demir (III) iyonlarının azalması ile radikal zincir reaksiyonlarına katılır ve hidrojen peroksitin daha fazla tüketiminin oluşmasını sonuçlandırır (Neyens ve Baeyens, 2003).

2.2.1.5. Sıcaklığın etkisi

Fenton oksidasyonu ortamda sıcaklığın artmasıyla artmasına rağmen, sıcaklık 40-50°C'nin üzerine çıktığında H₂O₂'in H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından dolayı Fenton oksidasyon verimi düşmektedir (Erdoğan, 2018). Bu yüzden birçok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir (Duman, 2006).

2.2.1.6. Reaksiyon süresinin etkisi

Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, birçok değişkenden önce özellikle katalizör dozuna ve atık sudaki organiklerin dayanıklılığına bağlıdır. Örneğin, katalizörün 250 mg/L den

az olduğu durumda, basit bir fenol oksidasyonunda gözlenen tipik reaksiyon zamanı 30-60 dakika aralığındadır. Fakat daha kompleks veya daha konsantre kirlilikler için aynı miktarda katalizörle reaksiyon birkaç saat, hatta daha fazla sürebilir. H₂O₂'in fazlası birçok atıksuyun analizinde girişim yapar ve reaksiyon süresi uzar; bu da istenmeyen bir durumdur. Ortamdaki fazla H₂O₂ pH 7-10 aralığında yükseltilecek veya bisülfid çözeltileri ile nötralleştirilerek uzaklaştırılabilir (Kaplan, 2007).

2.2.1.7. Atıksu içerisindeki iyonların etkisi

Atıksu içerisindeki karbonatlar, bikarbonatlar, klorürler, florür, bromür, fosfat ve sülfat gibi inorganik iyonların varlığı optimum H₂O₂ konsantrasyonu değişiklik göstermesine veya oksidasyon hızının değişmesine sebep olmaktadır. Örneğin, atıksu içerisindeki klor (Cl₂, Cl⁻) gibi inorganik iyonların konsantrasyonunun fazla olması, klor radikalleri ile H₂O₂ reaksiyona girmesinden dolayı veya klorun hidroksil radikali ile reaksiyona girmesinden dolayı organik madde oksidasyon verimini azaltmaktadır (Sirtori vd., 2011). Bu durumda klor radikalleri oluşmasına rağmen, klor radikallerinin hidroksil radikallerine göre daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı atıksu arıtım verimi düşmektedir (Pouran vd., 2015). Aşağıda oluşan reaksiyonlar verilmiştir:



Aynı zamanda atıksu içerisindeki karbonat konsantrasyonu, karbonatın hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek kullanmasından dolayı, optimum H₂O₂ konsantrasyonunu ciddi derecede etkilemektedir (Andreozzi vd., 1999).



2.3. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi

Foto-Fenton oksidasyon prosesi, Fenton reaktiflerinin (Fe^{+2} ve H_2O_2) UV radyasyonu ($\lambda < 600$ nm) ile birleşimi şeklinde tanımlanmakta olup, Fenton oksidasyon prosesine göre daha fazla hidroksil (OH) radikali oluşmaktadır. Fenton oksidasyon prosesinde Fe^{+2} iyonları tamamen kullanıldığında atıksu içerisinde Fe^{+3} iyonları birikmekte ve oksidasyon durmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Foto-Fenton oksidasyon prosesinde ise Fe^{+3} iyonunun Fe^{+2} iyonuna foto-redüksiyonu (Eşitlik 1) meydana gelmekte ve düşük dalga boylarında hidrojen peroksit fotolizi (Eşitlik 2) ile de hidroksil radikali oluşmaktadır (Faust ve Hoigné, 1990):



Foto-Fenton yani H_2O_2 ve Fe^{+2} veya Fe^{+3} UV ışığında, Fenton oksidasyonuna veya fotolize göre daha fazla hidroksil radikali oluşturmaktadır ve bu yüzden de foto-Fenton oksidasyonunda organik maddelerin giderim oranı artmaktadır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} 'e indirgenmesi ile fotokimyasal olarak yenilenmesi Foto-Fenton oksidasyonunda meydana gelmektedir. Foto-Fenton oksidasyon sistemde Fe^{+3} iyonları biriktirir ve tüm Fe^{+2} iyonları tüketildiğinde reaksiyon durur ve üretilen demir iyonları H_2O_2 ile reaksiyona girip hidroksil radikali ve Fe^{+3} iyon üretirler (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Bu yüzden Fenton oksidasyon prosesi ile karşılaştırıldığında Foto-Fenton oksidasyon prosesinde daha yüksek oksidasyon hızı daha düşük demir miktarında elde edilirken, daha az çamur oluşumu gerçekleşmektedir (Hermosilla vd., 2009).

Sonuç olarak, Fenton oksidasyonuna göre Foto-Fenton'un oksidasyonunda oksidasyon hızı daha yüksektir. Foto-Fenton oksidasyonunda yüksek oksidasyon yanında, Fenton oksidasyonuna göre organik madde giderimi için toplam demir konsantrasyonu miktarı ve çamur oluşumunda oldukça büyük bir azalma meydana gelmektedir. Ayrıca, Foto-Fenton oksidasyonunda güneş ışığı ve UV ışık ile atıksu arıtımında içme ve/veya sulama amaçlı yeniden atıksu kullanımı için önemli olduğu belirtilmiştir (Pouran vd., 2015).

2.3.1. Foto-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Foto-Fenton oksidasyon prosesine etki eden faktörler Fenton oksidasyon prosesine etki eden faktörler ile aynıdır. Bu yüzden bu bölümde bu faktörlerden bahsedilmemiştir. Ancak Foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV ışık altında Fenton oksidasyonu gerçekleştiğinden UV ışık etkisi de oksidasyon prosesini etkilemektedir.

2.3.1.1. UV radyasyonunun etkisi

Foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV ışığı kullanılarak organik madde giderim verimi Fenton proseslerine göre daha fazladır. Çünkü, UV ışını hem Fenton oksidasyonuna göre daha fazla OH• radikallerinin oluşmasına, hem de Fe⁺³ iyonunun indirgenmesi ile Fe⁺² katalizörünün tekrar oluşumuna sebep olur ve bu da organik madde giderimini arttırmaktadır (Solmaz vd., 2010).

2.4. Atıksuların Fenton veya Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı

2.4.1. Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı

Atıksuların Fenton oksidasyon prosesiyile arıtımıyla ilgili yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.5' de kısaca özetlenmiştir.

Li vd. (2012) yapmış olduğu çalışmada endüstriyel alanda en yüksek konsantrasyon değerlerinden biri olan akrilik iplik fabrikasının atıksuyu için pH 3 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 25 °C belirlenerek bu çalışma için bir parametre oluşturmuştur. Yüksek konsantrasyona sahip olan bu atıksu için 180 dakikalık uzunca bir oksidasyon süresi belirlenmiştir. H₂O₂ ve Fe⁺² konsantrasyonları giriş konsantrasyonuna kıyasla ve oksidasyon süresi göz önünde bulundurularak düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Bu durum çamur oluşumunun düşük olmasını sağlamış %65 civarında bir KOİ giderim verimi elde edilmesini sağlamıştır.

Çizelge 2.5. Atıksu arıtımında Fenton oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar

| Atıksu | İşletme Koşulları | | | | | Giderim (%) | Kaynaklar |
|---|-------------------|---------------|-------------------------|---|--------------------------------|----------------|----------------------|
| | pH | Sıcaklık (°C) | Oksidasyon Süresi (dak) | H ₂ O ₂ Konst. (mg/L) | Fe ⁺² Konst. (mg/L) | | |
| Akrilik İplik Fabrikası Atıksuyu | 3 | 25 | 180 | 500 | 300 | %65,5 KOİ | Li vd., 2012 |
| Tekstil Atıksuyu | 3 | 25 | 50 | 1650 | 216 | %64 TOK | Blanco vd., 2012 |
| Yüzey Aktif Madde Atıksuyu | 3 | 30 | 50 | 60 | 33,3 | %95 ABS ve LAS | Lin vd., 1999 |
| Zeytinyağı Fabrikası Atıksuyu | 3 | - | - | 120 mM | 12 mM | %47 KOİ | Doğruel vd., 2009 |
| Deri Atıksuyu | 2,5 | - | 180 | 15000 | 1000 | %83 KOİ | Dantas vd., 2003 |
| Sızıntı Suyu | 3 | - | 180 | 3300 | 275 | %30 KOİ | Lopez vd., 2004 |
| Sızıntı Suyu | 2,5 | 25 | 30 | 0,075 M | 0,05 M | %61 KOİ | Zhang vd., 2005 |
| Sızıntı Suyu | 7,0 | - | 90 | 20409 | 16755 | %85 KOİ | Chen vd., 2014 |
| Kumaş Boyaması Yapan Tekstil Atıksuyu | 3 | - | 90 | 222 | 200 | %88.97 KOİ | Giray(2014) |
| Çiftlik Hayvanlarından Kaynaklanan Atıksu | 4 | - | 60 | 0,2M | 0,066M | %79 KOİ | Park ve ark., (2006) |
| Metil Viyolet (MV) Boyası İçeren Sulu Çözelti | 3 | 30 | 60 | 2,1 mM | 0,06 mM | %97,6 Renk | Bouasla vd. (2010) |
| Tekstil Endüstrisi Atıksuyu | 3,5 | 25 | 60 | 0.50 mM | 0.025 mM | %99.25 Renk | Sun vd. (2007) |

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|----|-----|---------|----|---------------|--------------------------|
| Tekstil Endüstrisi Atıksuyu | 2 | 10 | 240 | 8.53 mM | 60 | %85-96 KOİ | Hanay ve Hasar (2007) |
|-----------------------------------|---|----|-----|---------|----|---------------|--------------------------|

Doğruel vd. (2009) yapmış olduğu çalışmada zeytinyağı fabrikası atıksuyunun incelemesi yapılmıştır. Arıtımı zor olan bu atıksuyun giriş konsantrasyonu oldukça yüksek değere sahiptir ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma için sıcaklık ve oksidasyon süresi bir etken oluşturmadığı göz önünde bulundurularak sabit bir değer belirlenmesi yapılmamıştır. Her ne kadar Fe^{+2} 'nin 10 katı olacak şekilde H_2O_2 konsantrasyonu uygulanmış olsa da %47 gibi düşük miktarda KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Arıtımı zor olan bu atıksuyun KOİ giderim veriminin oldukça düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Blanco vd. (2012) yapmış olduğu çalışmada incelenen parametreler bakımından yüksek kriterlere sahip olan tekstil endüstrisi atıksuyu için pH 3 ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Bu yapılan çalışmada TOK giderim verimi için giriş konsantrasyonu da göz önünden bulundurularak oksidasyon süresi 50 dakika gibi kısa bir zaman aralığı şeklinde belirlenmiştir. %64'lük bir giderim verimi elde edilebilmesi için Fe^{+2} konsantrasyonuna kıyasla H_2O_2 konsantrasyonu 7.6 kat fazla olacak şekilde belirlenmiştir.

Lin vd. (1999) yapmış olduğu çalışmada yüzey aktif madde atıksuyu incelenmiştir. Diğer endüstrilere kıyasla düşük giriş konsantrasyonuna sahiptir. pH parametresi 3 olarak ve genel olarak fenton oksidasyon prosesi sırasında etkilenilmeyen bir parametre olan sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Çalışmadaki oksidasyon süresi diğer çalışmalara kıyasla 50 dakika olarak kısa bir zaman şeklinde belirlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu Fe^{+2} konsantrasyonunun yaklaşık olarak 2 katı şeklinde belirlenmiştir. Her ne kadar H_2O_2 konsantrasyonu Fe^{+2} konsantrasyonunun 2 katı olarak belirlense de ikisi de düşük miktarlarda olduğu için oldukça az miktarda bir çamur oluşumu sağlanmıştır ve bu durumda %95 gibi yüksek bir oranda KOİ giderim verimi elde edilmesini sağlamıştır.

Dantas vd. (2003) Fenton oksidasyon prosesi için deri atıksuyunu incelemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu değerlendirildiğinde standartların üstünde bir sayısal veri olduğu görülmüştür. pH parametresi 2.5 olarak belirlenip sıcaklık parametresi etkin görülmediği için sabit bir değer belirlenmemiştir. Yüksek konsantrasyondan dolayı 180 dakikalık uzun bir oksidasyon süresi belirlenmiştir. Giderim için yüksek konsantrasyonlarda ve Fe^{+2} 'nin 5 katı

olacak şekilde H₂O₂ konsantrasyonu belirlenmiştir. Fe⁺² konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı oldukça fazla miktarda çamur oluşumu gözlenmiştir. Fakat bu duruma rağmen %83 oranında KOİ giderim veriminin olduğu sonucuna varılmıştır.

Lopez vd. (2004) yapmış olduğu çalışmada sızıntı suyunu incelemişlerdir. İncelenen bu sızıntı suyunun başlangıç konsantrasyonu oldukça yüksek bir değere sahiptir. Bu su için pH 3 olarak belirlenmiş olup sıcaklık parametresinin bir etken oluşturmadığı görülmüştür olup bu parametre için sabit bir değer belirlenmemiştir. Giderimi oldukça zor olan bu su için 180 dakikalık uzun bir oksidasyon süresi belirlenmiştir. Fe⁺² konsantrasyonunun 12 katı H₂O₂ konsantrasyonu uygulanmıştır. Başlangıç değeri yüksek olan bu suyun KOİ gideriminde %30'luk düşük bir sonuca varılmıştır.

Zhang vd. (2005) yapmış olduğu çalışmada diğer sızıntı sularına kıyasla daha düşük bir konsantrasyona sahip sızıntı suyunun incelemesi yapılmıştır. pH 2.5 ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Düşük konsantrasyondan dolayı oldukça kısa 30 dakikalık bir oksidasyon süresi belirlenmiştir. Fe⁺² konsantrasyonunun 1.5 katı olacak şekilde H₂O₂ konsantrasyonu uygulanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda ve düşük oksidasyon süresinde %61'lik bir KOİ giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Chen vd. (2014) yapmış olduğu çalışmada sızıntı suyunun incelemesi yapılmıştır. Diğer incelenen çalışmalara kıyasla başlangıç konsantrasyonu göz önünde bulundurulduğunda bu çalışma için pH 7 (standart değer üzerinde bir değer) olarak belirlenmiştir. Oksidasyon süresi için 90 dakikalık bir zaman aralığı belirlenmiştir. Yoğun konsantrasyon için oldukça yüksek konsantrasyonlarda Fe⁺² konsantrasyonunun yaklaşık olarak 1.2 katı H₂O₂ konsantrasyonu uygulanmıştır. Yüksek miktarda Fe⁺² konsantrasyonu uygulandığından dolayı yüksek miktarda çamur oluşumu söz konusudur. Yüksek konsantrasyon ile %85'lik bir KOİ giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Sun vd. (2007), Amido black 10B ile yaptıkları çalışmada 60 dk reaksiyon süresi ile pH 3.5, H₂O₂ 0.50 mM, Fe⁺² 0.025 mM, boya konsantrasyonu: 50 mg/L ve sıcaklık 25°C koşullarında %99.25 renk giderim verimi elde edebilmişlerdir.

Hanay ve Hasar (2007), gerçek bir tekstil endüstrisi atıksuyunda Fenton oksidasyon prosesini uygulayarak optimum Fe⁺² konsantrasyonunu 60 mg/L ve optimum H₂O₂ konsantrasyonu 8.53 mM, pH 2, 10 °C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saatlik reaksiyon süresinin sonunda %85-96 arasında renk giderim verimlerine varmışlardır.

Giray (2014), kumaş boyaması yapan tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımı için Fenton oksidasyon çalışması yapmıştır. Yapılan bu çalışma için optimum pH 3, optimum Fe^{+2} konsantrasyonu 200 mg/L, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 222 mg/L ve oksidasyon süresini 60 dak olarak belirlemiştir. Bu koşullar altında elde edilen giderim verimi %88,97 olarak bulunmuştur.

Park ve arkadaşlar (2006), çiftlik hayvanlarından kaynaklanan bir atıksuyun incelemesi için Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimi çalışması yapmışlardır. Bu çalışma için optimum pH 4, optimum optimum Fe^{+2} konsantrasyonu 0,066 M, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 0,2 M ve 60 dakikalık oksidasyon süresinin uygun olduğunu belirlemiştir. Bu koşullar altında %79'luk bir KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Bouasla vd. (2010), metil viyolet (mv) boyası içeren bir sulu çözeltiyi incelemiştir. Bu çözeltinin renk giderimi için Fenton oksidasyon prosesini uygulamışlardır. Çalışma için optimum pH 3, optimum Fe^{+2} konsantrasyonu 2,1 mM, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 0,06 mM, 60 dakikalık oksidasyon süresi ve 30°C sıcaklık altında koşullarının sonucunda %97,6'lık bir renk giderim verimi elde etmişlerdir.

Fenton prosesi için en uygun pH değerinin 3 olduğu sonucuna varılmaktadır. Sıcaklığın Fenton prosesi için önemli bir parametre olduğu gözlenmektedir. KOİ giderim verimi atıksu içerisinde bulunan ağır metaller başta olmak üzere diğer kirleticilerin giderim zorluklarından dolayı farklılık göstermektedir. Fenton prosesinin giderimi için ne kadar fazla H_2O_2 kullanılırsa aynı oranda fazla miktarda Fe^{+2} kullanılmaktadır. Bu da oluşan çamurda bir artışa sebep olmaktadır. Yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere Fenton oksidasyon prosesi güçlü bir arıtım prosesi olsa da bu prosesi etkileyen birçok parametre bulunmaktadır.

2.4.2. Atıksuların Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı

Atıksuların Foto-Fenton oksidasyon prosesiyle arıtımıyla ilgili yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.6' da kısaca özetlenmiştir.

