

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
METOTLARI İLE ARITIMI**

**Tezi Hazırlayan
Şennur Merve YAKUT**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Aralık 2017
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
METOTLARI İLE ARITIMI**

**Tezi Hazırlayan
Şennur Merve YAKUT**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Aralık 2017
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA danışmanlığında Şennur Merve YAKUT tarafından hazırlanan "Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon Metotları İle Arıtımı" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

15..12.2017

JÜRİ

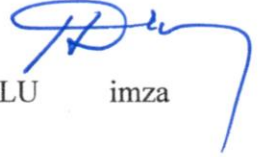
Başkan : Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ


imza

Üye : Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA


imza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan DULKADİROĞLU


imza

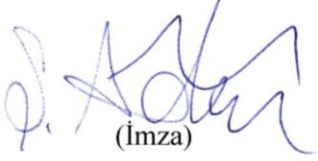
ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 22.12.2017.. tarih ve 57-489.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



(İmza)

(Şennur Merve YAKUT)

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince tũm bilgilerini benimle paylaőmaktan kaçınmayan, her tũrlũ konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde bũyũk emeği olan, aynı zamanda kiőilik olarak da bana çok Őey katan çok kıymetli Sayın Hocam Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA'ya,

Bilgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli Nevşehir Hacı Bektaş Veli Őniversitesi evre Mũhendislięi Bũlũmũ oğretim ũyesi hocalarıma,

Ayrıca tũm eğitim sũrem boyunca beni yalnız bırakmayarak her konuda destek olan aileme ve eőim Erçin YAKUT'a,

Çok teőekkũr ederim.

TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON METOTLARI İLE ARITIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Şennur Merve YAKUT

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2017

ÖZET

Bu çalışmada, içerisinde Maxilon Red GRL % 200 boyar maddesi bulunan sentetik tekstil atıksuyunun boyarmadde ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi üzerine klasik Fenton, nano boyutta demir (II,III) oksit ile gerçekleştirilen Fenton ve bu proseslere ultrases ışınımının eklenmesi ile arıtımı çalışılmıştır. Klasik Fenton prosesinde optimum koşullar; pH: 4, Fe⁺²: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 100 mg/L, nano boyutta demir (II,III) oksitle gerçekleştirilen Fenton prosesinde optimum koşullar; pH: 3, demir (II,III) oksit; 300 mg/L, hidrojen peroksit; 200 mg/L, ultrasonik klasik Fenton prosesinde optimum koşullar; pH: 4, Fe⁺²: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 50 mg/L ve son olarak demir kaynağının nano boyutta demir (II,III) oksitin bulunduğu ultrasonik Fenton prosesinde; pH: 4, demir (II,III) oksit: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda; demir sülfat heptahidrat (katalizör olarak kullanılan) ile boyarmadde ve KOİ giderimi sırasıyla; % 72.512, % 69.74; ultrases ışınımının eklenmesiyle sırasıyla; % 87, % 75.859 olarak bulunmuştur. Nano boyutta demir (II,III) oksit ile boyarmadde ve KOİ giderimi sırasıyla; % 40.63, % 64.88; ultrases ışınım eklenmesiyle sırasıyla; % 49.946, % 73.174 olarak bulunmuştur. Her iki proses kıyaslandığında, ultrases ışınımlı Fenton prosesinde verim artışı gözlenmektedir. Boyarmadde gideriminde en verimli, ultrases ışınımlı klasik Fenton prosesi olurken; KOİ gideriminde ultrases ışınımlı iki proseste de birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: İleri Oksidasyon, Boyarmadde ve KOİ Giderme, Tekstil Atıksuyu, Ultrases.

Tez Danışman: Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA

Sayfa Adeti: 50

TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATERS WITH ADVANCED OXIDATION METHODS

(M. Sc. Thesis)

Şennur Merve YAKUT

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2017

ABSTRACT

In this study, the treatment of synthetic textile wastewater containing Maxilon Red GRL 200 % dye by Fenton and nano size iron (II, III) oxides on the color and chemical oxygen demand (COD) removal and the treatment with ultrasonic irradiation were studied. Optimum conditions in classical Fenton process; pH: 4, Fe⁺² 50 mg / L, hydrogen peroxide: 100 mg /L, optimum conditions in the Fenton process carried out with nano-sized iron (II, III) oxide, pH: 3, iron (II, III) oxide; 300 mg / L, hydrogen peroxide; 200 mg / L, optimum conditions in ultrasonic Fenton process; in the ultrasonic classical Fenton process where the pH is 4, the Fe⁺² is 50 mg / L, the hydrogen peroxide is 50 mg / L and finally the iron source is the nano-sized iron (II, III) oxide; pH: 4, iron (II, III) oxide: 50 mg / L, hydrogen peroxide: 300 mg / L. At optimum conditions; color and COD removal with iron sulphate heptahydrate (used as catalyst) respectively; 72.512 %, 69.74 %; ultrasound radiation, respectively; 87 % and 75.859 %, respectively. Nano-sized iron (II, III) oxide and color and COD removal were respectively; 40.63 %, 64.88 %; ultrasound radiation, respectively; 49.946 %, and 73.174 % respectively. When the two processes are compared, an increase in efficiency is observed in the ultrasound Fenton process. The most efficient method of color removal is the classic Fenton process with ultrasound radiation; In COD removal, close values were obtained in both methods with ultrasound radiation.

Keywords: Advanced Oxidation, Decolorization and COD Removal, Textile Wastewater, Ultrasound.

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA

Page Number: 50

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
RESİMLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
GENEL KISIMLAR	3
2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler.....	3
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevre Üzerindeki Etkileri.....	4
2.3. Boyar Maddelerin Atıksulardan Uzaklaştırılma Yöntemleri	4
2.3.1. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	5
2.3.2. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	5
2.3.3. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	6
2.4. Fenton Prosesi ile İlgili Bilgiler	6
2.4.1. Fenton prosesinin kullanıldığı alanlar	8
2.4.2. Fenton prosesi ile yapılmış bazı çalışmalar.....	8
2.5. Ultrases ile İlgili Bilgiler.....	9
2.5.1. Ultrases üretimi	9
2.5.2. Ultrasesin işleyişi	11

2.5.3.	Atıksu arıtımında ultrasesin kullanımı	11
2.5.4.	Ultrases ile yapılmış bazı çalışmalar	12
2.6.	Maxilon Red GRL % 200.....	13

BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOT	14	
3.1.	Materyal	14
2.2.	Metot.....	16
3.3.	Klasik Fenton Prosesi ve Modifiye Fenton Prosesi Uygulamasının Boyar Madde Gideriminde Etkisi	17
3.3.1.	Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde pH'ın etkisi	17
3.3.2.	Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi	17
3.3.3.	Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	17
3.4.	Kinetik Çalışma.....	18
3.5.	Fenton Prosesi Uygulamasında Ultrases Kullanımının Boyar Madde Gideriminde Etkisi	18
3.5.1.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde pH'ın etkisi	20
3.5.2.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi	20
3.5.3.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	21
3.5.4.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde kinetik çalışma	21
3.6.	Boyar Maddenin Analizi	21

BÖLÜM 4

BULGULAR.....	24	
4.1.	KFP ve MFP için pH'ın Etkisi	24
4.2.	KFP ve MFP için Demir Konsantrasyonunun Etkisi	26

4.3.	KFP ve MFP için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	27	
4.4.	KFP ve MFP için Kinetik Çalışma.....	30	
4.5.	Klasik Fenton Prosesi ve Modifiye Fenton Prosesi Uygulamasında Ultrases Kullanımının Boyar Madde Gideriminde Etkisi	31	
4.5.1.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde pH'ın etkisi	32	
4.5.2.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi	33	
4.5.3.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	35	
4.5.4.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde kinetik çalışma	36	
4.6.	Maliyet analizi.....	38	
4.6.1.	Klasik Fenton prosesi için maliyet analizi	38	
4.6.2.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesi için maliyet analizi	40	
4.6.3.	Nano boyutta demir (II,III) oksit ile birlikte gerçekleştirilen Fenton prosesi için maliyet analizi	41	
BÖLÜM 5			
SONUÇ VE TARTIŞMA			42
KAYNAKLAR			45
ÖZGEÇMİŞ			50

