

NKUBAP.00.17.AR.13.03nolu proje

**GERİ DÖNÜŞÜM TESİSLERİ ATIKSULARININ
KARAKTERİZASYONU ve ARITMA ALTERNATİFLERİ**

Yürütücü: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

Araştırmacı: Deniz İzlen ÇİFTÇİ

Araştırmacı: Suna Özden ÇELİK

2014

ÖNSÖZ

NKUBAP.00.17.AR.13.03 proje numaralı “GERİ DÖNÜŞÜM TESİSLERİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYONU ve ARITMA ALTERNATİFLERİ” isimli proje NKU BAP tarafından desteklenmiştir. Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na projemi onayladıkları ve destekledikleri için,

Bölüm başkanımız Prof. Dr. Lokman Hakan TECER’e Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvar imkanlarını bana sundukları için,

Eşim Doç.Dr. Yalçın Güneş’e, her konuda desteğini daima yanımda hissettiğim için,

Sevgili aileme daima yanımda oldukları için teşekkürlerimi sunarım.

Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	4
ŞEKİL LİSTESİ	5
ÖZET	6
ABSTRACT	7
1. GİRİŞ	8
2. GERİ DÖNÜŞÜM ENDÜSTRİSİ PROSES ve KİRLENME PROFİLİ	9
2.1 Bidon/Tank Temizleme.....	9
2.2 Çelik Bidon/Sac Varil Yıkama ve Geri Dönüşümü	10
2.3 Plastik bidon/IBC Tank Yıkama ve Geri Dönüşümü.....	11
2.4 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu.....	12
2.5 Atıksu Karakterizasyonu.....	13
3. TEORİK BİLGİLER	16
3.1 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	16
3.1.1 Fenton Prosesi.....	17
3.1.2 Sülfat Radikali Bazlı İOP'ler.....	22
3.2 Adsorbsiyon	24
4. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	27
4.1 Fenton Prosesi.....	27
4.2 Sülfat Radikali Bazlı İOP'ler.....	31
4.3 Adsorbsiyon	32
5. GEREÇ VE YÖNTEM	37
5.1 Endüstrinin Tanıtımı.....	37
5.2 Atıksu Karakterizasyonu.....	38
5.3 Fenton Reaktifi ile Oksidasyon Deneyleri.....	38
5.4 Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon Deneyleri.....	39
5.5 Adsorbsiyon Deneyleri.....	39
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
6.1 Atıksu Karakterizasyonu.....	40
6.2 Birinci Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları.....	40
6.2.1 Fenton prosesi.....	40
6.2.2 Sülfat radikali ile oksidasyon.....	44
6.2.3 Adsorbsiyon.....	46
6.3 İkinci Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları.....	48
6.3.1 Fenton prosesi.....	48
6.3.2 Sülfat radikali ile oksidasyon.....	51
6.3.3 Adsorbsiyon.....	52
6.4 Üçüncü Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları.....	53
6.4.1 Fenton prosesi.....	53
6.4.2 Sülfat radikali ile oksidasyon.....	55
6.4.3 Adsorbsiyon.....	56
6.5 Arıtma Yöntemlerinin Verimlerinin Karşılaştırılması.....	58
7. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Kullanılan kimyasallara bağlı olarak geri dönüşüm endüstrisi atıksularında bulunması muhtemel kirleticiler	14
Tablo 2.2 Proseslere bağlı olarak atıksuda bulunması muhtemel kirletici	

parametreler.....	15
Tablo 3.1 Bazı oksidantların redoks potansiyeli.....	16
Tablo 3.2 Bazı oksidantların oksidasyon potansiyeli.....	16
Tablo 3.3 Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun karşılaştırılması.....	26
Tablo 4.1 Farklı endüstri atıksularının Fenton prosesi ile arıtımında elde edilen sonuçlar.....	30
Tablo 6.1 Atıksu karakterizasyonu.....	40
Tablo 6.2 N1 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi (Fe ²⁺ = 2 g/L).....	41
Tablo 6.3 N1 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi (H ₂ O ₂ = 40 g/L).....	42
Tablo 6.4 N1 Fenton prosesi pH etkisi	43
Tablo 6.5 N1 Koagülasyon ve flokülasyon sonuçları.....	43
Tablo 6.6 N1 Sülfat radikali temas süresi etkisi.....	44
Tablo 6.7 N1 KOİ/S ₂ O ₈ (mg/mg) oranının etkisi (T=70°C, t= 5sa).....	45
Tablo 6.8 N1 sıcaklık Etkisi (t=5 sa, KOİ/S ₂ O ₈ (mg/mg)= 1/2).....	46
Tablo 6.9 N1 adsorban miktarının etkisi (t=15 sa).....	47
Tablo 6.10 N1 temas süresinin etkisi (Adsorban dozu:1 g/50 mL).....	47
Tablo 6.11 Çeşitli çalışmalarda adsorbsiyon ile elde edilen sonuçlar.....	48
Tablo 6.12 N2 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi (Fe ²⁺ = 5 g/L).....	49
Tablo 6.13 N2 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi (H ₂ O ₂ = 35 g/L).....	50
Tablo 6.14 N2 Fenton prosesi pH etkisi	50
Tablo 6.15 N2 KOİ/S ₂ O ₈ (mg/mg) oranının etkisi (T=70°C, t= 5sa).....	51
Tablo 6.16 N2 adsorban miktarının etkisi (t=15 sa).....	52
Tablo 6.17 N2 temas süresinin etkisi (Adsorban dozu:1.5 g/50 mL).....	52
Tablo 6.18 N3 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi (Fe ²⁺ = 5 g/L).....	53
Tablo 6.19 N3 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi (H ₂ O ₂ = 40 g/L).....	54
Tablo 6.20 N3 Fenton prosesi pH etkisi	55
Tablo 6.21 N3 KOİ/S ₂ O ₈ (mg/mg) oranının etkisi (T=70°C, t= 5sa).....	56
Tablo 6.22 N3 adsorban miktarının etkisi (t=15 sa).....	56
6.23 N3 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (1.5 g/50 mL).....	57
Tablo 6.24 Birinci numunede (N1) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	59
Tablo 6.25 İkinci numunede (N2) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	59
Tablo 6.26 Üçüncü numunede (N3) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 IBC Tank temizleme prosesi	11
Şekil 2.2 Tank ve bidon yıkama prosesleri su kullanımı ve atıksu oluşumu.....	12
Şekil 3.1 Fenton reaksiyonunun tipik pH profili.....	19
Şekil 5.1 Deneysel plan.....	37
Şekil 5.2 Konteyner ve varil yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları.....	37

Şekil 5.3 Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti akım şeması.....	38
Şekil 6.1 N1 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi	41
Şekil 6.2 N1 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi	42
Şekil 6.3 N1 Fenton prosesi pH etkisi.....	43
Şekil 6.4 N1 sülfat radikali temas süresi etkisi	45
Şekil 6.5 N1 KOİ/S ₂ O ₈ (g/g) oranının etkisi	45
Şekil 6.6 N1 sülfat radikali sıcaklık etkisi.....	46
Şekil 6.7 N1 adsorban miktarının etkisi	47
Şekil 6.8 N1 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi.....	48
Şekil 6.9 N2 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi.....	49
Şekil 6.10 N2 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi	50
Şekil 6.11 N2 Fenton prosesi pH etkisi.....	50
Şekil 6.12 N2 KOİ/S ₂ O ₈ (g/g) oranının etkisi.....	51
Şekil 6.13 N2 adsorban miktarının etkisi	52
Şekil 6.14 N2 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi.....	53
Şekil 6.15 N3 Fenton prosesi H ₂ O ₂ etkisi	54
Şekil 6.16 N3 Fenton prosesi Fe ²⁺ etkisi.....	54
Şekil 6.17 N3 Fenton prosesi pH etkisi.....	55
Şekil 6.18 N3 KOİ/S ₂ O ₈ (g/g) oranının etkisi.....	56
Şekil 6.19 N3 adsorban miktarının etkisi.....	57
Şekil 6.20 N3 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi.....	57

ÖZET

Geri dönüşüm tesislerinde, çeşitli kullanımlar sonrası tehlikeli özelliği kazanmış veya tehlikesiz her türlü metal ve plastik atıklar (polietilen, polipropilen, PVC) gerekiyorsa yıkanmakta, kırılmakta ve sonrasında granül haline getirilmekte ve ara depolanması yapılmaktadır. Malzemelerin nitelik ve niceliklerine göre dışı ve içi su veya solventler kullanılarak yıkanır.

Bu çalışmada, tehlikeli atık geri kazanım konularında faaliyet gösteren bir tesiste bidon, varil ve konteyner benzeri ambalajların yıkanması sonucu oluşan atıksuların çeşitli kimyasal yöntemlerle arıtılması amaçlanmıştır. Tesiste 150110 tehlikeli atık

koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve plastik satışı, kontamine olmuş saç varillerin alımı, temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Çalışmada, bu tesiste çeşitli yıkamalar sonrası çıkan ve dengeleme havuzunda toplanan atıksulardan numune alınarak Fenton ve sülfat radikalleri ile oksidasyon prosesleri ve tek başına adsorpsiyon prosesi ile KOİ, TOK, TN ve çeşitli ağır metallerin giderim verimleri araştırılmıştır.

Debisi 20 m³/gün olan tesisten üç farklı zamanda numune alınmıştır. Bu numunelerin KOİ değerleri 11300 mg/L, 13000 mg/L ve 14200 mg/L'dir. Atıksuların karakterizasyonu çalışmasında bu atıksuların çok karmaşık yapıda olduğu ve bu tip atıksuların özelliklerinin yıkanan konteyner veya bidonlar içerisinde taşınan maddelere ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddelerine göre oldukça değişken olduğu görülmüştür. Atıksulardaki organik madde konsantrasyonları (KOİ, BOİ₅ ve TOK) oldukça yüksektir. BOİ₅/KOİ değerleri 0.15-0.42 arasında değişmektedir. Ağır metal konsantrasyonları da yıkanan bidonların içeriğine ve yıkama prosedürüne göre değişkendir. Karakterizasyon çalışması sonuçları literatürdeki değerlerle uyumludur.

Projede bu atıksuların arıtılması için adsorpsiyon işlemi, Fenton prosesi ve sülfat radikali ile oksidasyon prosesi olmak üzere üç farklı yöntem denenmiştir. Çalışma sonuçlarında organik madde giderimi için üç yöntemin de uygun olduğu ve %95 – 98 arasında KOİ giderimleri elde edildiği görülmüştür. Diğer parametrelerin de giderimi dikkate alındığında Fenton reaktifi ile oksidasyon veya adsorpsiyon yöntemlerinin daha uygun olduğu görülmüştür. Fakat bu alternatiflerin, yüksek çamur oluşumu ve yüksek maliyet gibi çeşitli dezavantajları olduğu da mutlaka dikkate alınmalıdır. Bu tesisin atıksu debisi düşük olduğundan maliyet karşılanabilir bir düzeyde ise bu arıtma alternatiflerinin uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Bunun yanında bu atıksuların arıtımında kentsel atıksu arıtma tesisleri ile birlikte arıtma alternatifleri veya bir ön arıtma sonrası kentsel atıksu arıtma tesislerine verme gibi alternatiflerin de uygulanabilirliği araştırılmalı ve maliyet analizleri ile arıtma sistemine karar verilmelidir.

ABSTRACT

In recycling plants includes facilities that clean and recondition metal and plastic drums (polyethylene, polypropylene, PVC) for resale, reuse, or disposal. According to quality and quantity of materials exterior and interior of the drums washed using water or solvents.

In this study, it is aimed to be treated of wastewater produced from recycling plants with a variety of chemical methods. In the facility sales of 1000 L IBC containers and

plastic drums which has hazardous material code of 150110, buying, cleaning and sales of contaminated steel drums are done. In the facility the wastewater produced from washing of drums and containers are collected in a balancing tank. In this study, this wastewater was sampled and investigated removal rates of COD, TOC, TN, TP and various heavy metals with adsorption, Fenton treatment and oxidation with sulphate radicals.

In the study it was sampled three times from the facility which has a flow rate of 20 m³/day. These samples have COD values of 11300 mg/L, 13000 mg/L and 14200 mg/L. According to characterization study it was found that these wastewaters had complex quality and the quality of the wastewater depends on the washed materials and/or cleaning solutions. Concentration of organic matter in the wastewater (COD, BOD₅ and TOC) was quite high. BOD₅ / COD values ranged from 0:15 to 0:42. Heavy metal concentrations were variable depending on the content of the washed drums/containers and washing procedures. The characterization results are consistent with the literature.

Three different methods including the process of Fenton oxidation and the sulfate radical and adsorption were tested in the project. The results of the three methods were also suitable for organic matter removal and removal rates were obtained 95% - 98% for COD removal. Considering the removal of other parameters of the oxidation with Fenton's reagent or adsorption method were found to be more appropriate. However, these alternatives should be considered as strong as several disadvantages, such as high sludge formation and high cost. Because this plant wastewater flow is low feasibility of this alternatives should be investigated. Additionally for the treatment of this wastewater, applicability of treatment alternatives with urban wastewater treatment plants or after pretreatment giving to urban wastewater treatment plants should be investigated and treatment system should be decided by cost analysis.

1. GİRİŞ

Geri dönüşüm tesislerinde, çeşitli kullanımlar sonrası tehlikeli özelliği kazanmış veya tehlikesiz her türlü metal ve plastik atıklar (polietilen, polipropilen, PVC) gerekiyorsa yıkanmakta, kırılmakta ve sonrasında granül haline getirilmekte ve ara depolanması yapılmaktadır.

Malzemelerin nitelik ve niceliklerine göre dışı ve içi su veya solventler kullanılarak yıkanır. Yıkama işleminden sonra kısmen nitelikleri kaybolmuş malzemelerin bu nitelikleri tekrar geri kazandırılır. Bu tesislerde genel kullanım alanı olan, 30, 60, 150 L' lik endüstriyel polietilen bidonlar, metal ve saç variller, IBC tanklarının geri dönüşümü yapılarak endüstriyel amaçlı ambalaj kullanan üretici firmaların tekrar kullanımına sunulmaktadır. Tekrar kullanım imkanı olmayan niteliğini kaybetmiş ambalaj malzemeleri ise kırılarak geri kazanım tesislerine hammadde girdisi sağlamaktadır. Genel proses genellikle aşağıda açıklanmaktadır:

- IBC 1000 L konteyner, tahta paletli veya metal paletli: Tesislere kabul edilen IBC tanklar kirliliği oluşturan malzemeye göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır. IBC yıkama ünitesinde içleri ve dışları temizlenerek kurutulan IBC tanklar çoğunlukla yağ, kimya, petrokimya, inşaat sektörlerinin tekrar kullanımına sunulur. Kullanım sonucu hasar gören IBC tanklar tamir edilerek (kasa değişimi/tamiri, vana değişimi/tamiri vb.) tekrar kullanıma uygun hale getirilir.
- Saç varil, çemberli saç varil, tapalı saç varil: Saç variller kirliliği oluşturan malzemeye göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır. Variller ilk olarak ön süzme ünitesinde tamamen süzülür. Viskozitesi yüksek malzeme içeren variller ön süzme ünitesinde ısıtılarak süzülür. Süzülen variller, yıkama ünitesinde yüksek derecede buhar ve varilin içerisindeki kirliliğe göre kullanılan organik temizleyicilerle temizlenir. Temizlenen variller etiketlerinden arındırılır, düzeltme ve sızıntı testlerinden sonra müşterilerimizin tercihlerine göre orjinal boyalı veya yeniden boyama ünitesinde boyandıktan sonra tekrar kullanıma hazır hale gelir.
- Plastik varil çember kapaklı plastik varil, tapalı plastik varil: Plastik ambalajlar kirliliği oluşturan malzemeye göre ve boyutlarına göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır.

Bu çalışmada, tehlikeli atık geri kazanım konularında faaliyet gösteren bir tesiste bidon, varil ve konteyner benzeri ambalajların yıkanması sonucu oluşan atıksuların çeşitli kimyasal yöntemlerle arıtılması amaçlanmıştır. Tesiste 150110 tehlikeli atık koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve plastik satışı, kontamine olmuş saç varillerin alımı temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Çalışmada, bu tesiste çeşitli yıkamalar sonrası çıkan ve dengeleme havuzunda toplanan atıksulardan numune alınarak Fenton ve sülfat radikalleri ile oksidasyon prosesleri ve tek başına adsorpsiyon prosesi ile KOİ, TOK, TN ve çeşitli ağır metallerin giderim verimleri araştırılmıştır.

2. GERİ DÖNÜŞÜM ENDÜSTRİSİ PROSES ve KİRLENME PROFİLİ

Sektör esas itibariyle birçok faaliyet ve prosesi kapsar, fakat genel olarak iki temel başlık altında incelenmektedir (DEIP, 1996):

- Tank/bidon temizleme merkezleri

- Tank/bidon yenileme merkezleri

Bu tesislerde bidon/tankların temizlenmesi, çelik bidonların temizlenmesi ve geri dönüşümü ve plastik bidon/IBC tankların yıkanması ve geri dönüşümü olmak üzere üç farklı prodesten bahsedilebilmektedir(DEIP, 1996).

2.1 Bidon/Tank Temizleme

Bidon ve tanklar öncelikle görsel olarak incelenir ve herhangi bir toksik madde varlığının olup olmadığı not alınır. Yıkama prosedürü bidon veya tank içerisinde taşınan materyale ve şirkete göre oldukça değişkendir. Ayrıca temizleme prosedürü bidon veya tankı satın alan müşteriye göre de değişebilmektedir (DEIP, 1996).

Yıkama prosedürü adımları özetle aşağıdaki gibidir (DEIP, 1996):

- Soğuk su ile yıkama
- Sıcak su ile yıkama
- Deterjan kullanımı
- Sodyum hidroksit solüsyonu ile muamele
- Parafin ön işlemi
- Sterilizasyon
- Reçine kalıntısının temizlenmesi

Yıkama sayısı ve prosedürü tank veya bidon içerisindeki maddeye bağlı olarak değişkendir. Sıcak suyla yıkama tipik olarak buhar veya yüksek basınçlı suyla yıkamayı içermektedir. Yüksek basınçla yıkama su kullanımını ve deterjan ve kostik kullanımını azaltan bir uygulamadır.

Deterjan kullanımı aşağıdaki durumlarda gereklidir (DEIP, 1996):

- Sert yağlar: Hindistan cevizi yağı vb. yağlar tank içerisinde kalın ve sert bir tabaka bırakırlar. Tankın içindeki yağın temizlenmesi için öncelikle sıcak buhar kullanılarak yağların erimesi sağlanır. Daha sonra sıcak su ve deterjan ile yıkama sonrasında temizleme işlemi sonlandırılır.
- Madeni yağ ürünleri: Bu maddeler öncelikle parafine (kerosen) maruz bırakılır. Tankın içerisine parafin koyulur, sıcak buhara maruz bırakılır ve daha sonra boşaltılır. Sıcak su ve deterjan ile yıkama sonrasında temizleme işlemi sonlandırılır.
- Reçine ürünleri: Bu ürünler genellikle metil etil keton, ksilen veya aseton gibi spesifik solvent-bazlı ürünlerle ön temizleme işlemi yapılır. Reçine kalıntıları sıcak kostik çözeltilerle kaynatma ile giderilir. Tank içerisine kuru sodyum hidroksit eklenir ve buhar verilerek çözündürülür. Tankın temiz olup olmadığı, pH kontrolü ve yıkama suyunun rengi ve berraklığı ile ölçülür.

Gıda maddeleri içeren tankların temizliğinde tank sterilizasyonu için anti-bakteriyel maddeler kullanılabilir. Gıda maddeleri içeren tankların temizliği, diğer tankların temizlendiği aktivitelerden gelebilecek buharlardan etkilenmemesi için özel yerlerde yapılır. Bazı durumlarda tankların sıcak hava hattı ile temizlenme ihtiyacı da olabilmektedir. Bu özellikle gıda maddelerinin mikrobiyel bozunmasının, minimizasyonu ve PVC granülleri veya un gibi maddelerin taşındığı tanklar için önemlidir (DEIP, 1996).

Bu faaliyetler sonrası oluşan atıksuyun arıtma sistemleri, yapılan faaliyetlere göre değişmekle birlikte genellikle şunları kapsamaktadır: Oluşan atıksu bir havuzda

toplanır ve çökmeye bırakılır. Yağ yüzeyden sıyırılır ve başka bir tanka alınır. Kalıntı emülsiyon süzülür ve dengeleme havuzuna alınır. Dengeleme havuzunda bir miktar karışım sağlanır ve havalandırma yapılır. Arıtma prosesi sülfürik asit eklenerek emülsiyonun kraking işlemi ile devam eder. Daha sonra pH sodyum hidroksit ile ayarlanır ve FeSO₄ ve polimerlerle koagülasyon işlemi ve sonrasında flotasyon ve sıyırma işlemi yapılır. Daha sonra çamur ayrılarak özel depolama alanlarına verilir (DEIP, 1996).

2.2 Sac Varil Yıkama ve Geri Dönüşümü

Yıkanan veya geri dönüşümü sağlanan bidonlar boş olmalarına rağmen içerisinde mutlaka kalıntı mevcuttur. İki farklı işlem yapılır: çözünür maddelerle kirlenmiş bidonların suyla yıkanması veya katran, yapışkan ve ağır yağları içeren çelik bidonların fırınlanması (DEIP, 1996, USEPA, 2002).

- Bidonların yıkanması

Bidonların üzerindeki tıplar çıkartılır, etiketlerine boya sökücü uygulanır ve bidonlar bir taşıyıcıya yüklenir. Yağ yıkama prosedürüne ihtiyaç duyan bidonlar bir kenara ayrılır (USEPA, 2002).

Bidonlar, içlerindeki kalıntıların bir çukura drenajı için alt üst pozisyonda dikine oturtulur. Drenaj sonrası bidonlar yatay pozisyonda dizilerek dış tarafları yıkanır (DEIP, 1996, USEPA, 2002).

Dış yıkama prosedürü sıcak sodyum hidroksit veya sodyum metasilikat çözeltileri ile yıkama sonrası sıcak su durulamasını kapsamaktadır.

İç yıkama ise şu işlemleri kapsamaktadır (USEPA, 2002):

- Ön yıkama: 80-95°C sıcaklıkta su uygulaması ile yağların giderilmesidir.
- Temel yıkama: 80-95°C sıcaklıkta sodyum hidroksit veya metasilikat çözeltilerinin uygulanmasıdır.
- Son yıkama: Sıcak su ile durulama adıdır.

Bidonlarda sızma testleri yapılır ve bidonlar brülörler kullanılarak kurutulur. Daha sonra görsel inceleme yapılarak yeniden kullanım, yenileme, tamir veya pas alma işlemleri için sınıflandırılır. Uygun bidonlar boyama kabinlerine gönderilir. Kullanılan boyalar özellikle yağ ve petrole dirençli organik solvent-bazlı ve hava kurutmalı boyalardır (USEPA, 2002).

Diğer prosesler yağ yıkama, asitle pas alma, yenileme ve tamir işlerini kapsar (USEPA, 2002):

- İçteki yağların yıkanması, dış yıkama öncesi bazı bidonlara yapılan bir ön yıkama işlemidir. Bu süreçte önce mazotla yıkama işlemi yapılır ve daha sonra sıcak sodyum hidroksit ile iki yıkama yapılır.
- Asitle pas alma işlemi hidroklorik asitle iki yıkama ve ardından soğuk su durulamayı kapsar. Kalıntı asit sodyum metasilikat ile nötralize edilir. Pas önleme amacıyla sodyum nitrit kullanılır.
- Yenileme bidon kapağının büyük bir kapakla değiştirilmesini, gerekiyorsa kumlama ve yeni bir başlık uygulamasını kapsar.
- Bidon tamiri hasarlı parçaların tamirini kapsar.

Yıkama prosesinden kaynaklanan sıvı atıklar ve bidonlarda kalan artıklar, emülsiyon kırma işlemi için konsantre sülfürik asit ile yıkanılır. Atıksu daha sonra yağ ayırma

tankına alınır. Yağ alınır ve yağlı atık sodyum hidroksit ile nötrale edilir. Yağı alınmış atıksu kanalizasyon sistemine deşarj edilir (DEIP, 1996).

- Fırınlama(yakma) prosesi

Bidonların kapakları açılır ve taşıyıcı bant üzerine ters şekilde dizilen bidonların üzerine dizilir. Bu bant bidonları 850 °C'de çalışan bir fırına taşır. Bu fırın içerisinde bidonlar 2 dakika kalırlar. Daha sonra bidonlar bir su perdesine alınırlar ve spreyleme ile söndürme işlemi yapılır. Bidonların içi ve dışı kumlanır, pas alma işlemi uygulanır, sızdırmazlık testi yapılır ve boyanır((USEPA, 2002, DEIP, 1996).