Moaris vd. (2005) yapmış olduğu çalışmada başlangıç konsantrasyonları oldukça yüksek sızıntı suyunun incelemesi yapılmıştır. Bu suyun incelenmesi sırasında pH sabit bir değer de tutulamamıştır ve aynı durum sıcaklık parametresi için de söz konusu olmuştur. Suyun yoğun başlangıç konsantrasyonuna rağmen oksidasyon süresi 60 dakikalık standartlara yakın bir değer olarak belirlenmiştir. UV ile Fe^{+2} 'nin neredeyse 200 katı olacak şekilde H_2O_2

konsantrasyonu uygulanmıştır. Yapılan inceleme sonucunda %89 gibi bir TOK giderim verimi elde edilmiştir. Fakat %57 gibi daha düşük bir KOİ giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 2.6. Atıksu arıtımında Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar

| Atıksu | İşletme Koşulları | | | | | Giderim (%) | Kaynaklar |
|---|-------------------|---------------|-------------------------|---|--------------------------------|-------------------------|----------------------|
| | pH | Sıcaklık (°C) | Oksidasyon Süresi (dak) | H ₂ O ₂ Konst. (mg/L) | Fe ⁺² Konst. (mg/L) | | |
| Sızıntı Suyu | - | - | 60 | 2000 | 10 | %57,5 KOİ, %89,9 TOK | Moaris vd., 2005 |
| Sızıntı Suyu | 3,0 | - | 60 | 10000 | 2000 | %86 KOİ, %74 TOK | Primo vd., 2008 |
| Sızıntı Suyu | 2,8 | - | - | 500 | 80 | %62 KOİ | Vilar vd., 2011 |
| Sızıntı Suyu | 2,5 | - | 120 | 2551 | 2800 | %70 KOİ | Hermosilla vd., 2009 |
| Sızıntı Suyu | - | - | 90 | 3750 | 357 | %70 KOİ | Heng vd., 2012 |
| Petrol Rafinerisi Atıksuyu | 3 | - | 150 | 400 | 40 | %50 KOİ | Tony vd., 2012 |
| Araba Yıkama Atıksuyu | 3 | - | 150 | 400 | 40 | %66 KOİ | Tony vd., 2012 |
| Çiftlik Hayvanlarından Kaynaklanan Atıksu | 5 | - | 80 | 0,1M | 0,01M | %85 KOİ | Park ve ark., (2006) |

Primo ve diğerleri (2008) yüksek başlangıç konsantrasyonuna sahip olan bir sızıntı suyu incelemiştir. Bu su için pH 3 olarak ayarlanıp sıcaklığın bir etken oluşturmadığı bu yüzden de sabit bir sıcaklık ayarlamasının yapılmadığı sonucuna varılmıştır. Oksidasyon süresi standart değerlere yakın olarak 60 dakikalık bir süre ile sınırlandırılmıştır. UV ile Fe⁺²'nin 10 katı olacak şekilde H₂O₂ konsantrasyonu sağlanarak giderim için en uygun koşullar sağlanmıştır. Bahsedilen bu işletme koşulları altında %86'lık KOİ giderim verimi elde edilirken %74'lük

TOK giderimi olduğu sonucuna varılmıştır. Sağlanan bu koşullar altında TOK'a göre daha iyi bir KOİ giderimine ulaşıldığı sonucuna varılabilmektedir.

Vilar vd. (2011) yapmış olduğu çalışmada yüksek başlangıç konsantrasyonuna sahip bir sızıntı suyu yer almaktadır. İncelenen bu sızıntı suyu için uygun pH değerinin 2.8 olarak ayarlanıp sıcaklığın ve bir oksidasyon süresinin bir etken oluşturmadığı gözlemlenip sabit bir değer ayarlaması yapılmamış bulunmaktadır. UV ile Fe⁺²'nin yaklaşık 6.25 oranında bir H₂O₂ konsantrasyonu ilavesi söz konusudur. Sağlanan bu uygun işletme koşulları altında %62'lik bir KOİ giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Hermosilla vd. (2009) yapmış olduğu çalışma bir sızıntı suyu incelemesidir. Bu alışma için pH parametresi 2.5 olarak ayarlanmıştır. Oldukça yüksek giriş KOİ konsantrasyonuna sahip olan bu sızıntı suyu için 120 dakikalık uzun bir oksidasyon süresine ihtiyaç duyulmuştur. UV ile Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları da suyun yoğun konsantrasyonundan dolayı oldukça fazla dozajda ilave edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonunun fazla olmasından dolayı KOİ için her ne kadar %70'lerde bir giderim verimi elde edilmiş olsa da fazla miktarda çamur oluşumu söz konusu olduğu sonucuna varılmıştır.

Heng vd. (2012) yapmış olduğu çalışmada incelenen sızıntı suyunun başlangıç konsantrasyonu incelenen diğer sızıntı sularına bakıldığında daha düşük bir değer de olduğu görülmektedir. pH ve sıcaklık parametreleri için sabit bir değer belirlemesi yapılmamıştır. Oksidasyon süresi için 90 dakikalık bir zaman sınırlaması uygun görülmüştür. UV ile Fe⁺²'nin 10 katı olacak şekilde H₂O₂ konsantrasyonu ilavesiyle uygun koşullar sağlanarak %70 oranında KOİ giderim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Tony vd. (2012) yapmış olduğu çalışmada farklı bir işletme olan petrol rafinerisinin atıksuyu incelenmiştir. Diğer incelenen sulara kıyas ile petrol rafinerisinin başlangıç konsantrasyonu oldukça düşük bir değere sahiptir. pH 3 olarak sabit bir değer şeklinde belirlenmiş olup sıcaklığın bir etken oluşturmadığı kanısına varılmış olup sabit bir değer belirlemesi yapılmamıştır. Oksidasyon süresi için standart değerlerin üzerinde 150 dakikalık bir zaman ayarlaması uygun görülmüştür. UV ile Fe⁺²'nin 10 katı olacak şekilde H₂O₂ konsantrasyonu ilavesi yapılmıştır. Her ne kadar en uygun işletme koşulları sağlanmış olsa da arıtımı zor olan bu atıksu için ancak %50'lik bir KOİ giderim verimi elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Tony vd. (2012) çok düşük başlangıç konsantrasyon değerine sahip araba yıkama atıksuyunu incelemiştir. pH değeri 3 olarak sabitlenmiştir ve sıcaklık parametresinin bu çalışma için bir etken oluşturmadığı sonucuna varılmış olup sabit bir değer ayarlaması yapılmamıştır. Oksidasyon süresi için standart değerlerin üzerinde 150 dakikalık bir zaman aralığı belirlenmiştir. UV ile Fe^{+2} 'nin 10 katı oranında H_2O_2 konsantrasyonu ilavesi ile en uygun işletme koşulları sağlanmıştır. Sağlanan bu işletme koşullarında %66'lık bir KOİ giderim veriminin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Park ve arkadaşları (2006) çiftlik hayvanlarından kaynaklanan bir atıksuyu incelemiştir. Foto-Fenton oksidasyon prosesi için optimum pH 5, Fe^{+2} konsantrasyonunu 0,01M ve optimum H_2O_2 konsantrasyonunu 0,1M olarak belirlemiştir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda %85 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Foto-Fenton prosesi için en uygun pH değerinin 3 olduğu sonucuna varılmaktadır. Sıcaklığın foto-fenton prosesi için önemli bir parametre olmadığı gözlenmektedir. KOİ giderim verimi atıksu içerisinde bulunan ağır metaller başta olmak üzere diğer kirleticilerin giderim zorluklarından dolayı farklılık göstermektedir. Foto-Fenton prosesinin giderimi için ne Fe^{+2} kullanılırsa oldukça fazla oranda H_2O_2 kullanılmaktadır. Ayrıca Foto-Fenton prosesini Fenton prosesinden ayıran bir UV müdahalesi de söz konusudur. UV ilavesi her ne kadar oksidasyon süresinden kazanç sağlasa da prosesin maliyetinde bir artışa sebep olmaktadır. Yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere Foto-Fenton prosesi güçlü bir arıtım prosesi olsa da bu prosesi etkileyen birçok parametre bulunmaktadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Çalışmada Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyu

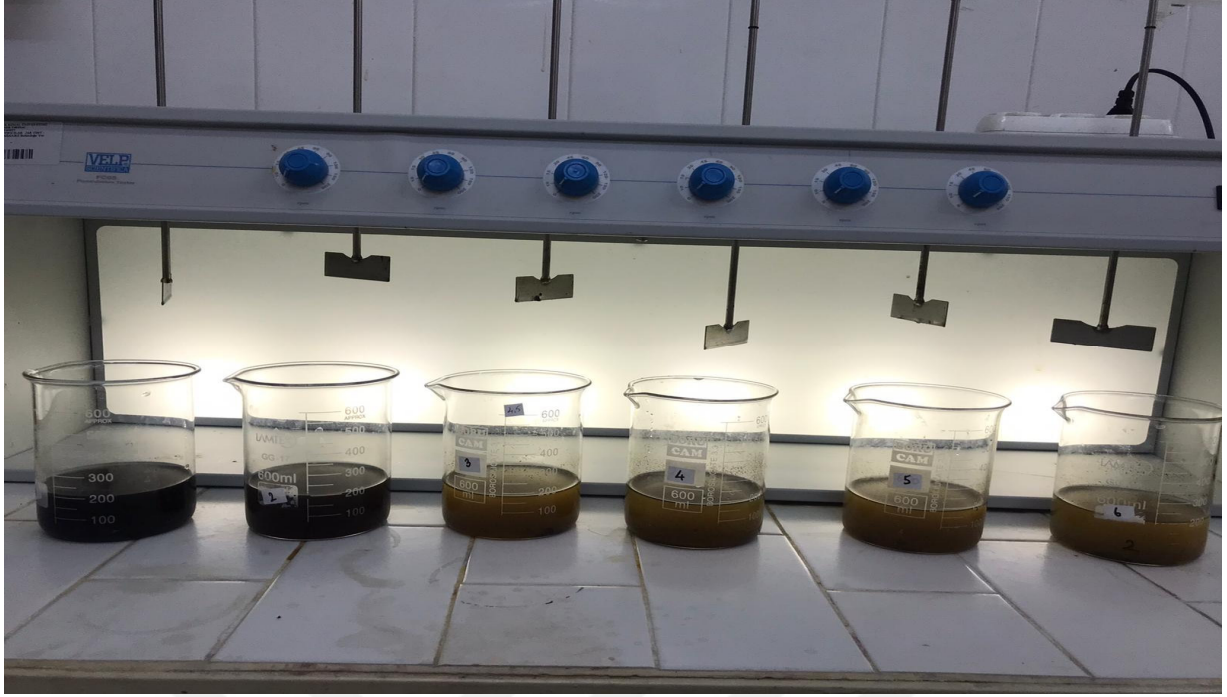
Çalışmada kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyu polyester ve polyamid kumaş örme, baskı ve boyama faaliyeti gösteren bir tekstil endüstrisinin atıksu arıtma tesisi girişindeki dengeleme havuzundan alınmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir. Alınan tekstil endüstrisi atıksuyu 838 mg/L KOİ konsantrasyonu ve 253 mg/L TOK konsantrasyonu bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu

| Parametre | Birim | Tekstil Endüstrisi Atıksuyu |
|--------------------|-------|-----------------------------|
| pH | - | 7,85 |
| Toplam KOİ | mg/L | 838±17 |
| TOK | mg/L | 253 |
| AKM | mg/L | 185±1 |
| UAKM | mg/L | 171±2 |
| TKN | mg/L | 20,7±1,6 |
| NH ₄ -N | mg/L | 8,5±0,6 |
| UV ₂₅₄ | Abs | 4,31±0,5 |
| UV ₂₈₀ | Abs | 3,39±0,63 |
| RES ₄₃₆ | Abs | 1,51±0,17 |
| RES ₅₂₅ | Abs | 1,33±0,16 |
| RES ₆₂₀ | Abs | 1,31±0,12 |
| Zn | ppb | 402,6±1,01 |
| Cu | ppb | 25,6±1,34 |
| Mn | ppb | 31,5±0,30 |
| Pb | ppb | - |
| Fe | ppm | 3,39±0,02 |
| Na | ppm | 526836±14752 |

3.2. Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları

Tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmalarında Fenton oksidasyonu Jar Test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan Fenton oksidasyon düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Fenton oksidasyon düzeneği

Deneyel çalışmalarda Fenton oksidasyon 600 mL erlen içerisinde 200 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiştir. Arıtım çalışmalarında ilk olarak Fe^{+2} konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla 6 farklı Fe^{+2} konsantrasyonunda (50-100-150-200-250-300 mg/L) denemeler yapılmıştır. Deneyel çalışmada 200 mL atıksu içerisine gerekli Fe miktarı $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) eklenerek sağlanmıştır. Daha sonra seyreltilmiş H_2SO_4 ve NaOH ile pH metre kullanılarak atıksuyun pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Atıksu içerisinde 300 mg/L H_2O_2 (30%, Merck) ilave edildikten sonra Jar Test düzeneğine konulmuş ve 90 rpm'de 2 dak ve 45 rpm'de 60 dak Fenton oksidasyonu ile arıtım gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu sonunda pH metre yardımı ile 6 N NaOH kullanılarak atıksu pH değeri 7-8 değerine ayarlanmış ve atıksudaki demir çöktürülmüştür. Daha sonra alınan numunelerde KOİ, RES ve TOK analizleri yapılmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonlarında 6 farklı H_2O_2 konsantrasyonu (50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L) ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneyel çalışmada 200 mL atıksu içerisine gerekli Fe miktarı eklendikten sonra pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Atıksu içerisinde gerekli H_2O_2 ilave edilerek Jar Test düzeneğine konulmuş ve 90 rpm'de 2 dak ve 45 rpm'de 60 dak Fenton oksidasyonu ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu sonunda pH metre yardımı ile

6 N NaOH kullanılarak atıksu pH değeri 7-8 değerine ayarlanmış ve atıksudaki demir çöktürülmüştür. Daha sonra alınan numunelerde KOİ, RES ve TOK analizleri yapılmıştır. 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda 25, 75, 125 ve 150 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında da arıtım çalışması yapılmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla 200 mg/L Fe⁺² ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 6 farklı pH (2, 2,5, 3, 3,5, 4 ve 4,5) değerlerinde tekstil endüstrisi atıksuyu arıtım çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmada 200 mL atıksu içerisine gerekli Fe miktarı eklendikten sonra pH istenilen değere ayarlanmıştır. Atıksu içerisinde gerekli H₂O₂ ilave edilerek Jar Test düzeneğine konulmuş ve 90 rpm'de 2 dak ve 45 rpm'de 60 dak Fenton oksidasyonu ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu sonunda pH metre yardımı ile 6 N NaOH kullanılarak atıksu pH değeri 7-8 değerine ayarlanmış ve atıksudaki demir çöktürülmüştür. Daha sonra alınan numunelerde KOİ, RES ve TOK analizleri yapılmıştır.

Fenton oksidasyon çalışmalarında en iyi atıksu giderimi elde edilen pH 3 değerinde elde edilmiş olup, yine en iyi arıtım Fe⁺²/H₂O₂ 200/300 (mg/L olarak) değerinde gözlenmiştir. Foto-Fenton oksidasyon çalışması ile karşılaştırma yapılması amacıyla oran aynı kalacak şekilde Fe⁺² ve H₂O₂ miktarları azaltılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ayrıca farklı zamanlarda (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dak) numune alınarak Fenton oksidasyonuna oksidasyon süresinin etkisi de araştırılmıştır. Alınan numunelerde pH 7-8 değerine ayarlanarak demir çöktürmesi yapıldıktan sonra KOİ ve spektrofotometre analizleri yapılmıştır. Çizelge 3.2'de kullanılan Fe⁺² ve H₂O₂ miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.2. Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe⁺² ve H₂O₂ miktarları

| Kullanılan Kodlama | Fe⁺² Konsantrasyonu (mg/L) | H₂O₂ Konsantrasyonu (mg/L) |
|---------------------------|--|---|
| F1 | 50 | 75 |
| F2 | 100 | 150 |
| F3 | 150 | 225 |
| F4 | 200 | 300 |

3.3. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları

Foto-Fenton oksidasyon çalışmaları 250 mL mezür içerisinde 200 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton oksidasyon çalışma düzeneği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Foto-Fenton oksidasyon düzeneği

DeneySEL çalışmalarda 11 W UV-C lamba kullanılmıştır. Foto-Fenton çalışmalarında Fenton çalışmalarında belirlenen en iyi giderim verimi elde edilen pH 3 değerinde ve Fe^{+2}/H_2O_2 200/300 (mg/L olarak) oranında çalışmalar yapılmıştır. Fenton oksidasyon çalışmalarında yapıldığı gibi Fe^{+2}/H_2O_2 oranı aynı kalacak şekilde farklı miktarlarda Fe^{+2} ve H_2O_2 ilave edilerek farklı zamanlarda (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dak) numuneler alınarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Alınan numunelerde pH 7-8 değerine ayarlanarak demir çöktürmesi yapıldıktan sonra KOİ ve spektrofotometre analizleri yapılmıştır. Çizelge 3.3’de kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarları

| Kullanılan Kodlama | Fe^{+2} Konsantrasyonu (mg/L) | H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L) |
|---------------------------|---|--|
| F1 | 50 | 75 |
| F2 | 100 | 150 |
| F3 | 150 | 225 |
| F4 | 200 | 300 |

3.4. Analiz Metodları

Alınan tekstil endüstrisi atıksuyunun özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyon çalışmasında atıksu toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), pH, elektriksel iletkenlik, bulanıklık, askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), toplam kjeldahl azotu (TKN), amonyum azotu (NH_4-N), RES (436-525-620) ve ağır metal analizleri yapılmıştır.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında ve tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı çalışmalarında KOİ deneyleri kapalı reflux-titrimetrik metod (APHA 5220C) metoduna göre yapılmıştır.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında AKM ve UAKM analizleri APHA 2540B ve E metodlarına göre analiz edilmiştir. Atıksudaki pH değeri WTW marka (WTW pH 315i) pH metre ile ölçülmüştür.