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Sentetik tekstil atıksuyunun kimyasal içeriği [31].....	16
Tablo 4.1.	Sıfırncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik hız sabitleri için regresyon katsayıları.....	30
Tablo 4.2.	Matematiksel kinetik modelin belirlenmesi ve karakteristik sabitlerinin katsayıları.....	31
Tablo 4.3.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde, sıfırncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik hız sabitleri için regresyon katsayıları.....	37
Tablo 4.4.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde matematiksel kinetik modelin belirlenmesi ve karakteristik sabitlerin katsayıları.....	37

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kavitasyon prosesinin oluşumu [34].....	11
Şekil 2.2.	Maxilon Red GRL % 200 boyasının kimyasal yapısı.	13
Şekil 3.1.	Fenton prosesi ve jar testi düzeneğinin şematik görünüşü.....	15
Şekil 3.2.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesi düzeneğinin şematik görünüşü..	20
Şekil 3.3.	Boyar maddenin analizi için kalibrasyon eğrisi.	22
Şekil 3.4.	KOİ kalibrasyon grafiği.....	23
Şekil 4.1.	Renk gideriminde pH etkisi.....	24
Şekil 4.2.	KOİ gideriminde pH etkisi.....	25
Şekil 4.3.	Renk gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi.....	26
Şekil 4.4.	KOİ gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi.	27
Şekil 4.5.	Renk gideriminde hidrojen peroksit etkisi.....	28
Şekil 4.6.	KOİ gideriminde hidrojen peroksit etkisi.....	29
Şekil 4.7.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde renk gideriminde pH etkisi.	32
Şekil 4.8.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde KOİ gideriminde pH etkisi.....	33
Şekil 4.9.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde renk gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi	34
Şekil 4.10.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde KOİ gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi	34
Şekil 4.11.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde renk gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	35
Şekil 4.12.	Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde KOİ gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi.....	36

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Kavitasyon şekli [34].....	10
Resim 3.1. Fenton prosesi ve jar testi düzeneği.....	15
Resim 3.2. Ultrases ışınlı Fenton düzeneği.....	19
Resim 4.1. Klasik Fenton prosesi uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra atıksuyun bir görünümü.....	38



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	Santigrat derece
AKM	Askıda Katı Madde
APHA	Amerikan Halk Sağlığı Birliği
ATM	Atmosfer Basıncı
AWWA	Amerikan Su İşleri Birliği
BY2	Bazik Yellow 2
CH₄	Metan
cm³	Santimetre küp
Fe₃O₄	Manyetit
FeSO₄·7H₂O	Demir sülfat hepta hidrat
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	Sülfirik asit
H₃O₂	Dioksidenyum
IPPC	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü
ISO	Uluslararası Standartlık Örgütü
K°	Kelvin
kg, g, mg	Kilogram, gram, miligram
kHz	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
mL,L	Mililitre, litre
MnO₂	Manganez dioksit

MR-GRL	Maxilon Red GRL
N	Normalite
Na₂CO₃	Sodyum karbonat
NaCl	Sodyum klorür
NaHCO₃	Sodyum bikarbonat
NaOCl	Sodyum hipoklorit
NaOH	Sodyum hidroksit
nm	Nanometre
OH	Hidroksil
ppm	Milyonda bir
RB	Reactive Blue
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
sa	Saat
TL	Türk Lirası
TOK	Toplam Organik Karbon
US	Ultrases
UV VIS	Ultraviyole Visible
W, kW	Watt, kilowatt
WEF	Su Çevre Federasyonu
α-Fe₂O₃	Hematit
α-FeOOH	Goetit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünya üzerinde oluşum çapının oldukça büyük olduğu tekstil endüstrisi, üretim prosesleri sonucunda oluşturduğu atıksuları ile uzun yıllardır çevre için büyük sorunlar teşkil etmektedir.

Gönder, deşarj edilebilme standartındaki atıksuların, renk veren bileşikleri muhteva edebilmekte olduğunu, öte yandan özellikle son yıllarda gündeme gelen “temiz üretim”, “ISO 14001”, “sürdürülebilir kalkınma”, “IPPC-Direktifi” gibi kavramların etkileri ile endüstrilerin atıksu oluşumunu minimuma indirmeye, oluşanı da ileri arıtma yöntemleri ile arıtmaya ve devamında tekrar kullanabilmeye çalışmakta olduğunu belirtmektedir [1].

Biyolojik olarak parçalanamayan özellikte boyar maddeler gerek insan için gerekse çevre için toksik etkiler gösterdiğinden dolayı bu atıksuların arıtımı gereklilik haline gelmektedir. Renk dışında diğer önemli parametreler ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), sıcaklık, pH ve çözünebilir maddelerdir. Tüm bu bahsedilen parametreler için uygun arıtım tipi seçmek şarttır. Bu arıtım tipi özellikle renk muhtevası yüksek atıksular için ileri arıtım yöntemleri olmaktadır. Çünkü biyolojik arıtım gibi arıtım yöntemleri genellikle yüksek organik kirletici içeren atıksuların arıtımı için yeterli gelmemektedir. Günümüzde yüksek oksidasyon yeteneğine sahip, hidroksil radikalleri açığa çıkarabilen ileri oksidasyon teknikleri tercih edilmektedir. Bu tip atıksular için sıklıkla kullanılan arıtım yöntemlerinden biri de Fenton prosesidir.

Dutta ve çalışma arkadaşları, demir iyonuna ve hidrojen peroksit miktarına bağlı olan Fenton reaktifi ile oksidasyonun, çok sayıda tehlikeli ve organik kirleticinin giderimi için kanıtlanmış ve etkili bir teknoloji olduğunu ifade etmektedirler [2]. Fenton prosesi çok geniş uygulama alanına sahiptir. Mıdık [3], “Fenton prosesi uygulandığında, endüstriyel atıksuların rengi tamamen, KOİ ve TOK (toplam organik karbon) parametre değerleri ise kısmen giderilebilmektedir.” demektedir. Fenton prosesinin yaygın kullanımından dolayı bazı modifiyeleri de geliştirilmiştir (UV/Fenton, ultrases/Fenton, nanodemir /Fenton gibi).

Son zamanlarda yapılan çalışmaların birçoğu özellikle tekstil atıksularının arıtımında ultrases gibi yüksek teknolojili proseslerin kullanım sıklığının arttığını göstermektedir. Örneğin; Şayan, yaptığı çalışmada sarı reaktif HE4R boyasının aktif karbonla adsorbsiyonu çalışmasında ultrases kullandıktan sonra renk giderim veriminin % 99.9'a KOİ gideriminin de % 85.22'ye çıktığını tespit etmiştir [4].

Siddique ve çalışma arkadaşları, Reactive blue (RB) 19 boyasının ultrases ile kombine elektrokimyasal giderimi çalışmalarında rengin neredeyse tamamını gidermiş ve % 56.47 değerinde de Toplam Organik Karbon giderimi sağlamışlardır [5].

Gümüştüreye, ses ötesi dalgalarla bozundurulmak üzerine yaptığı çalışmada, yüksek verim elde etmiş olup Basic Yellow 2 (BY2) adlı boyanın düşük derişimde 5 saatte % 100'ünün bozunmasının sağlandığını görmüştür [6].

Bu çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk aşamada demir kaynağı olarak önce $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksit kullanılmıştır. İkinci aşamada ise aynı demir kaynakları ultrases ışınımı ile birleştirilip karşılaştırma yapılmıştır.