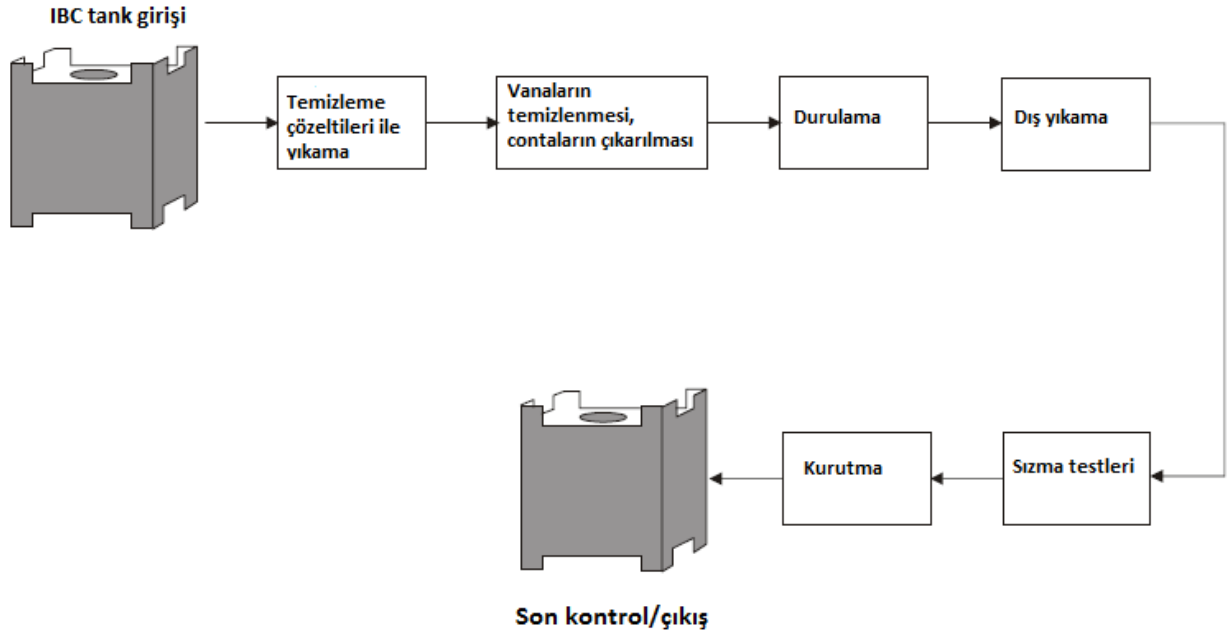
2.3 Plastik Bidon/IBC Tank Yıkama ve Geri Dönüşümü

Bidonların kapakları çıkarılır, taşıyıcı üzerinde ters yüz edilerek dikine oturtulur ve içlerindeki maddelerin bir çukura drenajı sağlanır. Daha sonra yatay çevrilir ve aşağıdaki gibi yıkanır (USEPA, 2002).

Dış yıkama: Bidonlar sıcak sodyum hidroksit veya sodyum meta silikat çözeltileri ile yıkanır. Daha sonra sıcak su ile durulanır, kalan maddeler kazınarak temizlenir (USEPA, 2002).

İç yıkama: Bidonlar emülsiyon oluşturmadan yağların giderilmesi için 80 – 90°C sıcak suyla ön yıkamadan geçirilir. Asıl yıkama işleminde 80 – 95°C sıcak sodyum hidroksit veya sodyum metasilikat çözeltisi ile yıkama yapılır ve son işlemde sıcak suyla durulanır (USEPA, 2002).

Bidonlara daha sonra suyla sızıntı testi yapılır, kalan su boşaltılır ve sıcak hava ile kurutma işlemi yapılır (USEPA, 2002).



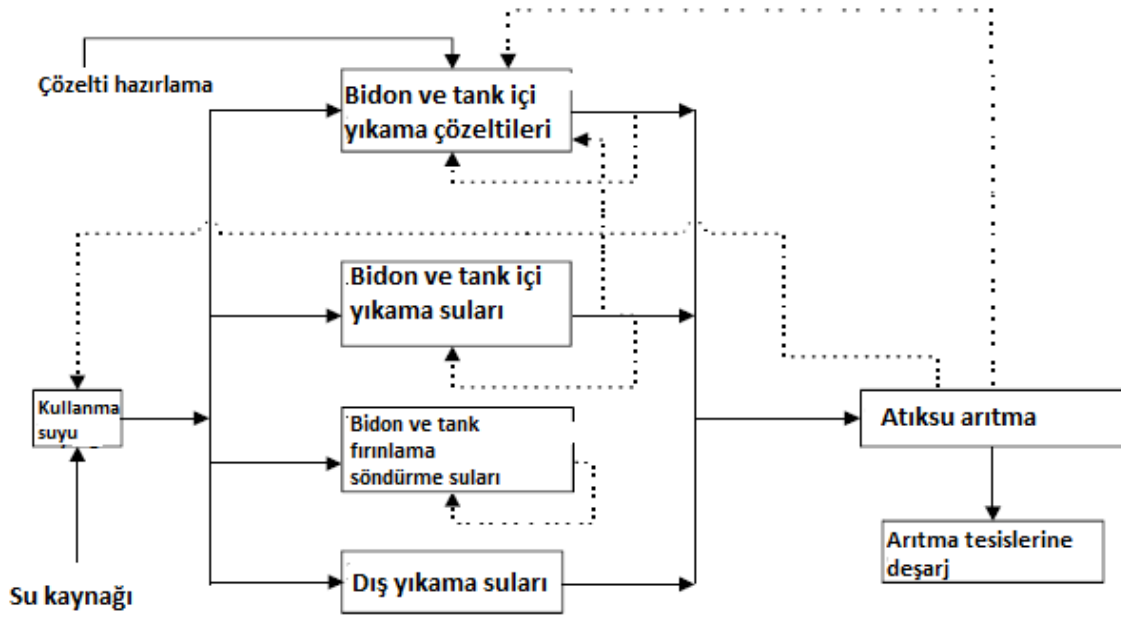
Şekil 2.1 IBC Tank temizleme prosesi (USEPA, 2002)

2.4 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu

Bu sektörde kullanılan su miktarı, kullanılan temizleme prosedürüne ve bidon ve tankların içerisinde taşınan maddelere bağlı olarak oldukça değişkendir. Sektördeki

su daha çok, bidon ve konteynerlerin iç ve dışlarının yıkanması, sıcak su ile yıkama ve durulama ile temizleme solüsyonlarının hazırlanması sırasında kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak oluşan atıksu miktarı da tank veya bidon büyüklüğü ve tipine, temizlenen maddeye, temizleme metoduna ve kristalize veya katı kalıntı madde miktarlarına bağlıdır ve oldukça değişkendir. Atıksu oluşumu en çok bidon ve varillerin yıkanması ve durulanması sırasında oluşmaktadır. Diğer önemli atıksu kaynakları ise sızdırmazlık testleri sırasında oluşan atıksular, boya kabini atıksuları ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

Su kullanımı ve atıksu oluşumu miktarları bidon yıkama, fırınlama ve plastik bidon/IBC tank temizleme proseslerine bağlı olarak oldukça değişkendir. EPA'nın yaptığı çalışmalara göre bidon yıkama prosesinde ortalama su kullanımı ve atıksu oluşumu taşınan maddelere ve temizleme prosedürüne göre 10 – 20 L/bidon arasındadır. Bidon fırınlama prosesinde ise kullanılan su miktarı bidon aşına 40 L iken, atıksu oluşumu buharlaşma kayıplarından dolayı 10 L/bidon'a kadar düşmektedir. IBC tanklarının yıkanması prosesinde ise çok farklı su kullanımı ve atıksu oluşumu miktarlarına rastlanmıştır. Su kullanımı ve atıksu oluşumu bidon başına 20 – 1200 L/bidon arasında oldukça değişkendir. Genel su kullanımı ve atıksu oluşumu kaynakları Şekil 2.2'de verilmektedir (USEPA, 2002).



Şekil 2.2 Tank ve bidon yıkama prosesleri su kullanımı ve atıksu oluşumu

Bidon yıkama, fırınlama ve IBC tankların temizlenmesi ve geri dönüşümü (tamiri/yenilenmesi) prosesleri sırasında su kullanımı ve atıksu oluşumu aşağıda açıklanmaktadır (USEPA, 2002):

- Yıkama

Su bidonların yıkanması amacıyla kullanılmaktadır. En önemli su kullanımı aşağıdaki proseslerde gerçekleşmektedir(USEPA, 2002):

- Bidonların ön yıkanması
- Bidonların içinin sıcak suyla yıkanması ve durulama
- Dış yıkama

- Temizleme çözeltilerinin hazırlanması

Bidon yıkama tesisleri genellikle bidonların içlerinin temizlenmesi için sıcak yıkama ve durulama işlemi uygularlar. Bidonların dışının yıkanması için de önemli miktarlarda su kullanılmaktadır. Temizleme çözeltileri genellikle konsantre şekilde alındığından bu çözeltilerin uygun miktarlarının hazırlanması için de su kullanılmaktadır (USEPA, 2002).

Atıksu, başlıca bidon yıkama ve durulama işlemleri sonrası oluşmaktadır. Kostik yıkama atıksuları ön yıkama ve kostik yıkama sırasında oluşmaktadır. Durulama suları ise ön yıkama ve durulama sırasında oluşmaktadır. Asit yıkama ve korozyon inhibitör atıksuları bazen durulama suları ile deşarj edilmektedir. Bidon dış yıkama su ile birlikte dış temizleme işlemleri sırasında kullanılan temizleme çözeltilerini içermektedir. Diğer atıksu kaynakları sızıntı testleri, sifon kurutma, hava kirliliği yıkayıcılarından gelen atıksular, boya kabini atıksuları, blöf suları, soğutma suları, evsel atıksular ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

- Yakma/Fırınlama

Yakma/fırınlama prosesinde başlıca su kullanımı söndürme işlemleri sırasında olmaktadır. Buna bağlı olarak başlıca atıksu kaynakları söndürme işlemleridir ve bu suyun bir kısmı buharlaşma ile kaybolmaktadır. Bazı bidon yakma tesisleri boyama öncesi bidonları durulamaktadırlar. Bu tesislerdeki başlıca su kullanımı ve atıksu oluşumu bu durulama sularından kaynaklanmaktadır. Diğer atıksu kaynakları hava kirliliği yıkayıcılarından gelen atıksular, boya kabini atıksuları, sızdırmazlık tesleri, blöf suları, soğutma suları, evsel atıksular ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

- Plastik bidon/IBC temizleme ve geri dönüşümü

IBC temizleme prosesinde su temizleme, dış yıkama ve sızma testleri sırasında kullanılmaktadır. Atıksu IBC yıkama ve durulama işlemleri sırasında oluşmaktadır. Durulama atıksuları ön durulama ve son durulama işlemlerinden kaynaklanır. Diğer atıksu kaynakları IBC tanklarının dış yıkaması, blöf suları, IBC hidrotestleri ve güvenlik ekipmanlarının temizlenmesinden kaynaklanır (USEPA, 2002).

2.5 Atıksu Karakterizasyonu

Geri dönüşüm endüstrisi atıksularındaki en önemli kirleticiler bidonların içindeki kalıntı maddelerden ve temizleyici kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Bidon ve IBC tanklar, yağ, solvent, boya, reçine, çeşitli kimyasallar, vernik, yapıştırıcı ve yiyecekler gibi birçok maddenin taşınması için kullanılmaktadır. Bu faaliyetler sonucu ortaya çıkabilecek kirleticiler çok çeşitlidir. Prosesle ilgili potansiyel kirleticiler aşağıda verilmektedir. Prosesten gelen atıksu taşınan maddelere, kullanılan temizleme çözeltilerine ve dıştaki kirleticilere bağlı olarak çok çeşitli kirletici maddeleri içerebilmektedir (USEPA, 2002).

Bu endüstride kullanılan temizleme çözeltileri genellikle kostik, asit ve deterjan çözeltilerini içermektedir. Kostik çözeltiler genellikle sodyum hidroksit ve su içermektedir. Asit çözeltileri ise genellikle hidroklorik asit ve su içerir. Deterjan çözeltileri ise sodyum metasilikat ve fosfat-bazlı surfaktanları içermektedir. Bunların dışında ayrıca sodyum nitrit ve su içeren korozyon inhibitörleri de kullanılmaktadır. Proses atıksuyu bu etkenlere bağlı olarak yüksek oranda organik madde, yağ ve gres, askıda ve çözünmüş maddeler ve birçok metali içerebilmektedir (USEPA, 2002).

EPA tarafından yapılan bir çalışmaya göre bu endüstriden kaynaklanan atıksular uçucu ve yarı uçucu kimyasallar, organikler, dioksin ve furan, pestisit ve herbisitler, metaller ve konvansiyonel kirleticiler gibi 100'den fazla kirleticiyi içermektedir. Ham atıksudaki kirletici yükünün %80 - %99'u KOİ, BOİ, katılar, yağ ve gres gibi konvansiyonel kirleticilerden oluşmaktadır. Atıksu kirletici yükünün %1 - %20'si metalleri ve %0.2 - %3'ü uçucu ve yarı uçucu organikleri içermektedir (USEPA, 2002).

Tablo 2.1 Kullanılan kimyasallara bağlı olarak geri dönüşüm endüstrisi atıksularında bulunması muhtemel kirleticiler (DEIP, 1996)

Tank Temizleme	
Hidrokarbon yakıtlar ve yağlar	Mazot Parafin (kerosen) Karışık yağ önleme atıkları
Asitler	Sülfürik asit
Alkaliler	Sodyum hidroksit Sodyum metasilikat
Deterjanlar	Katyonik ve non-iyonik deterjanlar Sodyum hidroksit ve nitrilotriasetik asit
Organik solventler	Beyaz ispirto Metil etil keton Ksilen Aseton
Metal tuzları	Demir sülfat Alüminyum sülfat
Bidon yıkama ve geri dönüşümü	
Hidrokarbon yakıtlar ve yağlar	Mazot Karışık yağ önleme atıkları
Asitler	Hidroklorik asit Sülfürik asit
Alkaliler	Sodyum hidroksit Sodyum metasilikat
Solvent-bazlı reçineler ve vernikler	Ksilen Aromatik hidrokarbonlar Glikol eter türevleri
Metal tuzları	Demir sülfat Alüminyum sülfat Sodyum nitrit
Boyalar ve boya sökücüler	
Diğer Kirleticiler	
Asbest	
Poliklorlu bifeniller (PCBs)	

Bu endüstride oluşan atıksuların karakteri endüstride kullanılan yıkama prosedürüne, bidonlarda taşınan maddelere, kullanılan temizleme kimyasallarına bağlı olarak oldukça değişkendir. Çelik bidon yıkama, IBC tank yıkama ve bidon yakma proseslerine göre atıksuda bulunması muhtemel kirletici parametreler aşağıda verilmektedir (USEPA, 2002).

Tablo 2.2 Proseslere bağlı atıksuda bulunması muhtemel kirletici parametreler

Çelik bidon/sac varil yıkama	
Uçucu organikler	Aseton, benzen, klorobenzen, kloroform, 1,2-dikloroetan, 1,1-dikloroetan, etilbenzen, izobütil alkol, ksilen, metilen klorür, metil etil keton, metil izobütil keton, tetrakloroetilen, toluen, 1,1,1-trikloroetan, trikloroetan
Yarı uçucu organikler	Asetofenon, alfaterpienon, benzoik asit, benzil alkol, bifeniller, bütil benzil ftalat, dinitrofenol, dinitrotoluen, difenil eter, floren, izopropen, 2-metil-4,6-dinitrofenol, naftalen, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, o-krezol, p-krezol, fenantren, fenol, stiren,
Dioksinler ve furanlar	1,2,3,4,6,8-heptaklorodibenzo-p-dioksin, 1,2,3,4,6,7,8-heptaklorodibenzofuran, oktaklorodibenzo-p-dioksin, oktaklorodibenzofuran
Pestisit ve herbisitler	Azinfosetil, azinfosmetil, diazinon, dimethoat, endosülfan I, endosülfan sülfat, etridazon, fensolfothion, heptaklor
Metaller	Alüminyum, antimon, arsenik, baryum, berilyum, bor, kadmiyum, kalsiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, magnezyum, mangan, civa, molibden, nikel, selenyum, gümüş, sodyum, talyum, kalay, titanyum, vanadyum, itriyum, çinko
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOI ₅ , klorür, KOİ, çözülmüş katılar, florür, nitrat, nitrit, yağ-gres, pH, askıda katılar, TKN, toplam siyanür, TOK, toplam fosfor, toplam uçucu katılar
Plastik bidon ve IBC tank yıkama	
Uçucu organikler	Aseton, bromodiklorometan, klorobenzen, kloroform, metil etil keton,
Yarı uçucu organikler	Asetofenon, benzoik asit, bis ftalat, hekzanoik asit, n-dekan, n-hekzadekan, n-oktadekan, fenol, piren, 2,4,6-triklorofenol
Dioksinler ve furanlar	Heptaklorodibenzo-p-dioksin, heptaklorodibenzofuran, heksaklorodibenzo-p-dioksin, hakzaklorodibenzofuran, ortoklorodibenzo-p-dioksin, ortoklorodibenzofuran
Pestisitler ve herbisitler	Dalapon, MCPA
Metaller	Alüminyum, baryum, bor, kadmiyum, kalsiyum, kobalt, bakır, demir, magnezyum, civa, molibden, nikel, selenyum, sodyum, kalay, titanyum, vanadyum, çinko,
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOI ₅ , KOİ, klorür, nitrit, nitrat, yağ-gres, askıda katı maddeler, toplam siyanür, TOK, toplam fosfor
Çelik bidon yakma/fırlama	
Uçucu organikler	Aseton, etilbenzen, metilen klorür, metil etil keton, metil izobütil keton, 1,1,1-trikloroetan, toluen
Yarı uçucu organikler	Benzil alkol, izophoron, naftalen, o-krezol, stiren
Dioksin ve furanlar	Heptaklorodibenzo-p-dioksin, heptaklorodibenzofuran, heksaklorodibenzo-p-dioksin, hakzaklorodibenzofuran, ortoklorodibenzo-p-dioksin, ortoklorodibenzofuran
Metaller	Alüminyum, antimon, arsenik, baryum, berilyum, bor, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, magnezyum, manganez, civa, molibden, nikel, selenyum, gümüş, sodyum, talyum, kalay, titanyum, itriyum, çinko
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOI ₅ , KOİ, klorür, çözülmüş katılar, florür, pH, fenol, nitrit, nitrat, yağ-gres, askıda katı maddeler, toplam siyanür, TKN, TOK, toplam fosfor

3. TEORİK BİLGİLER

3.1 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri arıtma sistemleri içerisindeki teknolojiler arasında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) birçok organik maddenin bozunmasını veya daha az toksik maddelere dönüşmelerini sağladıklarından dolayı gittikçe önem kazanan proseslerdir (Tan ve diğ., 2013). İOP'ler, oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmelerine dayanan proseslerdir. Bu proseslerle, hedef kirlentinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirlentici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise tamamen oksidasyon son ürünlerine mineralize (karbondioksit ve su) edilmektedir (Yazıcı ve diğ., 2012).

Redoks potansiyellerinin karşılaştırılması ve bazı yaygın kullanılan oksidantların standart redüksiyon potansiyelleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmektedir (Yuru, 2012).

Tablo 3.1 Bazı oksidantların redoks potansiyeli (Yuru, 2012)

Radikal	Redoks potansiyeli
$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.5 – 3.1 V
$OH^{\bullet} + e^- \rightarrow OH^-$	1.8 V
$OH^{\bullet} + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2.7 – 2.38 V
$HO_2^{\bullet} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O_2$	1.65 V
$HO_2^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.44 V
$SO_5^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_5^{2-}$	1.1 V

Tablo 3.2 Bazı oksidantların oksidasyon potansiyeli (Yuru, 2012)

Oksidant	E ⁰ /V
Flor (F ₂)	3.05
Ferrat iyonu ([FeO ₄] ²⁻)	2.20
Atomik oksijen (O)	2.42
Ozon (O ₃)	2.075
Persülfat iyonu (S ₂ O ₈ ²⁻)	2.05
Peroksimonosülfat (HSO ₅ ⁻)	1.82
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1.763
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	1.67
Klordioksit (ClO ₂)	1.50
Hipokloröz asit (HClO)	1.49
Dikromat iyonu (Cr ₂ O ₇ ²⁻)	1.36
Klor (Cl ₂)	1.358
Mangandioksit (MnO ₂)	1.23
Oksijen (O ₂)	1.229
Brom (Br ₂)	1.065

Etkili atıksu arıtma metotlarından olan İOP'ler, genellikle OH[•] ve SO₄^{•-} gibi güçlü radikallerin oluşturulmasına dayalı prosesler olarak tanımlanırlar. Bu radikallerin oluşumu ozon, hidrojen peroksit, persülfat ve peroksimonosülfat gibi yüksek oksidasyon potansiyeline sahip oksidantların ışık enerjisi (UV, görünür ışık vb.), spesifik katalizler (TiO₂ ve WO₃ vb.), elektrik enerjisi, termal aktivasyon, mikrodalga gibi katalizleyicilerle sağlanmaktadır. Su ve atıksu arıtımında uygulanan İOP'ler oldukça çoktur ve yeni prosesler geliştirilmeye devam edilmektedir. O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/TiO₂, Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, S₂O₈²⁻/Ag²⁺, Oxon/Co²⁺ ve UV/S₂O₈²⁻ en yaygın

kullanılan İOP'lerdir. Bu maddelerin kullanımı ile reaktif türler olan OH• ve SO₄⁻radikalleri oluşturulmaktadır ve bu türler su ve atıksulardaki dayanıklı kirleticileri parçalamaktadırlar. Bazı İOP'ler aşağıda anlatılmıştır (Yuru, 2012).

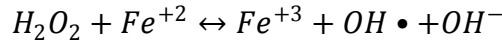
3.1.1 Fenton Prosesi

Bu sistemin etkinliği ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından gözlenmiştir. Ancak 1930'lu yıllara kadar sistemin mekanizması açığa çıkarılamamıştır. 1876 yılında Fenton maleik asidi H₂O₂ ve düşük derişimde Fe(II) tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve renkli bir ürün elde etmiştir. 1894 yılında yayınlanan makalede maleik asidin H₂O₂ ile oksidasyonunun Fe²⁺ iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu belirlenmiştir (Fenton 1894). Daha sonra H₂O₂/Metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin osidantı olarak kullanılmış ve "Fenton Reaktifi" olarak adlandırılmıştır (Kaplan 2007). Fenton ayırıcının oksidasyon gücü asit ortamda hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonu esnasında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2.8 eV) OH• radikallerinin oluşumuna bağlıdır (Gökkuş ve Çiner 2010).

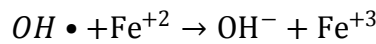
Bu prosesin aşamaları genelde şu şekilde ifade edilmektedir;

- Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3' e ayarlamak,
- Fe(II) tuzu ilave etmek,
- H₂O₂ eklemek,
- Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek (Hanay ve Hasar 2007).

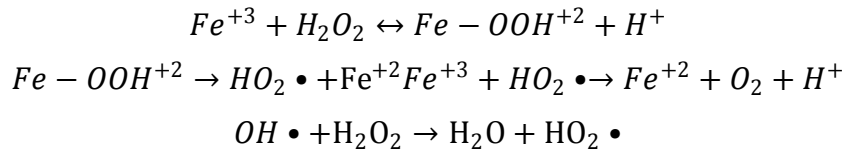
Fenton proses, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



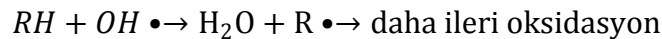
Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.

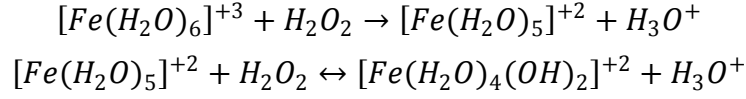


Organik serbest radikaller Fe⁺³ ile okside edilebilir, Fe⁺² ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.

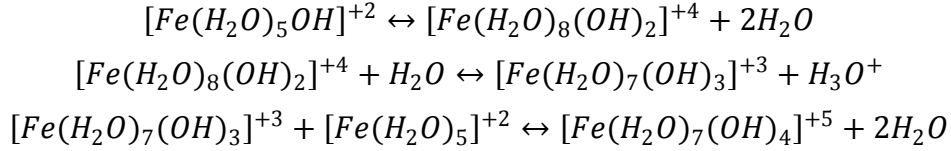




Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

➤ Fenton Sisteminin Avantajları

Zararlı atıkların işleme tabi tutulmasında Fenton reaktiflerinin kullanımı önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır
- Kullanılmayan Fe^{2+} çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilir
- Fe^{2+} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler
- H_2O_2 yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunur
- Fenton reaksiyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir
- H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzlarının ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem ekonomiktir
- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz
- İstenirse organik kirleticiler tamamen H_2O ve CO_2 'e dönüştürülebilir.

Bu kadar çok avantajının yanında, optimum koşullar (pH ve reaktif oranları gibi) sağlandığı takdirde hiçbir dezavantajının olmaması da Fenton reaksiyonu ile oksidasyonun tercihinde en büyük etkidir (Kaplan 2007).

Günümüzde Fenton reaktifi çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksu uygulamaları için, kirlenmiş katı matrislerin iyileştirilmesi için uygulanır (örneğin katılar, çökeltiler veya çamurlar). Ayrıca Fenton oksidasyonu biyoremediasyon (biyoyileştirme) teknikleri ile kombine edilerek de kullanılan bir procestir (ya daha fazla biyolojik ayrışan bileşiklere PAH'ların oksidasyonu için önuygulama olarak ya da kalıntı PAH'lar için son uygulama olarak kullanılır) (Flotron ve ark. 2005).

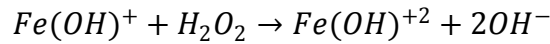
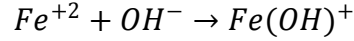
Fe^{+2}/H_2O_2 ve Fe^{+3}/H_2O_2 reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlamaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre %40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir (Alaton ve Gürses 2004).

➤ Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

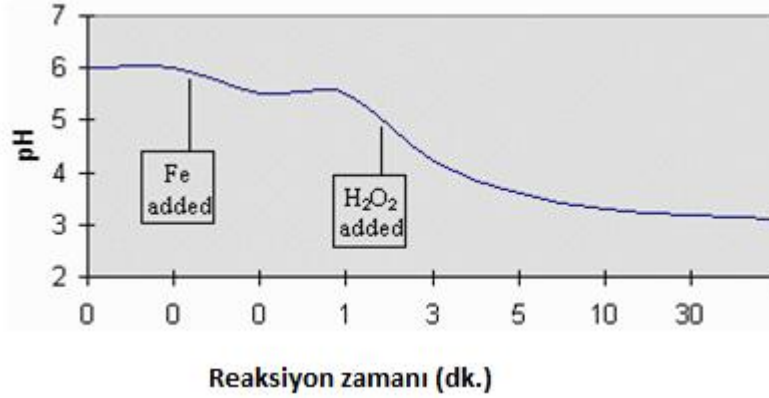
a) pH

pH değeri OH• radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir. H₂O₂'in ayrışması için H⁺ iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH• radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir. pH değeri 1-2 iken oluşan OH• radikalleri, H⁺ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH• radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Solmaz ve ark. 2010).

Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺) şeklinde bulunur. Fe(II) oksidasyonunun ortam pH'sına bağlı olması sadece Fe(II)'nin değil Fe(OH)⁺'in de oksidasyonunu sağlar.



Daha yüksek pH'larda Fe(OH)₃ çökeceğinden H₂O₂'in H₂O ve O₂'e bozunmasına sebep olur. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Kaplan 2007).



Şekil 3.1 Fenton reaksiyonunun tipik pH profili

Bu durum, UV ışınının ortamdaki iletimini engellemesi ve pestisit degradasyonunun azalmasına neden olması nedeniyle Foto-Fenton prosesleri açısından daha önemlidir. Fenton reaksiyonlarında maksimum degradasyon verimi için belirlenen optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, çoğunlukla pH 3 civarındadır (Solmaz ve ark. 2010).

b) Demir İyonu (Fe⁺² / Fe⁺³) Etkisi

Demir iyonları, H₂O₂ üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir. Fenton reaksiyonunda katalist olarak kullanılan demir iyonunun (Fe⁺²/Fe⁺³) değeri ve başlangıçtaki miktarı, H₂O₂ ile reaksiyonu neticesinde oluşan OH• radikalleri miktarına ve dolayısıyla pestisit degradasyonuna etki etmesi nedeniyle önemlidir (Solmaz ve ark. 2010).

Fe⁺² iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda, Fe⁺³ iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-benzeri reaksiyonuna nazaran, OH• radikallerinin oluşumu daha hızlı, miktarı daha fazla ve dolayısıyla pestisit degradasyon verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır (Pignatello, 1992). Fenton reaksiyonunda Fe⁺² iyonu doğrudan H₂O₂ ile reaksiyona girerek OH• radikallerini oluşturur. Fenton-benzeri reaksiyonunda ise Fe⁺³ iyonu önce Fe⁺² iyonuna indirgenir, bu nedenle OH• radikallerinin oluşumu daha yavaştır (Zapata ve ark. 2009).

Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna dönüşür. Bu reaksiyon hızlı ve en fazla pestisit degradasyonunun gerçekleştiği aşamadır. Bu aşamada H_2O_2 hızlıca tüketilir ve daha sonraki reaksiyon kademesinde Fe^{+3} iyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar. Fe^{+3} iyonunun azalımı, Fe^{+2} iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu degradasyon hızını belirleyen adımdır. Fenton reaksiyonu (Fe^{+2}/H_2O_2) çok kısa süre içerisinde Fenton-benzeri (Fe^{+3}/H_2O_2) reaksiyonuna dönüşür.

Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) olması durumunda, Fenton veya Fenton-benzeri reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe^{+3} iyonu, asidik ortamda kolaylıkla $Fe(OH)^{+2}$ formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur. Bu durumda özellikle de Foto-Fenton prosesinde pestisit degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeniyle H_2O_2 'in ayrışması durur ve degradasyon verimi azalır (Solmaz ve ark. 2010).

c) Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Başlangıçtaki H_2O_2 miktarı $OH\cdot$ radikallerinin oluşumuna ve özellikle de pestisit degradasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin mineralizasyonuna etki etmektedir. Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki H_2O_2 miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan H_2O_2 , $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan $HO_2\cdot$ radikallerinin oluşmasına neden olur. $OH\cdot$ radikallerinin, H_2O_2 tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla pestisit degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az H_2O_2 olması durumunda ise daha az miktarda $OH\cdot$ radikali oluşmasından ötürü oksidasyon verimi ve mineralizasyon derecesi düşük olur (Solmaz ve ark. 2010).

Kakarla ve ark. stabilize ve seyreltik H_2O_2 (%5-20)'nin egzotermik Fenton uygulamaları boyunca güvenli bir çalışma ortamı geliştirmediğini bildirmişlerdir. Ama aynı zamanda konsantre H_2O_2 (%30-35 ticari kalite)'ye kıyasla iyileştirme uygulamaları sırasında daha iyi verimle sonuçlanır (Kakarla ve ark. 2002).

d) 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 $OH\cdot$ radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir (Kaplan 2007).

Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H_2O_2 miktarı az ise reaksiyon hızlıdır, reaksiyon süresi kısadır ve degradasyon oranı fazladır. Çünkü; oluşan $OH\cdot$ radikalleri, reaksiyon hızının daha fazla olması nedeniyle öncelikle Fe^{+2} iyonu ile reaksiyona girer, H_2O_2 ile girmez. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H_2O_2 miktarı fazla ise reaksiyon yavaştır, reaksiyon süresi uzar ve degradasyon oranı azalır. Çünkü; Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna indirgenir ve bundan sonraki Fe^{+3} iyonunun zincir reaksiyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar (Solmaz ve ark. 2010).

Neyens ve Baeyens (2003)'ye göre yüksek $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ (≥ 2) oranında üretilen $OH\cdot$, 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. $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ (=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 $[Fe^{+2}]_0/[H_2O_2]_0$ ($\ll 1$) 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).

e) Sıcaklığın Etkisi

Fenton reaktiflerinin bulunduğu ortamda sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun da arttığı 20 °C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Fakat sıcaklık 40-50 °C'nin üzerine çıktığında H₂O₂'ten randımanlı bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır. Bu durum pratik uygulamada sorun yaratır. Bu sorun H₂O₂'in H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden birçok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir.

Fenton reaksiyonu uygulamalarında, yüksek dayanıklılığa sahip atıkların kullanıma uygun hale getirilebilmesi için reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa hızla değil daha ılımlı ve hafifletilmiş bir artışla ulaşmak daha yararlı olacaktır. Bu da H₂O₂'in ortama kontrollü eklenmesiyle mümkün olabilmektedir. Sıcaklıktaki bu ılımlı artış sadece ekonomik yönden değil aynı zamanda güvenlik nedeniyle de istenmektedir (Kaplan 2007).

f) Reaksiyon Süresinin Etkisi

Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, bir çok 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 bir çok atık suyun analizinde girişim yapar ve reaksiyon süresi uzar; bu da istenmeyen bir durumdur. Ortamdaki fazla H₂O₂ pH 7-10 aralığına yükseltilebilir veya bisülfid çözeltileri ile nötralleştirilerek uzaklaştırılabilir (Kaplan 2007).

g) Kirlenici Konsantrasyonu

Genellikle, daha düşük kirlenici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle *p*-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, *p*-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle *p*klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Optimum miktarları belirlenen sabit bir Fe/H₂O₂ oranı için oluşan OH• radikali miktarı da sabittir. Bu nedenle, aynı optimum şartlarda artan pestisit konsantrasyonuna karşı pestisit degradasyon hızı azalma gösterir (Solmaz ve ark. 2010).

h) Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

i) UV Radyasyonunun Etkisi

UV radyasyonu kullanılması ile oluşan Foto-Fenton prosesinin pestisit degradasyon verimi Fenton proseslerine nazaran daha fazladır. Çünkü, UV ışını hem Fenton reaksiyonunda ilave OH• radikallerinin oluşumuna, hem de Fe⁺³ iyonunun indirgenmesi ile Fe⁺² katalistinin tekrar oluşumuna öncülük eder (Solmaz ve ark. 2010).

j) Sıvı /katı (L/S) oranının etkisi

Genellikle kirlenmiş toprak ve atıksu uygulamaları için Fenton prosesinde, L/S oranı 5:1 olan veya daha yüksek L/S oranına sahip çamur sistemleri kullanılır (Northup ve Cassidy 2008). Ancak yüksek L/S (sulu çamurlar)'de uygulanan Fenton prosesi tehlikeli katı atıklarda kirleticilerin uzaklaştırılmasında optimum değildir. Sebebi, kirleticilerin uzaklaştırılması için gerekli uzun zamandan dolayıdır. İlaveten yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip çamurlar ve yüksek hacimlerde atıksular üretilir. Üstelik çamurlar hala tehlikeli atık olabilir ve daha fazla uygulama gerekebilir. Bu yüzden L/S oranı çok önemlidir. L/S, optimum Fenton dozlarında artışın oransız olmasına sebep olur. Geleneksel Fenton prosesi ile kıyaslandığında, SSFP(Yarı katı Fenton prosesi) kontrollü prosestir(L/S kontrol edilebilir faktördür).

Fe(II) ve H₂O₂ arasında oluşan reaksiyon ve etkileşimden OH• üretilir. Fe(II) ve H₂O₂'nin reaksiyonu ve olası etkileşimleri, yüksek L/S'de artar (Fe(II) ve H₂O₂ seyreltik olduğunda). Ancak düşük L/S, tamamen düşük değer değildir. Fakat Fenton reaksiyonunu sağlamak için bir eşik değeri olabilir. Böylece, OH•'nin konsantrasyonu, yüksek L/S'ye kıyasla (örneğin geleneksel sulu çamur sistemleri L/S ≥5:1) düşük L/S'de artmıştır. Bundan dolayı hedef organik kirleticilerin oksidasyonu için daha fazla OH• radikalleri elde edilir. Ayrıca OH•'nin artan miktarları Fe⁺² ile rekabete neden olur. Diğer taraftan, Fe⁺² ve H₂O₂'nin konsantrasyonları, yüksek L/S'de düşer. Bu durumda OH• radikallerinin üretimi düşer, hedef organik kirleticilerin oksidasyon oranı azalır ve ayrılan H₂O₂'nin miktarı artar. Sonuç olarak, OH•'nin üretim ve tüketiminin dengesine dayalı, max miktarda OH•'nin üretilmesini sağlamak için, kesin L/S değeri vardır. Dönüşüm sürecinde dikkat edilen, SSFP(yarı-katı Fenton prosesi)'de ısı ve kütle dönüşümü olabilir. Fenton prosesinin zincir reaksiyonları, ortamda yeterli OH• olduğunda aktive edilebilir. Genellikle ekzotermik reaksiyonlar ile kuvvetli oksidasyon Fenton prosesinde oluşur. Yüksek L/S içeren ortamlarda yüksek kütle dönüşümü ve daha sonra düşük L/S meydana gelir. Hu ve diğ. (2009) yaptığı önceki çalışmada, Fenton reaktiflerinin (Fe⁺² ve H₂O₂) optimum konsantrasyonlarında L/S arttığında kinetik hız azalır. SSFP'de ısı dönüşümünün etkisi kütle dönüşümünde daha büyüktür. Fakat yüksek L/S, ısı dönüşümünü artırır. Fakat bu optimum seçenek değildir. Böylece optimum L/S elde edilmesinde, dönüşüm ve OH•'nin durumunun entegre edilmesi gereklidir (Hu ve diğ., 2011).

3.1.2 Sülfat Radikalı Bazlı İOP'ler

Fenton reaktifi-bazlı İOP'lerin kısıtlarının üstesinden gelebilmek için birçok yeni metot geliştirilmektedir. İOP'lerin bir diğer tipi olan sülfat radikalı-bazlı proseslerine son yıllarda ilgi gittikçe artmıştır. Bu tip proseslerle birçok organik bileşiğin oksidasyonunu yapabilmektedirler. Bu proseslerde en yaygın kullanılan oksidantlar persülfatlar (PS, S₂O₈²⁻) ve peroksimonosülfatlardır (PMS, HSO₅⁻). Bu maddeler genellikle stabildir,

fakat UV, sıcaklık artışı, geçiş metalleri ile birleşme durumunda sülfat ve hidroksil radikali oluştururlar (He ve diğ., 2013). Sülfat radikalleri ($SO_4^{\bullet-}$), OH^{\bullet} radikalleri gibi redoks potansiyelleri 2.5-3.1 V olan çok güçlü oksidanlardır. Bu radikaller pH: 1 – 11 arasında, geniş bir aralıkta birçok organik maddenin oksitlenmesi için kullanılabilir. Sülfat radikallerinin organik maddelerle reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Yuru, 2012).

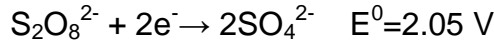


Sülfat radikalleri, nötral pH'te hidroksil radikallerinden daha yüksek redoks potansiyeline (2.5 – 3.1 V) sahiptirler ve asidik pH'ta oksidasyon için hidroksil radikallerinden daha seçicidirler.

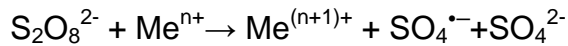
OH^{\bullet} gibi $SO_4^{\bullet-}$ radikalleri de organik maddelerle elektron transferi, hidrojen alma veya hidrojen verme gibi reaksiyonlara girerler. Bununla beraber, sülfat radikallerinin yarı ömrü hidroksil radikallerinden daha uzundur ve bundan dolayı $SO_4^{\bullet-}$ elektron transferi reaksiyonlarında daha seçicidir ve daha verimli oksidant olarak kabul edilebilmektedirler (Yuru, 2012).

$SO_4^{\bullet-}$ radikallerinin üretimi için, persülfat veya peroksimonosülfatlar geçiş metalleri ile termal prosesler ile veya fotokatalitik etkilerle aktive edilmektedir. Geçiş metalleri olarak genellikle Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , V^+ kullanılmaktadır. Termal veya fotokatalitik etkilerle aktivasyon sırasında kullanılan oksidana bağlı olarak sülfat radikalleri veya sülfat ve hidroksil radikalleri birlikte oluşabilmektedir (Yuru, 2012).

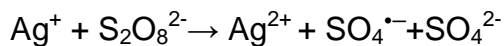
Persülfat iyonları ($S_2O_8^{2-}$) reaksiyonlarda iki elektron alıcı ve termodinamik olarak güçlü bir oksidanlardır. Persülfatın indirgenmesi aşağıda görülen reaksiyonda olduğu gibi iki sülfat iyonunun oluşmasına neden olur (Yuru, 2012).



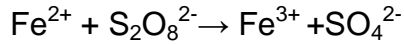
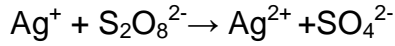
Atıksulardaki toksik maddelerin arıtımı ve kirlenmiş toprakların arıtımı için $S_2O_8^{2-}$ 'in kullanımı bir alternatif proses olarak görülmektedir. Bu oksidanın kullanımı çok önemli avantajlara sahiptir: suda çözünürlüğü yüksektir, maliyeti düşüktür, kolaylıkla sağlanabilmektedir, oda sıcaklığında stabildir ve son ürün olarak tehlikesiz SO_4^{2-} anyonu oluşmaktadır. Ayrıca herhangi bir aktivasyon kullanılsa dahi oda sıcaklığında $S_2O_8^{2-}$ birçok organik madde ile yavaş da olsa reaksiyona girer. $S_2O_8^{2-}$ 'in termal, fotokatalitik ve geçiş elementleri ile aktivasyonu ile $SO_4^{\bullet-}$ oluşumu yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Persülfatın geçiş metalleri varlığında (Ag^+ , Fe^{2+} vb.) sülfat radikali oluşumu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir (Yuru, 2012).



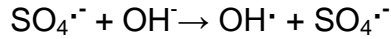
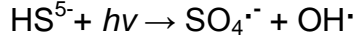
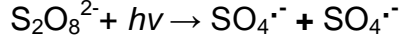
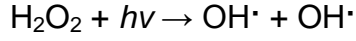
En çok kullanılan aktivasyon metodu geçiş metalleri ile sülfat radikali oluşumudur. Bu metallere Ag^+ ve Fe^{2+} metallerinin kullanımı yaygındır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Yuru, 2012):



Fenton prosesine benzer şekilde ortamda fazla kataliz olması durumunda proses verimi düşmektedir (Yuru, 2012).



Sülfat radikallerinin UV ile üretimi reaksiyonları aşağıdaki şekildedir (Guan ve diğ., 2013):



Aktivasyon metotları arasında termal aktivasyon daha hızlı ve daha az kimyasala ihtiyaç duyduğundan tercih edilebilmektedir (Tan ve diğ., 2013). Termal persülfat oksidasyonu aşağıdaki şekildedir (Deng ve Ezyske, 2011):



Persülfatların termal aktivasyonu sonrasında üretilen sülfat radikalleri toprak ve sudaki birçok organik maddenin bozunmasında kullanılabilir (Tan ve diğ., 2013).

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Başlıca avantajları kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacıdır (Yuru, 2012).

3.2 Adsorbsiyon

Adsorbsiyon işlemi, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorbent)”, katının yüzeyine tutulan gaz veya buharına da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorbsiyon sistemi” denilmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorbsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir (Toprak, 1999).

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorbsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine yerleşirken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşimler sonucunda iç yüzeydeki “kapiler kondenzasyon” adı verilen yoğunlaşma gerçekleşir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen etkileşme zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorbsiyona “fiziksel adsorbsiyon” veya “Van der Waals adsorbsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorbsiyona “kimyasal adsorbsiyon” veya “aktiflenmiş adsorbsiyon” adı verilir (Yörükoğulları, 1997).

Özellikle 1980'den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda “biyolojik adsorbsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmıştır (Toprak, 1999; Kaygusuz, 2010).

Çözünmüş parçacıklar ile adsorbsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorbsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorbsiyondur. Fiziksel adsorbsiyon, düşük adsorbsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorbsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorbsiyona “Van der Waals adsorbsiyonu” da denilmektedir. Fiziksel adsorbsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorbsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorbsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorbsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorbsiyon önemini yitirmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996)

Kimyasal adsorbsiyon ise, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban-adsorplanan arasında kimyasal bağların olduğu adsorbsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–200 kJ mol⁻¹'dir. Ayrıca bu tip adsorbsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorbsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200^oC'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorbsiyon “aktiflenmiş adsorbsiyon” olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna karşın, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorbsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorbsiyon hızı fiziksel adsorbsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorbsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Kimyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorbsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorbsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir. Kimyasal adsorbsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla çok sıkı bir şekilde bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorbsiyon” denilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Fiziksel adsorbsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorbsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorbsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir (Kaygusuz, 2010)

Tablo 3.3’de fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır (Kaygusuz, 2010).

Tablo 3.3 Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorbsiyon	Kimyasal Adsorbsiyon
Adsorbsiyon	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın etkisi <ul style="list-style-type: none"> • Gazlar • Sıvılar • Çözünmüş katılar 	Bazı kimyasal reaktif Maddeler. Çözünmüş katılar.
Sıcaklık sınırı	Sıcaklık arttıkça azalır.	Sıcaklık arttıkça artar.
Adsorbsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Hızı aktiflenme süresi belirler.
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısısı derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

4. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

4.1 Fenton Prosesi

Sanz ve diğ., (2003) tarafından yapılan çalışmada deterjan endüstri atıksularının Fenton prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada farklı pH değerlerinde (2.4-6.0), farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında (1-5 mg/L) ve farklı $[H_2O_2]/[Fenol]$ molar oranlarının (3-40) fenol giderimi üzerine etkisi araştırılan çalışmada fenol giderimi için optimum işletme koşulları pH 3, Fe^{+2} konsantrasyonu 5 mg/L ve $[H_2O_2]/[Fenol]$ molar oranı 4 olarak verilmiştir. Fenton prosesinde demirin çözünürlüğünün pH'ın azalması ile azalmasından dolayı en önemli parametrenin pH olduğu vurgulanmış ve fenol giderim hızının H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olduğu ancak H_2O_2 konsantrasyonunun limit değerinden sonra fenol giderim hızını değiştirmedeği belirtilmiştir.

Barbusinski (2005) tarafından yapılan çalışmada, 2 tip endüstriyel atıksudan 4 farklı atıksuyun fenton prosesi ile arıtımında, farklı H_2O_2 konsantrasyonlarının (2-10 g/L), farklı Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranlarının (0.2-0.75), farklı pH değerlerinin (2-5) ve farklı reaksiyon sürelerinin (2-24 saat) KOİ giderim verimine ve toksisiteye (*Vibrio fischeri*) etkisi araştırılmıştır. Maleik Asit Anhidrit üretilen endüstri atıksuyunda pH; 3'de, 5 g/L H_2O_2 konsantrasyonu ve 0.33 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında 1.5 saat reaksiyon süresi sonunda en yüksek KOİ giderim verimi %87.8 olarak elde edilirken, toksisitenin %100'den %53'e düştüğü gözlenmiştir. 2-etilhekzil Alkol üretilen endüstri atıksuyunda ise pH; 3.5'de, 5 g/L H_2O_2 konsantrasyonu ve 0.5 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında 1.5 saat reaksiyon süresi sonunda %86.3 KOİ giderim verimi gözlenirken, toksisite %98'den %47'ye düşmüştür. Üre-Formaldehit reçine yapıştırıcı üretilen endüstri atıksuyunda ise pH; 3.5'de, 4 g/L H_2O_2 konsantrasyonu ve 0.33 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında 1.5 saat reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi %88.6 iken, toksisite %100'den %88'e düşmüştür. Pestisit içeren endüstri atıksuyunda ise pH; 3.2'de, 5 g/L H_2O_2 konsantrasyonu ve 0.33 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında 1.5 saat reaksiyon süresi sonunda atıksuyun toksik olmayan seviyeye indiği gözlenirken, KOİ giderim verimi %71.7 olarak elde edilmiştir. Diğer 3 tip endüstri atıksuyunda ise H_2O_2 konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin artırılması ile toksik seviyenin %25'in altına düştüğü belirtilmektedir.

Tekin ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, ilaç endüstrisi atıksularında başlangıç pH'ının, başlangıç KOİ konsantrasyonunun ve H_2O_2/Fe^{+2} molar oranının fenton oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Optimum pH değeri 3,5 iken 900-7000 mg/L KOİ konsantrasyonu aralığında en yüksek KOİ giderimi 150-250 H_2O_2/Fe^{+2} molar oranında gerçekleşmiş ve %45-65 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu sonrasında biyolojik arıtma yapıldığında ise, fenton oksidasyonunun biyolojik arıtılabilirliği arttırdığı ve ilaç endüstrisi atıksuyundaki toksisiteyi azalttığı belirtilmiştir.

Özdemir ve diğ. (2008) tarafından pestisit atıksuyunun fenton prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada farklı H_2O_2 konsantrasyonları ve farklı pH seviyeleri araştırılmış olup, fenton prosesinin optimum işletme koşullarının Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonunun sırasıyla 1600 mM ve 0.8 mg/L olduğu 1/1.56 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında, başlangıç pH 3'de ve 30 dakika sonunda en yüksek KOİ giderim verimi %99.8 olarak elde edilmiştir.

Faisal (2009) tarafından fenolik atıksuların fenton prosesi ile arıtımında $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]/[Fenol]$ oranının etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]/[Fenol]$ 3/0.25/1 ile 5/0.5/1 aralığında oranlar uygulanmış ve en yüksek fenol giderimi (~%100) olarak 5/0.5/1 oranında 180 dakika reaksiyon süresinde ve pH 5.6'da elde edilmiştir. Fenol giderimi sırasında fenolün yaklaşık %80'ninin 30 dakika içerisinde dihidroksilbenzenlere dönüştüğü ve birincil oksidasyon ürünün Catechol olduğu belirtilmiştir. Ayrıca arıtım sırasında hydroquinone ve p-benzoquinone gibi ara ürünler de gözlenmiştir.

Bianco ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada kompleks endüstriyel atıksuda başlangıç KOİ konsantrasyonunun, H_2O_2 konsantrasyonunun ve H_2O_2/Fe^{+2} molar oranının fenton prosesine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada başlangıç KOİ konsantrasyonu 10-90 g/L, H_2O_2 konsantrasyonu 19.8-55.2 g/L ve H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 8-22 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %80 olarak, giriş KOİ konsantrasyonunun 32 g/L, $[KOİ]/[H_2O_2]$ oranının 0.58 ve $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ oranının 15 olduğu fenton prosesi koşulunda elde edildiği belirtilmiştir.

Benatti ve Tavares (2012) tarafından karışık kimyasal atıkların fenton prosesi ile arıtımının araştırıldığı çalışmada, $[KOİ]/[H_2O_2] = 1/9$, $[Fe^{+2}]/[H_2O_2] = 4.5/1$ ve pH 4 iken, %79-90 KOİ giderim verimi elde edilirken fenol konsantrasyonunun tamamen giderildiği gözlenmiştir. Atıksuyun içerdiği olduğu Al, Ca, Cr, Fe ve Mg gibi ağır metallerde fenton prosesi ile bir azalma gözlenirken, Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Na, Ni, Pb ve Zn gibi ağır metallerde ise fenton prosesinin bir etkisi olmadığı belirtilmiştir.

Blanco ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, tekstil atıksuyunun fenton prosesi ile arıtımında başlangıç pH değeri 3 olarak seçilerek, farklı Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranlarının ve farklı sıcaklıkların TOK giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. İlk olarak H_2O_2 konsantrasyonu 3300 mg/L seçilerek 1/10, 1/25, 1/15 ve 1/50 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranlarında fenton çalışması gerçekleştirilmiş ve 1/10 molar oranında ilk 30-40 dakikada daha hızlı TOK giderimi elde edilmesine rağmen 200 dakikada her bir oranın TOK gideriminin aynı olduğu görülmüştür. Ancak düşük Fe^{+2} konsantrasyonunda daha fazla H_2O_2 konsantrasyonu kaldığı ve optimum Fe^{+2} konsantrasyonun 216 mg/L olduğu belirtilmiştir. Daha sonra 216 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda, 1/18.75, 1/25 ve 1/56.25 Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranları seçilerek yapılan çalışmada ise %70 KOİ ve %64 TOK giderimi elde edilen optimum Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranının 1/18.75 olduğu belirtilmiştir. Optimum Fe^{+2}/H_2O_2 molar oranında 25°C, 30°C ve 35°C'de yapılan fenton arıtımında ilk 50 dakikada TOK giderim hızının sıcaklık artışı ile arttığı görülmüş ve bu yüzden de optimum sıcaklığın 25°C olduğu belirtilmiştir.