Atıksuda UV_{254} , UV_{280} ve RES(436, 525, 620) belirlenmesi için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-2401) kullanılmıştır.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında TKN APHA-4500-NorgB metoduna göre ve NH_4-N ise APHA-4500-NH3C metoduna göre analiz edilmiştir. Atıksudaki ağır metaller NABİLTEM’de bulunan SpectroBlue marka ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir. Atıksuda TOK analizleri NABİLTEM’de bulunan TOC-L CPH/CPN marka TOK analiz cihazı ile ölçülmüştür.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımında Fenton Oksidasyon Prosesi Çalışmaları

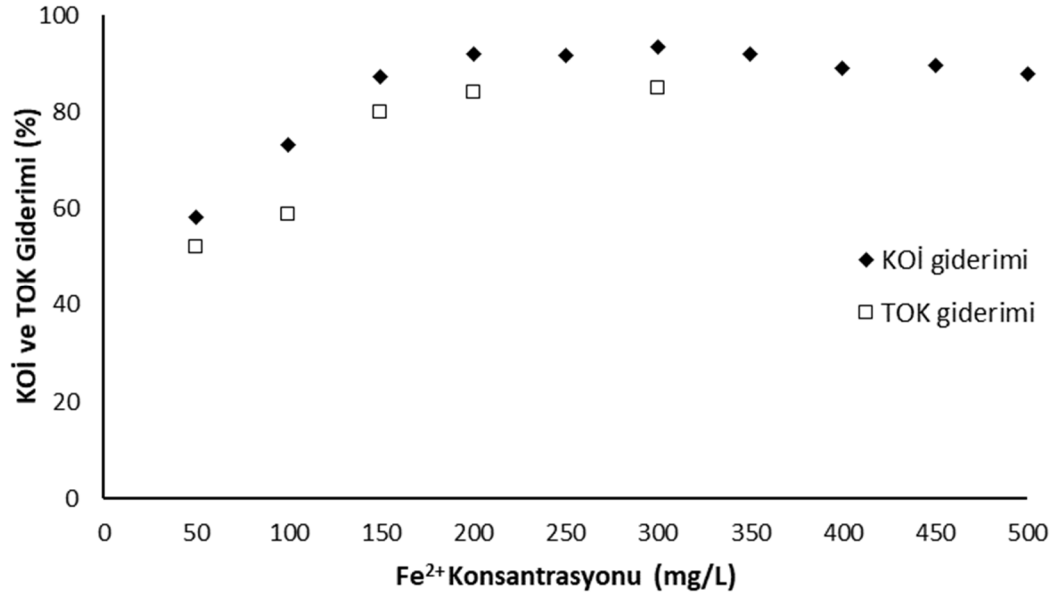
Bu bölümde alınan tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan Fenton oksidasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar ve bulgular verilmiştir.

4.1.1. Fe⁺² Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton oksidasyonunda organik madde giderimi hidroksil iyonları ile sağlandığından Fe⁺² katalizörü H₂O₂'den hidroksil radikali oluşumu sağlamaktadır. Bu yüzden Fe⁺² iyonu ortamda arttıkça H₂O₂ varlığından hidroksil radikali ve oksidasyon artmaktadır. Ancak optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe⁺² veya Fe⁺³) olması yeterli H₂O₂ bulunmamasından dolayı hidroksil radikali oluşumuna sebep olmaz aksine fazla Fe⁺² Fe(OH)⁺² formuna geçerek Fenton çamuru oluşumunu artırır (Solmaz vd., 2010).

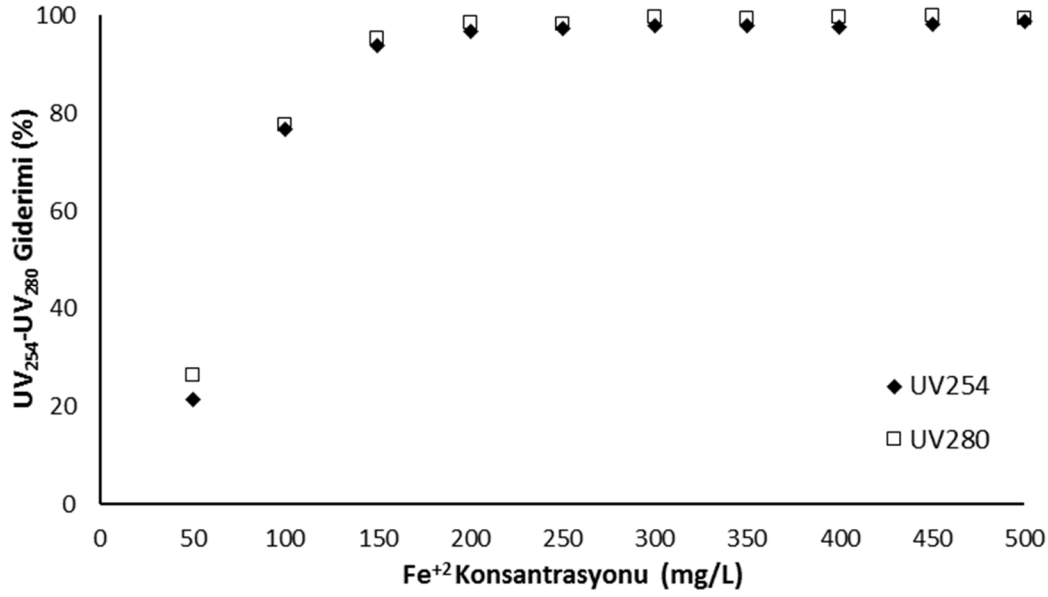
Tekstil endüstrisi atıksuyu numunesinde Fe⁺² konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3 değerinde ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 1 saat Fenton oksidasyonu yapılmıştır. Farklı Fe⁺² konsantrasyonlarında elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.1'de verilmiştir. KOİ giderim verimi 50 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %58,2 olarak elde edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonunun 200 mg/L'ye kadar artırılması ile KOİ giderim veriminin de kademeli olarak arttığı görülmüştür. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L ve 150 mg/L değerlerinde KOİ giderimi sırasıyla %73,1 ve %87,4 olarak elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %92,0 olarak elde edilmiş olup, 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonundan sonra Fe⁺² miktarının artırılması KOİ giderim verimini arttırmamıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 350 mg/L değerinden daha yüksek uygulandığında ise KOİ gideriminde azalma görülmeye başlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda 50 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %52,2 TOK giderimi elde edilirken, Fe⁺² konsantrasyonu arttıkça TOK giderimi de KOİ giderimine paralel olarak artmıştır. Fe⁺² 100, 150 ve 200 mg/L konsantrasyonlarında TOK giderimi %58,9, %79,8 ve %84,2 olarak elde edilmiştir. Fe⁺² 300 mg/L konsantrasyonunda TOK giderimi önemli bir değişim gözlenmeyerek %85,0 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı Fe²⁺ konsantrasyonlarında KOİ ve TOK giderim verimleri (pH: 3, H₂O₂: 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

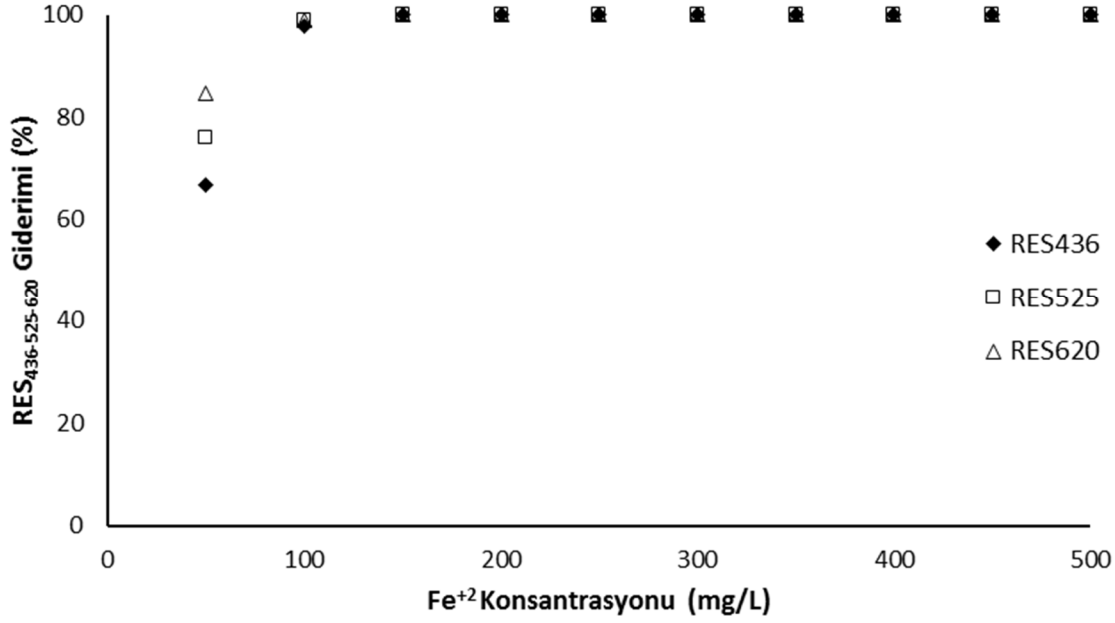
Tekstil endüstrisi atıksuyu numunesinde Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3 değerinde ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 1 saat Fenton oksidasyonu sonunda elde edilen UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere 50 mg/ Fe²⁺ konsantrasyonunda UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri %21,4 ve %26,4 olarak elde edilirken, Fe²⁺ konsantrasyonu 100 mg/L’ye arttırıldığında UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri %76,6 ve %77,5 değerlerine artmıştır. 150 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda da UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri %93,7 ve %95,3 değerlerine ulaşırken, en yüksek UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimlerine %96,8 ve %98,4 olarak 200 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda elde edilmiştir. Fe²⁺ konsantrasyonun 200 mg/L değerinden sonra UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.2. Farklı Fe²⁺ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri (pH: 3, H₂O₂: 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Tekstil endüstrisi atıksuyu numunesinde Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3 değerinde ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 1 saat Fenton oksidasyonu sonunda elde edilen renk (RES₄₃₆, RES₅₂₅, RES₆₂₀) giderim verimleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Yapılan çalışmada sadece 50 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri düşük olup, Fe²⁺ konsantrasyonu 100 mg/L ve sonraki uygulamalarda RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri %98’in üzerine çıkmıştır. En düşük Fe²⁺ konsantrasyonu olan 50 mg/L konsantrasyonunda RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri sırasıyla %66,7, %76,1 ve %84,7 olarak elde edilirken, 100 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda %97,7, %98,9 ve %99,0 değerlerine ulaşmıştır. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri 150-650 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonu aralığında ise %99,9 değerindedir.

Tekstil endüstrisi atıksuyu numunesinde Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3 değerinde ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 1 saat Fenton oksidasyonu sonucunda 150 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda %99,9 seviyesinde RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi gözlenebilirken, 200 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonuna kadar UV₂₅₄, UV₂₈₀ giderimleri ile KOİ ve TOK giderimlerinin devam ettiği görülmektedir. Bu yüzden en iyi Fe²⁺ konsantrasyonu 200 mg/L olarak belirlenmiştir.



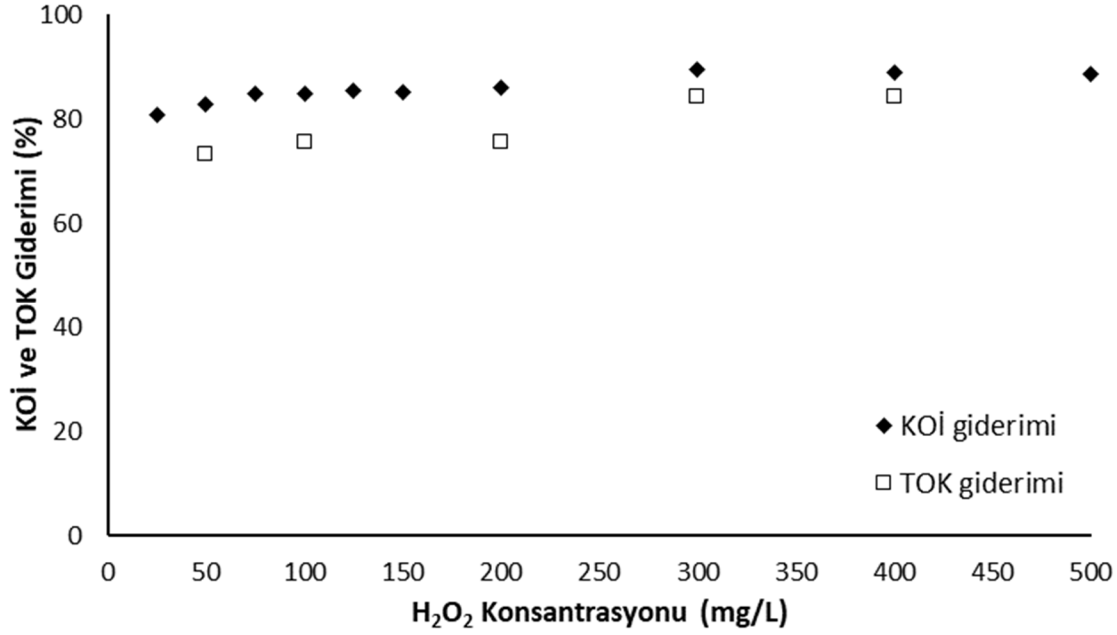
Şekil 4.3. Farklı Fe⁺² konsantrasyonlarında renk (RES 436-525-620) giderim verimleri (pH: 3, H₂O₂: 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

4.1.2. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton oksidasyonunda H₂O₂ konsantrasyonu önemli bir parametre olup, organik maddelerin parçalanması hidroksil radikalleri ile gerçekleştiğinden Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikali üretimi artmaktadır (Ramos vd., 2019; Ribeiro vd., 2020). Ancak atıksu ortamından fazla hidroksil radikali bulunması süpürme etkisi yaparak hidroksil radikallerinin başka formlara dönüşümüne sebep olur (Ribeiro ve Nunes, 2021). Ayrıca fazla H₂O₂ kullanımı maliyeti arttırmakta ve ortamda yeterli demir olmadığında hidroksil üretimi sağlanmamakla birlikte, H₂O₂ konsantrasyonunun artışı KOİ'de girişim yaparak KOİ konsantrasyonunu artırır (Bautista et al., 2008).

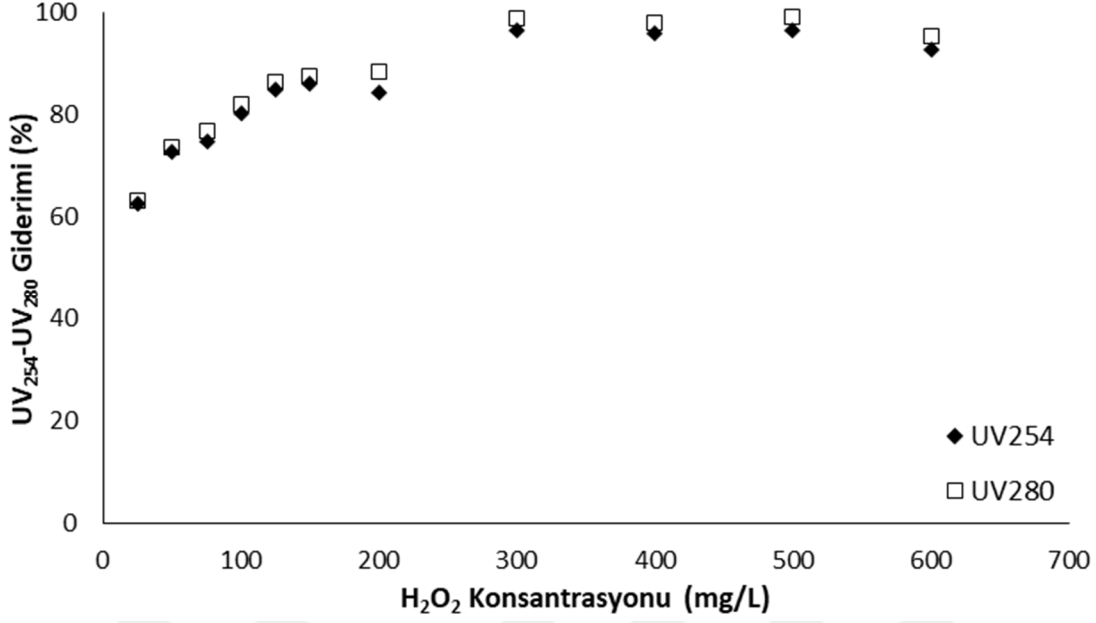
Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında H₂O₂ konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3 değerinde ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 60 dakika Fenton oksidasyonu yapılmıştır. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.2'de verilmiştir. KOİ giderim verimi 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %80,7 KOİ giderimi elde edilirken, H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça KOİ giderimi de artarak 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %89,5 değerine ulaşmıştır. H₂O₂ konsantrasyonunun 200 mg/L değerinden sonrasında ise H₂O₂ konsantrasyonu artması ile KOİ gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında H_2O_2 konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı çalışmada, 50 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda %73,1 TOK giderimi elde edilirken, 100 ve 200 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında sırasıyla %75,5 ve %75,5 TOK giderimi gözlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 300 mg/L değerine arttırıldığında TOK giderim verimi %84,2 değerine artmıştır ve bu konsantrasyondan sonra TOK giderim veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



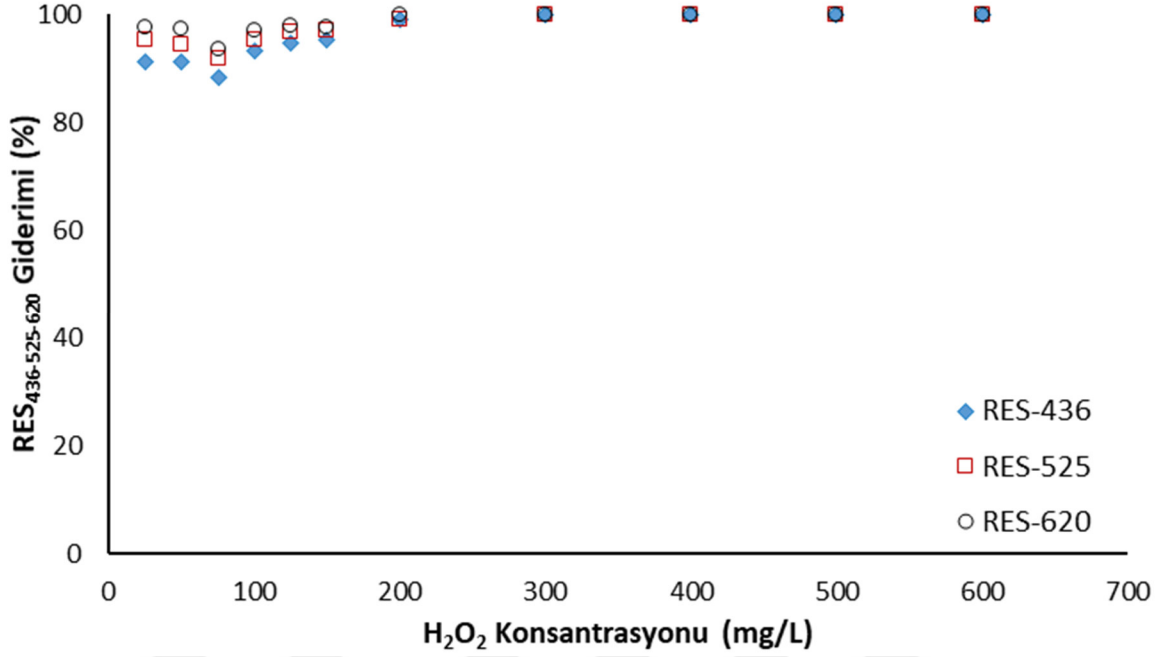
Şekil 4.4. Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ ve TOK giderim verimleri (pH: 3, Fe^{+2} : 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Çalışmada elde edilen UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında yapılan arıtım çalışmalarında UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri birbirine benzer seyretmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 25 mg/L iken, %62,5 UV_{254} ve %63,1 UV_{280} giderimi elde edilirken, H_2O_2 konsantrasyonu 300 mg/L’ye kadar arttırıldığında UV_{254} ve UV_{280} giderim verimi artmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L değerlerinde UV_{254} giderimi sırasıyla %72,7, %80,3 ve %84,3 olarak elde edilirken, UV_{280} giderimi sırasıyla %73,7, %82,0 ve 88,5 olarak gözlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 300 mg/L olduğunda 60 dakika Fenton oksidasyonu sonunda %96,6 UV_{254} ve %98,8 UV_{280} giderim verimi gözlenirken, H_2O_2 konsantrasyonunun 300 mg/L değerinden sonra arttırılması UV_{254} ve UV_{280} giderim verimlerini değiştirmemiştir.