Bu çalışmanın kapsamı, bazik bir boya olan Maxilon Red GRL % 200 boyasının klasik Fenton prosesi ile giderimi yanı sıra nano boyutta demir (II,III) oksit kimyasalının çevreye olumsuz etkisi olmaması sebebiyle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ yerine alternatif olarak kullanılmasının ve aynı zamanda bu iki prosese daha yüksek verim elde ettiğimiz ultrases ışınımının dahil edilmesinin etkilerinin belirlenmesidir. Çalışma klasik Fenton prosesine alternatif olarak iyi bir verim eldesi ve daha az çevreye zararlı kimyasalların kullanılması amacını taşımaktadır.

Literatürde çoğu çalışma klasik Fenton prosesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Son zamanlarda ultrases ışınımı da dahil edilmektedir. Burada demir kaynağı olarak kullandığımız nano boyutta demir (II,III) oksit ile ultrases ışınımı birleştirerek hem alternatif bir yöntem hem de yüksek oranda boyarmadde ve KOİ giderimi elde etmek amaçlanmaktadır.

BÖLÜM 2

GENEL KISIMLAR

2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Kumaş, elyaf gibi tekstil ürünlerini renklendirmek için kullanılan maddelere tekstil boyası denilmektedir. Buna karşın her renk veren madde boyar madde olarak isimlendirilmemekle birlikte tüm boyar maddeler organik bileşik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Sıklıkla boyar maddeler, boyanın etki edeceği yüzey ile kimyasal olarak ya da fizikokimyasal olarak temas haline geçmektedirler [6].

Gür, tekstil endüstrisinde kullanılan boyama özelliklerine göre boyar maddelerin aşağıda verildiği şekilde sınıflandırıldığını belirtmektedir [7].

- ❖ Bazik (katyonik) sınıfı
- ❖ Asit sınıfı
- ❖ Direkt sınıfı
- ❖ Reaktif sınıfı
- ❖ Sülfür sınıfı
- ❖ Küpe sınıfı
- ❖ Mordan sınıfı
- ❖ Metal-Kompleks sınıfı
- ❖ Pigment sınıfı
- ❖ Dispers sınıfı

Bu çalışmada bazik bir boyarmadde olan Maxilon Red GRL % 200 boyar maddesi kullanılmıştır.

Karaoğlu, [8] bazik boyalar için, “Organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bazik boyar maddelere katyonik boyar maddeler de denir.” demektedir.

2.2.Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevre Üzerindeki Etkileri

Günümüzdeki çevre sorunlarının başında, alıcı ortama atıksuların deşarj standartlarına uymadan atılması gelmektedir. Bu atıksular alıcı ortama karıştıktan sonra yayılarak birçok bölgeye ulaşabilmekte ve geçtiğı yerlere ciddi hasarlar verebilmektir. Bu yüzden atıksuların ilgili yönetmeliklerde geçen limit sınır değerleri aşmamasına önem verilmesi gerekmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları oldukça renkli, yüksek KOİ, yüksek AKM ve yüksek çözünmüş madde içeriğine sahip olduğundan çevresel açıdan fazlaca önem teşkil etmekte ve bu atıksuların arıtımı ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Boyarmaddelerin estetik olarak kötü gözükmesi, renk problemi oluşturması, su yüzeyini bir tabaka gibi kaplayıp ışık geçirgenliğini kısıtlaması oldukça fazla karşılaşılan sorunlardandır. Ayrıca boyarmaddelerin biyolojik parçalanılabilirliğinin az olması da sucul ortamda çok tehlikeli olabilmektedir.

Kapdan ve Kargı, boyar madde içeren atıksular arıtılmadan alıcı ortama verildikten sonra özellikle kontrolsüz oksijensiz durumlarda zehirli-kanserojen aromatik aminlerin oluşması gibi problemler oluşturduğunu belirtmektedirler [9].

2.3.Boyar Maddelerin Atıksulardan Uzaklaştırılma Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan çevreye zarar verici, boya veren maddelerin ekolojik ve toksik etkilerinden dolayı uzaklaştırılması (arıtılması) şarttır. Bu sorunun büyüklüğü dolayısıyla geçmişten günümüze birçok arıtım metodu geliştirilmiş ve halen de geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden sıklıkla kullanılanları ise şöyledir: Fiziksel Arıtım Yöntemleri (Membran Filtrasyonu, İyon Değişimi, Adsorpsiyon), Biyolojik Arıtım Yöntemleri (Aerobik Arıtma, Anaerobik Arıtma), Kimyasal Arıtım Yöntemleri (Koagülasyon- Flokülasyon, Nötralizasyon, Kimyasal Oksidasyon - Redüksiyon, Ozonlama, İleri Oksidasyon Prosesleri, Fotokimyasal Yöntemler, Sodyum Hipoklorit (NaOCl), Elektrokimyasal Yöntemler.

2.3.1.Fiziksel arıtım yöntemleri

2.3.1.1.Membran prosesler

Gökkuş [10], “Membran kullanılarak uygulanan filtrasyon teknikleri, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyaliz olarak 4’e ayrılmaktadır.” demektedir.

Bu prosesler farklı büyüklükte porlar içermesine ve farklı büyüklüklerde kirletici tutmasına göre adlandırılmaktadır.

Robinson ve çalışma arkadaşları, membrandan ayrıldıktan sonra kalan konsantre kalıntının, imha problemine neden olmakta olduğunu aynı zamanda membranın tıkanması ve kalıntının uzaklaştırılmasının ek bir maliyet getirmesinin dezavantaj oluşturduğunu belirtmektedirler [11].

2.3.1.2.İyon değiştirme

Robinson ve çalışma arkadaşları, iyon değişiminin çok sık kullanılmamakla birlikte kation ve anyon boyaların gideriminde kullanılabilmekte olduğunu ve reçinelerin yenilenecek tekrar kullanılması gibi avantaja sahip olmasının yanında maliyetli olmasının dezavantaj teşkil etmekte olduğunu belirtmektedirler [11].

2.3.1.3.Adsorpsiyon

Öden [12], “Atıksu arıtımında kullanılan adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemleriyle arıtılması güç olan zehirlilik, koku ve renk kirliliği yaratan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıdaki katı maddelerin yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulma işlemidir” demiştir.

Edecan, boyarmadde gideriminde en çok kullanılan adsorbanın aktif karbon olduğunu ve bu sürecin, boya ve çözücü ilişkisine, adsorban maddenin yüzey alanına, sıcaklığına, pH gibi parametrelere bağlı olduğunu belirtmektedir [13].

2.3.2.Biyolojik arıtım yöntemleri

2.3.2.1. Aerobik arıtma

Gözükızıl, atıksu içerisinde çözülmüş boyar maddelerin (baz içerikli, direkt, azo boyar gibi) mikroorganizmalar tarafından giderilememesine karşın bakteri üzerinde bir kısmının tutulabilmekte olduğunu ve genelde kullanılan aktif çamur sistemlerinin başarılı olmayabildiğini belirtmektedir [14].

2.3.2.2. Anaerobik arıtma

Anaerobik arıtımda karbon kaynağı çok önemlidir. Çünkü, eklenen karbon, CH₄ ve CO₂'e dönüşmekte ve elektronlar oluşmaktadır. Bu oluşan elektronlar da boya ile tepkimeye girerek azo bağı kırılmaktadır. Böylece renk giderimi gerçekleşmektedir [11].

2.3.3. Kimyasal arıtım yöntemleri

2.3.3.1. Kimyasal oksidasyon

Gönder [1], “Kımyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kımyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir.” demektedir. Yükseltgenme ile birlikte yükseltgeyici boyar madde biyolojik olarak parçalanabilir hale gelmektedir ki bu da klor, ozon, hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler ile gerçekleşmektedir [1].