Li ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, akrilik iplik endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile arıtımında başlangıç H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonlarının, başlangıç pH'nın ve reaksiyon süresinin arıtıma etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları 100-800 mg/L, pH 1-7 ve reaksiyon süresi 0,5-4 saat

aralığında seçilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 500-600 mg/L seviyelerinde iken en yüksek KOİ giderimi (%40) elde edilmiş olup, 700 ve 800 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında ise KOİ giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu ise 300 mg/L iken %42.5 KOİ giderim verimi elde edilmiş olup, 300 mg/L konsantrasyondan sonra KOİ giderim verimi düşmüştür. Çalışmada optimum pH değeri 3 olarak belirtilirken, reaksiyon süresi 2 saate kadar KOİ giderim veriminde artış gözlenmiştir. $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=300$ mg/L, pH=3 ve 2 saat reaksiyon süresinde en yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiş olup, bu şartlarda %65.5 KOİ giderim verimi elde edildiği belirtilmiştir.

Mustafa ve diğ. (2013) tarafından yapılan çalışmada atıksulardaki yağ miktarının foto-fenton prosesi ile gideriminde H_2O_2 konsantrasyonunun, Fe^{+2} konsantrasyonunun, sıcaklığın ve başlangıç yağ konsantrasyonunun fenton prosesine etkisi araştırılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 400 mg/L değerine kadar arttırıldığında KOİ giderim verimi (%54) artarken, 400 mg/L'den sonra KOİ giderim veriminin düştüğü belirtilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi (%54) 40 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda 150 dakika reaksiyon süresinde elde edilirken, optimum pH 3 olarak verilmiştir. Yağ giderim verimi ise 20°C'de %66, 30°C'de %72 olarak elde edilirken, 40°C'de %69'a düşmüştür. Başlangıç yağ konsantrasyonu 500 mg/L'den 2000 mg/L'ye yükseldiğinde yağ giderim veriminin %79'dan %50'ye düştüğü belirtilmiştir.

Farklı endüstriler ile yapılan diğer araştırmalar ve elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı endüstri atıksularının Fenton prosesi ile arıtımında elde edilen sonuçlar

Atıksu	Başlangıç Konst.	İşletme Koşulları						Giderim (%)	Referans
		pH	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (dak.)	H ₂ O ₂ Konst.	Fe ⁺² konst	[H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]		
Akrilik İplik Fab. Atıksuyu	4500 mg/L KOİ	3	25	180	500 mg/L	300 mg/L		%65.5 KOİ	Li ve diğ., 2012
Tekstil Fab. Atıksuyu	465 mg/L TOK	3	25	50	1650 mg/L	216 mg/L		%64 TOK	Blanco ve diğ., 2012
Yüzey Aktif Madde atıksuyu	6 mg/L ABS ve 6 mg/L LAS	3	30	50	60 mg/L		1.80	ABS ve LAS %95	Lin ve diğ., 1999
Kok Kömürü Atıksuyu	7500-8400 mg/L KOİ	<6.5	25	60	0.3 M	3 g/L	-	%44-50 KOİ ve %95 fenol	Chu ve diğ., 2012
İlaç Fab. Atıksuyu	362 g/L KOİ	4	40	-	3 M	0.3 M	-	%56.4 KOİ	Martinez ve diğ., 2003
İlaç Fab. Atıksuyu	900-7000 mg/L	3.5	25		0.3 M	0.002 M	155	%45-65 KOİ	Tekin ve diğ., 2006
Pestisit Atıksuyu	11.4 g/L KOİ	3	20	30	0.8 mg/L	1.6 M	1.56	%99.8 KOİ	Özdemir ve diğ., 2008
Zeytinyağı Fab. Atıksuyu	40 g/L KOİ	3	-	-	120 mM	12mM	10	%47 KOİ	Dogruel ve diğ., 2009
Pyridine Üretim Atıksuyu	22 g/L KOİ ve 1.7 g/L pyridine	3	-	180	900 mg/L	3 g/L	0.3	%66 KOİ ve %62.4 pyridine	Padoley ve diğ., 2011
3-cyanopyridine Üretim Atıksuyu	25 g/L KOİ ve 0.7 g/L 3-cyanopyridine	3	-	150	600 mg/L	2.4 g/L	0.25	%84 KOİ ve %80 3-cyanopyridine	Padoley ve diğ., 2011
Mantar Pişirme Atıksuyu	1505 mg/L TOK ve 5 g/L KOİ	3.2	30	-	10.6 g/L	-	5	%66.4 TOK ve %87.3 KOİ	Guedes ve diğ., 2003
Deri Atıksuyu	1803 mg/L KOİ	2.5	-	180	15 g/L	1 g/L	15	%83 KOİ	Dantas ve diğ., 2003
Kağıt Hamuru Fab. Atıksuyu	400 mg/L KOİ ve 10 mg/L TOK	5	25	30	50 mM	2.5 mM	20	%88 TOK ve %89 AOX	Catalkaya ve Kargi, 2009
Sızıntı Suyu	10.54 g/L KOİ	3		180	3300 mg/L	275 mg/L	-	%30 KOİ	Lopez ve diğ., 2004
Sızıntı Suyu	1000 mg/L KOİ	2.5	25	30	0.075 M	0.05 M	1.5	%61.3 KOİ	Zhang ve diğ., 2005
Kozmetik Fab. Atıksuyu	2720 mg/L KOİ	3	25	250	5090 mg/L	200 mg/L	-	%45 TOK	Bautista ve diğ., 2007

alkylbenzene sulfonate (ABS), linear alkylbenzene sulfonate (LAS), adsorbable organic halogens (AOX)

4.2 Sülfat Radikali Bazlı İOP'ler

He diğ. (2013) siyano bakterilerden kaynaklanan bir toksin olan cylindrospermopsinin (CYN) hidroksil ve sülfat radikalleri ile giderimi üzerinde çalışmışlardır. Sülfat ve hidroksil radikallerinin üretilmesi için hidrojen peroksit, persülfat ve peroksimonosülfat UV-254 nm ile aktive edilmişlerdir. Çalışmada CYN'nin giriş konsantrasyonu 1µM olarak alınmıştır. Oksidant dozu giriş konsantrasyonu 1mM olarak alınmış ve sırasıyla UV/H₂O₂ ile UV akısı 80 mJ cm⁻²'de %75, UV/S₂O₈²⁻ ile UV akısı 20 mJ cm⁻²'de %100 ve UV/HSO₅⁻ ile UV akısı 40 mJ cm⁻²'de %100 giderim sağlanmıştır. Her iki radikal kullanıldığında da doğal organik maddeler ve alkalinitenin radikalleri süpürücü etkisi görülmüştür (He ve diğ., 2013).

Atrazinin giderilmesi ile ilgili bir çalışmada ise manyetik bakır ferrit (CuFe₂O₄) kullanımı ile peroksimonosülfat aktivasyonunun oldukça iyi olduğu görülmüştür. Çalışmada 1mM PMS ve 0.1 g/L CuFe₂O₄ kullanılarak atrazinin %98'inin ilk 15 dakikada bozunduğu görülmüştür. CuFe₂O₄ hidrojen peroksit ve peroksidisülfat aktivasyonu için kullanıldığında ise herhangi bir kataliz etkisi olmamıştır. Çalışma sonuçlarına göre atrazinin katalitik bozunması PMS ve CuFe₂O₄ miktarlarıyla artmış fakat suda bulunan doğal organik madde konsantrasyonlarıyla azalmıştır (Guan ve diğ., 2013). Deneyler erlenlerde yapılmış ve 150 rpm'de karıştırılmıştır. Numuneler hazırlanırken gerekli miktarlarda peroksimonosülfat ve atrazin stok çözeltisi karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH'ı perklorik asit veya sodyum hidroksit ile ayarlanmıştır. Reaksiyon başladıktan sonra kataliz eklenmiştir. Numuneler Whatman GF/F cam elyafı filtrelerle süzölmüş ve analiz edilmeden önce sodyum nitrit veya askorbik asit ile reaksiyon sonlandırılmıştır (Guan ve diğ., 2013).

Deng ve Ezyske (2011) sülfat bazlı ileri oksidasyon prosesi ile sızıntı sularındaki bozunamayan organik maddeler ve amonyak giderimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada tüm denemeler sıcaklık kontrollü yapılmış ve persülfat aktivasyonu sıcaklık ile gerçekleştirilerek sülfat radikalleri üretilmiştir. KOİ ve amonyak azotu giderimini etkileyen üç faktör olan pH (3 – 8.3), sıcaklık (27 – 50 °C) ve KOİ'ye bağlı S₂O₈²⁻ kimyasal dozları (S₂O₈²⁻:12KOİ₀= 0.25 -2.0) incelenmiştir. Çalışma sonuçlarında asidik pH'ta, yüksek sıcaklıkta ve yüksek kimyasal dozlarda KOİ ve amonyak giderim verimleri yüksek bulunmuştur. Ayrıca çalışmada hidroksil radikallerinin amonyak oksidasyonunu tam olarak gerçekleştirmediği ve amonyak gideriminde sülfat radikallerinin hidroksil radikallerine göre daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca termal sülfat radikali üretimi ile fenton prosesi karşılaştırıldığında aynı dozlarda sülfat radikalleri ile KOİ giderimi %91 iken, fenton ile giderim %40 olarak bulunmuştur. Termal persülfat aktivasyonunda 27, 40 ve 50°C'de çalışılmıştır. Persülfat kaynağı olarak sodyum persülfat (Na₂S₂O₈) kullanılmıştır. Oksidasyon gerekli miktarda Na₂S₂O₈ eklenerek başlatılmış ve numuneler 150 rpm'de karıştırılmıştır. Persülfat ölçümü için 0.5 mL numune alınarak 20 mL Nal ve niaşasta indikatörü ile karıştırılmıştır. Eğer numune mavi ise numunede hala persülfat mevcut olduğu aksi taktirde persülfatın bozunduğu anlaşılmıştır. Persülfat tamamen tükendikten sonra KOİ ve amonyak analizleri yapılmıştır (Deng ve Ezyske, 2011).

Asetik asidin sülfat radikalleri ile bozunması ile ilgili yapılan bir çalışmada da S₂O₈²⁻'nin fotolizi ile H₂O₂/UV sistemi karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda SO₄⁻ radikalleri ile yapılan oksidasyonun OH[·] radikalinden daha verimli olduğu görülmüştür (Criquet ve Leitner, 2009)

Sülfat ve hidroksil radikalinin fenol oksidasyonunda kullanımı ve karşılaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada ise UV bazlı aktivasyon ile PS, PMS ve H₂O₂ kullanılmıştır. Çalışmada giriş oksidan konsantrasyonlarının fenol ve TOK giderim verimlerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarında tüm çalışılan reaksiyon şartlarında fenolün reaksiyon sabiti $0.069 \pm 0.0002 - 0.382 \pm 0.003 \text{ dk}^{-1}$ arasında olmak üzere tam bozunduğu ve PS (20mM), H₂O₂ (30mM) ve PMS (20mM) şartlarında TOK gideriminin de %97'nin üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir (Ölmez-Hancı ve Arslan-Alaton, 2013).

4.3 Adsorpsiyon

Pitakpoolsil ve Hunsom (2013), biyodizel atıksuyundan kirletici gideriminde adsorban olarak chitosan kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyon süresi (0.5-5 saat), başlangıç atıksu pH'ı (2-8), adsorban dozajı (1.5-5.5 g/L) ve karıştırma hızı (120-350 rpm)'nin adsorpsiyona etkisi BOI, KOI ve yağ-gres ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen optimum şartlarda (3 saat adsorpsiyon süresi, başlangıç atıksu pH'ı 4, 3.5 g/l chitosan dozajı ve 300 rpm karıştırma hızı) BOI, KOI ve yağ gres adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 236, 4503 ve 140 mg/g olarak belirlenmiştir. BOI, KOI ve yağ-greste adsorpsiyonla giderim yüzdeleri sırasıyla %76, 90 ve 67 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği Langmuir izotermi ile oldukça uyumlu olduğu ve tüm kirleticilerin chitosan üzerinde adsorpsiyonun fiziksel proseslerle olduğu belirlenmiştir. Çalışmada chitosanın HNO₃ veya NaOH ile muamelesi sonucu yeniden kullanımı da araştırılmıştır. Kullanılmış bitkisel yağdan biyodizel üreten tesisten alınan atıksu, adsorpsiyon öncesinde pH'ı 2 ye düşürmek için H₂SO₄ ile muamele edilmiştir. Karışım üstteki yağdan zengin faz ve alttaki asidik sulu fazın ayrılabilmesi için 30 dakika bekletmeye bırakmadan önce 2 saat çalkalanmıştır. İki faz yavaş dekantasyon ile ayrılmıştır. Kalan deşarj edilecek atıksu veya sulu faza chitosan ile adsorpsiyon uygulanmıştır. Adsorpsiyon aşamasında, atıksu pH'ı NaOH ile pH 2-8 arasına ayarlanmıştır. 100 ml atıksu kullanılarak 1.5-5.5 g/l chitosan konsantrasyonu, sabit karıştırma hızı (120–350 rpm) 0.5-5 saat arası adsorpsiyon süresinde adsorpsiyon uygulanmıştır. Daha sonra arıtılmış atıksu adsorbandan filtrasyonla ayrılmıştır. Arıtılmış atıksuda BOI, KOI, yağ-gres, TÇM, ve TAKM ölçülmüştür. Kullanılmış chitosanın geri kazanılabilirliğini test etmek için, 0.35 g kullanılmış chitosan 0.05-0.2 M arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki 100 ml HNO₃'e (veya NaOH) daldırılmış ve 300 rpm sabit hızda üç saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından fazla asidi gidermek için distile suyla birkaç kez yıkanmış ve yeniden kullanıma hazır hale getirmek için 24 saat 70 °C'de kurutulmuştur. Geri kazanılmış chitosanla biyodizel üretimi atıksuyunun arıtılması için deneyler yapılmıştır. Yeni ve geri kazanılmış chitosanın her ikisi de SEM ve FTIR ile incelenmiştir. Adsorpsiyon zamanı, başlangıç atıksu pH'ı, chitosan dozu ve karıştırma hızının adsorpsiyonla BOI, KOI ve yağ-gres giderimine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, artan adsorpsiyon zamanı ile adsorpsiyon artmıştır. Yüksek karıştırma hızı, adsorpsiyon dengesine sebep olarak adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olmuştur. Diğer yandan artan başlangıç atıksu pH'ı veya chitosan dozu adsorpsiyon kapasitesinde asimetric normal dağılıma sebep olmuştur. Anlık kirletici giderimi için, optimal şartlar olarak adsorpsiyon süresi olarak üç saat, başlangıç atıksu pH'ı olarak 4, chitosan dozu olarak 3.5 g/l ve karıştırma hızı olarak 300 rpm belirlenmiştir. Arıtılmış atıksuyun dört tekrarın ardından kabul edilebilir özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Chitosanın yeniden kullanılabilirliği deneylerinde, 0.2 M NaOH, HNO₃'ten daha verimli bulunmuştur. Geri

kazanımda kullanılan kimyasal konsantrasyonu arttıkça geri kazanma verimiminin arttığı bulunmuş, bununla beraber geri kazanım sayısı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir.

Ahn ve diğerleri (1999), yüksek tuzluluk, renk ve biyolojik olarak ayrıştırılmayan organik içeriğine sahip boya atıksularının ön arıtılmasında Fenton oksidasyonu ve aktif karbon adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Her bir üretim prosesinden gelen atıksu akımları ayrı ayrı R1, R2 ve R3 olarak sınıflandırılmıştır. BOI_5/KOI oranı 0.4'ten küçük olan akım biyolojik olarak parçalanabilirliği gösteren BOI_5/KOI oranını arıtmak için Fenton oksidasyonu veya aktif karbonla arıtılmıştır. Fenton oksidasyonu uygulanan akım için, optimum Ph 3 ve minimum $H_2O_2:FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dozu 700:3500 mg/l olarak bulunmuştur. Başlıca metanolden oluşan R3 akımı aktif karbon adsorpsiyonu ile verimli şekilde arıtılmıştır. BOI_5/KOI oranı 0.06'dan Fenton oksidasyonu ile 0.432'ye, aktif karbon adsorpsiyonu ile 0.31'e çıkarılmıştır. Biyolojik arıtma verimini artırmak için ayrıca sabit yataklı reaktör de incelenmiştir. Buna ek olarak boya atıksuyunun arıtılması için son arıtma olarak Fenton oksidasyonu da denenmiştir. Buna göre, giriş KOI ve tuzluluk oranı arttıkça, çıkıştaki askıda katı madde ve KOI oranı artmıştır. Fakat, mikroorganizmalar değişen şartlara uyum sağladığında, sabit yataklı reaktörün arıtma verimi, yüksek KOI ve tuzlulukta çalışacak hale gelmiştir. Çalışmada kimyasal oksidasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, sabit yataklı biyofilm reaktör ve son arıtma olarak Fenton oksidasyonundan ibaret bir prosesin, yüksek tuzluluk, renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik içeriğine sahip atıksuyun arıtılmasına uygun olabileceği belirtilmiştir.

Kulkarni ve diğ. (2012), adsorban olarak hindistan cevizi kabuğunu kullanarak atıksudan fenol giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon akışkan yataкта gerçekleştirilmiştir. Çalışmada konsantrasyon, akış oranı ve adsorban partikül büyüklüğü gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Fenol konsantrasyonu arttıkça adsorban doygunluk yüzdesi artmıştır. Ayrıca akış oranı arttıkça adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur. Fakat, adsorban partikül büyüklüğü arttıkça adsorban doygunluk yüzdesinin azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada 0.420 milimetrelik partikül büyüklüğünün verimli olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçları Freundlich izotermiyle oldukça uyumlu bulunmuştur.

Rathi (2002), çalışmasında Hindistan'da tipik bir arıtma tesisinin birincil, ikincil ve üçüncül arıtma şeklinde olduğundan bahsetmiş ve birincil arıtma boyunca biyolojik arıtmada mikroorganizmaların aktivitesine ters etki yaratan asit/alkali ilavesi ile atıksu nötralizasyonunun toplam katı konsantrasyonunu artırdığını belirtmiştir. Çalışmada adsorpsiyonun birincil arıtma olarak uygulanması ile biyolojik arıtma veriminin artırılması amaçlanmıştır. Çalışma çeşitli kimyasal tesislerden alınan atıksu numuneleri ile aktif karbon, bentonit ve linyit gibi adsorbanlarla yürütülmüştür. Adsorbanın inatçı organiklerin giderimine etkisi KOI ve renkteki azalma incelenerek belirlenmiştir. KOI sonuçlarının, KOI değerini tahmin etmek için en az deneysel çalışmayı gerektiren Rathi- Puranik eşitliği gibi çeşitli modellere uyduğu belirlenmiştir. Çalışmada bahsedilen modelin iki veri noktası gerektirdiği ve en az deney ile verilen bir sistemde KOI değerini ve ayrıca dengedeki KOI konsantrasyonunu tahmin ettiği ispatlanmıştır.

Wang ve diğ. (2013), çalışmalarında tekstil boyama ve son işlemlerden kaynaklanan ve boya ve ağır metal içeren kompleks atıksuyun arıtılması için kompozit materyal geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada adsorban olarak kullanılacak Fe-Ni/Al₂O₃

and Fe–Ni/CNTs nanokompozit materyalini oluşturmak üzere alüminyum oksitte (α -Al₂O₃) depolanmış demir-nikel nanopartikül ile karbon nanotüp kullanılmıştır. AO7, HSeO₃⁻ ve Pb²⁺ için Fe–Ni/Al₂O₃ ve Fe–Ni/CNTs nin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 5.46, 8.28, 27.02, ve 25.6 mg/g, 15.29 ve 17.12 mg/g olarak belirlenmiştir. Negatif yüklü kompozit materyalin anyonik kirleticilerin adsorpsiyonunda daha verimli olduğu bulunmuştur. Çalışmada adsorban tipi, demir miktarı, çözelti pH'ı, AO7 konsantrasyonu, Pb²⁺ konsantrasyonu, HSeO₃⁻ konsantrasyonu ve reaksiyon zamanı gibi değişkenler incelenmiş ve optimal şartlarda AO7, HSeO₃⁻ ve Pb²⁺ nin Fe–Ni/CNTs'de adsorpsiyon veriminin %90'a ulaştığı belirlenmiştir. Fe–Ni/CNTs nin adsorban olarak kullanıldığı durum Freundlich izotermi ile R² 0.98 olacak şekilde uyumlu bulunmuştur.

Thirugnanasambandham ve diğ. (2013), çalışmalarında karıştırma zamanı 1-3 dakika, pH 2.5-5.5, chitosan dozu 0.3-0.6 g/l, çöktürme zamanı 10-20 dakika gibi çeşitli şartlarda gri atıksuyun arıtılmasını araştırmış ve bulanıklık, BOI ve KOI giderimine proses değişkenlerinin etkisini incelemiştir. Buna göre, tüm değişkenlerinin giderim üzerinde önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar ANOVA analizi ile değerlendirilmiş ve tahmin için ikinci derece polinomial model geliştirilmiştir. Optimum koşullarda, bulanıklık (%96), BOI (%91) ve KOI giderimi (%73) tahmin edilen değerlerle oldukça yakın bulunmuştur. Optimum şartlar, 2 dakika karıştırma zamanı, pH 4, 0.6 g/l chitosan dozu ve 20 dakikalık çökeltme zamanı olarak belirlenmiştir.

Vazquez ve diğ. (2007), biyolojik arıtma sonrası kok atıksularının biyolojik arıtmaya dirençli az miktarda fenol bulundurabileceğinden bahsetmiş ve adsorban olarak granül aktif karbon ve XAD-2, AP-246 ve OC-1074 reçineleri kullanarak biyolojik arıtma sonrası atıksudan fenol ve KOI giderimini araştırmışlardır. Çalışmada denge, kinetik ve kolon deneyleri yapılmış ve denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine, kinetik verilerin ise Lagergren eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. En iyi sonuçlar granül aktif karbon ile elde edilmiştir. Denge denemelerinde, granül aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 1.48 mg/g bulunurken, AP-246 ve OC-1074 için sırasıyla 0.07 ve 0.04 olarak belirlenmiştir. Kinetik denemelerde, Lagergren adsorpsiyon parametresi, q_e granül aktif karbon, AP-246 ve OC-1074 için sırasıyla 1.69, 0.15 ve 0.14 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Kolon denemelerinde, granül aktif karbonun dinamik kapasitesi 480 yatak hacmine kadar 1.82 mg mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu hacme kadar asimptot görünümünden dolayı doyunu gözlenmemiştir, buna rağmen aynı hacimde AP-246 ve OC-1074 reçineleri doyunluğa ulaşmıştır. Bu iki reçine tipi benzer doyunluk kapasitesine sahiptir ve doyunluk kapasiteleri 1.1 mg ml⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yüksek yüklü endüstriyel biyolojik arıtma atıksuyundan kalıntı fenol aktif karbon kullanılarak verimli şekilde giderilebilmiştir. Adsorpsiyon sonrası kirletici konsantrasyonları kentsel atıksu arıtma tesisine gönderilebilecek seviyelere ulaşmıştır. Test edilen diğer adsorbanlar (XAD-2, AP-246 and OC-1074 reçineleri) , özellikle XAD-2 düşük adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak daha yetersiz bulunmuştur

Margot ve diğ.(2013), konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde az miktarda giderilen farmasotikler ve pestisidler gibi organik kirleticilerin deşarj öncesi ileri arıtma gereksiniminden bahsetmiş ve İsviçre Lozan'da bulunan iki geniş ölçekli pilot ileri arıtma tesisi bir yıl boyunca incelenmiştir. Arıtma işlemi, ozonla oksidasyon sonrası kum filtrasyonu, toz aktif karbon adsorpsiyonu sonrası ultrafiltrasyon veya kum filtrasyonu şeklinde uygulanmıştır. Çalışmada farmasotikler, pestisidler, endokrin

bozucular, ilaç metabolitleri ve diğer yaygın kimyasallar gibi yetmişten fazla problemleri kirletici arıtmanın çeşitli aşamalarında düzenli olarak ölçülmüştür. Buna ek olarak çıkış suyunun toksisitesini değerlendirmek üzere, Yeast Estrogen Screen, kombine alg bioassay ve balık testi uygulanmıştır. Her iki arıtma da çıkış suyunda önemli oranda iyileşmeye neden olmuştur. Mikrokirleticiler $5.7 \text{ mg O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ortalama ozon veya $10\text{-}20 \text{ mg. L}^{-1}$ toz aktif karbon dozunda hamsu ile kıyaslandığında, ortalama %80 oranında giderilmiştir. Bileşenlerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak (elektron zengini yarı ürünler, yük ve hidrofobiklik), ozon veya toz aktif karbon daha çok işe yaramıştır. İki ileri arıtma yöntemi de çıkış suyunda toksisitede net bir azalma sağlamış, bunun yanında, toz aktif karbon-UF'nin veriminin bir miktar daha fazla olduğu belirlenmiştir. İki arıtma da benzer etki göstermiş olup daha ileri kriterleri güvenlik, çamur depolama, dezenfeksiyon gibi yerel sınırlamalar, işletme uygunluğu ve maliyet ile ilgilidir. Çalışmada içme suyu kaynağı veya rekreasyonel sular gibi hassas alıcı sular için, toksisitede güçlü bir azalma ile birlikte çıkış suyunda tam dezenfeksiyon sağlayarak, problemleri yan ürünler oluşturmadan birçok mikro ve makro kirleticiyi gideren toz aktif karbon-UF arıtması yüksek maliyetine rağmen en uygun seçenek olarak düşünülebileceği belirlenmiştir. Ham atıksuda belirlenmiş yetmişten fazla organik mikrokirleticinin, konvansiyonel arıtmada 50'si %50'nin altında arıtma verimi ile arıtılabilmektedir. Nitrifikasyon adımının eklenmesi 24 kirleticinin gideriminde önemli artışa neden olmuştur. Çalışılan işletme şartlarında, ozonun toz aktif karbona göre daha bileşene özgü olduğu belirlenmiştir. Ozonun bazı bileşenleri neredeyse tamamen giderdiği, bununla birlikte toz aktif karbonun geniş ölçekte mikroorganizmaları gidermede daha verimli olduğu belirlenmiştir. Ozonun etkinliği elektron zengini yan ürünler ile alakalı iken, toz aktif karbonun etkinliği hidrofobik veya pozitif yüklü bileşenler için artmıştır. Çalışmada iki arıtma sistemi de, toz aktif karbon giderimi için kum filtresi uygulanması durumunda geniş ölçekli ve uzun dönem işletme için benzer maliyetlere sahip ve uygun bulunmuştur.