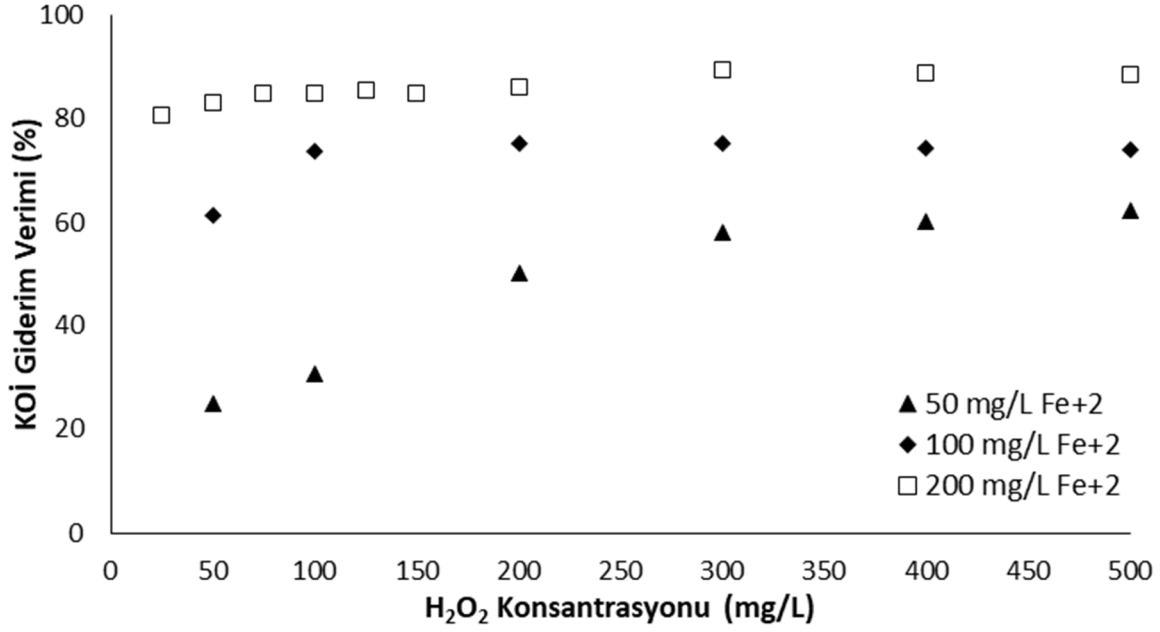
Şekil 4.5. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri (pH: 3, Fe⁺²: 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Çalışmada elde edilen renk (RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀) giderim verimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu 25-150 mg/L aralığında yapılan uygulamalarda RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri sırasıyla %88,3-95,4, %91,7-97,1 ve %93,7-97,7 aralığında değişirken, 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri %99,1-99,9 seviyelerine ulaşmıştır. 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonundan sonra H₂O₂ konsantrasyonunun arttırılması ile RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimlerinde bir değişim olmamıştır.



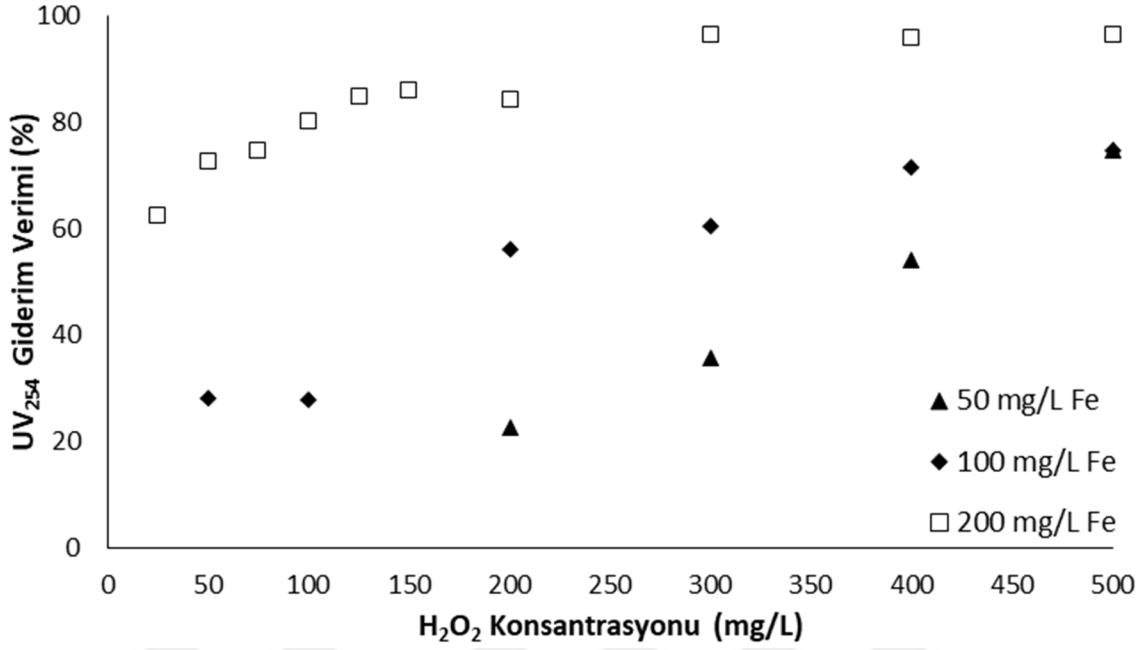
Şekil 4.6. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında renk (RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀) giderim verimleri (pH: 3, Fe⁺²: 200 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonu dışında 50 ve 100 mg/L Fe⁺² konsantrasyonlarında da farklı H₂O₂ konsantrasyonları uygulanarak Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk (RES₄₃₆₋₅₂₅₋₆₂₀) giderim verimlerine etkisi araştırılmıştır. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L iken, 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %24,9 KOİ giderimi elde edilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu 100 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L değerlerinde ise KOİ giderimi sırasıyla %30,7, %50,3 ve %58,2 olarak elde edilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu 400 ve 500 mg/L’ye arttırıldığında sırasıyla %60,1 ve %62,4 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L olarak uygulandığında ise 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %61,5 KOİ giderimi elde edilirken, 100 ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla %73,9 ve %75,3 KOİ giderimine ulaşılmıştır ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonundan sonrasında KOİ gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir. Tüm H₂O₂ konsantrasyonu uygulamalarında en yüksek KOİ giderimi 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda elde edilmiştir.



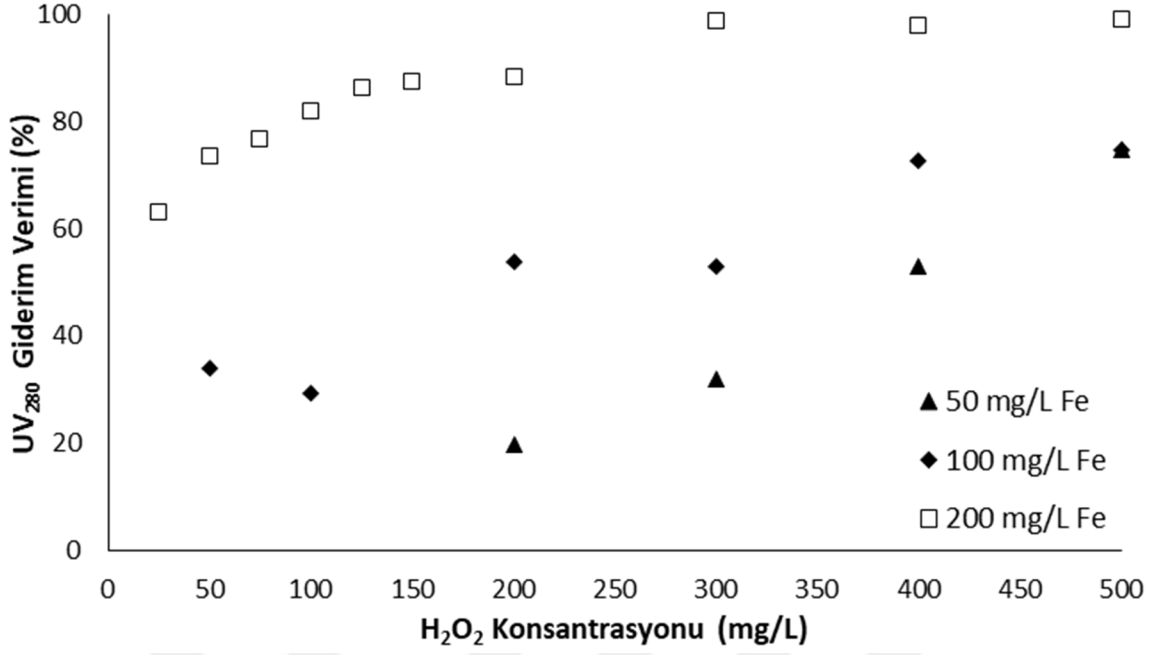
Şekil 4.7. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen UV₂₅₄ giderim verimleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 50 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonuna kadar UV₂₅₄ giderimi gözlenmezken, 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %22,7 UV₂₅₄ giderimi elde edilmiştir. UV₂₅₄ giderimi H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça artmış olup, 300 mg/L, 400 mg/L ve 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ giderimi sırasıyla %35,5, %54,2 ve %74,7 değerlerine kadar ulaşmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında ise 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %28,1 UV₂₅₄ giderimi elde edilirken, H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça UV₂₅₄ giderimi artarak 300 mg/L, 400 mg/L ve 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla %60,4, %71,5 ve %74,8 UV₂₅₄ giderim verimine ulaşılmıştır.



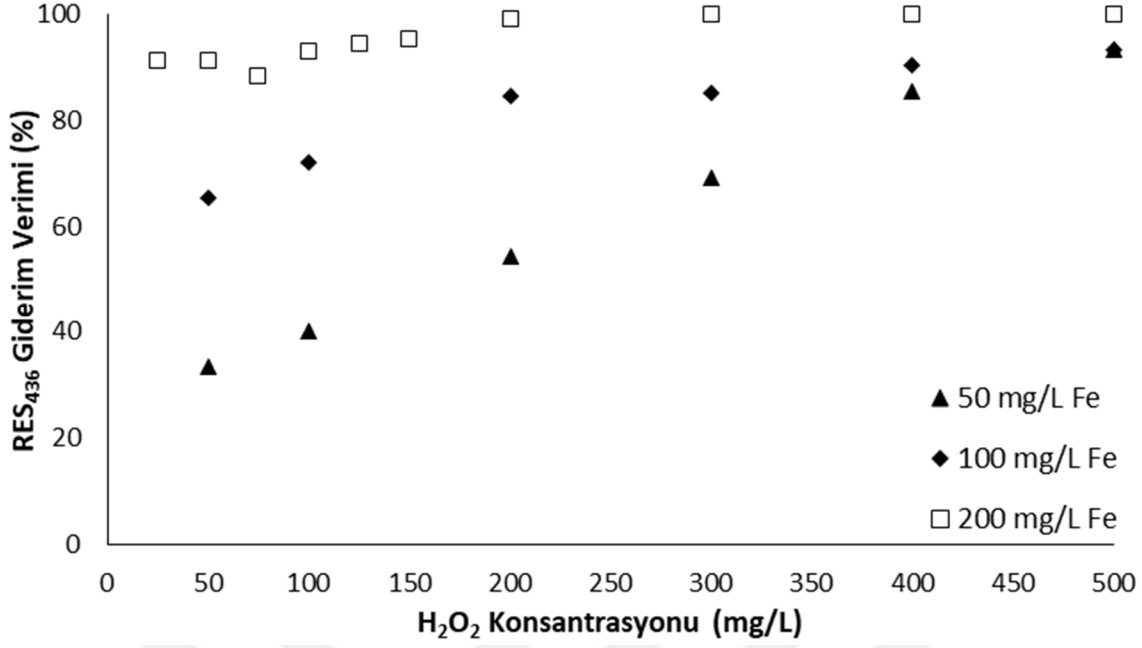
Şekil 4.8. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen UV₂₈₀ giderim verimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, UV₂₅₄ gideriminde olduğu gibi 50 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonuna kadar UV₂₅₄ giderimi gözlenmezken, 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %19,6 UV₂₈₀ giderimi elde edilmiştir. UV₂₈₀ giderimi H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça artmış olup, 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %74,6 değerine kadar ulaşmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %34,0 UV₂₈₀ giderimi elde edilirken, H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça UV₂₈₀ giderimi artarak 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %74,8 UV₂₈₀ giderim verimine ulaşmıştır. Tüm H₂O₂ konsantrasyonu uygulamalarında 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda en yüksek UV₂₈₀ giderim verimi elde edilmiştir.



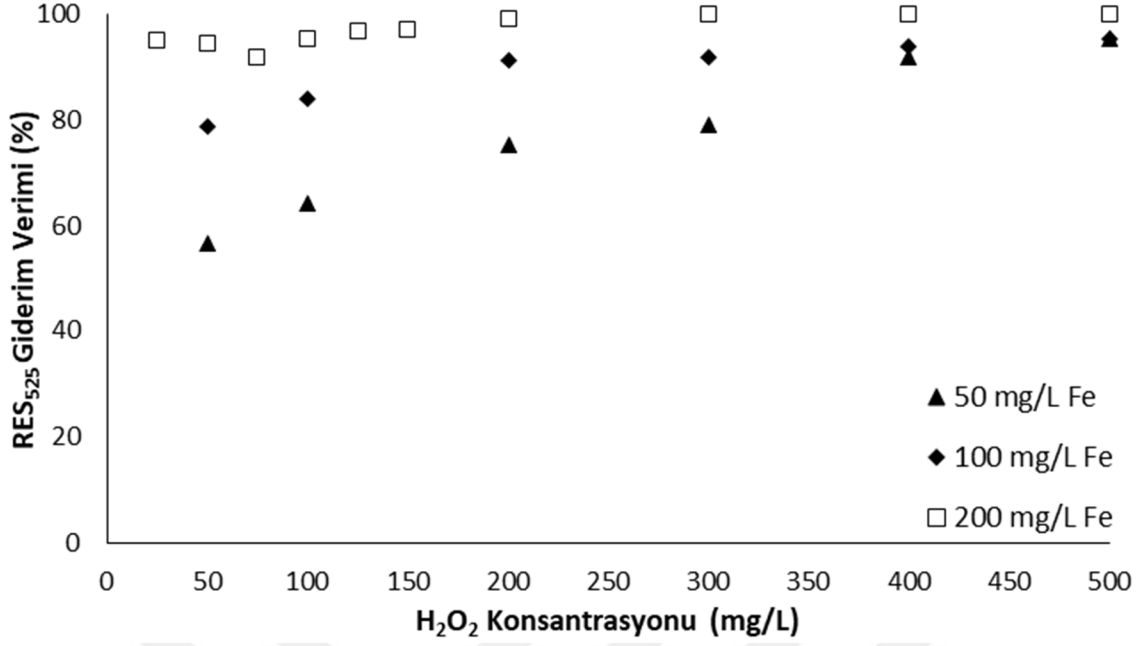
Şekil 4.9. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₈₀ giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₄₃₆ giderim verimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L uygulandığında RES₄₃₆ giderimi 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %33,5 iken 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonuna kadar artmaya devam ederek, 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %93,1 olarak elde edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %65,3 RES₄₃₆ giderimi elde edilirken, H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça UV₂₈₀ giderimi artarak 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %93,1 RES₄₃₆ giderim verimine ulaşmıştır. Tüm H₂O₂ konsantrasyonu uygulamalarında 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda en yüksek RES₄₃₆ giderim verimi elde edilmiştir.