2.3.3.2. Kımyasal koagülasyon ve flokülasyon

Gür [7], “Sudaki çökemeyen kolloidal maddelerin alüminyum ve demir tuzları gibi koagülantların ilavesi ile çökebilir flokların oluşturulması işlemidir.” demektedir.

Kocaer ve Alkan, bu metodun kımyasal ihtiyacının azlığı, fazladan çamur oluşturmaması, maliyetinin az olması, renk gideriminde iyi verim sağlanması gibi avantajlara sahip olduğunu belirtmektedir [15].

2.4. Fenton Prosesi ile İlgili Bilgiler

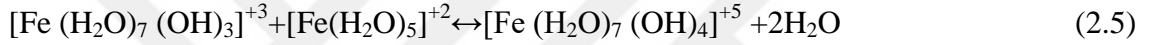
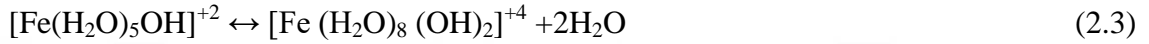
Gogate ve Pandit, klasik Fenton Prosesini asidik şartlar altında hidrojen peroksit bileşiminin demir iyonu (Fe⁺²) ile tepkimeye girmesiyle tezgensel olarak parçalanması olarak tanımlamışlardır [16]. Neyens ve Baeyens, bu tepkime sonucunda hidroksil radikali üretildiğini ve hidroksil radikalinin organik ve inorganik maddeleri oksitleyebilmekte olduğunu belirtmektedir [17].

Şahinkaya, bu prosesin, pH ayarı, tepkime, nötrleşme ve çöktürme olmak üzere 4 aşamada gerçekleşmekte olduğunu ve ilk aşamada pH'ın belirlenen değere getirildiğini, tepkime kısmında, katalizör olarak demir ve hidrojen peroksitin (H₂O₂) sırasıyla eklenmekte olduğunu ve klasik Fenton prosesi için Denklem 2.1 ve 2.2 'deki gibi

tepkime gerçekleştiğini belirtmektedir. Nötrleşme kısmında ise çözülmüş olarak askıda kalan demirin çöktürülmesi için pH nötr aralığa getirilmekte ve bu aşama durgun şartlarda yarım saat bekletilmekte ve proses sonlanmaktadır [18].



Gürtekin ve Şekerdağ, pH 3-7 arasında Denklem (2.3), (2.4), (2.5)'teki pıhtılaştırma tepkimelerinin meydana gelmekte olduğunu belirtmişlerdir [19].



Klasik Fenton prosesinde $\text{Fe}(\text{SO}_4)$. H_2O kullanılırken, modifiye Fenton proseslerinde demir oksit, manyetit gibi demir kaynakları kullanılmaktadır.

Xu ve Wang, katı organik kirleticileri parçalanabilen güçlü oksitleyiciler üretebilen katı katalizörler kullanan Fenton benzeri işlemlerin kirli toprak ve suyun oksidatif arıtımı için son yıllarda umut verici bir alternatif olduğunu ve bu katalizörler arasında, Manyetit (Fe_3O_4), Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve Goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$) gibi demir oksit minerallerinin, geniş kullanım alanı ve spesifik yapısal, manyetik ve katalitik özelliklerinden ötürü büyük önem taşımakta olduğunu belirtmektedirler [20]. Li ve çalışma arkadaşları, nano büyüklükte demir içeren katalizörlerin daha yüksek bir katalitik kabiliyete sahip olduğunu söylemektedir [21]. Esen, “Yüzey alanının artması ile birlikte tepkimeye giren maddeler ile katalizörün etkileşme alanı artacağından katalitik etkinin artacağı bilinmektedir.” demiştir [22].

Çiftçi, nano boyutta manyetitin, birçok alanda kullanılmakta ve özellikle düşük maliyetli, kullanım alanı genişliği, duyarlılığı gibi özelliklerinden dolayı tercih sebebi olmakta olduğunu, ayrıca manyetitin sulu ortamdan krom, uranyum, arsenik ve karbon tetraklorit gibi maddeleri içine aldığı da belirtmektedir [23].

Günümüzde manyetit özelliği bulunan nano boyuttaki demir kaynaklarının çevre dostu olması da bu alandaki çalışmalara [24-25] yönelmeyi artırmaktadır.

2.4.1.Fenton prosesinin kullanıldığı alanlar

Alifatik ve aromatik bileşiklerin oksidasyonu (fenol ve türevleri gibi), endüstride (tekstil, zeytinyağı, ağır metal, kağıt gibi), dezenfeksiyonda, çamur şartlandırma gibi birçok alanda uygulamaya sahiptir.

Fenton prosesinin birçok alanda kullanılabilir olması bu konuda yapılan çalışmaların sayısını arttırmaktadır.

İlaveten atıksulardaki metal içeriği de öncelikli bir konudur. Topuz ve çalışma arkadaşları, araştırmalara göre bakırın yüzey sularında birikebildiğini, suyun kendiliğinden saflaştırılmasını etkilediğini ve mikrobiyolojik organizmaların büyümesini bozduğunu ve böylece atık suların arıtılmasının performansını düşürdüğünü belirtmektedirler [26]. Ağır metal arıtımında Fenton prosesinin kullanılmakta olduğu bilinmektedir.

2.4.2. Fenton prosesi ile yapılmış bazı çalışmalar

Dokuzoğlu ve çalışma arkadaşları, remazol black 5 (reactive black 5) boyasının UV/H₂O₂ ve Fenton prosesleri ile karşılaştırmalı giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmada her iki proseste de tam giderim veriminin sağlandığını görmüşlerdir [27].

Öden, Fenton ve modifiye Fenton prosesleri ile iki adet boyanın giderilmesi üzerine yaptığı çalışmada, klasik Fenton prosesi ile boyaların birinde % 89, diğesinde % 90 giderime ulaşırken, modifiye Fenton prosesiyle sırasıyla % 92 ve % 80 değerlerine ulaşmıştır. Ultrases + Fenton prosesi ile yaptığı çalışmada ise verimleri % 92 ve % 93 olarak bulmuştur [12].

Argun, C.I. Reaktif Mavi 114 boyasının Fenton prosesiyle renginin giderilmesini amaçladığı çalışmasında, katalizör olarak Fe⁺² kullanarak % 86'lık renk giderim verimine ulaşmıştır [28].

Dutta ve çalışma arkadaşları, metilen mavisi boyasını gidermek üzere katalizör olarak Fe⁺² kullanarak yaptıkları Fenton çalışmasında 1 saat içerisinde % 98'den fazla boya giderimi aynı zamanda % 81 KOİ giderimi gerçekleştirmişlerdir [29].

Demirci, Fenton ve foto Fenton prosesi kullanarak KOİ, TOK ve tekstil boyası giderme çalışması yapmış ve Fenton prosesindeki KOİ, TOK, renk giderimleri sırasıyla, % 55,86–69,42, % 87,04–91,84, % 97,26–99,23, foto Fenton sistemindeki KOİ, TOK, renk giderimleri sırasıyla, % 61,49–73,95, % 91–98,48, % 99,35–99,90 olarak bulmuştur [30].

Şahinkaya, elektro-Fenton prosesini ultrases ile birleştirdiği çalışmasında, “Reactive Black 5” boyasının sentetik tekstil atıksuyundan giderimini incelemiş olup, sono-Fenton prosesinde KOİ ve renk gideriminde sırasıyla % 96.6 ve % 93.5 verim sağlamıştır. [31].

2.5. Ultrases ile İlgili Bilgiler

Vajnhandl ve çalışma arkadaşları, elektromanyetik dalgalara çok benzer şekilde, ultrasonik dalgaların odaklanabilir, yansıtılabilir ve kırılabilir olduğunu, ancak, elektromanyetik dalgaların aksine, yayılım için elastik özelliklere sahip bir ortamın gerekli olup, akustik enerjinin mekanik bir enerji olduğunu ve moleküller tarafından absorblanamayacağını belirtmektedirler [32].