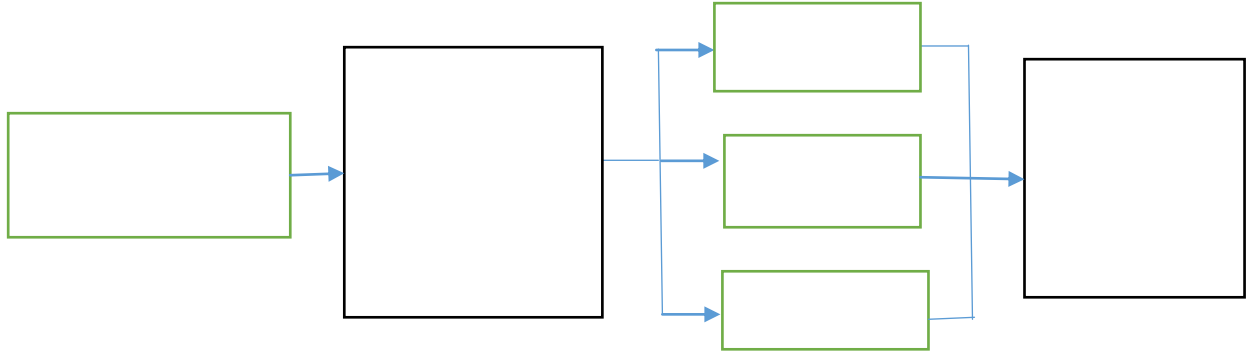
Abdelkreem (2013), çalışmasında atıksudan zeytin fabrikası atıkları ile fenol giderimini hem kesikli hem de sürekli sistemde incelemiştir. Çalışmada kesikli sistem çalışmaları işletme zamanı, başlangıç fenol konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı gibi parametreleri çeşitlendirerek yürütülmüştür. Kolon modu adsorpsiyon çalışmaları, başlangıç fenol konsantrasyonu, yatak yüksekliği ve volumetrik akış hızı gibi parametreleri çeşitlendirerek yapılmıştır. Adsorpsiyonun başlangıç fenol konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve yatak yüksekliği arttıkça ve volumetrik akış hızı azaldıkça arttığı belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerine Freundlich Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich gibi iyi bilinen izoterm eşitlikleri uygulanarak çeşitli parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli sistem için 0.25-1 gram arası sabit miktarda zeytin atığı ile 20 ml çeşitli konsantrasyonlarda fenol çözeltisi (50-700 mg/L) içeren 250 mililitrelik erlenlerle yürütülmüştür. Erlenler 150 rpmde çalkalanmıştır. Sulu çözeltiden fenol giderimi için zeytin fabrikası atıklarının adsorban olarak kullanıldığı çalışmada Dubinin Radushkevich (D R) adsorpsiyon izotermine deneysel verilere en iyi uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik ile tahmin edilebilmiştir. Akışkan yatak incelemelerinde, akış oranı arttıkça, kırılma noktası eğrisi dikleşmiştir. Kırılma noktası erkenden gözlenmiştir ve çıkış fenol konsantrasyonu oranı hızla artmıştır. Daha küçük yatak yükseklikleri için, çıkış fenol konsantrasyonu oranı, yüksek yatak yüksekliğine nazaran daha hızlı artmıştır. Daha büyük başlangıç fenol konsantrasyonları için, dikleşen kırılma eğrisi elde edilmiştir ve kırılma noktası daha sonra yakalanmıştır. Maksimum giderim 1g zeytin atığı dozunda başlangıç fenol dozunun %85'inin

giderimi şeklinde gerçekleşmiştir. Fenol giderimi, zeytin atığı dozu 0.25'ten 1 grama çıkarıldığında hızla %52'den %85'e artmış ve 1gram dozda maksimumu vermiştir. Çalışma sonuçları zeytin atıklarının sulardan fenol gideriminde kullanım için uygun olduğunu göstermiştir.

Kuswaha ve diğ.(2010), çalışmasında sentetik mandıra atıksuyundan ticari aktif karbon ve dip uçucu külü ile KOI giderimini incelemiştir. Sentetik mandıra atıksuyu için optimum şartlar 4.8 başlangıç pH'ı, 20 g/l ticari toz aktif karbon veya dip uçucu külü adsorban dozu ve 8 saatlik temas süresi şeklinde belirlenmiştir. Çalışmada yalancı ikinci derece kinetik modelin kinetik verilere uyduğu ve Redlich–Peterson izoterminin ticari aktif karbon ve dip uçucu külü için denge verilerini en iyi temsil ettiği belirlenmiştir. Entropi ve entalpi değişimleri, ticari aktif karbon ve dip uçucu külü için sırasıyla 125.85 kJ/mol K ve 91.53 kJ/mol; ve 25.71 kJ/ mol K ve 17.26 kJ/mol olarak tahmin edilmiştir. Gibbs serbest enerjisindeki negatif değişim adsorpsiyonla arıtmanın anlamlı olduğunu ve uygunluğunu göstermiştir. Çalışma sentetik mandıra atıksuyundan KOI gideriminde ticari aktif karbonun dip uçucu külünden daha verimli olduğunu ispatlamıştır. Toplam adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu belirlenmiştir. Buna göre, çalışmada elde edilen ticari aktif karbon ve dip uçucu külü kurutularak yakılabilir veya yakıt briketi üretiminde kullanılabilir sonucu çıkarılmıştır.

5. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner ve varil yıkama konularında hizmet veren bir geri dönüşüm endüstrisinden oluşan atıksuların çeşitli yöntemlerle arıtılması üzerine çalışılmıştır. Şekil 5.1'de deneysel plan verilmiştir.



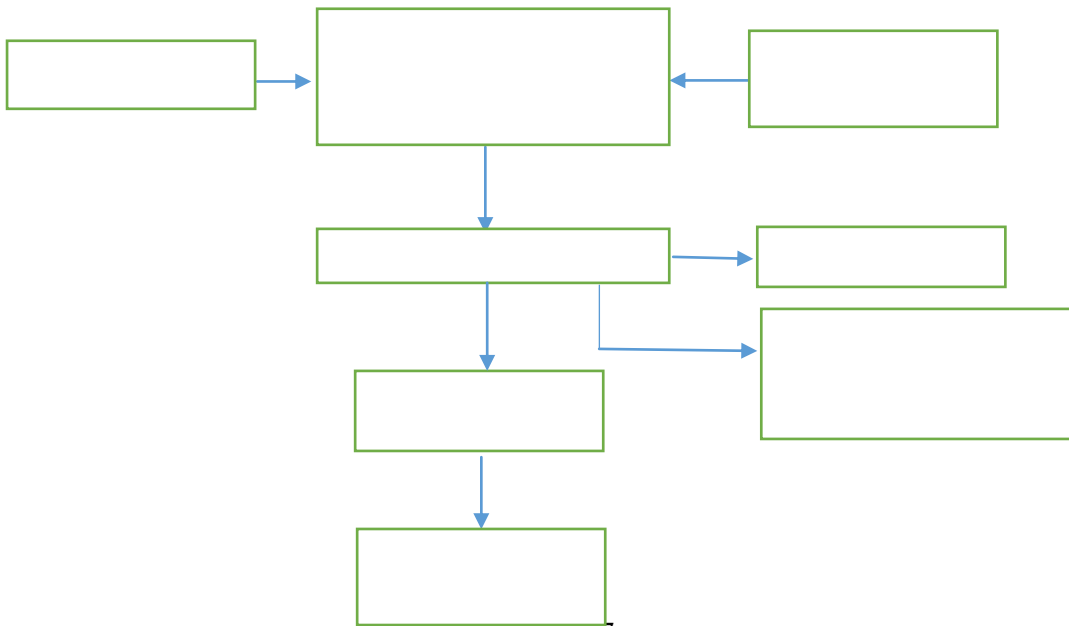
Şekil 5.1 Deneysel plan

5.1 Endüstrinin Tanıtımı

Ulaş Çorlu/Tekirdağ mevkinde bulunan işletme 4057 m² açık alan, 2000 m² kapalı alan üzerine kurulmuştur. Tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner ve varil yıkama konularında faaliyet göstermektedir. Tesiste 150110 tehlikeli atık koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve plastik bidon alımı, temizlenmesi ve satışı ile sac varillerin alımı, temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Tesisin faaliyeti,

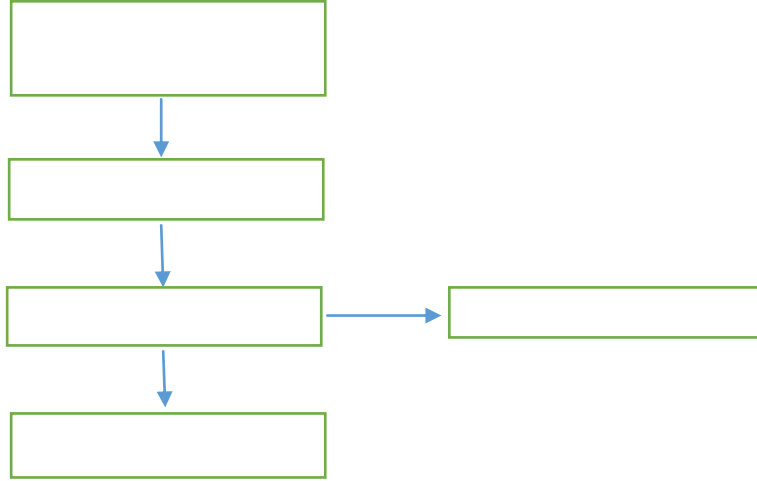
- IBC konteyner ve varil yıkama faaliyeti
- Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti

olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Konteyner ve varil yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları Şekil 5.2'de verilmektedir.



Şekil 5.2 Konteyner ve varil yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları

Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti akım şeması ise Şekil 5.3'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bu faaliyet sırasında kırma işleminden atıksu oluşmaktadır.



Şekil 5.3 Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti akım şeması

Tesiste oluşan evsel atıksu miktarı 2 m³/gün ve endüstriyel atıksu miktarı 20 m³/gün'dür. Bu atıksular dengeleme havuzuna alınıp, kimyasal arıtmada FeCl₃ kullanılarak koagülasyon-flokülasyona tabi tutulduktan sonra biyolojik arıtma ile arıtılmaktadır. Tesisten çıkan atıksular SKKY, Tablo 19 Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları'na tabiidir.

5.2 Atıksu Karakterizasyonu

Atıksu numuneleri, tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner ve varil yıkama konularında hizmet veren bir geri dönüşüm endüstrisi dengeleme havuzundan alınmıştır. Atıksu numuneleri 10 lt'lik asitle yıkanmış polietilen şişelerde alınmıştır. Dengeleme havuzu bekleme süresi bir gündür. Toplam üç kere numune alınmıştır. Numuneler alındıktan sonra 4°C'de buzdolabında standart yöntemlere göre korunarak saklanmış ve mümkün olan en kısa sürede analizleri yapılmıştır (APHA, 2005). Numunelerdeki pH ve iletkenlik gibi parametrelerin ölçümleri numune alma noktasında arazi ölçekli aletlerle yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), amonyak azotu (NH₃-N), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), askıda katı maddeler (AKM), alkalinite gibi parametreler NKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında standart metotlara göre analiz edilmişlerdir (APHA, 2005). Toplam azot (TN), toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor (TP) ve çeşitli ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Hg) analizleri Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarda yapılmıştır. TOK ve TN analizleri TOC-L CPH/CPN marka, SSM 5000 A model TOC cihazı ile yapılmıştır. T-P ve çeşitli ağır metallerin ölçümü Spectro ICP-MS marka, Spectro MS model ICP-MS cihazında yapılmıştır.

5.3 Fenton Reaktifi ile Oksidasyon Deneyleri

Atıksu numunelerinde öncelikle optimum şartların sağlandığı dozlar KOİ giderim verimleri araştırılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum şartların sağlandığı dozlarda atıksu numunelerinde BOİ₅, TOK, TN, TP, ve çeşitli ağır metallerin giderim verimleri ölçülmüştür. Fenton deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler hidrojen peroksit (%35 w/w, Merck), FeSO₄.7H₂O (Merck), NaOH (Merck), H₂SO₄ (Merck) olup tüm deneyler sabit oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, sıcaklık etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Fenton deneyleri için literatürdeki çalışma sonuçları da dikkate alınarak optimum kimyasal dozlarının belirlenmesi için önce pH:3'te çalışılmıştır. Daha sonra pH'in etkisi araştırılmıştır. Atıksu numunesinin pH değeri 1N H₂SO₄ ve 1N NaOH kullanılarak pH:3'e getirilmiştir. Daha sonra atıksuya gerekli miktarlarda FeSO₄.7H₂O eklenmiştir. FeSO₄.7H₂O'nin çözünmesi için karıştırılmış daha sonra H₂O₂ eklenmiştir. Jar-test düzeneğinde 10 dakika 120 rpm'de hızlı, 60 rpm'de ise 60 dakika yavaş karıştırma yapılarak reaksiyonunun devam etmesi için beklenmiştir. Daha sonra Fe(OH)₃'ün çökmesi ve H₂O₂'nin bozunarak O₂ ve H₂O'ya dönüşmesi için pH 7-8'e getirilmiştir (Mandal ve diğ., 2010). Çökme için 1 saat beklenerek üst fazda KOİ ölçümleri yapılmıştır. En iyi giderim verimlerinin elde edildiği şartlarda üst suda diğer analizler de yapılmıştır.

5.4 Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon Deneyleri

Çalışmalarda, sülfat radikalinin üretilmesi için termal aktivasyon metodu ve potasyumpersülfat (K₂S₂O₈) kimyasalı kullanılmıştır. Çalışma sıcaklıklarının ayarlanması için kontakt termometreli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (İKA-C MAGHS7-480 marka). Çalışmada, KOİ(mg/L)/S₂O₈²⁻(mg/L) oranı 1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/2.5 olacak şekilde persülfat eklenmiştir (Amr ve diğ., 2013). pH değişiminin etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi için 100 mL atıksu numunesi beher içinde kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda sıcaklığı 70°C'ye getirildikten sonra, KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1/1 olacak şekilde K₂S₂O₈ eklenmiştir. Temas süreleri 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 sa sonrasında gereken miktarlarda numune alınarak hemen buzlu su içerisine konularak reaksiyonun durması sağlanmıştır. Numunelerin beher üzerinde suseviyesi ölçülerek buharlaşma kaybı safsu ilavesi ile engellenmiştir. 70°C'de uygun temas süresi ve KOİ/K₂S₂O₈ oranı belirlendikten sonra sıcaklık etkisinin belirlenmesi için 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklar denenmiştir. Sıcaklık ve anyon etkisinin değerlendirilme için 100'er mL'lik beherlere aynı miktarda atıksu ve oksidan madde ilavesi yapılarak oda sıcaklığında da deneyler yürütülmüştür.

5.5 Adsorbsiyon Deneyleri

Atıksu numuneleri toz aktif karbon ile adsorbsiyon prosesine tabi tutulmuştur. Denemeler kesikli olarak, oda sıcaklığında Biosan Marka orbital çalkalayıcıda yürütülmüştür. Adsorbsiyon prosesinin uygun pH'ının belirlenmesi için tek bir numunede, pH:3'te ve atıksuyun kendi pH'ı (doğal pH) olan nötr pH'ta denemeler yapılarak öncelikle hangi pH aralığının uygun olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra 50 mL atıksuya çeşitli miktarlarda (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1 ve 1.5 gr) adsorban eklenerek 24 sa temas süresi sonrası dengeye ulaşması için gereken adsorban miktarı belirlenmiştir. Daha sonra bu adsorban miktarı kullanılarak çeşitli temas süreleri (1, 3, 5, 7, 12, 24 sa) sonrası dengeye ulaşması için gereken süre belirlenmiştir. Adsorbsiyon işlemi sonrası alınan numuneler 3500 rpm'de 5 dk

santrifüleme sonrası KOİ ölçümleri yapılmıştır. En iyi giderim verimlerinin elde edildiği şartlarda üst suda diğer analizler de yapılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Atıksu Karakterizasyonu

Çalışılan endüstrinin dengeleme havuzundan farklı zamanlarda üç defa numune alınmış ve karakterizasyon çalışmaları ile arıtma denemeleri bu atıksularda yapılmıştır. Atıksuyun karakterizasyonu Tablo 6.1’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi atıksularda kirletici konsantrasyonları oldukça yüksektir. Bu tip atıksuların özellikleri yıkanan konteyner veya bidonlar içerisinde taşınan maddelere ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddelerine göre oldukça değişkendir. Üç atıksudaki KOİ, BOİ₅ ve TOK değerleri oldukça yüksektir. BOİ₅/KOİ değerleri 0.15-0.42 arasında değişmektedir. pH değerleri incelendiğinde nötr pH’larda atıksu olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde bu tip endüstrilerden oluşan atıksuların KOİ değerlerinin 1300-100000 mg/L arasında değiştiği, TOK değerlerinin 210-19000 mg/L arasında değiştiği, BOİ₅ değerlerinin 420 – 17000 mg/L arasında değiştiği rapor edilmiştir. Metal konsantrasyonları incelendiğinde özellikle Fe ve Zn’nun oldukça yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda da Fe’nin 9000-690000 µg/L arasında, Zn’nin ise 3300-110000 µg/L değerleri rapor edilmiştir (USEPA, 2002).

Tablo 6.1 Atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birinci Numune (N1)	İkinci Numune (N2)	Üçüncü Numune (N3)
pH	7.5	6.4	7.4
İletkenlik (µS/cm)	664	1069	2150
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	175	260	530
KOİ (mg/L)	11300	14200	13000
Çözünmüş KOİ (mg/L)	7269	10400	6662
BOİ ₅ (mg/L)	4730	3610	1900
BOİ ₅ /KOİ	0.42	0.25	0.15
NH ₃ -N (mg/L)	16	83	80
AKM	894	1100	2800
TN (mg/L)	47.4	202.3	596.8
TOK (mg/L)	2357	3571	3445
TP (mg/L)	23.8	30.1	84.1
Cr (µg/L)	41.5	39.1	278.7
Cu (µg/L)	119.9	848.8	652.3
Fe (µg/L)	5590	1430	34240
Ni (µg/L)	42.2	767.04	62.8
Pb(µg/L)	13.9	MTSD*	42.2
Zn (µg/L)	3190	1480	2780
Hg (µg/L)	187.5	223.6	173.9

*:Minimum tayin sınırı dışında

6.2 Birinci Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları

6.2.1 Fenton prosesi

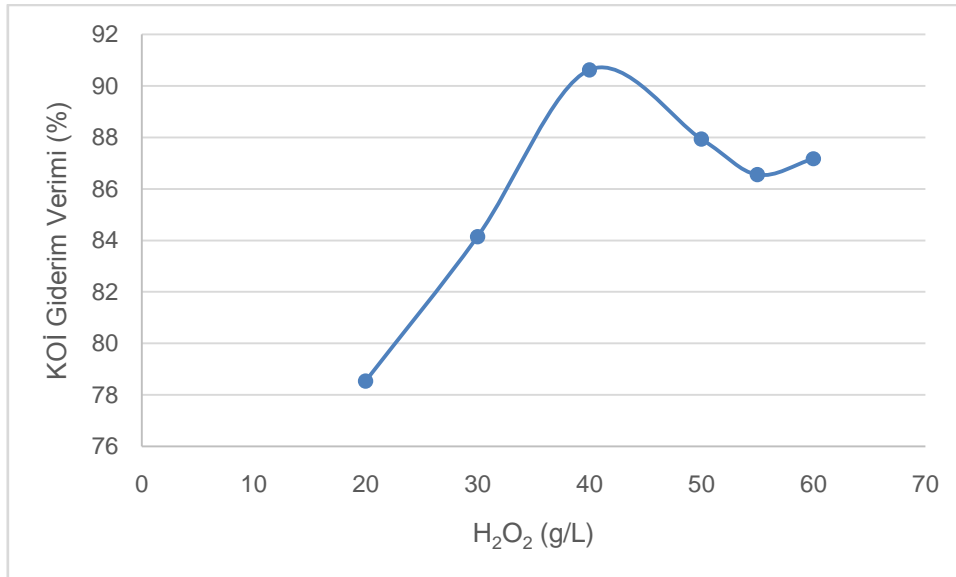
Fenton reaktifi ile çalışılırken, önce asidik şartlarda çalışılmış, daha sonra pH’ın KOİ giderim verimine etkisi araştırılmıştır. pH:3’te H₂O₂ ile FeSO₄’ün optimum dozları belirlenmeye çalışılmış, giderim veriminin dengeye ulaştığı veya en yüksek olduğu

noktadaki dozlar optimum dozlar olarak seçilmiştir. H_2O_2 'nin etkisini belirlemek için yapılan deneme sonuçları Tablo 6.2'de ve Şekil 6.1'de, Fe^{2+} 'nin etkisi Tablo 6.3'de ve Şekil 6.2'de, pH etkisi ise Tablo 6.4 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.2 ve Şekil 6.1'den de görüldüğü gibi eklenen H_2O_2 artışı ile KOİ giderim verimleri artmakta, fakat belli bir değerden sonra azalmaktadır. Bilindiği gibi Fenton prosesi sırasında eklenen H_2O_2 konsantrasyonu önemli bir rol oynamaktadır. H_2O_2 artışı ile OH^* radikali oluşumu artmakta ve KOİ giderim verimi artmaktadır. H_2O_2 'nin belli bir değer üzerinde olduğu durumlarda ise giderim verimleri azalmaktadır. Şekil'den de görüldüğü gibi H_2O_2 'nin 40 g/L'nin üzerinde olduğu durumlarda KOİ giderim verimi azalmaktadır (Li ve diğ., 2012). Fenton oksidasyonunda H_2O_2 miktarının artması ile genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır. Belli bir miktardan sonra H_2O_2 hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Fazla H_2O_2 konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olacağı literatürde de belirtilmektedir (Nurten Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Tablo 6.2 N1 Fenton prosesi H_2O_2 etkisi ($Fe^{2+} = 2$ g/L)

H_2O_2 (g/L)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Oluşan çamur miktarı (mL/200mL)
20	2426	78.5	50
30	1792	84.1	100
40	1060	90.6	110
50	1364	87.9	125
55	1520	86.5	130
60	1450	87.2	125



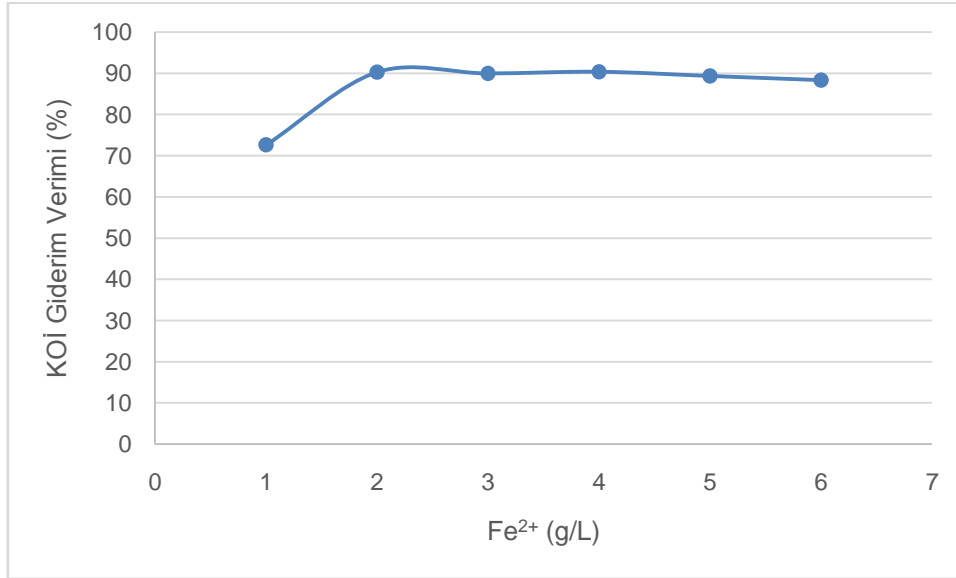
Şekil 6.1 N1 Fenton prosesi H_2O_2 etkisi ($Fe^{2+} = 2$ g/L)

Fe^{2+} iyonlarının KOİ giderim verimine etkisi Tablo 6.3 ve Şekil 6.2'de görülmektedir. Tablo 6.3 ve Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi demir iyonlarının 2 g/L'ye değere kadar artışı KOİ giderim verimlerini artırmış, daha yüksek değerlerde KOİ giderim

verimlerinde önemli bir artış sağlanamamıştır. Fe^{2+} iyonlarının, H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahip olduğu ve Fe^{2+} iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızının artacağı ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızının oldukça az olduğu literatürde de belirtilmektedir. Fe^{2+} iyonlarının yüksek miktarlarda kullanımı OH^{\cdot} radikallerinin süpürülmesine neden olmakta ve bu durum da giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır (Tekin ve diğ., 2006). Ayrıca, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarının artacağı da belirtilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Tablo 6.3 N1 Fenton prosesi Fe^{2+} etkisi ($H_2O_2= 40$ g/L)