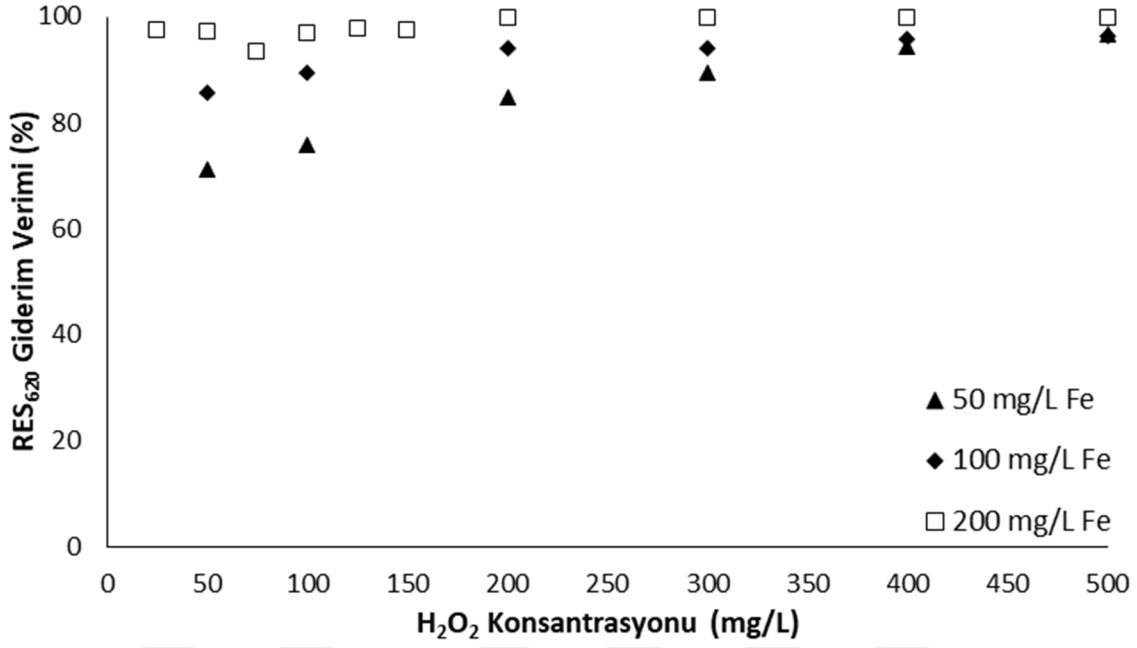
Şekil 4.10. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında renk (RES₄₃₆) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₅₂₅ giderim verimleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L uygulandığında H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L değerinden 500 mg/L değerine arttırıldığında RES₅₂₅ giderimi %56,6 değerinden %95,4 değerine kadar kademeli olarak artmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %90’nın üzerinde RES₅₂₅ giderim verimine ulaşılmış olup, 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %95,2 RES₅₂₅ giderimi elde edilmiştir. Tüm H₂O₂ konsantrasyonu uygulamalarında 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda en yüksek RES₅₂₅ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında renk (RES₅₂₅) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₆₂₀ giderim verimleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L uygulandığında H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L değerinden 500 mg/L değerine arttırıldığında RES₆₂₀ giderimi %71,1 değerinden %96,6 değerine kadar kademeli olarak artarken, Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L değerinden 500 mg/L değerine arttırıldığında RES₆₂₀ giderimi %85,5 değerinden %96,3 değerine kadar artmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu 100 mg/L uygulandığında 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonundan sonra %90’nın üzerinde RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir. Tüm H₂O₂ konsantrasyonu uygulamalarında 200 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda en yüksek RES₆₂₀ giderim verimi elde edilmiştir.

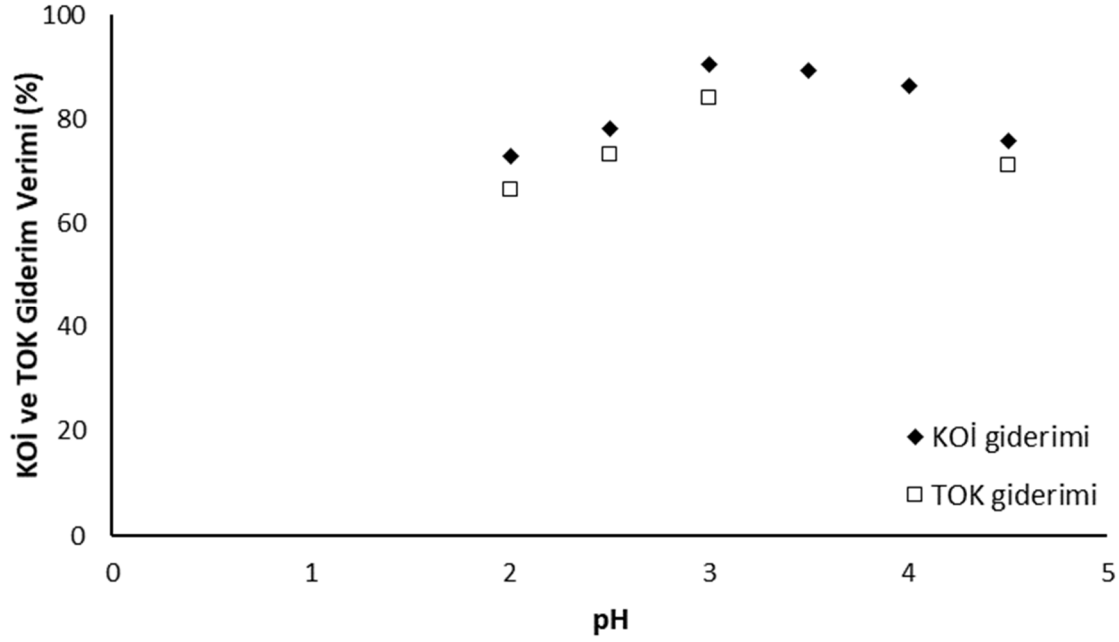


Şekil 4.12. Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında renk (RES₆₂₀) giderim verimleri (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

4.1.3. pH Değerinin Etkisi

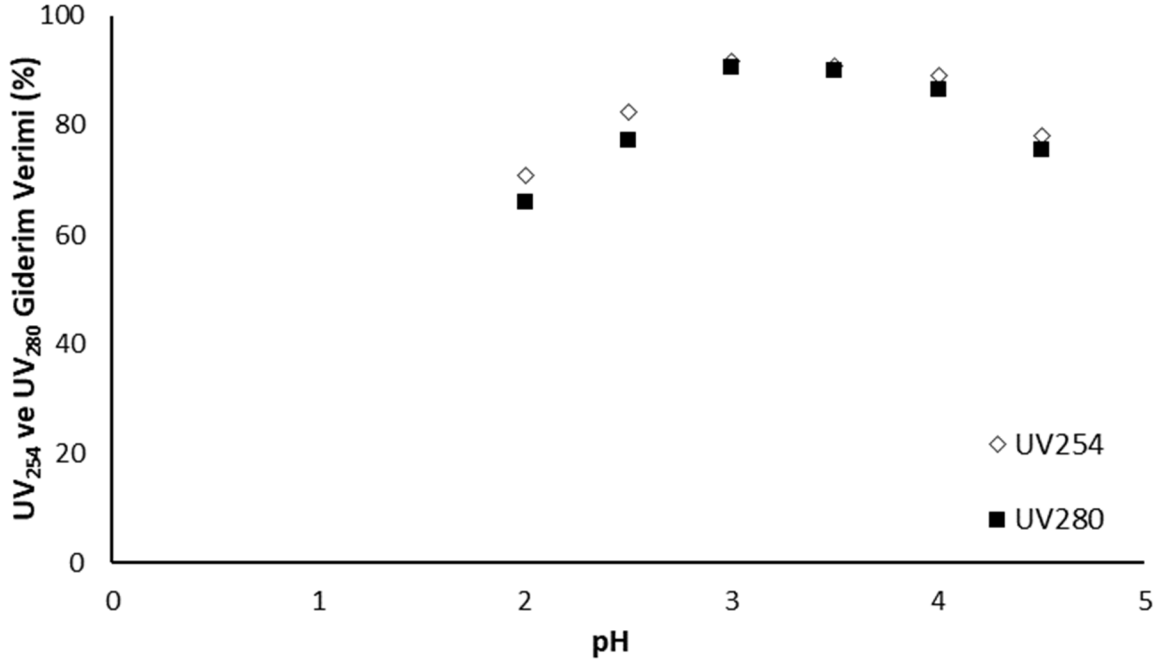
Fenton prosesinde pH önemli bir parametre olup, atıksu arıtımında en iyi oksidasyon genellikle pH 2,5-3,5 aralığında gerçekleşmektedir (Guo vd., 2018; Hermosilla vd., 2015; Torrades ve García-Montãno, 2014). Daha düşük pH değerlerinde, diğer demir türlerine göre H₂O₂ ile daha yavaş reaksiyona giren demir kompleks türleri [Fe(H₂O)₆]⁺² bulunmakta ve yüksek H⁺ konsantrasyonları H₂O₂'yi H₃O₂⁺'ya stabilize ederek Fe⁺² rejenerasyonunu engellemektedir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014; Guo vd., 2018). Yüksek pH değerlerinde ise demir Fe(OH)₃ olarak çökerek daha az hidroksil radikali oluşumu gerçekleştirir (Ribeiro ve Nunes, 2021). Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtımında pH etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 2-5 aralığında arıtım yapılmaları yapılmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtımında farklı pH değerlerinde KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere tekstil endüstrisi atıksuyunun pH değeri 2'den 3 değerine arttırıldığında KOİ giderim verimi kademeli olarak %72,8'den %90,4 değerine artmıştır. pH değeri 3,5 değerinde de KOİ gideriminde önemli bir değişim gözlenmemiş olup %89,4 KOİ giderimi elde edilmiştir. pH 4 ve 4,5 değerlerinde KOİ gideriminde kademeli azalma gözlenmiş olup, sırasıyla %86,5 ve %75,9 KOİ giderimini elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunda pH 2 iken %66,4 TOK giderimi gözlenmiş ve pH 3 değerine arttırıldığında TOK gideriminin de kademeli olarak %84,2 değerine arttığı görülmüştür. Tekstil endüstrisi atıksuyunun pH değeri 5'e arttırıldığında ise TOK giderimi %71,2 değerine azalmıştır. Farklı pH değerlerinde elde edilen KOİ giderimine paralel olarak TOK giderimi de pH 2 değerinden 3 değerine arttırılırken artmış ancak pH 3,5 değerinden sonra hem KOİ hem de TOK gideriminde azalma görülmektedir.



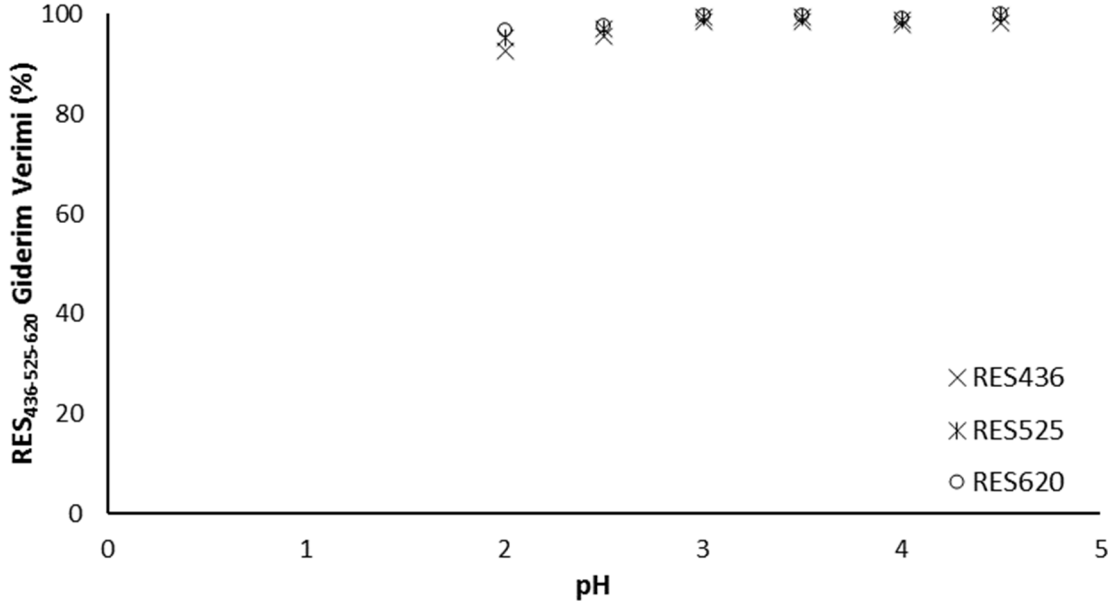
Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde KOİ ve TOK giderim verimleri (Fe^{+2} : 200 mg/L, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri Şekil 4.14'de verilmiştir. pH 2'den 3 değerine arttırıldığında UV_{254} giderim verimi %70,8'den %91,6'ya artarken, UV_{280} giderim verimi ise %65,8'den %90,6'ya artmıştır. pH değeri 3-4 aralığında UV_{254} ve UV_{280} giderim verimlerinde az bir düşüş gözlenmiş olup, pH 4,5 olduğunda UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri sırasıyla %78,1 ve %75,5 değerlerine kadar düşmüştür. Elde edilen sonuçlar neticesinde en yüksek UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri pH 3 değerinde gözlenmiştir.



Şekil 4.14. Farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri (Fe⁺²: 200 mg/L, H₂O₂: 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtımında farklı pH değerlerinde renk (RES 436-525-620) giderim verimleri Şekil 4.15’de verilmiştir. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderim verimleri pH 2 değerinde sırasıyla %92,5, %95,1 ve %96,6 olup, pH 3 değerinde sırasıyla %98,4, %99,3 ve %99,6 değerine artmıştır. Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmada pH 2 değerinden 3’e kadar arttırıldığında renk giderimleri de artmış ancak pH 3-4,5 arasında renk giderimlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Yine de pH 3-4,5 aralığında RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi %98-99 seviyelerindedir.

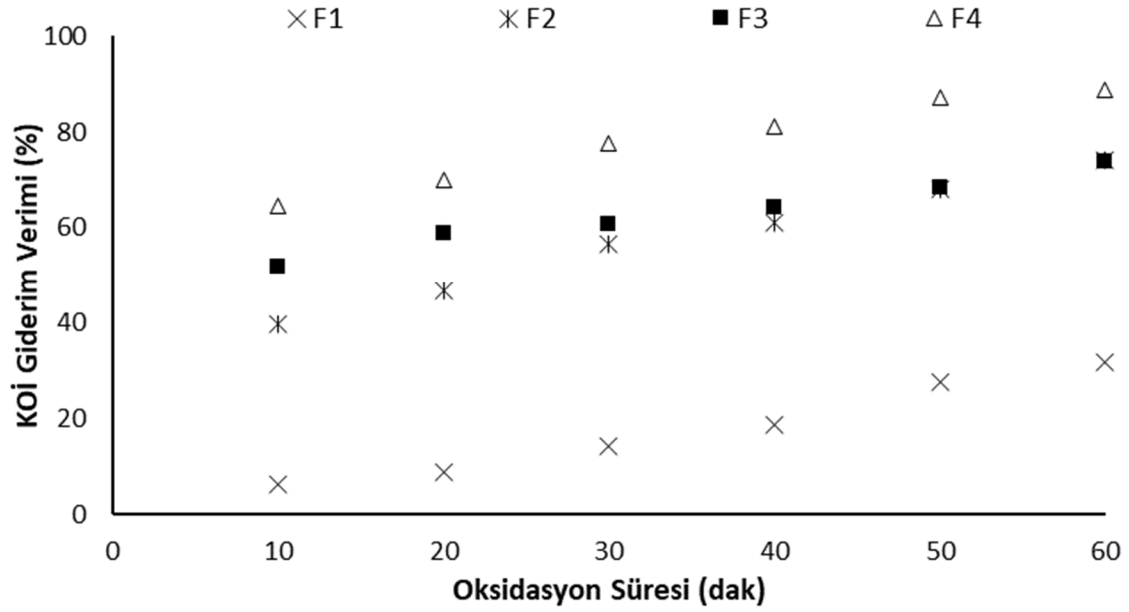


Şekil 4.15. Farklı pH değerlerinde renk (RES 436-525-620) giderim verimleri (Fe^{+2} : 200 mg/L, H_2O_2 : 300 mg/L, oksidasyon süresi: 60 dak)

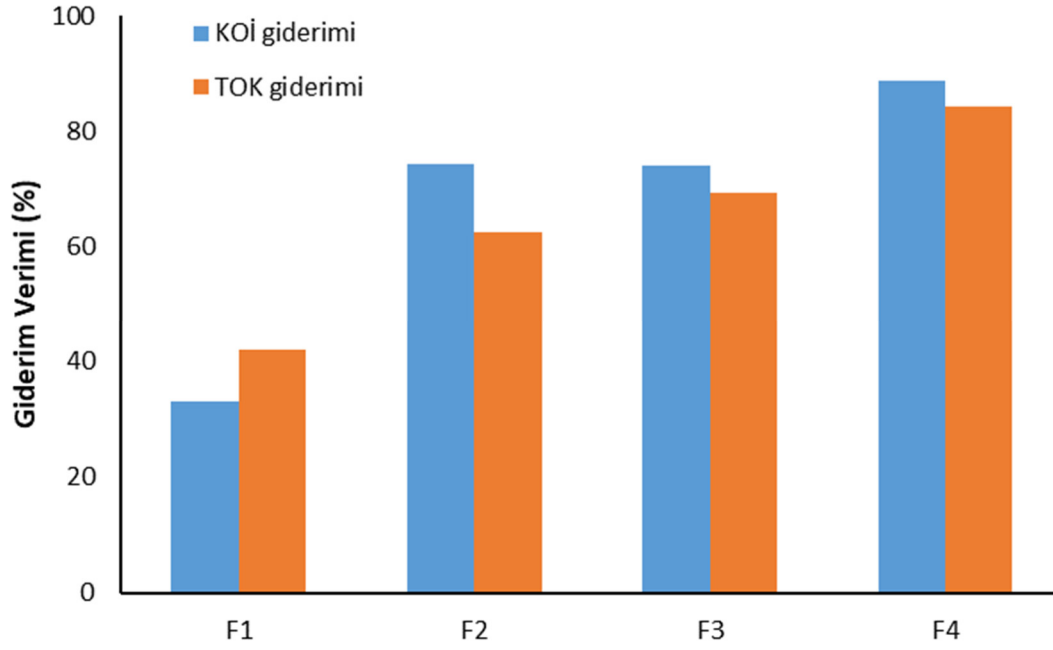
4.1.4. Fe^{+2}/H_2O_2 ve Oksidasyon Süresinin Etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında pH 3 değerinde, Fe^{+2} konsantrasyonu 200 mg/L ve H_2O_2 konsantrasyonu 300 mg/L değerlerinde en yüksek giderim elde edilmiştir. Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 200/300 yani 1/1,5 oranında elde edilen giderimlerden dolayı çalışmanın bu bölümünde bu oran sabit kalacak şekilde Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları azaltılarak 4 farklı çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere en düşük Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları uygulanan F1'de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) en düşük KOİ giderimi gözlenmiş olup, 60 dakika oksidasyon sonunda %31,9 KOİ giderimi elde edilmiştir. F2'de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) F3'e (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) göre ilk 20 dakika daha düşük KOİ giderimi elde edilirken, 30 dakika ve sonrasında F2 ve F3 denemelerinde aynı KOİ giderimi gözlenmiştir. F2 ve F3 çalışmalarında 60 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %74,2 ve 74,0 KOİ giderim verimi gözlenmiştir. En yüksek KOİ gideriminin gözlemlendiği F4 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında KOİ giderimi zamana bağlı olarak artarak 50 dakika sonunda %87,3 değerine ulaşmıştır. Fenton oksidasyon süresi 60 dakika olduğunda KOİ gideriminde önemli bir değişim gözlenmemiş olup, %88,9 KOİ giderimi gözlenmiştir.