Gogate ve Pandit, ultraseste, kirleticilerin parçalanması için serbest radikallerin oluşmakta olduğunu, kontrol mekanizmasının serbest radikal açığa çıkardığı reaksiyonlarda, hidrojen peroksit veya ozonun kullanılmasının, ilave serbest radikal oluşumuna bağlı olarak bozunma oranlarını artırmakta olduğunu belirtmektedir [16].

Ergün, ultraseste verilen ses dalgaları sonucunda kavitasyon olayı gerçekleştiğini, bu sırada genişleyen kabarcıkların büyümesinin daralmasına göre fazla olduğunu, bu kabarcıkların içerisinde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç meydana geldiğini belirtmektedir [33].

2.5.1. Ultrases üretimi

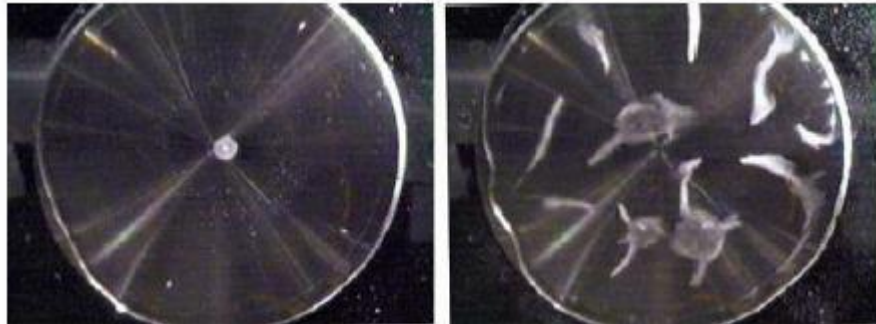
Ildırar, ultrases düzeneğinde bulunan probda, elektrik enerjisinin ses enerjisine tersinir olarak dönüştüğünü, ultrases yapısındaki dönüşümün elektrik enerjisinin voltaj ve akım şeklinde transdusere uygulanması, enerjinin mekanik enerjiye dönüşümü, akustik enerji oluşumu ve kavitasyon enerjisinin ortama dağılması şeklinde olduğunu belirtmektedir [34].

Ultrases kimyasal etkilerini birkaç farklı fiziksel mekanizma ile üretir. Sonokimya için en önemli doğrusal olmayan akustik süreç kavitasyondur. Kavitasyon, bir sıvıda gaz dolu mikro kabarcıkların veya oyukların oluşumu ve bunların büyümesi ve uygun koşullar altında patlama kabiliyetidir [32].

Edecan, kavitasyonun düşük yankılanımlı basınçlarda açığa çıkmakla birlikte basıncın etkili bir şekilde uygulandığında yüksek oranda enerji açığa çıkmasıyla kavitasyon sonucu oluşan yapıların birden çökelebilmekte olduğu belirtmektedir [13].

Akustik kavitasyon iki tiptir. Bunlar, “dayanıklı” ve “geçici” kavitasyondur. Dayanıklı kavitasyonda aynı potansiyele sahip ve defalarca salınım yapabilen baloncuklar meydana gelmektedir. Çoğunlukla dayanıklı ve geçici kavitasyonu ayırt etmek güçtür. Çünkü bir solüsyon içerisinde bu iki aşama aynı anda gerçekleşebilmektedir. Ayrıca dayanıklı kavitasyon geçici kavitasyona dönüşebilmektedir. Geçici kavitasyon, kısa zamanda bozunabilecek yapıdaki düşük basınçlı içi boş baloncukların meydana gelmesi, akustik çevrimle büyümesi ve bu baloncukların içe doğru çökerek yok olması prensibine dayanmaktadır. Resim 2.1.’de kavitasyon şekilleri görülmektedir [34].

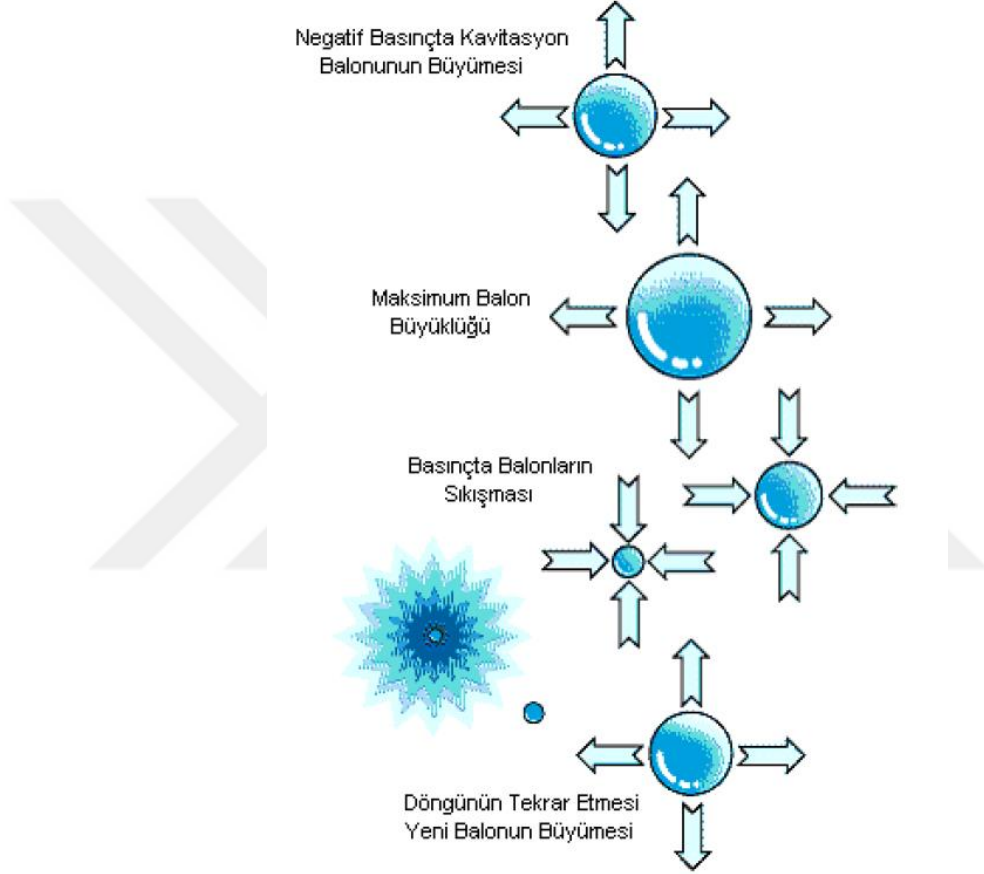
Esmer ve çalışma arkadaşları, “Hot spot teorisine göre, boşlukların çökmesi sonucu büyük miktarda enerji salınır ve baloncuklar çöktüğünde basınç 500-10.000 atm ve sıcaklık 3000-5000°K olarak ölçülür. Sonuçta; bu ekstrem koşullarda, su sıcaklık ile ayrışarak hidroksil (OH⁻) ve hidrojen (H⁺) radikallerine dönüşeceklerdir.” demektedir [35].



Resim 2.1. Kavitasyon şekli [34]

2.5.2. Ultrasesin işleyişi

Kavitasyon sıvı içerisinde küçük basınçta oluşabilmektedir. Kavitasyonun gerçekleşme aşamaları; ultrases dalgalarının oluşturduğu doymuş buharın bozunması, şok dalgalarının oluşumu (kavitasyon), 100 atmosfer basıncından büyük basınç ve yüksek enerji oluşumudur. Şekil 2.1’de kavitasyon olayının etkisi görülmektedir [34].