Fe^{2+} (g/L)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Oluşan çamur miktarı (mL/200mL)
1	3099	72.6	50
2	1060	90.6	110
3	1139	89.9	140
4	1093	90.3	140
5	1208	89.3	150
6	1322	88.3	150



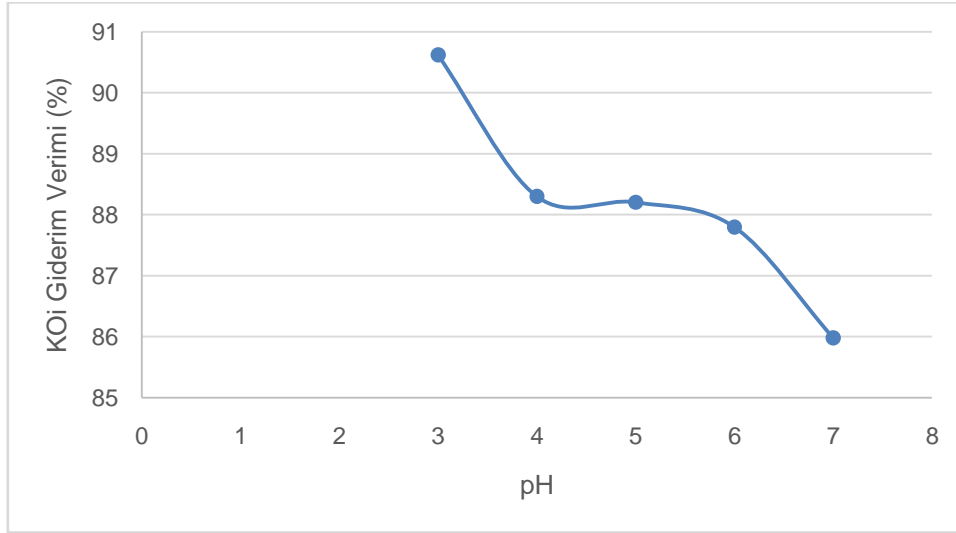
Şekil 6.2 N1 Fenton prosesi Fe^{2+} etkisi ($H_2O_2= 40$ g/L)

Optimum H_2O_2 ve Fe^{2+} dozları belirlendikten sonra pH'ın KOİ giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Tablo 6.4 ve Şekil 6.3'ten de görüldüğü gibi en yüksek verim pH:3'te elde edilmiştir ve pH:3'te KOİ 11300 mg/L'den 1060 mg/L'ye kadar düşmüştür. Bilindiği üzere, Fenton oksidasyonunda asidik şartlarda H_2O_2 parçalanarak OH^{\cdot} radikali oluşturur. pH'ın 4'ten yukarı değerlerinde bu parçalanma azalır ve daha yüksek pH'larda demir iyonları demir hidroksit olarak çöker (Özdemir ve diğ., 2008). pH değişimi ile giderim verimleri incelendiğinde pH'ın 3'ün üzerinde olduğu durumlarda da %86-%88 arasında yüksek giderim verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak bu atıksuların arıtılması için

FeCl₃ (0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 2 g Fe³⁺/L) kullanılarak koagülasyon-flokülasyon seçeneği de denenmiştir. Optimum pH 7 bulunmuş ve bu pH'ta çalışılmıştır. Deneme sonuçlarında Fenton prosesinde Fe²⁺ için kullanılan optimum doz olan 2 g Fe³⁺/L dozunda 11300 mg/L KOİ 2300 mg/L'ye düşürülmüştür. Fakat oluşan çamur miktarlarında önemli bir artış olmuştur. Optimum pH sonuçları ve FeCl₃ dozuna bağlı giderme verimleri ve oluşan çamur miktarları Tablo 6.5'da verilmektedir.

Tablo 6.4 N1 Fenton prosesi pH etkisi

pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Oluşan çamur miktarı (mL/200mL)
3	1060	90.6	110
4	1322	88.3	120
5	1333	88.2	120
6	1379	87.8	100
7	1584	86.0	100



Şekil 6.3 N1 Fenton prosesi pH etkisi

Tablo 6.5 N1 Koagülasyon ve flokülasyon sonuçları

Optimum pH sonuçları (0.4 g Fe ³⁺ /L)			Optimum doz sonuçları			
pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	FeCl ₃ (gFe ³⁺ /L)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Oluşan çamur miktarı (mL/200mL)
4	5698	49.6	0.3	7287	35.5	80
5	6921	38.8	0.4	5583	50.6	90
6	6386	43.5	0.5	4051	64.2	95
7	5583	50.6	0.6	3840	66.0	115
8	5601	50.4	0.7	3389	70.0	125

10	9330	17.4	2	2300	79.6	180
----	------	------	---	------	------	-----

Birinci numunede Fenton reaktifi ile çalışma sonuçlarına göre en verimli sonuçların elde edildiği şartlar şu şekilde özetlenebilir:

- H₂O₂ dozu 40 g/L'dir.
- Fe²⁺ dozu 2 g/L'dir.
- Optimum çalışma pH'ı 3'tür.

Literatürde de benzer dozlar kullanılarak çeşitli KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Guedes ve diğ.'nin (2003) yaptığı çalışmada 5000 mg/L KOİ değerleri için 10.6 g/L H₂O₂ dozu kullanmışlar ve %87.3 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Dantas ve diğ.'nin (2003) yaptıkları çalışmada ise 1803 mg/L KOİ için 15 g/L H₂O₂ ve 1 g/L Fe²⁺ dozu ile %83 KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir. Chu ve diğ. (2012) de 7500 – 8400 mg/L KOİ içeren atıksularda yaptıkları çalışmada 10.2 g/L H₂O₂ ve 3 g/L Fe²⁺ dozlar ile %44-50 KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir.

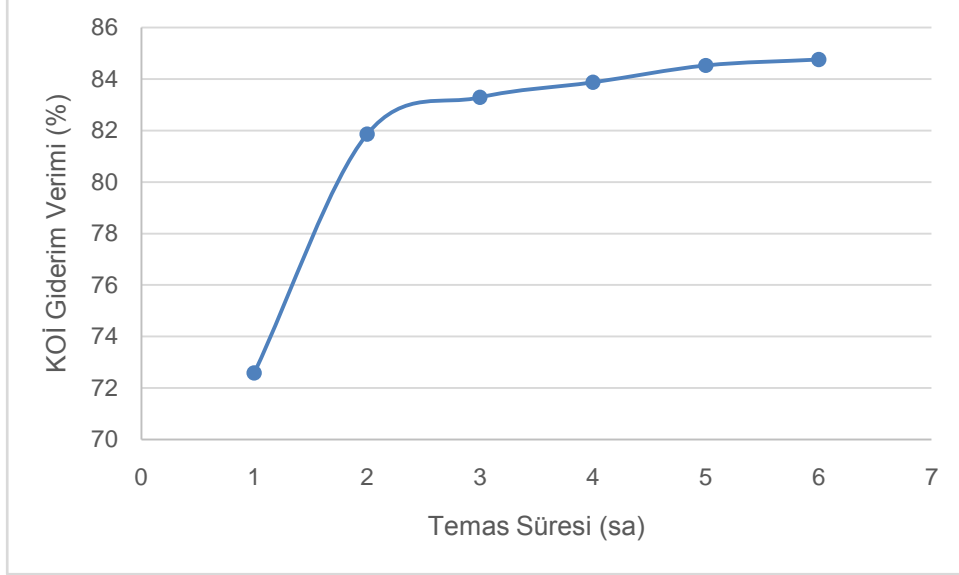
6.2.2 Sülfat radikali ile oksidasyon

Sülfat radikali (SO₄^{•-}) ile oksidasyon amacıyla potasyumperoksidisülfat (K₂S₂O₈) kimyasalı kullanılmış ve termal aktivasyon yöntemi ile sülfat radikali üretilmiştir. Çalışma atıksuların giriş pH'ında yapılmış, KOİ giderim verimine pH değişiminin etkisi, mevcut durumda da yüksek KOİ giderim verimleri elde edildiğinden araştırılmamıştır. Giriş pH'ı numunenin doğal pH'ıdır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Deng ve Ezyske'nin (2011) yaptıkları bir çalışmada pH:3'te yüksek KOİ giderim verimleri elde edilirken, Amr ve diğ., (2013)'nin yaptıkları başka bir çalışmada yüksek pH'larda da yüksek KOİ giderim verimleri elde edildiği rapor edilmiştir. Çalışmada, KOİ(g)/S₂O₈²⁻(g) oranı 1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/2.5 olacak şekilde persülfat eklenmiştir (Amr ve diğ., 2013). Çalışmada önce yüksek sıcaklıkta (70°C) KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1/1 olacak şekilde K₂S₂O₈ eklenerek optimum temas süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Temas süresinin etkisi Tablo 6.6 ve Şekil 6.4'te verilmektedir. Tablo 6.6'dan da görüldüğü gibi 5 sa süre optimum temas süresi olarak kabul edilebilmektedir. Temas süresi belirlendikten sonra 70°C sıcaklıkta KOİ/S₂O₈²⁻ oranı optimize edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçları Tablo 6.7 ve Şekil 6.5'te görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi optimum KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1/2 olarak görülmektedir. Tablo 6.7'den de görüldüğü gibi S₂O₈²⁻ artışı ile SO₄^{•-} radikali artığından dolayı KOİ giderim verimleri artmakta, KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1/2'den aşağı olduğu durumda (S₂O₈²⁻'in düştüğü durumda) giderme verimi düşmektedir. Bu durumun nedeni S₂O₈²⁻'in fazlasının radikalleri süpürmesidir (Amr ve diğ., 2013). Bu dozlarda KOİ değerleri 11300 mg/L'den 718 mg/L'ye kadar düşmüştür. 70°C'de uygun temas süresi ve KOİ/K₂S₂O₈ oranı belirlendikten sonra sıcaklık etkisinin belirlenmesi için 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklar denenmiştir. Bu deneme sonuçları da Tablo 6.8 ve Şekil 6.6'da görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile SO₄^{•-} radikali üretimi artığından (Deng ve Ezyske, 2011) KOİ giderim verimleri de artmaktadır.

Tablo 6.6 N1 sülfat radikali temas süresi etkisi

Temas süresi (sa)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	3099	72.6
2	2051	81.8
3	1889	83.3

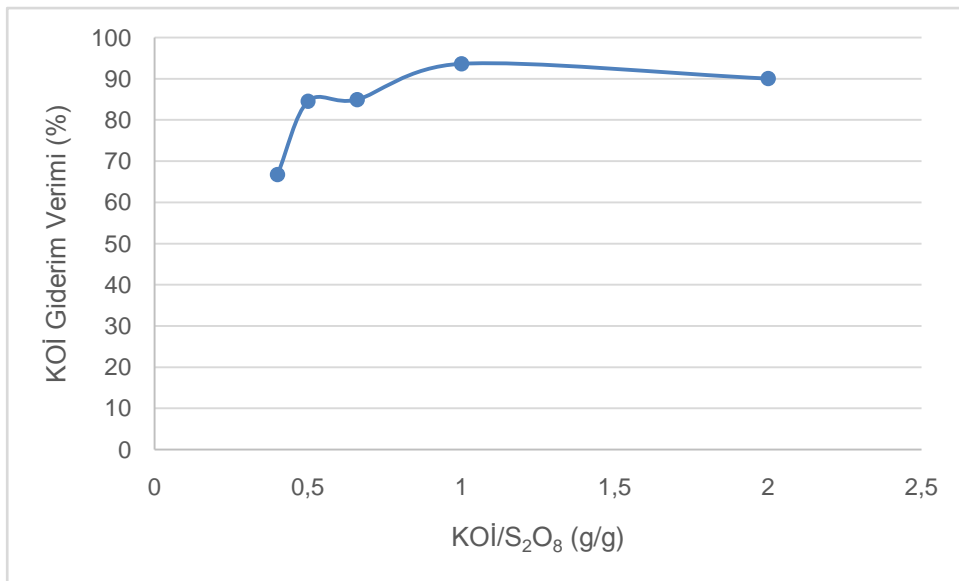
4	1823	83.9
5	1749	84.5
6	1723	84.8



Şekil 6.4 N1 sülfat radikali temas süresi etkisi ($KOİ/S_2O_8^{2-}$ (g/g)=1/1, $T=70^\circ C$)

Tablo 6.7 N1 $KOİ/S_2O_8$ (g/g) oranının etkisi ($T=70^\circ C$, $t=5sa$)

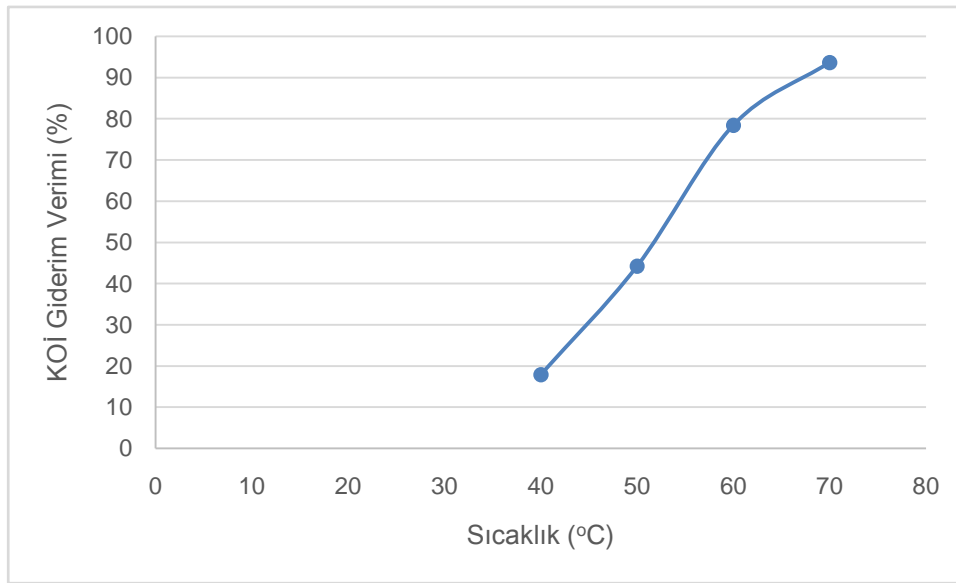
$KOİ/S_2O_8$ (g/g)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
2 (1/0.5)	3768	66.7
1 (1/1)	1749	84.5
0.66 (1/1.5)	1701	84.9
0.5 (1/2)	718	93.6
0.4 (1/2.5)	1125	90.0



Şekil 6.5 N1 $KOİ/S_2O_8$ (g/g) oranının etkisi

Tablo 6.8 N1 sıcaklık Etkisi (t=5 sa, KOİ/S₂O₈²⁻ (g/g)= ½)

Sıcaklık Etkisi (°C)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
40	9286	17.8
50	6309	44.2
60	2441	78.4
70	718	93.6



Şekil 6.6 N1 sülfat radikali sıcaklık etkisi

Sülfat radikali deneme sonuçlarına göre optimum şartlar, KOİ/S₂O₈²⁻ oranı ½, deney sıcaklığı 70°C ve temas süresi 5 sa'tir. Giriş pH'ı numunenin doğal pH'ıdır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çeşitli optimum şartlar göze çarpmaktadır. Amr ve diğ.'nin (2013) yaptıkları çalışmada sızıntı suyunda ozonlama ile birlikte çalışıldığında KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1 g/7 g optimum oran olarak bulunmuştur. 210 dk ve pH:10'da çalışılmış ve KOİ giderim verimi %72 olarak bulunmuştur. Deng ve Ezyske (2011) yaptıkları bir çalışmada sızıntı suyunda persülfatın termal aktivasyonu ile çalışmışlardır. S₂O₈²⁻/12 KOİ=2 ve 50°C sıcaklıkta pH:4 ve sızıntı suyunun doğal pH'ında (pH:8.3) çalışarak KOİ giderim verimlerini sırasıyla %91 ve %79 olarak belirlemişlerdir.

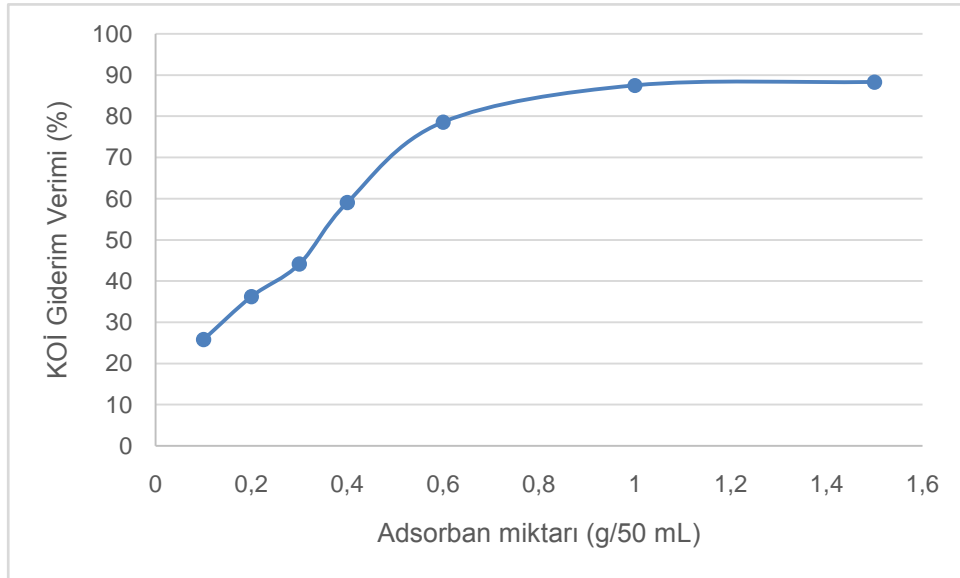
6.2.3 Adsorbsiyon

Adsorbsiyon çalışmasında öncelikle, kullanılan ticari toz aktif karbonun denge konsantrasyonun belirlenmesi için atıksuya belli miktarlarda adsorban eklenerek 15 sa temas süresi sonrasında santrifüjlenmiş numunede KOİ ölçümü yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 6.9 ve Şekil 6.7'de verilmiştir. Tablo 6.9 ve Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi dengedeki adsorban dozu 1 g/50mL olarak alınabilmektedir. Temas

süresinin etkisinin belirlenmesi için KOİ gideriminin dengeye ulaştığı doz olan 1 g/ 50 mL'de, çeşitli temas sürelerindeki KOİ giderim verimleri ölçülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları da Tablo 6.10 ve Şekil 6.8'de verilmektedir. Şekil 6.8'den de görüldüğü gibi denge adsorban dozu kullanıldığında 5 sa'lik temas süresinde giderim verimleri %85 mertebelerindedir ve dengeye ulaşmıştır. Temas süresinin 12 sa ve üzerindeki değerlerinde giderim verimleri az bir artışla %87 mertebelerine çıkmıştır.

Tablo 6.9 N1 adsorban miktarının etkisi (t=15 sa)

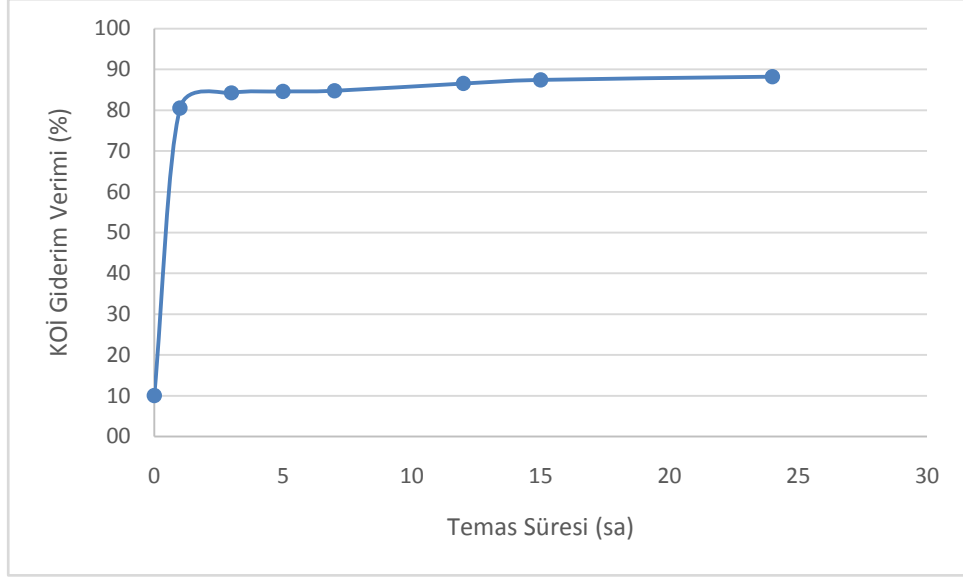
Adsorban miktarı (g/50 mL)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
0.1	8392	25.7
0.2	7211	36.2
0.3	6320	44.1
0.4	4631	59.0
0.6	2424	78.5
1	1419	87.4
1.5	1326	88.3



Şekil 6.7 N1 adsorban miktarının etkisi

Tablo 6.10 N1 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (Adsorban dozu=1 g/50 mL)

Temas süresi (sa)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	2200	80.5
3	1780	84.2
5	1740	84.6
7	1720	84.8
12	1520	86.5
15	1419	87.4
24	1330	88.2



Şekil 6.8 N1 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi

Adsorbsiyon yöntemi ile arıtma sonuçlarına göre optimum şartlar adsorban dozu için 20 g/L (1g /50 mL) ve temas süresi için 5 sa'tir. Literatürde de benzer dozlar ve temas süreleri kullanılarak yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Devi ve Dahia (2006) yaptıkları bir çalışmada evsel atıksuda adsorbsiyon ile KOİ giderim verimini araştırmışlardır. Çalışma sonuçlarında ticari aktif karbon ile denemelerde 180 dk'lık temas sürelerinde, 40 g/L aktif karbon ile %99 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Tablo 6.11'de bu çalışmada elde edilen değer ve diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Tablo 6.11 Çeşili çalışmalarda adsorbsiyon ile elde edilen sonuçlar

Adsorbent tipi	Atıksu tipi	Giriş konsantrasyonu (mg/L)	Adsorbent dozu (g/L)	KOİ giderim verimi (%)	Referans
Hindistan cevizi kabuğu	Endüstriyel	553	40	46-71	Mohan ve diğ., 2008
Pirinç kabuğu karbonu	Endüstriyel	553	40	45-73	Mohan ve diğ., 2008
Avokado kabuğu karbonu	Proses	22000	40	98	Devi ve diğ., 2008
Ticari aktif karbon	Proses	22000	40	99	Devi ve diğ., 2008
Uçucu kül	Evsel	1080	40	88	Devi ve Dahia, 2006
Ticari aktif karbon	Evsel	1080	45	99	Devi ve Dahia, 2006
Gübre atıkları karbonu	Endüstriyel	8000	30	50	Srivastava ve diğ., 1993
Yüksek fırın cürufu	Endüstriyel	8000	30	70	Srivastava ve diğ., 1993
Ticari toz aktif karbon	Endüstriyel	11300	20	88	Bu çalışma

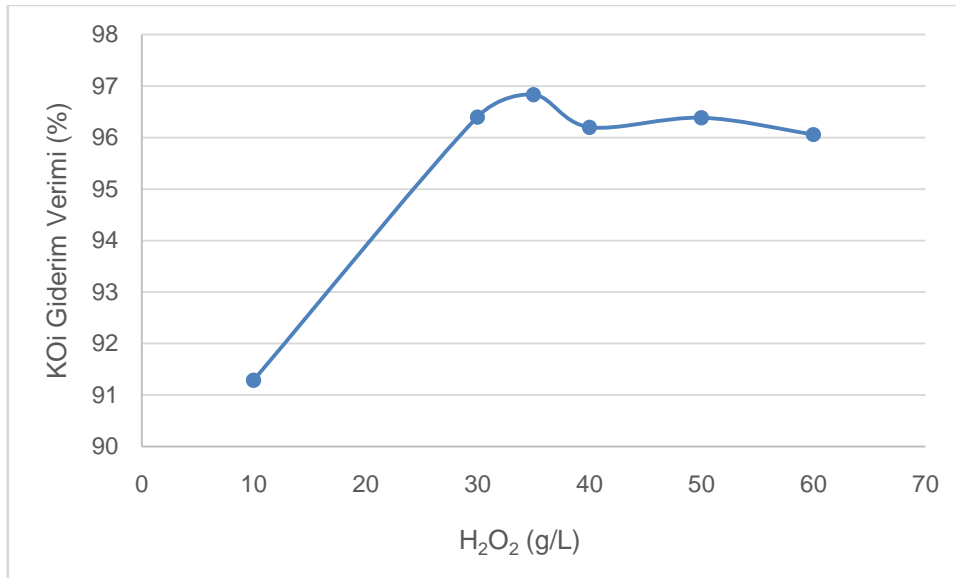
6.3 İkinci Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları

6.3.1 Fenton prosesi

İkinci numunede (N2) H_2O_2 'nin etkisini belirlemek için yapılan deneme sonuçları Tablo 6.12'de ve Şekil 6.9'da, Fe^{2+} 'nin etkisi Tablo 6.13'de ve Şekil 6.10'da, pH etkisi ise Tablo 6.14 ve Şekil 6.11'de verilmiştir. Tablo 6.12'den de görüldüğü gibi H_2O_2 artışı ile KOİ giderim verimi artmakta belli bir değerden sonra ise azalmaktadır. En iyi giderim veriminin sağlandığı H_2O_2 dozunda (35 g/L) giriş KOİ değeri 14200 mg/L'den 450 mg/L'ye düşmüştür. H_2O_2 artışı ile KOİ giderim verimleri kayda değer bir şekilde değişmemiştir. Fe^{2+} artışı ile KOİ giderim verimleri belli bir değere kadar artmış belli bir değerden sonra ise çok fazla değişmemiştir. En iyi giderim veriminin olduğu Fe^{2+} dozu 3 g/L'dir. En iyi giderim verimin sağlandığı pH değeri 3'tür, fakat pH'ın 3'ten yüksek değerlerinde de giderim verimleri yüksektir. Bundan dolayı 3 g/L Fe^{3+} içeren $FeCl_3$ dozunda koagülasyon denemesi yapılmış ve üst suda KOİ ölçülmüştür. Birinci numunedeki sonuca benzer şekilde Fenton prosesinden çok daha yüksek çamur oluşumu gözlenmiş ve KOİ 14200 mg/L'den 1700 mg/L'ye düşmüştür.