Şekil 4.17’de sabit Fe^{+2}/H_2O_2 oranı ile farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda 60 dakika oksidasyon sonunda elde edilen TOK ve KOİ giderim verimleri verilmiştir. F1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) %41,9 TOK giderimi elde edilirken, F2’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) TOK giderimi %62,5 değerine ve F3’te (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) %69,2 değerine artmıştır. En yüksek TOK giderimi F4’te (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) %84,2 olarak elde edilmiştir.

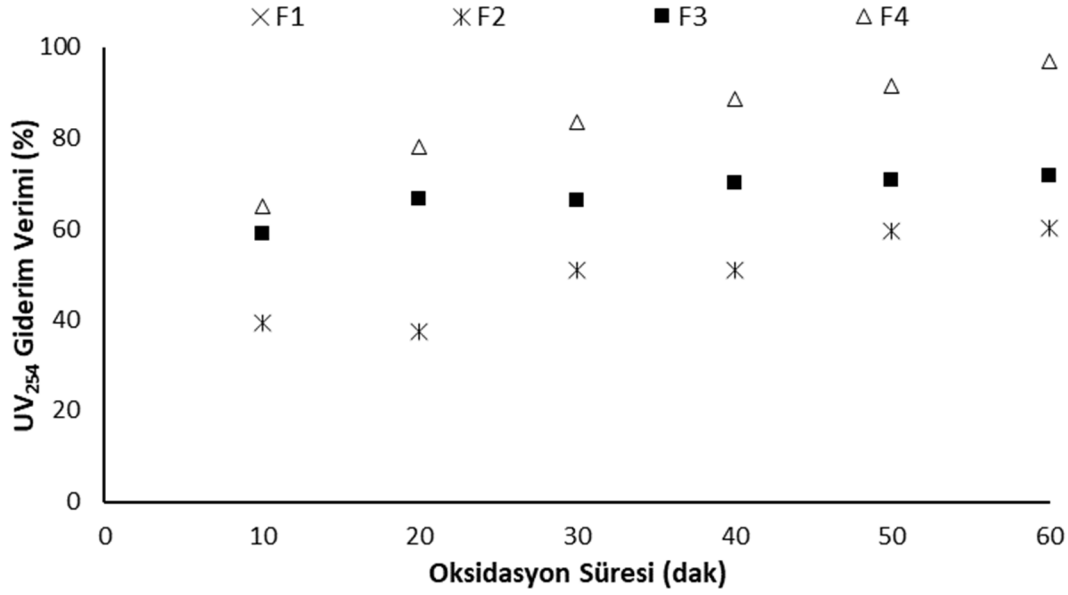


Şekil 4.16. KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)



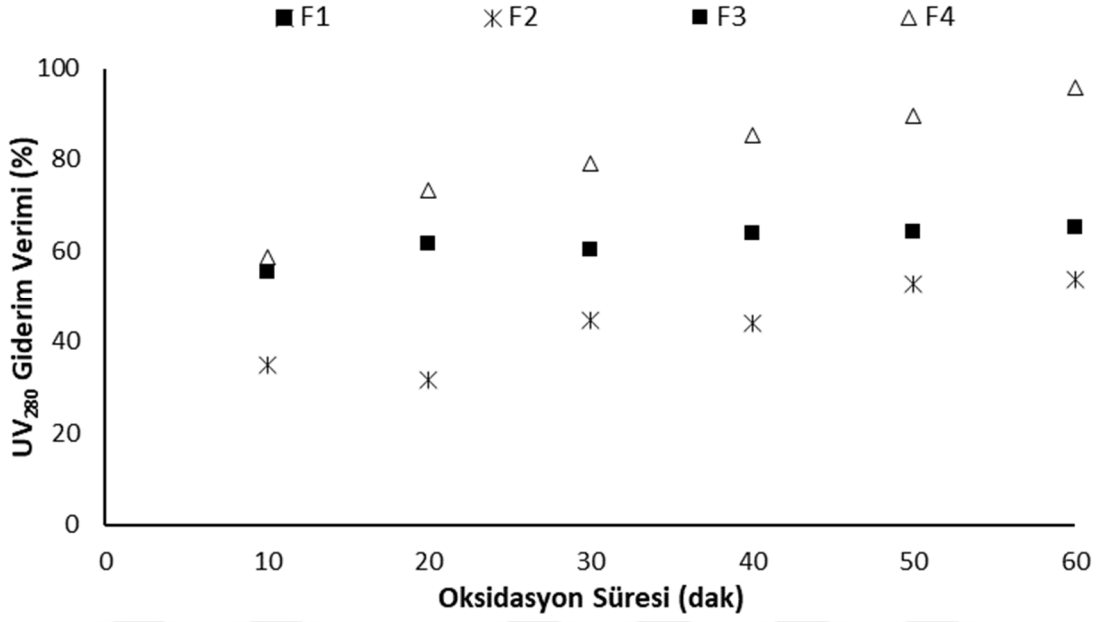
Şekil 4.17. KOİ ve TOK giderim verimleri (pH:3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen UV_{254} gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir. En düşük Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları uygulanan F1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) en düşük KOİ giderimi gözlenmiş olup buna paralel UV_{254} giderimi elde edilememiştir. Fenton oksidasyonu süresince UV_{254} ilk 10 dakika artmış sonrasında 60 dakikaya kadar kademeli olarak düşmüştür. Ancak 60 dakika Fenton oksidasyonu süresince UV_{254} konsantrasyonu giriş değerinden yüksek ölçülmüştür. F2’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) UV_{254} giderimi F3’e (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) göre daha düşük olduğu gözlenirken, 60 dakika sonunda F2 ve F3 denemelerinde sırasıyla %60,3 ve %71,6 UV_{254} giderimi gözlenmiştir. En yüksek UV_{254} giderimi KOİ giderimine paralel olarak F4 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında elde edilmiş olup, UV_{254} giderimi zamana bağlı olarak 60 dakika oksidasyon süresince artmıştır. Bu denemede 60 dakika Fenton oksidasyon süresi sonunda UV_{254} giderimi %96,8 olarak elde edilmiştir.



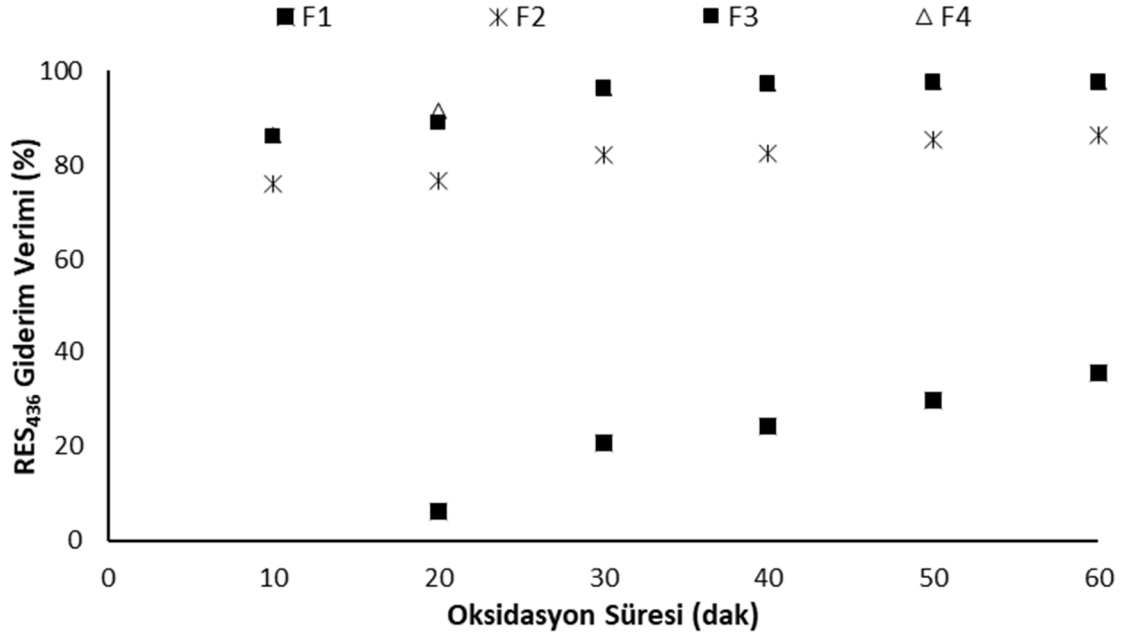
Şekil 4.18. UV₂₅₄ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen UV₂₈₀ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.19’da verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan F1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) UV₂₅₄ giderimine paralel olarak UV₂₈₀ giderimi elde edilememiştir. Fenton oksidasyonu süresince UV₂₈₀ ilk 10 dakika artmış sonrasında 60 dakikaya kadar kademeli olarak düşmüştür. Ancak 60 dakika Fenton oksidasyonu süresince UV₂₈₀ konsantrasyonu giriş değerinden yüksek ölçülmüştür. Yine UV₂₅₄ gideriminde olduğu gibi F2’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) UV₂₈₀ giderimi F3’e (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) göre daha düşük olduğu gözlenirken, 60 dakika sonunda F2 ve F3 denemelerinde sırasıyla %53,8 ve %65,2 UV₂₈₀ giderimi gözlenmiştir. En yüksek UV₂₈₀ giderimi F4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında elde edilmiş olup, UV₂₈₀ giderimi zamana bağlı olarak 60 dakika oksidasyon süresince artarak, 60 dakika sonunda %95,9 UV₂₈₀ giderimi elde edilmiştir.



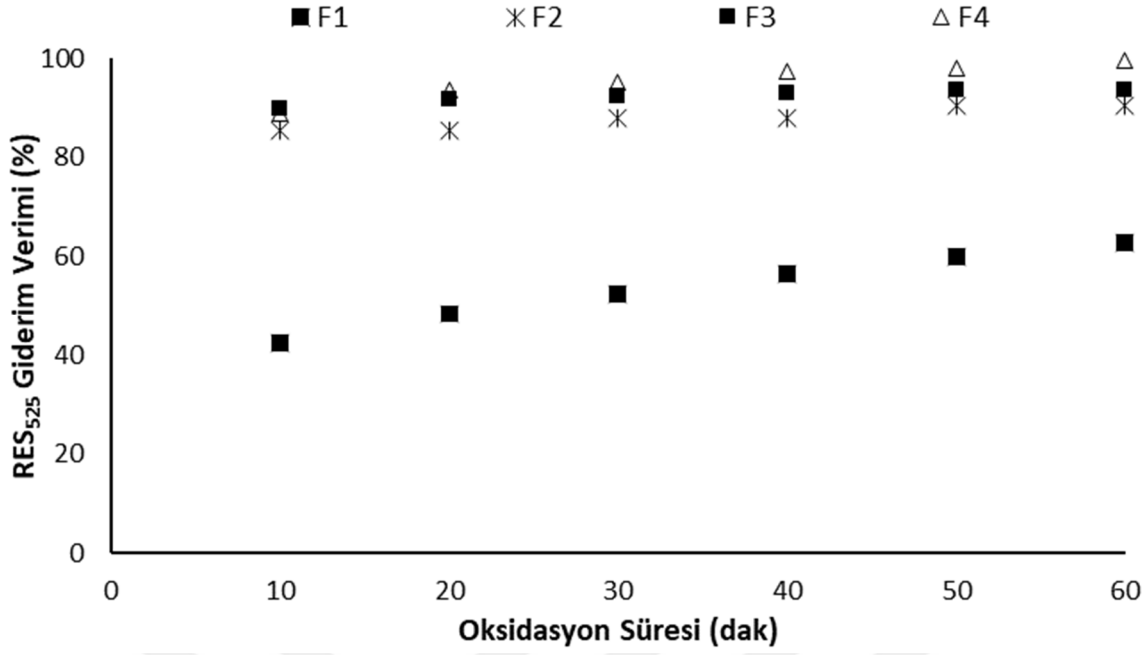
Şekil 4.19. UV₂₈₀ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₄₃₆ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.20’de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan F1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) RES₄₃₆ giderimi 60 dakika sonunda %35,6 değerinde kalmıştır. F2’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) RES₄₃₆ giderimi F3’e (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) göre daha düşük olduğu gözlenirken, 60 dakika sonunda F2 çalışmasında RES₄₃₆ giderimi %86,4 olarak elde edilmiştir. F3 (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) ve F4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmalarında RES₄₃₆ giderimi aynı olup, 60 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %97,6 ve %97,5 RES₄₃₆ giderimi elde edilmiştir. F3 ve F4 çalışmalarında 30 dakika oksidasyon sonunda %95’in üzerinde RES₄₃₆ giderimi elde edilebilmektedir.



Şekil 4.20. Renk (RES₄₃₆) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

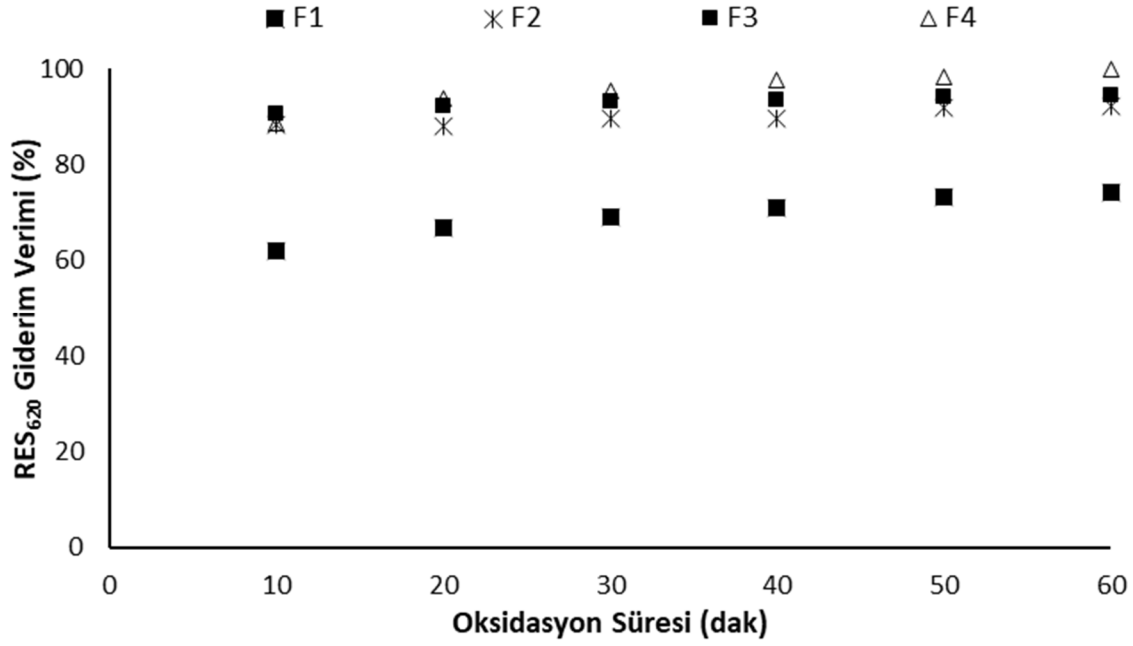
Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₅₂₅ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.21’de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan F1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) RES₅₂₅ giderimi 60 dakika sonunda %62,7 değerinde elde edilmiştir. F2’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) RES₅₂₅ giderimi %90,6 değerine ulaşmıştır. F3 (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) ve F4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmalarında RES₅₂₅ giderimi 60 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %93,7 ve %99,6 RES₅₂₅ giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.21. Renk (RES₅₂₅) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₆₂₀ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.22’de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan F1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) RES₆₂₀ giderimi 60 dakika sonunda %74,7 değerinde elde edilmiştir. F2’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) ve F3 (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) sırasıyla %92,2 ve %94,5 RES₆₂₀ giderimi gözlenmiştir. F4’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) ise RES₆₂₀ giderimi 60 dakika oksidasyon sonunda %99,8 değerine kadar ulaşmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu sonucu arıtılmış suyun karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Fenton oksidasyonu ile arıtılan suda Zn, Mn ve Fe metalleri tüm Fe⁺²/ H₂O₂ miktarında giderilebildiği görülmüştür. Ayrıca Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisinin arıtımı sonunda Fe⁺²/H₂O₂: 50/75, 100/150, 150/225 ve 200/300 oranlarında 60 dakika oksidasyon sonunda KOİ konsantrasyonu sırasıyla 522 mg/L, 201 mg/L, 203 mg/L ve 82 mg/L değerlerine kadar düşmüştür.