Şekil 2.1. Kavitasyon prosesinin oluşumu [34]

2.5.3. Atıksu arıtımında ultrasesin kullanımı

Akustik kavitasyon prosesi gerçekleşmesinin ardından ortaya çıkan hidroksil radikalleri sayesinde atıksuda bulunan kirleticiler parçalanmaktadır. Kimyasal ve fiziksel tepkimeler için ihtiyaç duyulan enerjiler, kavitasyon esnasında oluşan kabarcıkların içe doğru çökmesiyle kazanılmaktadır. İstenilen şartlara varıldıktan sonra, atıksuda bulunan organik kirleticiler, hidroksil radikalleriyle oksidasyon ve piroliz olmak üzere iki yolla parçalanmaktadır. Bu iki aşama birlikte sürekli gerçekleşmek durumunda

değildir. Piroliz genellikle yüksek konsantrasyonlu solüsyonlarda öncüyken, OH radikalleri, düşük konsantrasyonlu solüsyonlarda öncü durumdadır [34].

Esmer ve çalışma arkadaşları, [35] “Ultrasesin temel çalışma prensibi ise kavitasyon fenomenine eşlik eden lokal yüksek sıcaklık, basınç ve serbest reaktif radikal türlerin oluşmasıdır.” demektedir.

Ayrıca bu yöntemin laboratuvar şartlarında yürütülmesinden önce alg gibi canlıların ortadan kaldırılmasında etkili olmakta olduğunun görüldüğünü, ultraviyole ışınları kullanılarak güneş enerjisi yardımıyla kullanılmasının daha ekonomik olacağını, ultrasesin pek çok parametreden etkilenebileceği için (zaman, frekans, güç gibi) optimum şartların belirlenmesinin özellikle ekonomik açıdan ve uygulanabilirliği açısından önemli olduğunu ifade etmektedirler [35].

2.5.4. Ultrases ile yapılmış bazı çalışmalar

Ergün, iki aşamalı gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, tekstil boyar maddelerinden bazılarının elektrokoagülasyon ve ultrases yöntemiyle gideriminde elektrokoagülasyon ve ultrases proseslerini birleştirdiğinde % 97.2 ‘lik bir renk giderimi elde etmiştir [33].

Edecan, kombine ultrases/ aktif karbon kullanarak atıksudan renk giderimi için yapmış olduğu çalışmada % 99.99 renk giderim verimi elde etmiştir [13].

Mehrabi ve çalışma arkadaşları, Maxilon Red GRL % 200 boyasının ultrases yardımıyla ekstraksiyonu çalışmasında 40 kHz frekansta 130 Watt güçte bir ısıtma sistemi olan ultrasonik banyo kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre seçilen koşullar pH 6.7; sorbent kütlesi, 1.2 mg; eluent hacmi, 174 µl ve ultrasonik süre, 5.5 dakika deneysel şartlarında, sonuçta % 99.50'lik bir MR-GRL ekstraksiyonu elde edilmiştir [36].

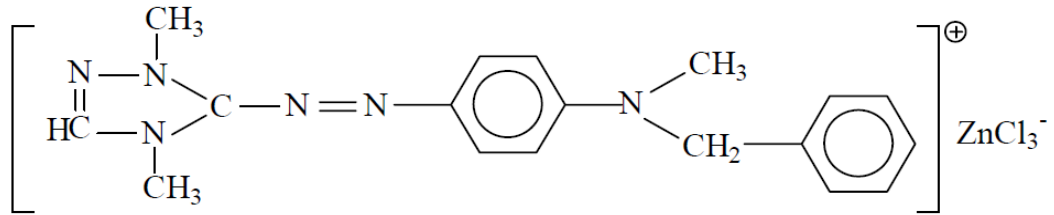
Wang ve Liu, verimli Fenton reaktif dozu ile geliştirilmiş bir sono-Fenton prosesi ile alaklorun bozunması adlı çalışmasında % 100’e yakın bir bozunma elde etmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları sonikatör, silindirik bir reaktörde 20 kHz'de çalıştırılmış (1 L çalışma hacminde bir soğutma kılıfı ile) ve reaksiyon sıcaklığının (15-50° C) muhafaza edilmesi için bir devir daim sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Ultrasonik güç olarak 0-100 W arasında deneme yapmışlardır [37].

Özdemir ve çalışma arkadaşları, C.I. reactive yellow 145 isimli boyanın sono-Fenton prosesi ile giderimini araştırmışlar. Klasik Fenton prosesi ile sono-Fenton prosesini kıyasladıkları bu çalışmada renk giderimini % 91'den % 95'e; KOİ giderimini de % 47'den % 51'e çıkarmayı başarmışlardır. Bunun için optimum koşullar Fenton işlemi için $[Fe^{+2}] = 20 \text{ mg / L}$, $[H_2O_2] = 20 \text{ mg / L}$, pH 3 ve sono-Fenton işlemi için $[Fe^{+2}] = 20 \text{ mg / L}$, $[H_2O_2] = 15 \text{ mg / L}$, pH 3 olarak 35 kHz ultrasonik frekansta ve 80 W ultrasonik güçte belirlenmiştir [38].

2.6.Maxilon Red GRL % 200

Maxilon Red GRL (MR-GRL) boyası, endüstriyel bir boya olup, global boya üretiminin yarısından fazlasını temsil eden azo boyaların model bir bileşimi olarak kullanılmaktadır. Bu boyalar, endüstriyel atık sularda canlı organizmalar için yaşamı tehdit edebilecek en sorunlu boyalardan biri olarak tespit edilmektedir. Dolayısıyla, sulu atıklardaki bu boyaların saptanması ve giderilmesi, çevresel olarak çok önemlidir [36]. Bu boyanın giderimiyle ilgili literatürde Fenton yöntemi dışında farklı çalışmalar da bulunmaktadır [39].

Şekil 2.2 'de MR GRL boyasının kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Maxilon Red GRL % 200 boyasının kimyasal yapısı [8]

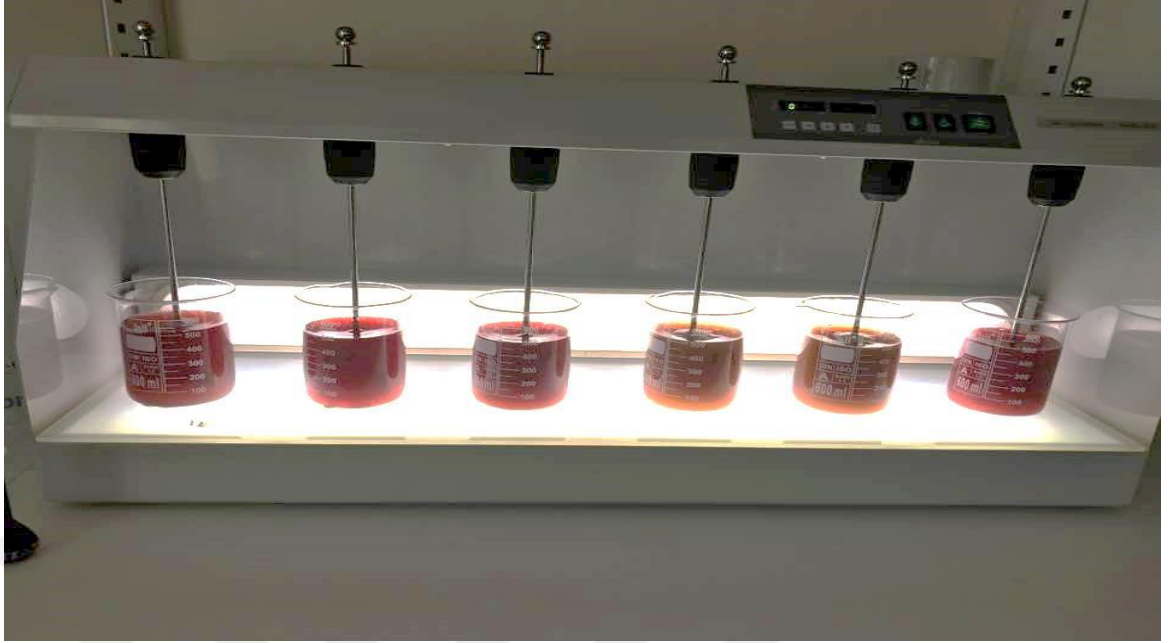
BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOT

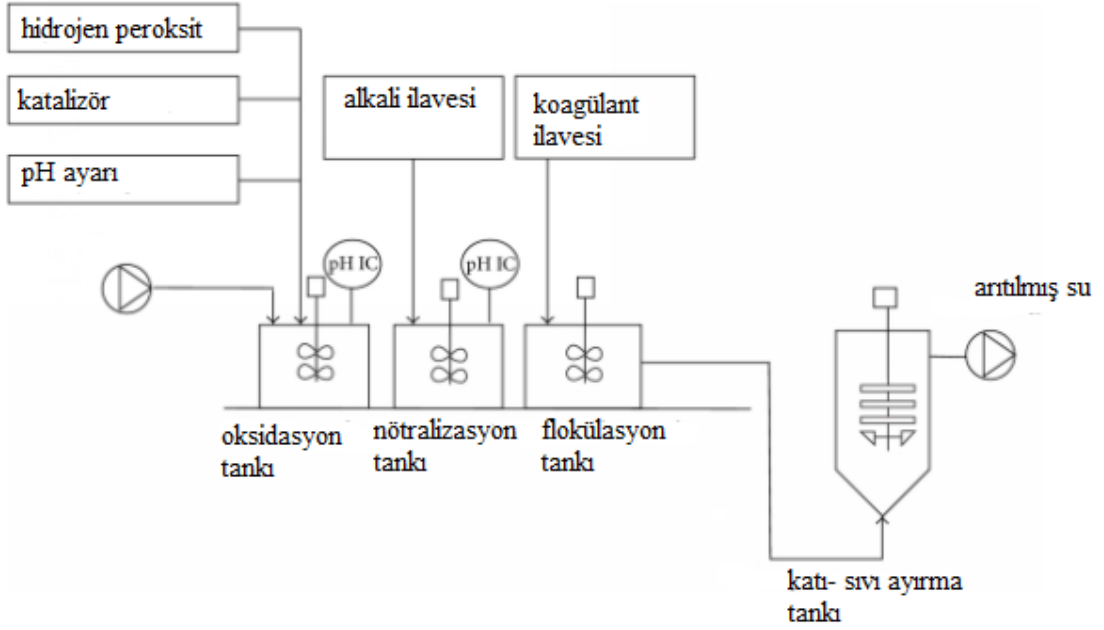
3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan ultra saf su Mp Minipure cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Deneyleerde kullanılan cam malzemeler A kalite olup, tüm deneyleer için bu cam malzemeler ultra saf sudan geçirilmiştir. Deneyleerde analitik saflıkta Merck ve Sigma-Aldrich (Almanya) marka kimyasal maddeler kullanılmış olup, boyarmadde olarak bir tekstil firmasından temin edilen ticari bir boya olan Maxilon Red GRL % 200 adlı bazik boya kullanılmıştır.

Bu çalışmada renk konsantrasyonunun belirlenmesinde 1 cm kuvars küvet ile UV-VIS Spektrofotometre (Thermo Scientific Aquamate Plus) kullanılmıştır. Maxilon Red GRL % 200 (MR GRL) boyası için maksimum dalga boyu 529 nm olarak belirlenmiştir. pH ölçümleri HACH HQ30d pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Tartımlar Bel Engineering marka analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerinin süzülmesi işleminde 0.45 µm gözenekli selüloz asetat filtre kağıdı (Sartorius) ve Rocker 600 marka vakum pompası ve filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Fenton deneyleinde karıştırıcı olarak Mtops jar test cihazı kullanılmıştır. Ultrases ışınımlı Fenton deneylelerinde, Ultrasonik su banyosu (KUDOS) 53 kHz frekansında 50 W gücünde kullanılmış olup mekanik karıştırıcı olarak Lab Strirrer (MS 3040D Mtops) kullanılmıştır. Çalışmada kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) deneyleleri için, termoreaktör (ECO 25 Velp Scientifica) kullanılmıştır. Ayrıca kolorimetrik KOİ ölçümü için Hach Lange Dr 3900 marka Spektrofotometre kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında (karıştırılmasında) Mtops Marka (MS 300 HS) manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.



Resim 3.1. Fenton prosesi ve jar testi düzeneği



Şekil 3.1. Fenton düzeneğinin şematik görünüşü [28]

Fenton prosesinde pH'ın etkisinin incelenmesi amacıyla pH ayarlamalarında 0.5 N, 1 N, 6 N H_2SO_4 ve aynı konsantrasyonlarda NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümü için gerekli çözeltiler standart metodlara (kolorimetrik metot) [40] göre hazırlanmıştır.

10 L sentetik atıksu hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sentetik tekstil atıksuyunun kimyasal içeriği [31]

Kimyasal Madde	Miktar (g/10L)
MR GRL	2
Nişasta	25
Na ₂ CO ₃	10
NaHCO ₃	10
NaCl	15
NaOH	5
H ₂ SO ₄	3

3.2. Metot

Çalışmanın ilk aşamasında 6 adet 500 mL’lik hazırlamış olduğumuz sentetik atıksu çözeltileri oda sıcaklığında jar testi düzeneğinde 90 rpm hız ile (sırasıyla pH ayarı, katalizör ve hidrojen peroksit dozlaması yapıldıktan sonra reaksiyonun başladığı kabul edilmiştir) proses gerçekleşmiştir. 60 dakika sonunda hız 30 rpm’ye indirilip nötralizasyon için son pH değeri NaOH çözeltileriyle 7,5-8 aralığında olmak üzere ayarlanmıştır. 30 dakika boyunca çöktürme işleminin gerçekleşmesi için karıştırma işlemi olmadan çözeltiler bekletilmiştir. Daha sonra içerisinde kalan hidrojen peroksiti süpürmek için içerisinde bir miktar MnO₂ olan 100 mL’lik cam beherlere, çökelen karışımın üst duru fazından alınan 25 mL numune eklenilmiştir. Ardından atıksular askıda katı madde düzeneğinden süzülerek renk ve KOİ ölçümüne hazır hale gelmiştir. Renk ölçümleri doğrudan yapılmış olup, KOİ ölçümü için Bölüm 3.1.’de bahsedilen standart metot uygulanmıştır. Absorbansları hesaplanan numuneler, oluşturulan kalibrasyon grafiğinde derişim değerlerine dönüştürülmüştür. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde ise 6 adet 500 mL’lik hazırlamış olduğumuz sentetik atıksu çözeltileri oda sıcaklığında Resim 3.2.’de gösterilen düzeneğe sırasıyla yerleştirilmiştir. Çözeltiler yukarıda bahsedildiği gibi (sırasıyla pH ayarı, demir dozu ayarı, hidrojen peroksit ayarı) ayarlandıktan sonra ilk önce demir sülfat heptahidrat çözeltisi ile daha sonra da aynı işlemler toz halindeki nano boyutta demir (II,III) oksitin çözeltiye eklenmesiyle, gerçekleştirilmiştir. 1 saat boyunca ultrasonik banyo ile ultrasonik ses dalgası verilmiş

ve karıştırıcı ile sabit hızla karıştırıldıktan sonra pH nötrleme işlemi gerçekleştirilip yarım saat çökmesi için beklenilmiştir. Daha sonra önceden bahsedildiği gibi MnO_2 eklenerek aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Renk ve KOİ ölçümleri de yine aynı şekilde spektrofotometreler ile yapılmıştır.