Tablo 6.12 N2 Fenton prosesi H_2O_2 etkisi ($Fe^{2+} = 5$ g/L)

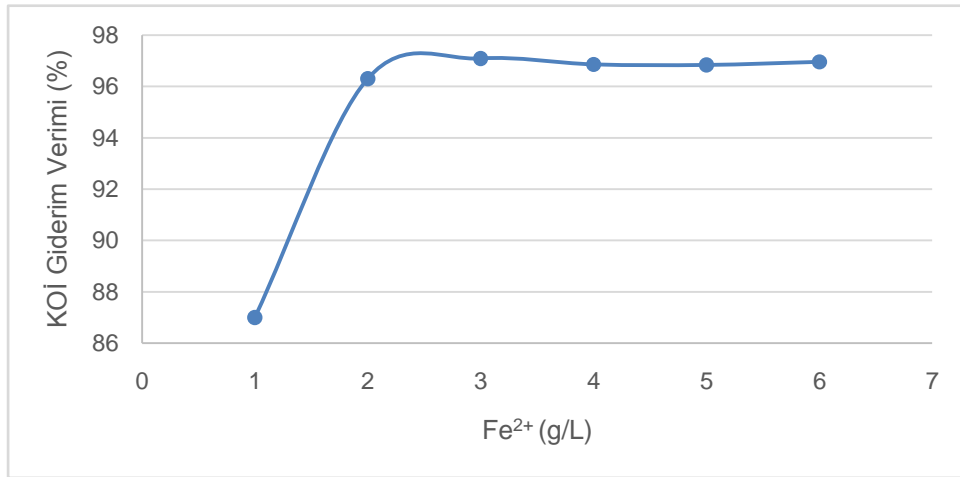
H_2O_2 (g/L)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
10	1238	91.3
30	512	96.4
35	450	96.8
40	540	96.2
50	514	96.4
60	560	96.1



Şekil 6.9 N2 Fenton prosesi H₂O₂ etkisi

Tablo 6.13 N2 Fenton prosesi Fe²⁺ etkisi (H₂O₂= 35 g/L)

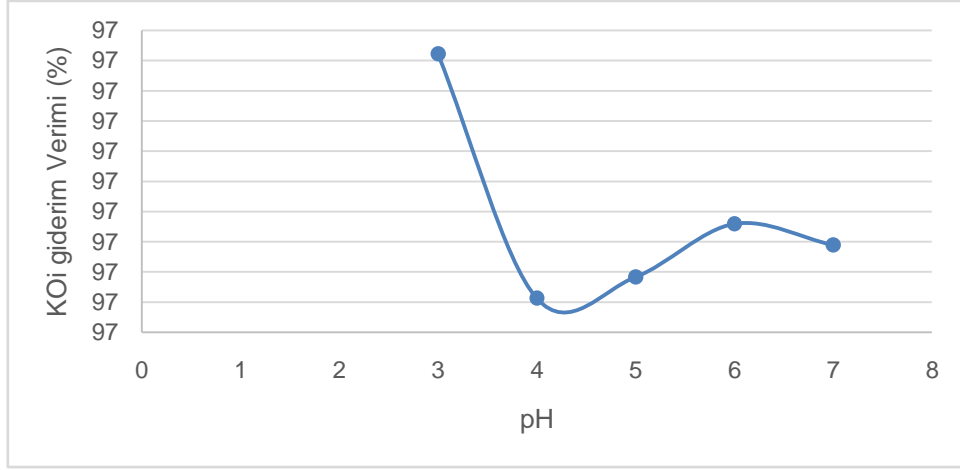
FeSO ₄ (g/200mL)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	1847	87.0
2	526	96.3
3	414	97.1
4	447	96.9
5	450	96.8
6	433	97.0



Şekil 6.10 N2 Fenton prosesi Fe²⁺ etkisi

Tablo 6.14 N2 Fenton prosesi pH etkisi

pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
3	414	97.1
4	437	96.9
5	435	96.9
6	430	97.0
7	432	97.0



Şekil 6.11 N2 Fenton prosesi pH etkisi

İkinci numunede Fenton reaktifi ile çalışma sonuçlarına göre en iyi şartlar şu şekilde özetlenebilir:

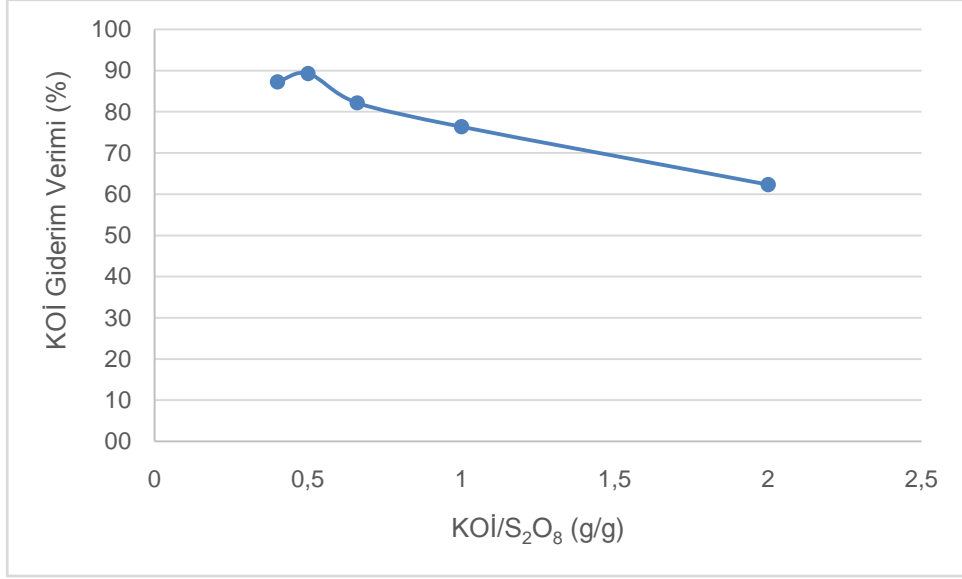
- H_2O_2 dozu 35 g/L'dir.
- Fe^{2+} dozu 3 g/L'dir.
- pH çalışmasında numunenin kendi pH'ında dahi çalışılsa %97 mertebelerinde KOİ giderimi sağlanabildiğinden optimum pH maliyeti düşürmek de göz önüne alınırsa numunenin doğal pH'ıdır.

6.3.2 Sülfat radikali ile oksidasyon

İkinci numune için de, KOİ(mg/L)/ $S_2O_8^{2-}$ (mg/L) oranı 1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/2.5 olacak şekilde persülfat eklenmiştir (Amr ve diğ., 2013). Temas süresi ve sıcaklık değerleri için birinci numunede elde edilen 5 sa ve 70°C kullanılmıştır. Tablo 6.15 ve Şekil 6.12'de de görüldüğü gibi yine optimum KOİ/ $S_2O_8^{2-}$ oranı 1/2'dir. $S_2O_8^{2-}$ artışı ile KOİ giderim verimi artmakta belli bir değer üzerinde radikal süpürülmesine neden olduğundan verim azalmaktadır.

Tablo 6.15 N2 KOİ/ S_2O_8 (g/g) oranının etkisi (T=70°C, t= 5sa)

KOİ/ S_2O_8 (g/g)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
2	5358	62.3
1	3360	76.3
0.66	2534	82.2
0.5	1521	89.3
0.4	1808	87.3



Şekil 6.12 N₂ KOİ/S₂O₈ (g/g) oranının etkisi

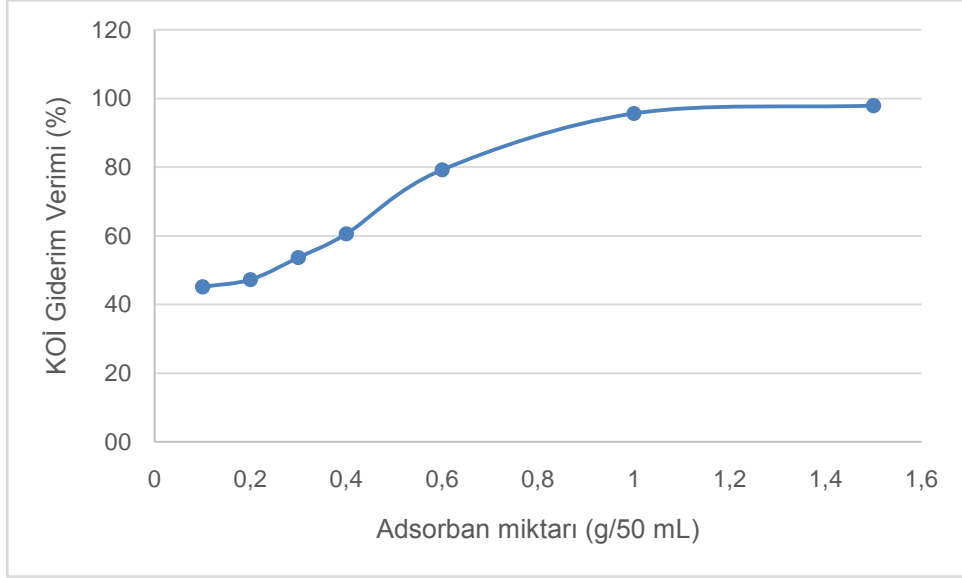
Sülfat radikali deneme sonuçlarına göre ikinci numunede de optimum şartlar, KOİ/S₂O₈²⁻ oranı ½, deney sıcaklığı 70°C ve temas süresi 5 sa'tir. Giriş pH'ı numunenin doğal pH'ıdır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir.

6.3.3 Adsorbsiyon

Adsorbsiyon denemeleri sonuçları Tablo 6.16 - 6.17 ve Şekil 6.13 – 6.14'de verilmiştir. Adsorban miktarının denge konsantrasyonu 1 g/50 mL olarak Şekil 6.13'de görülmektedir. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi için KOİ gideriminin maksimum olduğu doz olan 1.5 g/ 50 mL'de, çeşitli temas sürelerindeki KOİ giderim verimleri ölçülmüştür. Şekil 6.14 ve Tablo 6.17'den de görüldüğü gibi dengeye ulaşılan temas süresi yaklaşık 12 sa olarak alınabilmektedir.

Tablo 6.16 N₂ adsorban miktarının etkisi (t=15 sa)

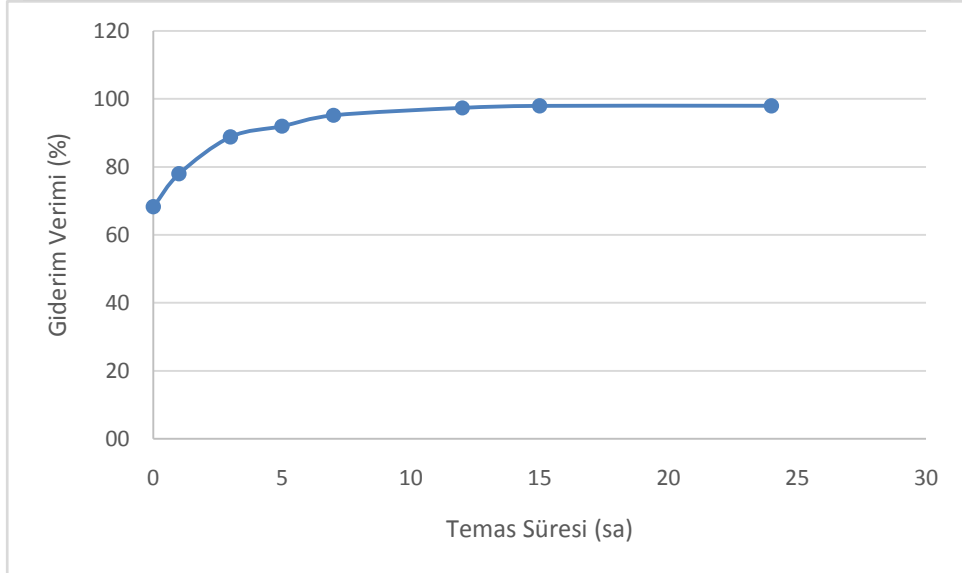
Adsorban miktarı (g/50 mL)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
0.1	7800	45.1
0.2	7500	47.2
0.3	6585	53.6
0.4	5606	60.5
0.6	2956	79.2
1	624	95.6
1.5	298	97.9



Şekil 6.13 N2 adsorban miktarının etkisi (t= 15 sa)

Tablo 6.17 N2 temas süresinin etkisi (Adsorban dozu=1.5 g/50 mL)

Temas süresi (sa)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	3132	68.2
3	1591	77.9
5	1147	88.8
7	691	91.9
12	380	95.1
15	298	97.9
24	293	97.9



Şekil 6.14 N2 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (1.5g/50mL)

İkinci numunede adsorbsiyon yöntemi ile arıtma sonuçlarına göre en iyi şartlar adsorban dozu için 30 g/L (1.5g /50 mL) ve temas süresi için 12 sa'tir.

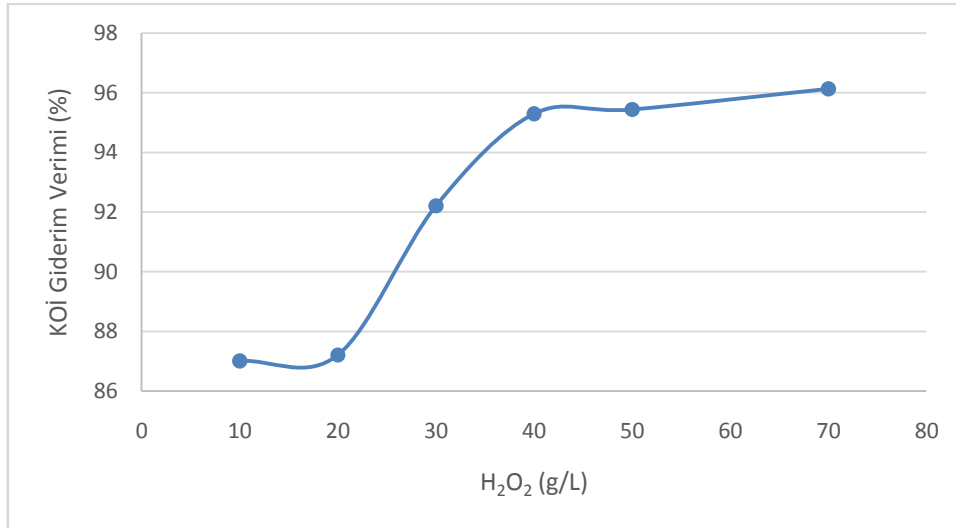
6.4 Üçüncü Numune ile Yapılan Arıtma Denemeleri Sonuçları

6.4.1 Fenton prosesi

Üçüncü numunede (N3) H_2O_2 'nin etkisini belirlemek için yapılan deneme sonuçları Tablo 6.18'de ve Şekil 6.15'de, Fe^{2+} 'nin etkisi Tablo 6.19'da ve Şekil 6.16'de, pH etkisi ise Tablo 6.20 ve Şekil 6.17'de verilmiştir. Tablo 6.18'den de görüldüğü gibi H_2O_2 artışı ile KOİ giderim verimi artmakta belli bir değerden sonra ise azalmaktadır. En iyi giderim veriminin sağlandığı H_2O_2 dozunda (40 g/L) giriş KOİ değeri 13000 mg/L'den 612 mg/L'ye düşmüştür. H_2O_2 artışı ile KOİ giderim verimleri kayda değer bir şekilde değişmemiştir. Fe^{2+} artışı ile KOİ giderim verimleri belli bir değere kadar artmış belli bir değerden sonra ise çok fazla değişmemiştir. En iyi giderim veriminin olduğu Fe^{2+} dozu 5 g/L'dir. En iyi giderim verimin sağlandığı pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. Diğer numunelerde denendiği gibi Fenton oksidasyonunda belirlenen optimum doz olan 5 g/L Fe^{3+} içeren $FeCl_3$ dozunda koagülasyon denemesi yapılmış ve üst suda KOİ ölçülmüştür. Diğer numunelerde olduğu gibi Fenton prosesinden çok daha yüksek çamur oluşumu gözlenmiş ve KOİ 13000 mg/L'den 2500 mg/L'ye düşmüştür.

Tablo 6.18 N3 Fenton prosesi H_2O_2 etkisi ($Fe^{2+} = 5$ g/L)

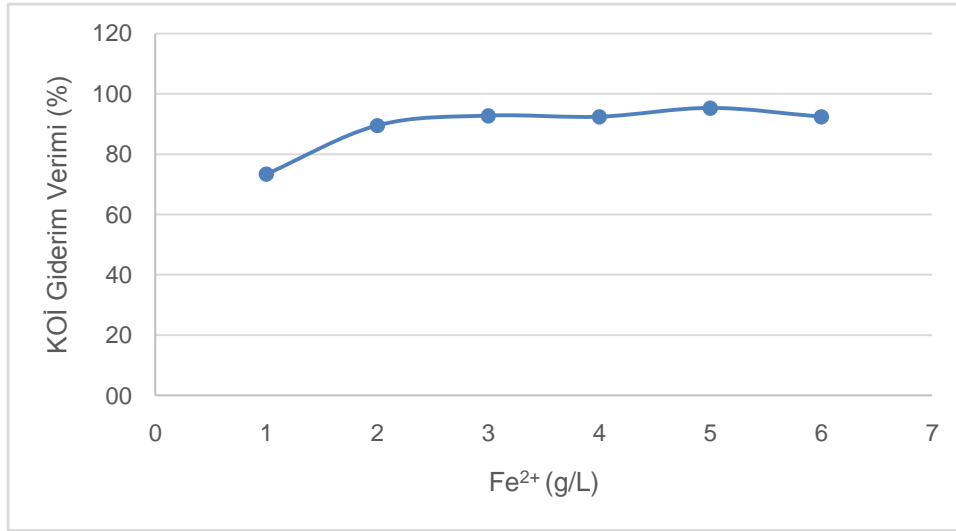
H_2O_2 (g/L)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
10	1689	87.0
20	1663	87.2
30	1013	92.2
40	612	95.3
50	593	95.4
70	503	96.1



Şekil 6.15 N3 Fenton prosesi H_2O_2 etkisi

Tablo 6.19 N3 Fenton prosesi Fe²⁺ etkisi (H₂O₂= 40 g/L)

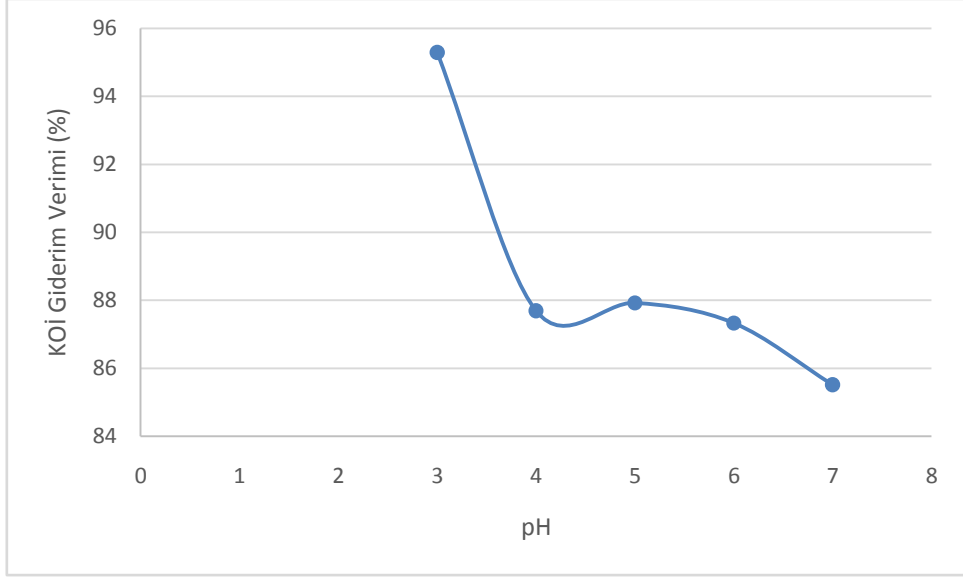
FeSO ₄ (g/200mL)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	3460	73.4
2	1365	89.5
3	942	92.8
4	990	92.4
5	612	95.3
6	990	92.4



Şekil 6.16 N3 Fenton prosesi Fe²⁺ etkisi

Tablo 6.20 N3 Fenton prosesi pH etkisi

pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
3	612	95.3
4	1600	87.7
5	1570	87.9
6	1647	87.3
7	1883	85.5



Şekil 6.17 N3 Fenton prosesi pH etkisi

Üçüncü numunede Fenton reaktifi ile çalışma sonuçlarına göre optimum şartlar şu şekilde özetlenebilir:

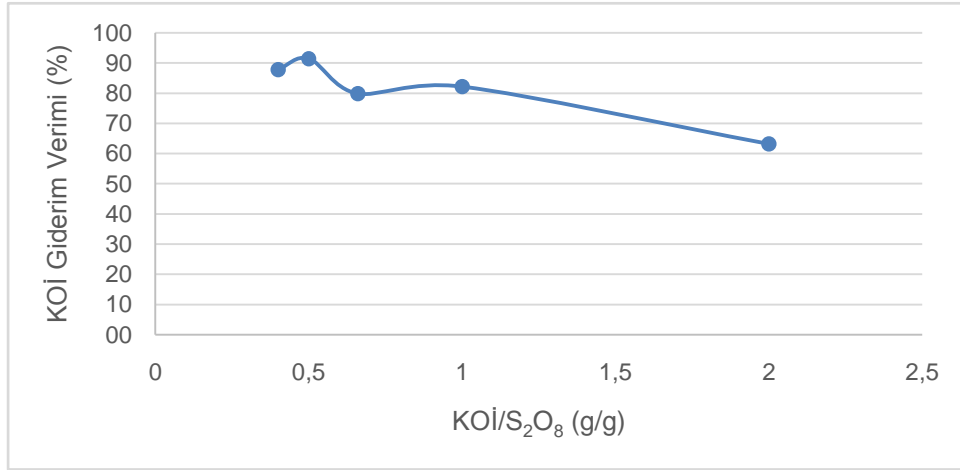
- Optimum H_2O_2 dozu 40 g/L'dir.
- Optimum Fe^{2+} dozu 5 g/L'dir.
- Optimum pH 3'tür.

6.4.2 Sülfat radikali ile oksidasyon

İkinci numune için de, $KOİ(mg/L)/S_2O_8^{2-}(mg/L)$ oranı 1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/2.5 olacak şekilde persülfat eklenmiştir (Amr ve diğ., 2013). Temas süresi ve sıcaklık değerleri için birinci numunede elde edilen 5 sa ve $70^\circ C$ kullanılmıştır. Tablo 6.21 ve Şekil 6.18'den de görüldüğü gibi yine optimum $KOİ/S_2O_8^{2-}$ oranı $1/2$ 'dir. $S_2O_8^{2-}$ artışı ile $KOİ$ giderim verimi artmakta belli bir değer üzerinde radikal süpürülmesine neden olduğundan verim azalmaktadır.

Tablo 6.21 N3 $KOİ/S_2O_8$ (g/g) oranının etkisi ($T=70^\circ C$, $t=5sa$)

$KOİ/S_2O_8$ (g/g)	$KOİ$ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
2	4784	63.2
1	2322	82.1
0.66	2626	79.8
0.5	1120	91.4
0.4	1586	87.8



Şekil 6.18 N3 KOİ/S₂O₈ (g/g) oranının etkisi

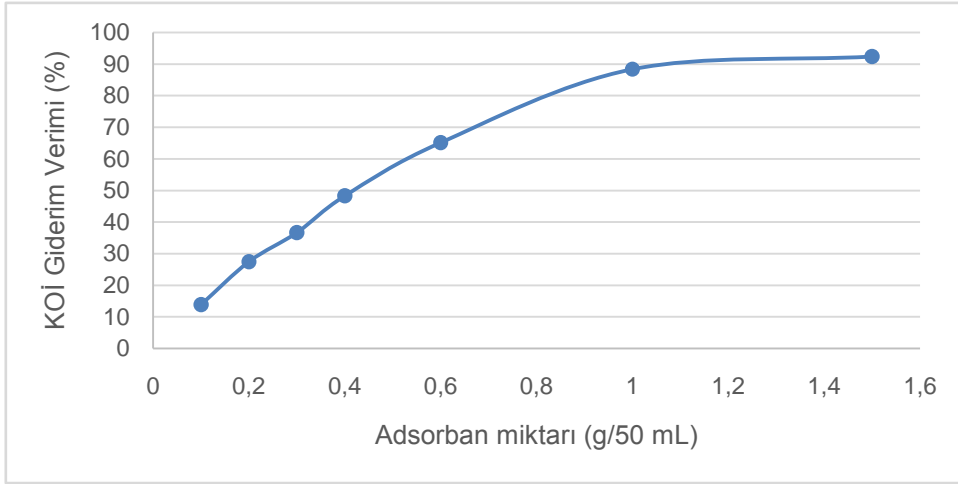
Sülfat radikali deneme sonuçlarına göre üçüncü numunede de optimum şartlar, KOİ/S₂O₈²⁻ oranı ½, deney sıcaklığı 70°C ve temas süresi 5 sa'tir. Giriş pH'ı numunenin doğal pH'ıdır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir.