Şekil 4.22. Renk (RES₆₂₀) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

Çizelge 4.1. Fenton oksidasyonu ile arıtımında arıtılmış suyun karakterizasyonu

| Parametre | Birim | Atıksu | Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (mg/L/mg/L) | | | |
|--------------------|-------|--------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | | 50/75 | 100/150 | 150/225 | 200/300 |
| KOİ | mg/L | 838±17 | 522 | 201 | 203 | 82 |
| TOK | mg/L | 253 | 147 | 95 | 78 | 40 |
| UV ₂₅₄ | Abs | 4.31±0.5 | 7,72±0,34 | 1,84 | 1,68 | 0,20 |
| UV ₂₈₀ | Abs | 3.39±0.63 | 6,47±0,31 | 1,81 | 1,63 | 0,20 |
| RES ₄₃₆ | Abs | 1.51±0.17 | 0,94±0,11 | 0,19 | 0,01 | 0,04 |
| RES ₅₂₅ | Abs | 1.33±0.16 | 0,50±0,08 | 0,13 | 0,10 | 0,01 |
| RES ₆₂₀ | Abs | 1.31±0.12 | 0,32±0,06 | 0,10 | 0,08 | 0,003 |
| Zn | ppb | 402,6±1,01 | 121,3±2,40 | 20,3±0,68 | 15,8±0,56 | 12,4±0,93 |
| Mn | ppb | 31,5±0,30 | 157,9±2,49 | - | - | - |
| Pb | ppb | - | - | - | - | - |
| Fe | ppm | 3,39±0,02 | 0,99±0,01 | 1,73±0,01 | 1,98±0,03 | 0,82±0,01 |
| Na | ppm | 526836±14752 | 2289±29 | 2444±51 | 2846±31 | 2188±18 |

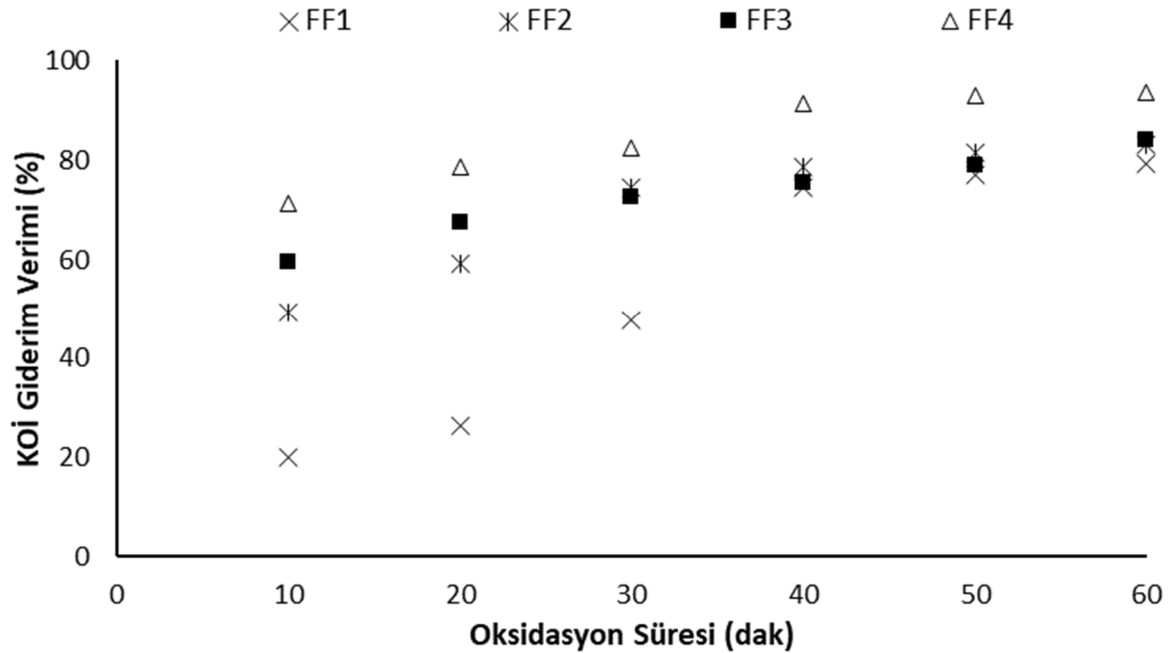
4.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımında Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi

Çalışmaları

Yapılan Fenton çalışmalarında tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında pH 3 değerinde, Fe²⁺ konsantrasyonu 200 mg/L ve H₂O₂ konsantrasyonu 300 mg/L değerlerinde en yüksek giderim elde edilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyunun Foto-Fenton oksidasyonu ile arıtımında Fe²⁺/H₂O₂ oranı sabit kalacak şekilde Fe²⁺ ve H₂O₂

konsantrasyonları azaltılarak 4 farklı çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar paralel olarak Foto-Fenton çalışmaları yapılmış olup, bu bölümde elde edilen sonuçlar verilmiştir.

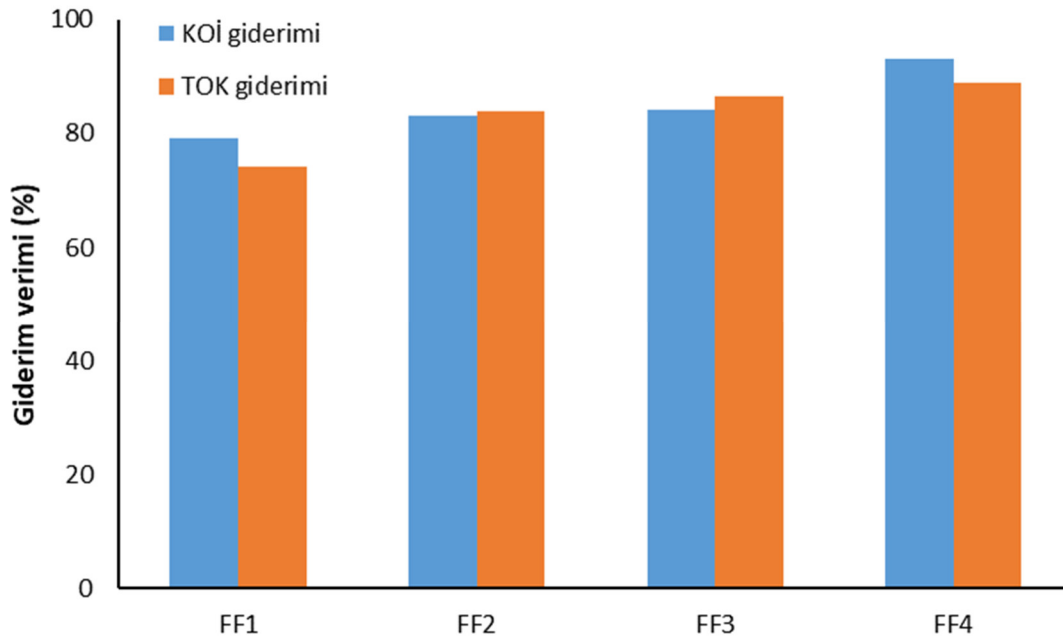
Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.23’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere en düşük Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları uygulanan FF1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) ilk 10 dakikada %19,8 iken zamana bağlı olarak artmış ve 60 dakika oksidasyon sonunda %79,3 değerine ulaşmıştır. FF2’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) de zamana bağlı olarak KOİ giderimi artarak 60 dakika sonunda %83,1 değerine ulaşırken, FF3’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) %84,1 olmuştur. FF2 ve FF3 numunelerinde ilk 20 dakika farklı KOİ giderimi elde edilirken, 20-60 dakika oksidasyon aralığında aynı olduğu görülmektedir. En yüksek KOİ gideriminin gözlemlendiği FF4 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) numunesinde ilk 40 dakika oksidasyonda %90 üzerinde KOİ giderimi elde edilirken, 60 dakika oksidasyon sonunda %93,5 KOİ giderimine ulaşılmıştır.



Şekil 4.23. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

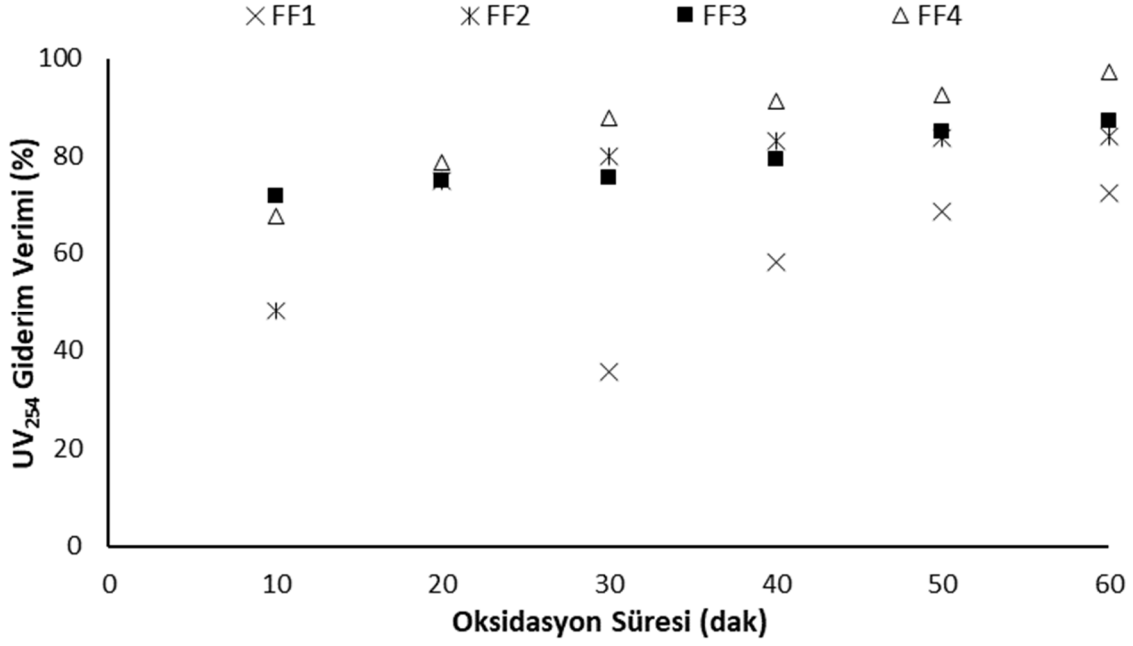
Şekil 4.24’de sabit Fe^{+2}/H_2O_2 oranı ile farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda 60 dakika oksidasyon sonunda elde edilen TOK ve KOİ giderim verimleri

verilmiştir. F1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) %74,3 TOK giderimi elde edilirken, F2’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) TOK giderimi %83,2 değerine artmıştır. F3 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) ve F4’te (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) ise sırasıyla %86,6 ve %88,9 olarak elde edilmiştir.



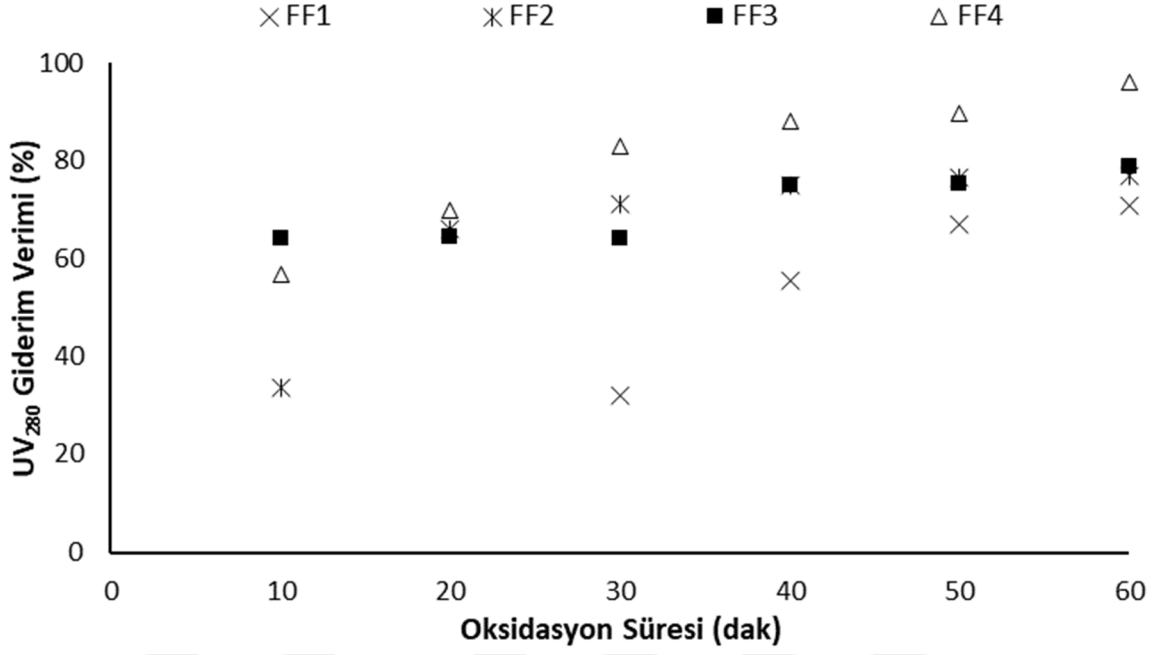
Şekil 4.24. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında TOK ve KOİ giderimi (pH: 3, oksidasyon süresi: 60 dak)

Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen UV_{254} gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.25’de verilmiştir. En düşük Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları uygulanan FF1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) ilk 20 dakika giderim gözlenmezken, 60 dakika sonunda %72,4 değerine ulaşmıştır. FF2 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L) ve FF3’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) benzer giderimler gözlenirken, 60 dakika sonunda FF2 ve FF3 uygulamalarında sırasıyla %84,2 ve %87,3 UV_{254} giderimi elde edilmiştir. En yüksek UV_{254} giderimi KOİ giderimine paralel olarak FF4 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında 60 dakika oksidasyon sonunda UV_{254} giderimi %97,2 olarak elde edilmiştir.



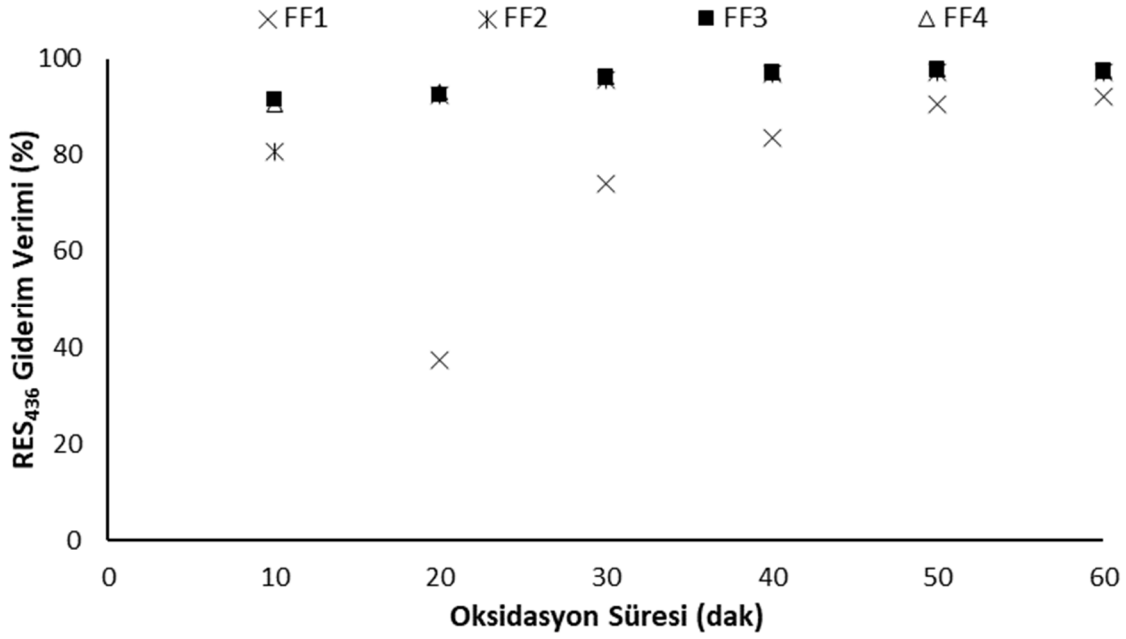
Şekil 4.25. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında UV₂₅₄ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen UV₂₈₀ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.26'de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan FF1'de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) UV₂₅₄ giderimine paralel olarak ilk 20 dakika giderim gözlenmezken, 60 dakika sonunda %70,8 değerine ulaşmıştır. Yine UV₂₅₄ gideriminde olduğu gibi FF2 (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) ve FF3'de (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) benzer giderimler gözlenirken, 60 dakika sonunda FF2 ve FF3 için sırasıyla %76,8 ve %78,9 UV₂₈₀ giderimi gözlenmiştir. En yüksek UV₂₈₀ giderimi F4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında %96,2 olarak elde edilmiştir.



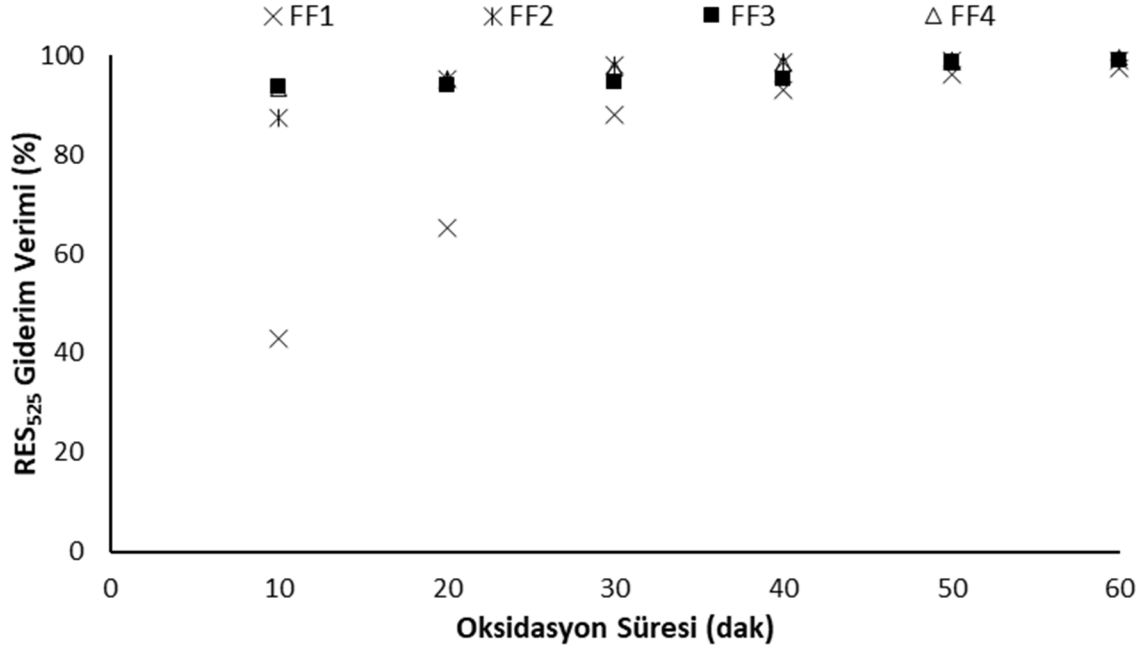
Şekil 4.26. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında UV₂₈₀ giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH:3)

Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₄₃₆ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.27’de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan FF1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) RES₄₃₆ giderimi 60 dakika sonunda %92,3 değerindedir. FF2’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L) RES₄₃₆ giderimi 20 dakikada %90’nın üzerine ulaşırken, FF3’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) 10. dakikada %90’nın üzerine ulaşmaktadır. FF4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmasında RES₄₃₆ giderimi 60 dakika oksidasyon sonunda %97,7’ye ulaşmıştır.



Şekil 4.27. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında renk (RES₄₃₆) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

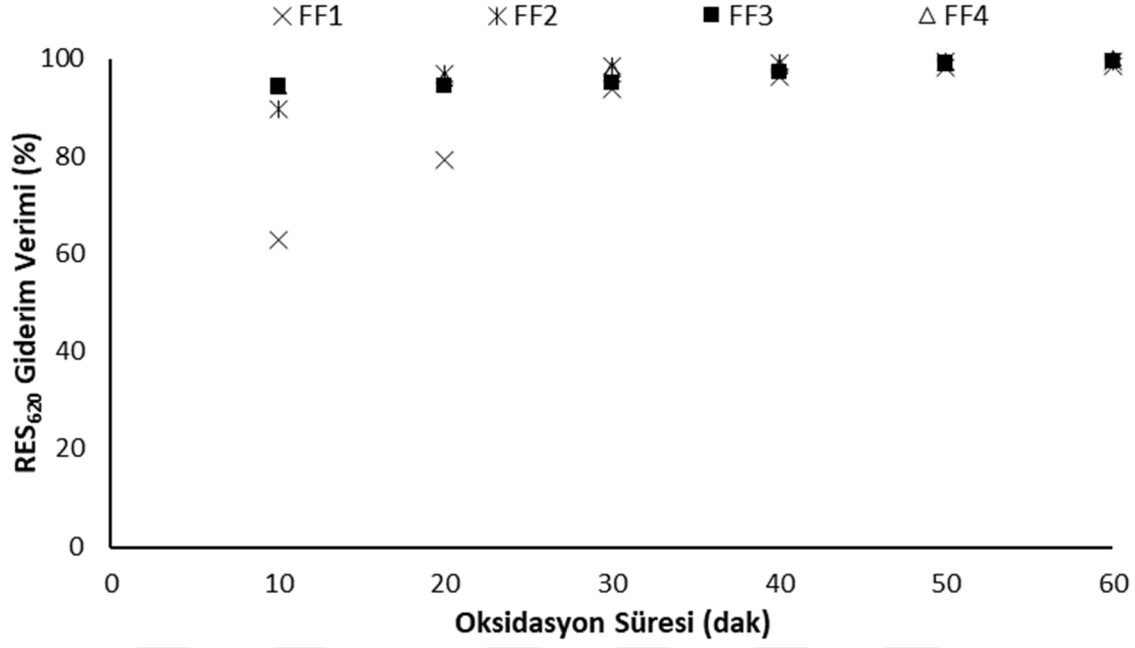
Farklı Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen RES₅₂₅ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.28’de verilmiştir. En düşük Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları uygulanan FF1’de (Fe⁺² konsantrasyonu: 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 75 mg/L) ilk 30 dakika RES₅₂₅ giderimi artmıştır ve 60 dakika sonunda %97,3 değerine ulaşmıştır. FF2 (Fe⁺² konsantrasyonu: 100 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 150 mg/L), FF3 (Fe⁺² konsantrasyonu: 150 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 225 mg/L) ve FF4 (Fe⁺² konsantrasyonu: 200 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu: 300 mg/L) çalışmalarında RES₅₂₅ giderimi ilk 10 dakikada %99 civarına ulaşmıştır.



Şekil 4.28. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımda renk (RES_{525}) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

Farklı Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen RES_{620} gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.29’da verilmiştir. FF1’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 50 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 75 mg/L) RES_{525} giderimine paralel olarak ilk 30 dakika artarak, 60 dakika sonunda %98,5 değerinde ulaşmıştır. FF2’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 100 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 150 mg/L), FF3 (Fe^{+2} konsantrasyonu: 150 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 225 mg/L) ve FF4’de (Fe^{+2} konsantrasyonu: 200 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu: 300 mg/L) ise RES_{620} giderimi ilk 10 dakikada %99 civarına kadar ulaşmıştır. FF2, FF3 ve FF4 çalışmalarında 60 dakika sonunda RES_{620} giderimi sırasıyla %99,4, %99,4 ve %99,9 olarak elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Foto-Fenton oksidasyonu sonucu arıtılmış suyun karakterizasyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Fenton oksidasyonu ile arıtılan suda Zn, Mn, Na ve Fe metalleri tüm Fe^{+2}/H_2O_2 miktarında giderilebildiği görülmüştür. Ayrıca Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisinin arıtımı sonunda Fe^{+2}/H_2O_2 : 50/75, 100/150, 150/225 ve 200/300 oranlarında 60 dakika oksidasyon sonunda KOİ konsantrasyonu sırasıyla 161 mg/L, 132 mg/L, 124 mg/L ve 50 mg/L değerlerine kadar düşmüştür. Bu değerler Fenton oksidasyon prosesi ile elde edilen değerlerin çok daha fazla altında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29. Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında renk (RES₆₂₀) giderim veriminin zamana bağlı değişimi (pH: 3)

Çizelge 4.2. Foto-Fenton oksidasyonu ile arıtımında arıtılmış suyun karakterizasyonu

| Parametre | Birim | Atıksu | Fe ⁺² /H ₂ O ₂ (mg/L/mg/L) | | | |
|--------------------|-------|--------------|---|-----------|----------|-----------|
| | | | 50/75 | 100/150 | 150/225 | 200/300 |
| KOİ | mg/L | 838±17 | 161 | 132 | 124 | 50 |
| TOK | mg/L | 253 | 65 | 41 | 34 | 28 |
| UV ₂₅₄ | Abs | 4.31±0.5 | 1,37 | 0,79 | 0,75 | 0,18 |
| UV ₂₈₀ | Abs | 3.39±0.63 | 1,15 | 0,81 | 0,99 | 0,19 |
| RES ₄₃₆ | Abs | 1.51±0.17 | 0,11 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| RES ₅₂₅ | Abs | 1.33±0.16 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,004 |
| RES ₆₂₀ | Abs | 1.31±0.12 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,002 |
| Zn | ppb | 402,6±1,01 | 49,8±0,44 | 16,5±0,40 | 22,1±0,1 | 10,7±0,22 |
| Mn | ppb | 31,5±0,30 | - | - | - | - |
| Pb | ppb | - | - | - | - | - |
| Fe | ppm | 3,39±0,02 | 6,41±0,05 | 1,61±0,01 | 0,8±0,01 | 0,79±0,01 |
| Na | ppm | 526836±14752 | 2882±34 | 2616±50 | 2376±84 | 2399±58 |

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton ve Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı araştırılmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında en iyi arıtım sağlanan Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, pH gibi arıtıma etki eden parametreler araştırılmış olup, belirlenen Fe^{+2}/H_2O_2 oranında oksidasyon süresinin etkisi de araştırılmıştır. Fenton oksidasyonunda belirlenen Fe^{+2}/H_2O_2 oranında Foto-Fenton oksidasyonu yapılarak Fenton ve Foto-Fenton oksidasyonu ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında pH 3 değerinde sabit 300 mg/L H_2O_2 konsantrasyonu ile 0-500 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonlarında arıtım çalışmaları yapılarak en iyi Fe^{+2} konsantrasyonu belirlenmiştir. TOK ve KOİ giderim verimlerinin 200 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonuna kadar arttığı ve 200 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonundan sonraki uygulamalarda TOK ve KOİ gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk giderimleri de 100 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonundan sonra %98'in üzerinde elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında pH 3 değerinde sabit 200 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonlarında 0-500 mg/L arasında değişen farklı H_2O_2 konsantrasyonlarda arıtım çalışmaları yapılarak en iyi H_2O_2 konsantrasyonu belirlenmiştir. TOK ve KOİ giderim verimlerinin 300 mg/L H_2O_2 konsantrasyonuna kadar arttığı görülmüştür. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk giderimleri de 200 mg/L H_2O_2 konsantrasyonundan sonra %99'un üzerinde elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında en iyi arıtım 200 mg/L Fe^{+2} ve 300 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında sağlanmış olup, bu koşullarda farklı pH değerlerinde tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmada pH değer 2'den 3'e kadar arttırıldığında TOK ve KOİ gideriminin arttığı ve pH 3 değerinden sonra ise giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk giderimleri de pH değerinin önemli bir etkisi görülmemiş olup, pH 2-5 aralığında %93-99 civarında renk giderimi sağlanabilmektedir. Yine de en iyi renk giderimi pH 3 değerinde elde edilmiştir.

Belirlenen Fe^{+2}/H_2O_2 : 200/300 (mg/L olarak) yani 1/1,5 oranında elde edilmiş olup, 60 dakika oksidasyon sonunda tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında %90,4 KOİ, %84,2 TOK,

%91,6 UV₂₅₄, %90,6 UV₂₈₀, %98,4 RES₄₃₆, %99,3 RES₅₂₅ ve %99,6 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir.

Fe²⁺/H₂O₂: 1/1,5 oranı sabit kalacak şekilde farklı Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarında Fenton ve Foto-Fenton oksidasyon prosesleri tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımı araştırılmış olup, bu çalışmada farklı zamanlarda numuneler alınarak arıtımda süre etkisi de araştırılmıştır.

Fenton oksidasyonu ile Fe²⁺/H₂O₂: 50/75 mg/L oranında %31,9 KOİ %41,9 TOK giderimi elde edilmiştir. Fe²⁺/H₂O₂: 100/150 ve Fe²⁺/H₂O₂: 150/225 oranlarında 60 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %74,2 ve 74,0 KOİ giderimi ve %62,5 ve %69,2 TOK giderimi gözlenmiştir. En yüksek KOİ giderimi Fe²⁺/H₂O₂: 200/300 oranında 50 ve 60 dakika oksidasyon sonunda %87,3 ve %88,9 KOİ giderimi elde edilirken, 60 dakika oksidasyon sonunda %84,2 TOK giderimine de ulaşılmıştır.

Foto-Fenton oksidasyonunda ise Fe²⁺/H₂O₂: 50/75 mg/L oranında %79,3 KOİ %74,3 TOK giderimi elde edilmiştir. Fe²⁺/H₂O₂: 100/150 ve Fe²⁺/H₂O₂: 150/225 oranlarında 60 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %83,1 ve 84,1 KOİ giderimi ve %83,2 ve %86,6 TOK giderimi gözlenmiştir. En yüksek KOİ gideriminin gözlemlendiği Fe²⁺/H₂O₂: 200/300 oranında ilk 40 dakika oksidasyonda %90 üzerinde KOİ giderimi elde edilirken, 60 dakika oksidasyon sonunda %93,5 KOİ giderimine ulaşılmıştır. 60 dakika oksidasyon sonunda %88,9 TOK giderimine de ulaşılmıştır.

Çalışmada kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyunun Fe²⁺/H₂O₂: 200/300 oranında 60 dakika oksidasyonu sonunda KOİ konsantrasyonu Fenton oksidasyon prosesi ile 82 mg/L ve Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile 50 mg/L değerine düşmektedir. Bu değerler Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (Resmî Gazete Tarih: 31.12.2004, Sayısı: 25687) verilen tekstil sanayii atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarının oldukça altındadır. Ayrıca bu firma Ergene Havzası'nda olup, 26.12.2019 tarih ve 2019/17 sayılı "Ergene Nehrinde deşarj standartlarında kısıtlama genelgesi" ve 22.06.2021 tarih ve 2021/13 sayılı "Marmara Deniz Havzası eylem planı kapsamında deşarj standartlarında kısıtlama genelgesi" içerisinde verilen deşarj standartlarına uymak zorundadır. Bu çalışmada elde edilen arıtılmış suyun KOİ konsantrasyonunun genelgelere belirtilen deşarj standartlarının da altında olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak Fenton oksidasyonu ile daha uzun sürelerde veya daha fazla Fe^{+2} ve H_2O_2 kullanımı organik madde ve renk giderimi elde edilebilirken, Foto-Fenton oksidasyonu ile daha kısa sürede veya daha az Fe^{+2} ve H_2O_2 kullanımı ile arıtım sağlanmaktadır.



KAYNAKLAR

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.

Arslan, İ. (2000). *Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation process* (Doktora Tezi), Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.

Babuponnusami, A. ve Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J. ve Rodríguez, J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 1323-1338.

Bisschops, I. ve Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterization. *Environmental Technology*, 24, 1399-1411.

Blanco, J., Torrades, F., Moron, M., Agnesa, M.B. ve Montano, J.G. (2012). PhotoFenton and sequencing batch reactor coupled to Photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 469-475.

Bouasla, C., Samar, M. E.-H. ve Ismail, F. (2010). Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254 (1-3), 35-41.

Chen, Y., Liu, C., Nie J., Wu, S. ve Wang D. (2014). Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 189-193.

Cırık K., Boyarmadde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, 109G083 nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı, (2013).

Dantas, T.L.P., Mendonca, V.P., Jose, H.J. Rodrigues, A.E. ve Moreira. R.E.P.M. (2003). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, 118, 77-82.

Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., ArslanAlaton, İ. ve Orhon, D. (2009). Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in OMWW. *Water Research*, 43, 3874-3983.

Dönmez S. (2019). *Direct Blue 199 boyarmaddesinin sulu çözeltiden Fenton ve Ekeltro-Fenton yöntemleri ile oksidasyonu ve giderilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Erdoğan, M. (2018). *Sulu çözeltilerden reaktif red 45 boyar maddesinin Fenton, Fenton benzeri ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtımının incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Faust B.C. ve 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.

Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M. ve Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 5(1), 1-18.

Giray, S.N. (2014). *Kumaş boyaması yapan Kahramanmaraş tekstil fabrikaları atıksularının ultrases Fenton ve Fenton oksidasyonu ile arıtımının araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Gökkuş Ö. ve Çiner F. (2010). Dıspers Sarı 119 ve Dıspers Kırmızı 167 içeren atıksuların Fenton oksidasyon prosesi ile renk ve KOI giderimlerinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25, 49-55.

Guo, Y., Xue, Q., Zhang, H., Wang, N., Chang, S., Wang, H., Pang, H. ve Chen, H. (2018). Treatment of real benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization. *RSC Advances*, 8, 80-90.

Hanay, Ö. ve Hasar H. (2007). Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyunda renk giderimi. *Science and Engineering Journal of Fırat University*, 19 (4), 505-509.

Heng, G.C., Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M. (2012). Optimization of Photo-Fenton treatment of mature landfill leachate, *Journal of Nature Environment and Pollution Technology*, 11(1), 65-72.

Hermosilla, D., Cortijo, M. ve Huang, C.P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, 407, 3473-3481.

Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A. ve Blanco, A. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 168-191.

Kaplan F. (2007). *Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin, farklı karbon elektrotlar kullanılarak, elektro-Fenton yöntemi ile parçalanmaları* (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Li, J., Luan, Z., Yu, L. ve Ji, Z. (2012). Pretreatment of acrylic fiber manufacturing wastewater by the Fenton process. *Desalination*, 284, 62-65.

Lin, S.H. ve Lo, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31, 2050-2055.

Lin, S.H., Lin C.M. ve Leu H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 33, 1735-1741.

López, A., Pagano, M., Volpe, A. ve Di Pinto, A.C. (2004). Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54, 1005-1010.

Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M. ve De Heyder B. (2003). Pilot-scale peroxidation (H_2O_2) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 91-106.

Öztürk, B. (2007). *Fenton ve Fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi atıksularına uygulanabilirliği* (Yüksek Lisans Tezi), Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kocaeli.

Park, J.H., Cho, I.H. and Chang, S.W. (2006) Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41, 109-120.

Pouran, S.R., Aziz, A.A., ve Daud, W.M.A.W. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53-69.

Primo, O., Rivero, M.J. ve Ortiz I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 834-842.

Ramos, J.M.P., Pereira-Queiroz, N.M., Santos, D.H.S., Nascimento, J.R., Carvalho, C.M. de, Tonholo, J. ve Zanta, C.L.P.S. (2019). Printing ink effluent remediation: a comparison

between electrochemical and Fenton treatments. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100803, 1-10.

Ribeiro, J.P. ve Nunes, M.I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research*, 197, 110957, 1-17.

Ribeiro, J.P., Marques, C.C., Portugal, I. ve Nunes, M.I. (2020). AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: a real case-study. *Energy Report*, 6, 770-775.

Sabır, E.C., ve Sarpkaya, Ç. (2011). Haşıl prosesinin önemi, maliyet analizi, karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri. *Tekstil ve Mühendis*, 18(83).

Sarıca, E.S. (2019). *Zeytinyağı üretim atıksularının biyolojik arıtılabilirliğine fenton bazlı oksidasyon proseslerinin etkisi* (Yüksek Lisans Tezi), Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

Sirtori, C., Zapata, A., Gernjak, W., Malato, S., Lopez, A. ve Agüera A. (2011). Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS, *Water Research*, 45(4), 1736-1744.

Solmaz, S.K.A., Azak, H., Üstün, G.E. ve Morsünbül, T. (2010). Pestisit gideriminde Fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15, 179-194.

Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Rong, W., Zhou, S. ve Lu, N. (2013). Degradation of antipyrine by heat activated persulfate. *Separation and Purification Technology*, 109, 122-128.

Tony, M.A., Purcell, P.J. ve Zhao, Y. (2012). Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 435-440.

Torrades, F., García-Montãno, J. (2014). Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes Pigments*, 100, 184-189.

Vilar, V.J.P., Rocha, E.M.R., Mota, F.S., Fonseca, A., Saraiva, I. ve Boaventura R.A.R. (2011). Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, 45, 2647-2658.

Zhang, H., Heung, J.C. ve Huang. C.-P. (2005). Düzeli depolama sahası sızıntı suyu arıtımı için Fenton işleminin optimizasyonu, *Tehlikeli Maddeler Dergisi*, 125(1-3), 166-174.