6.4.3 Adsorbsiyon

Adsorbsiyon denemeleri sonuçları Tablo 6.22 - 6.23 ve Şekil 6.19 – 6.20'de verilmiştir. Adsorban miktarının denge konsantrasyonu Şekil 6.19'dan da görüldüğü gibi 1 - 1.5 (yaklaşık 1.2) g/50 mL'dir. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi için KOİ gideriminin maksimum olduğu doz olan 1.5 g/ 50 mL'de, çeşitli temas sürelerindeki KOİ giderim verimleri ölçülmüştür. Şekil 6.20'den de görüldüğü gibi dengeye ulaşılan temas süresi 12 sa'tir.

Tablo 6.22 N3 adsorban miktarının etkisi (t=15 sa)

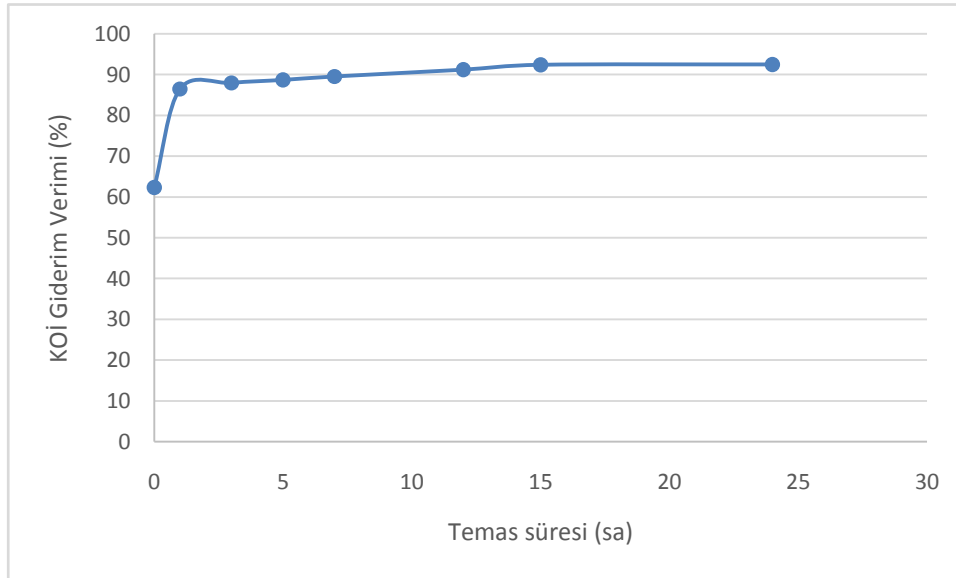
Adsorban miktarı (g/50 mL)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
0.1	11200	13.8
0.2	9430	27.5
0.3	8235	36.7
0.4	6723	48.3
0.6	4534	65.1
1	1511	88.4
1.5	990	92.4



Şekil 6.19 N3 adsorban miktarının etkisi

Tablo 6.23 N3 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (1.5 g/50 mL)

Temas süresi (sa)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
0	4900	62.3
1	1761	86.5
3	1566	88.0
5	1472	88.7
7	1363	89.5
12	1146	91.2
15	990	92.4
24	979	92.5



Şekil 6.20 N3 adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (1.5 g/50mL)

Adsorbsiyon yöntemi ile arıtma sonuçlarına göre en iyi şartlar adsorban dozu için 30 g/L (1.5g /50 mL) ve temas süresi için 12 sa'tir.

6.5 Arıtma Yöntemlerinin Verimlerinin Karşılaştırılması

Çalışmada birinci, ikinci ve üçüncü numunelerde Fenton, sülfat radikali ile oksidasyon ve adsorbsiyon yöntemleri ile arıtma denemeleri yapılmıştır. Bu yöntemler sonrasında optimum şartların belirlendiği dozlarda üst suda KOİ, BOİ₅, TN, TOK, TP ve çeşitli ağır metallerin (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn ve Hg) konsantrasyonları ölçülmüştür. Birinci numunenin adsorbsiyon (N1A), Fenton (N1F) ve sülfat radikali ile oksidasyon (N1S) çıkış suyu kalitesi ve yöntemlerin bu parametreleri giderme verimleri Tablo 6.24'te verilmektedir. İkinci numunenin adsorbsiyon (N2A), Fenton (N2F) ve sülfat radikali ile oksidasyon (N2S) çıkış suyu kalitesi ve yöntemlerin bu parametreleri giderme verimleri Tablo 6.25'te verilmektedir. Üçüncü numunenin adsorbsiyon (N3A), Fenton (N3F) ve sülfat radikali ile oksidasyon (N3S) çıkış suyu kalitesi ve yöntemlerin bu parametreleri giderme verimleri ise Tablo 6.26'da verilmektedir.

Bu tablolardaki değerler incelendiğinde organik maddelerin gideriminde hedeflenen verime bağlı olarak tüm yöntemlerin uygun olabileceği görülmektedir. Adsorbsiyon ile KOİ giderim verimi %88 - %98 arasında ve TOK giderimi %84 -%95 arasındadır. Fenton ile KOİ giderimi %91 - %97 arasında ve TOK giderimi %79 -%92 arasındadır. Sülfat radikali ile oksidasyon incelendiğinde KOİ gideriminin %89 - %94 arasında ve TOK gideriminin ise %66 - %76 arasında olduğu görülmektedir. Zehirlilik ve biyolojik arıtılabilirliğin göstergesi olan BOİ₅/KOİ oranı incelendiğinde özellikle ikinci ve üçüncü numunelerde Fenton ve sülfat radikali ile oksidasyon sonrasında BOİ₅/KOİ oranında artışın olduğu görülmektedir. Adsorbsiyon ile BOİ₅/KOİ oranında sadece üçüncü numunede bir artış olmuştur.

TN değerleri incelendiğinde her üç numunede adsorbsiyon ile arıtma yönteminin diğer yöntemlerden daha uygun olduğu görülmektedir. TN parametresi adsorbsiyon ile %35 - %71 oranında arıtılabilmektedir. Bu oranlar Fenton oksidasyonu ile %6 - %37 arasında, sülfat radikali ile %11 - %36 arasında kalmıştır. Bu durumun nedeni, TN parametresini oluşturan azotlu bileşiklerin oksidasyon ile birbirlerine dönüşmesi ve toplam konsantrasyonu çok az değiştirmesidir. Adsorbsiyon ile bu parametreler adsorbanın yüzeyine tutunarak adsorbanla ortamdan ayrıldıklarından verim bu yöntemde daha yüksek olmuştur.

TP parametresinin giderme verimleri incelendiğinde adsorbsiyon ve Fenton reaktifi ile giderme verimlerinin sülfat radikali ile giderme verimlerinden çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Fenton ile giderme verimleri %99- %100 mertebelerindedir. Adsorbsiyon ile bu oranlar %73 - %93 arasındadır. Sülfat radikali ile arıtma sonrasında ise bu oranlar oldukça düşük olup %2 - %22 arasındadır. Bilindiği üzere, TP parametresinin arıtma yöntemleri arasında çökeltme ve adsorbsiyon bulunmaktadır. Fenton prosesi oksidasyon ve çöktürmeyi birlikte içerdiğinden arıtma veriminin bu kadar yüksek olması kaçınılmazdır. Adsorbsiyonda da verimin yüksek olmasının nedeni TP parametresinin aktif karbon yüzeyine tutunarak ayrılmasıdır. Çalışmada sülfat radikali ile arıtma sonrasında pH oldukça düşük olduğundan reaksiyon sonrası pH'ın nötr civarına getirilmesi sırasında TP parametresinin çeşitli metallerle çökelti oluşturarak çöktüğü ve bu yüzden az da olsa bir giderim olduğu düşünülmektedir.

Ağır metallerin çıkış sularındaki konsantrasyonları incelendiğinde adsorbsiyon ve Fenton prosesinin giderim verimlerinin sülfat radikali ile oksidasyon prosesine göre oldukça verimli olduğu görülmektedir. Ağır metallerin giderim metotları arasında çöktürme ve adsorbsiyon önemli yer tutmaktadır. Fenton prosesi oksidasyonla birlikte çöktürmeyi de içerdiğinden ağır metallerin gideriminin çöktürme ile sağlandığı görülmektedir. Adsorbsiyon işleminde ağır metaller aktif karbon yüzeyine tutunarak ayrılırlar. Sülfat radikali ile oksidasyon sonrasında pH'ın nötr civarına getirilmesi için NaOH kullanılmıştır. Bu işlem sırasında pH artışı ile ağır metallerin çökerek azaldığı düşünülmektedir.

Tablo 6.24 Birinci numunede (N1) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

Parametre	Giriş	Çıkış suyu kalitesi			Giderme Verimi		
		N1A	N1F	N1S	N1A	N1F	N1S
KOİ (mg/L)	11300	1330	1060	718	88	91	94
BOİ ₅ (mg/L)	4730	65	420	263	99	91	94
BOİ ₅ /KOİ	0.42	0.05	0.40	0.37	-	-	-
TN (mg/L)	47.4	25.3	29.9	30.6	47	37	36
TOK (mg/L)	2357	373.6	505.6	726.9	84	79	69
TP (mg/L)	23.8	6.6	0.24	23.3	73	99	2
Cr (µg/L)	41.5	33.3	33.6	39.1	20	19	6
Cu (µg/L)	119.9	9.2	1.9	74.4	92	98	38
Fe (µg/L)	5590	2960	840	3650	47	85	35
Ni (µg/L)	42.2	17.7	20.6	34.1	58	51	19
Pb (µg/L)	13.9	MTSA*	MTSA*	8.3	100	100	40
Zn (µg/L)	3190	570	MTSA*	3070	82	100	4
Hg (µg/L)	187.5	5.09	MTSA*	182.9	97	100	2

*:Minimum tayin sınırı altında

Tablo 6.25 İkinci numunede (N2) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

Parametre	Giriş	Çıkış suyu kalitesi			Giderme Verimi		
		N2A	N2F	N2S	N2A	N2F	N2S
KOİ (mg/L)	14200	293	414	1521	98	97	89
BOİ ₅ (mg/L)	3610	20	130	508	99	96	86
BOİ ₅ /KOİ	0.25	0.07	0.31	0.33	-	-	-
TN (mg/L)	202.3	58.5	190.0	177.7	71	6	12
TOK (mg/L)	3571	194	289.6	861.9	95	92	76
TP (mg/L)	30.1	2.15	0.22	23.6	93	99	22
Cr (µg/L)	39.1	8.9	22.7	27.09	77	42	31
Cu (µg/L)	848.8	11.1	5.7	371.8	99	99	56
Fe (µg/L)	1430	230	3200	1330	84	-124	7
Ni (µg/L)	767.4	33.7	107.9	762.6	96	86	1
Pb (µg/L)	MTSA*	MTSA*	MTSA*	MTSA*	-	-	-
Zn (µg/L)	1480	MTSA*	MTSA*	1190	100	100	20
Hg (µg/L)	223.6	MTSD*	MTSA*	202.5	100	100	9

*:Minimum tayin sınırı altında

Tablo 6.26 Üçüncü numunede (N3) arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

Parametre	Giriş	Çıkış suyu kalitesi			Giderme Verimi		
		N3A	N3F	N3S	N3A	N3F	N3S
KOİ (mg/L)	13000	979	612	1120	92	95	91
BOİ ₅ (mg/L)	1900	230	294.5	533	88	85	72
BOİ ₅ /KOİ	0.15	0.23	0.48	0.48	-	-	-
TN (mg/L)	596.8	386.1	528.9	530.8	35	11	11
TOK (mg/L)	3445	380.6	691.7	1175	89	80	66
TP (mg/L)	84.1	14.6	0.23	68.3	83	100	19
Cr (µg/L)	278.7	71.4	34.2	244.8	74	88	12
Cu (µg/L)	652.3	6.0	27.7	251.3	99	96	61
Fe (µg/L)	34240	1280	1140	32190	96	97	6
Ni (µg/L)	62.8	23.2	35.2	58.9	63	44	6
Pb (µg/L)	42.2	MTSA*	1.7	30.2	100	96	29
Zn (µg/L)	2780	120	30	2630	96	99	5
Hg (µg/L)	173.9	76.9	MTSA*	89.9	56	100	48

*:Minimum tayin sınırı altına

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Geri dönüşüm endüstrisi atıksularının fiziksel-kimyasal yöntemlerle arıtılması ile ilgili bu projede adsorbsiyon işlemi, Fenton oksidasyonu ve sülfat radikalleri ile oksidasyon olmak üzere üç farklı arıtma yöntemi denenmiştir. Debisi 20 m³/gün olan tesisten üç farklı zamanda numune alınmıştır. Bu numunelerin KOİ değerleri 11300 mg/L, 13000 mg/L ve 14200 mg/L'dir. Projeden elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir:

- Geri dönüşüm endüstrisi atıksuları KOİ, BOİ₅, TOK, TP, TN ve çeşitli ağır metalleri (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Hg) içeren çok karmaşık yapıdaki atıksulardır. Bu tip atıksuların özellikleri yıkanan konteyner veya bidonlar içerisinde taşınan maddelere ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddelerine göre oldukça değişkendir. Atıksulardaki KOİ, BOİ₅ ve TOK değerleri oldukça yüksektir. BOİ₅/KOİ değerleri 0.15-0.42 arasında değişmektedir. Ağır metal konsantrasyonları da yıkanan bidonlara ve yıkama prosedürüne göre değişkendir.
- Fenton reaktifi ile oksidasyon yönteminde en iyi KOİ giderim verimlerinin sağlandığı H₂O₂ dozu 35-40 g/L ve Fe²⁺ dozu 2- 5 g/L'dir. En iyi giderim verimin sağlandığı pH 3'tür. Fakat atıksuyun karakterine bağlı olarak diğer pH'larda da yüksek verimler elde edilmiştir. Atıksuyun hedeflenen kullanım amacına (evsel atıksu arıtma tesisine deşarj, alıcı ortama deşarj vb.) bağlı olarak farklı pH'larda da çalışılabileceği ortaya çıkmaktadır. pH:3 değerinde ve yukarıdaki dozlarda KOİ giderim verimleri %91-97 arasında elde edilmiştir. Bu dozlarda TOK gideriminde %79-92 arasında giderim verimi elde edilmiştir. BOİ₅/KOİ oranlarında da iyileşme sağlanmıştır. Fenton prosesi oksidasyon, koagülasyon ve çöktürmenin birlikte sağlandığı bir arıtma yöntemi olduğundan TP ve çeşitli ağır metallerin gideriminde de (%42–100) etkili olmuştur.
- Sülfat radikali ile oksidasyon sırasında ortama KOİ(mg/L)/S₂O₈²⁻(mg/L) oranı 1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/2.5 olacak şekilde K₂S₂O₈ eklenmiş ve yüksek sıcaklıkta sülfat radikalleri üretilmiştir. Reaksiyon bitiminde düşük olan pH baz ilavesi ile nötr civarına getirilmiştir. Sülfat radikali ile oksidasyon prosesinde en iyi KOİ giderim verimlerinin sağlandığı KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1/2, sıcaklık 70°C, temas süresi 5 sa olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda KOİ giderim verimleri % 89 - 94, TOK giderim verimleri %66-76 olmuştur. BOİ₅/KOİ oranlarında da iyileşme sağlanmıştır. Bu proses sadece oksidasyonu içerdiğinden TN, TP ve ağır metaller gideriminde kayda değer sonuçlar sağlanmamıştır.
- Ticari toz aktif karbonun kullanıldığı adsorbsiyon prosesinde en iyi KOİ giderim verimlerinin sağlandığı adsorban dozu 20 - 30 g/L'dir. Bu adsorban dozlarında atıksu özelliği ve hedeflenen giderim verimine bağlı olarak temas süresi 5 – 12 sa'tir. Bu şartlarda KOİ giderim verimi % 92-98 arasında değişmiştir. TOK giderim verimleri ise %71-89 arasında değişmiştir. Diğer parametrelerde de önemli giderim verimleri sağlandığı görülmüştür. TN'un %35-71, TP'un %73-93 ve çeşitli ağır metallerde de %20-100 arasında olmak üzere çeşitli mertebelerde giderimler sağlandığı görülmüştür.
- Bu atıksularda uygulanan üç yöntem da belli mertebelerde organik madde giderimi sağlamıştır. Bu üç yöntemden Fenton ve adsorbsiyon yöntemlerinde

organik madde giderimi yanında azotlu maddeler, fosfor ve çeşitli ağır metallerin de belli mertebelerde giderilebildiği görülmüştür. Fenton prosesi hem oksidasyon hem de koagülasyon-çöktürmenin gerçekleştiği bir proses olduğundan fosforun ve çeşitli ağır metallerin gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Adsorbsiyon işleminde ise Fenton prosesinden farklı olarak azotlu maddelerin de belli mertebelerde giderildiği görülmüştür.

- Tüm parametrelerin giderim verimleri dikkate alındığında Fenton ve adsorbsiyon proseslerinin sülfat radikali ile oksidasyondan daha uygun olduğu görülmektedir. Gerçek sistemlerde bu tesisteki gibi düşük debilerde, Fenton ve adsorbsiyon yöntemlerinin her ikisinin de kendine göre zorluğu/kolaylığı ve avantajları/dezavantajları mevcuttur. Bundan dolayı seçim yapılırken çamur oluşum, işletme zorluğu, maliyet, hedeflenen arıtma verimleri gibi tüm durumlar göz önüne alınmalıdır. Çalışılan bu tesisin atıksu debisi düşük olduğundan maliyet karşılanabilir bir düzeyde ise bu arıtma alternatiflerinin uygulanabilirliği araştırılmalıdır.
- Bunun yanında bu atıksuların arıtımında kentsel atıksu arıtma tesisleri ile birlikte arıtma alternatifleri veya bir ön arıtma sonrası kentsel atıksu arıtma tesislerine verme gibi alternatiflerin de uygulanabilirliği araştırılmalı ve maliyet analizleri ile arıtma sistemine karar verilmelidir.

KAYNAKLAR

- Abdelkreem M., Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste, *APCBEE Procedia* 5, 349 – 357, 2013.
- Ahn D.H., Chang, W.S., Tai-II Yoon, Dye stuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochemistry* 34 (1999) 429 – 439, 1999.
- Amr, S.S.A., Aziz, H.A., Adlan, M.N., Bashir, M.J.K., Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process, *Chemical Engineering Journal* 221, 492-499, 2013.
- APHA, Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 21th ed., American Public Health Association, 2005, Washington, DC.
- Alaton İ.A, Gürses F., Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri Ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Araştırma, 14: 11- 16, 2004.
- Barbusinski K., Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(1), 11-16, 2005.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128–134, 2007.
- Benatti C.L. ve Tavares C.R.G., Fenton's process for the treatment of mixed waste chemicals, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 10, 247-270, 2012.
- Bianco B, De Michelis I., Veglio F., Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1733-1738, 2011.
- Blanco J., Torrades F., De la Varga M., Garcia-Montano J., Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination*, 286, 394-399, 2012.
- Çatalkaya E.C., Kargı F., Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard Mater*, 139(2), 244-253, 2009.
- Chu L., Wang J., Dong J., Liu H., Sun X., Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 86, 409–414, 2012.
- Criquet, J., Leitner N.K.V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77, 194-200, 2009.
- Dantas T.L.P., José H.J., Moreira R.F.P.M., Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater, *Acta Scientiarum. Technology*, 25(1), 91-95, 2003.
- DEIP, Waste, recycling, treatment and disposal sites: drum and tank cleaning and recycling plants, Department of the Environment Industry Profile (DEIP), ISBN 1 851123091, 1996.
- Deng Y., ve Ezyske, C.M., Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research* 45, 6189-6194, 2011.
- Devi R., Singh V., Kumar A., COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using avocado peel carbon, *Bioresour. Technol*, 99:6, 1853-1860, 2008.

Devi R., Dahia, R.P. , Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash brick kiln ash, *Water Air Soil Pollut.*, 174, 33–46, 2006.

Dogruel S., Olmez-Hanci T., Kartal Z., Arslan-Alaton I., Orhon D., Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, *Water Research*, 43, 3974-3983, 2009.

Faisal I., Oxidation of Phenolic Wastewater by Fenton's Reagent, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol.10 No.2, 35-42, 2009.

Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, 65: 899–911, 1894.

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V., Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59: 1427–1437, 2005.

Gökkuş Ö., Çiner F., Dispers Sarı 119 Ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Ve KOİ Giderimlerinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25: 49- 55, 2010.

Guan, Y-H, Ma, J., Ren, Y-M, Liu, Y-L., Xiao, J-Y., Lin, L-q., Zhang, C., Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via formation of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Research* 47, 5431-5438, 2013.

Guedes A.M.F.M., Madeira L.M.P., Boaventura R.A.R., Costa C.A.V., Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis, *Water Research*, 37, 3061–3069, 2003.

Gürtekin E., Şekerdağ N., Bir İleri Oksidasyon Prosesi:Fenton Proses. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14: 229- 236, 2008.

He X., Cruz, A.A., Dionysiou, D.D., Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 160-166, 2013.

Hanay Ö., Hasar H., Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, 19: 505- 509, 2007.

Hu L.F, Feng H.J, Long Y.Y, Zheng Y.G, Fang C.R, Shen D.S., Effect of liquid-to-solid ratio on semi-solid Fenton process in hazardous solid waste detoxication. *Waste Management*, 31: 124–130, 2011.

Hu L F, Long Y Y, Feng H J, Shen D S (2009). Evaluation Of A Novel Semi-Solid Fenton Process: Case Study On A Kinetic Model Of O-Nitroaniline Degradation In Hazardous Solid Waste. *Journal Environmental Science and Health, Part A* 44: 1127–1135.

Kakarla P K, Andrews T, Greenberg R S, Zervas D., Modified-Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation-laboratory and field evaluation. *Remediat. J*, 12:23–36, 2002.

Kaplan F., Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, Adana.

Kaygusuz, T., Metal hidroksit çamurları kullanılarak adsorbsiyon ile renk giderimi, Bitirme Ödevi, NKÜ, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2010.

Kulkarni S.J, Tapre R.W., Patil S.V., Mukesh B., Sawarkar Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon, *Procedia Engineering* 51, 300 – 307, 2013.

Kushwaha J. P., Srivastava V. C., Mall I. D., Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies, *Bioresource Technology* 101, 3474–3483, 2010.

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

Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G., Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 33(7), 1735-1741, 1999.

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

Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S., Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment, *Desalination*, 250, 87-94, 2010.

Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., Alencastro I. F., Abeggle C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M., Barry D.A., Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?, *Science of the Total Environment* 461–462 480–498, 2013.

Martinez N.S.S., Fernandez J.F., Segura X.F., Ferrer A.S., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, B 101, 315–322, 2003.

Mustafa Y.A., Alwared A.I., Ebrahim M., Removal of oil from wastewater by advanced oxidation process/homogeneous process, *Journal of Engineering*, 6(19), 686-694, 2013.

Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, De heyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B98: 91–106, 2003.

Northup A, Cassidy D, Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1164–1170, 2008.

Ölmez-Hancı, T., İmren, C., Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Tünay, O., H₂O₂ /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 620-627, 2009.

Ölmez-Hancı T. ve Arslan-Alaton İ., Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 224, 10-16, 2013.

Özdemir C, Sahinkaya S., Onüçyıldız M., Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and Fenton processes, *Asian Journal of Chemistry*, 5, 3795-3804, 2008.

Padoley K.V., Mudliar S.N., Banerjee S.K., Deshmukh S.C., Pandey R.A., Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 166, 1–9, 2011.

Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 944–951, 1992.

Rathi A. K. A., Chemical Industry Wastewater Treatment Using Adsorption, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol.61, 53-61, 2002.

Sanz J., Lombrana J.I., De Luis A.M., Ortueta M., Varona F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater, *Environ Chem Lett*, 1, 45-50, 2003.

Solmaz SKA, Azak H, Üstün GE., Morsünbül T., Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 15, 2010.

Srivastava, S.K, Gupta, V.K., Mohan D., Pant N., Removal of COD from reclaimed rubber factory effluents by using the activated carbon (developed from fertilizer waste material) and activated slag (developed from the blast furnace waste material)—a case study, *Fresenius Environ. Bull*, 2, 394–401, 1993.

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

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Caribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U., Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136(2) , 258-265, 2006.

Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Prakash Maran J., Kandasamy S., chitosan based grey wastewater treatment—A statistical design approach, *Carbohydrate Polymers* 99 593–600, 2014.

Toprak, R., Deri sanayi atıksularında kromun dogal zeolit yardımıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999, Ankara.

Tünay, O. ve Kabdaşlı, I., Fiziksel Kimya, İTÜ İnşaat Fakültesi matbaası, 1996.

USEPA, Preliminary Data Summary for Industrial Container and Drum Cleaning Industry, EPA 821-R-02-011, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, June 2002, DC 20460.

Wang Y. S., Hsieh S.H., Lee C.H., Horng J. J., Adsorption of Complex Pollutants from Aqueous Solutions by Nanocomposite Materials, *Clean Air Soil Water*, 41 (6) 574-580, 2013.

Vazquez I., Rodriguez-Iglesias J., Maranon E., Castrillon L., Alvarez M., Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 147 395–400, 2007.

Wipawan Pitakpoonsil, Mali, Hunsom, Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 963–971, 2013.

Yazıcı, Ç.B., Şekeroğlu, İ., Duygan, R.E., İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi, İTÜ Dergisi/e, Su Kirlenmesi Kontrolü, Cilt:22, Sayı:1, 37-47, 2012.

Yörükoğulları, E., Dogal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniv. Yayınları, Yayın No: 988, 58 s., Eskişehir, 1997.

Yuru, W. Degradation Of Synthetic Organic Compounds By Sulfate- And Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes, PhD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University Department of Civil and Structural Engineering, 2012.

Zapata A., Velegaki T., Sanchez-Perez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I.ve Malato S., Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water : Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88: 448-454, 2009.

Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1-3), 166-174, 2005.