3.3. Klasik Fenton Prosesi ve Modifiye Fenton Prosesi Uygulamasının Boyar Madde Gideriminde Etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında ferro demir (Fe^{+2}) çözeltisi (kaynak olarak: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ile ve daha sonra toz halinde bulunan nano boyutta demir (II,III) oksit ile Fenton prosesi uygulanıp karşılaştırma yapılmıştır.

3.3.1. Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde pH'm etkisi

Ferro demir (Fe^{+2}) çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun pH değerleri incelenmiştir. Bu amaçla, pH'ı 1-10 aralığındaki değerlere ayarlanan 500 mL hacimli, içerisinde MR GRL boyası olan sentetik atıksuya Bölüm 3.2.'de verilen metot uygulanmıştır. UV-VIS spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinin pH ile değişimi ve KOİ ölçüm sonuçları için kullanılan spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinin derişime çevrildikten sonra % giderim değerlerinin bulunmasına karşılık pH değişimi Şekil 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.

3.3.2. Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi

Ferro demir (Fe^{+2}) çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun demir konsantrasyonu değerleri incelenmiştir. Bölüm 3.3.1.'de belirlenen optimum pH değerine göre, konsantrasyon değerleri 50-600 mg/L arasında değişen değerler, sentetik atıksuya uygulanmıştır. Spektrofotometrelerde bulunan absorbans değerlerinin demir konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.3. ve 4.4'te verilmiştir.

3.3.3. Klasik Fenton ve modifiye Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

Ferro demir (Fe^{+2}) çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri incelenmiştir. Bölüm 3.3.1. ve 3.3.2.'de verilen en uygun pH ve demir konsantrasyonu

değerlerine göre, konsantrasyon değerleri 50-600 mg/L arasından değişen H₂O₂ değerleri sentetik atıksuya uygulanmıştır. Spektrofotometrelerde bulunan absorbans değerlerinin hidrojen peroksit konsantrasyonlarına göre değişimi Şekil 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.

3.4. Kinetik Çalışma

Deneysel olarak belirlenen optimum şartlara göre kinetik çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda 2.5 – 60 dk arasında değişen sürelerde numuneler alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. 0. derece, 1. derece ve 2. derece kinetik hesaplamaları yapılmış ancak R² değerleri düşük bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu yüzden Behnajady ve arkadaşlarının [41] yaptığı bir çalışmada kullanmış oldukları kinetik modele göre hesaplama yapılmış (Denklem 3.1 ve 3.2.'ye göre) ve yüksek değerler bulunmuştur. Burada, C₀, MR GRL'nin başlangıç konsantrasyonudur; C_t, t zamanındaki konsantrasyon, b ve m, (sırasıyla, reaksiyon kinetiği ve maksimum oksidasyon kapasitesi) modelin iki boyutsuz karakteristik sabitidir. Her iki yöntem için de, kinematik model vasıtasıyla elde edilen b, m ve R² (belirleme katsayısı) değerleri Tablo 4.2.'de özetlenmiştir. Bu değerlere göre boyarmadde ve KOİ gideriminin t zamanındaki değişimi grafiğe döküldüğünde düz bir çizgi elde edilmiştir.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{m+bt} \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{t}{1-\left(\frac{C}{C_0}\right)} = m + bt \quad (3.2)$$

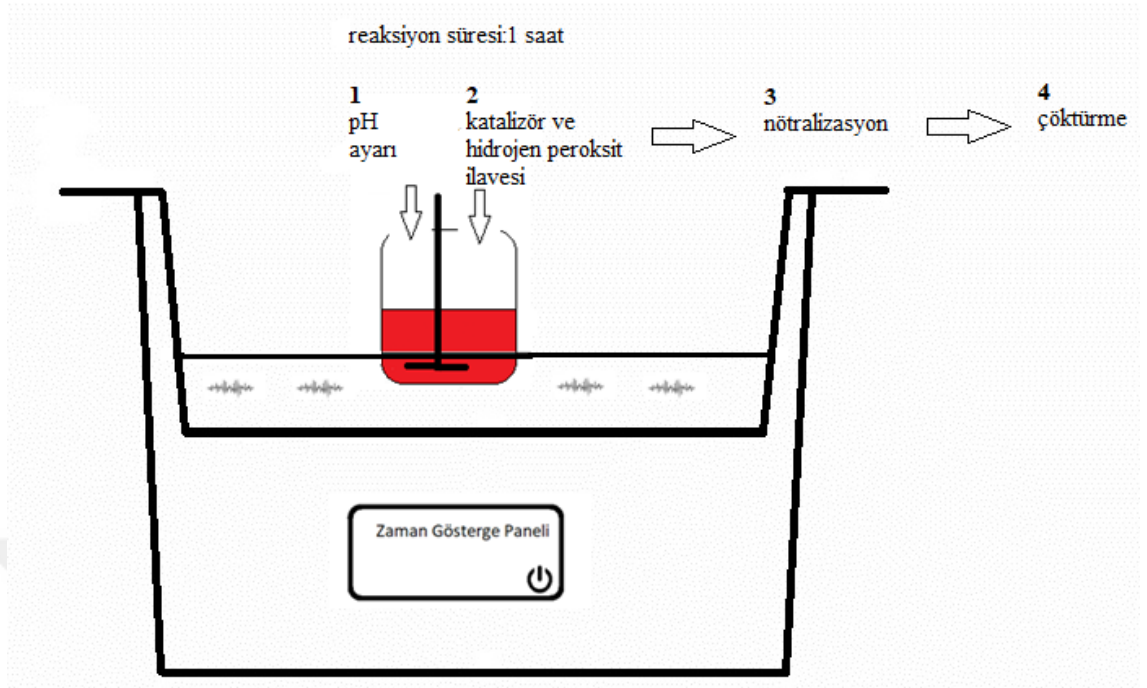
3.5. Fenton Prosesi Uygulamasında Ultrases Kullanımının Boyar Madde Gideriminde Etkisi

Çalışmanın ikinci aşamasında ferro demir (Fe⁺²) çözeltisi ile ve ardından toz halde nano boyutta demir (II,III) oksitle ultrases ışınımı birleştirilerek Fenton prosesi uygulanıp deneysel olarak karşılaştırma yapılmıştır.

Resim 3.2.'de çalışmadan kullanılan ultrases ışınımlı Fenton Prosesi düzeneği görülmektedir.



Resim 3.2. Ultrases ışınımlı Fenton prosesi düzeneği



Şekil 3.2 Ultrases ışınımlı Fenton prosesinin şematik görünüşü

3.5.1. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde pH'ın etkisi

Fe^{+2} kaynağı olarak ferro demir çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle ultrases düzeneğinde Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun pH değerleri incelenmiştir. Bu amaçla, pH'ı 1-10 aralığındaki değerlere ayarlanan 500 mL, içerisinde MR GRL boyası olan sentetik atıksuya Bölüm 3.2.'de verilen yöntem uygulanmıştır. UV-VIS spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinin pH ile değişimi ve KOİ ölçüm sonuçları için kullanılan spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinin pH değişimi Şekil 4.7. ve 4.8.'de verilmiştir.

3.5.2. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi

Fe^{+2} kaynağı olarak ferro demir çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle ultrases düzeneğinde Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun demir konsantrasyonu değerleri incelenmiştir. Bölüm 3.5.1 'de belirlenen en uygun pH değerine göre, konsantrasyon değerleri 50-600 mg/L arasında değişen değerler sentetik atıksuya uygulanmıştır. Spektrofotometrelerde bulunan absorbans değerlerinin demir konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.9. ve 4.10'da verilmiştir.

3.5.3. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

Fe^{+2} kaynağı olarak ferro demir çözeltisi ile ve daha sonra nano boyutta demir (II,III) oksitle ultrases düzeneğinde Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun hidrojen peroksit konsantrasyonu değerleri incelenmiştir. Bölüm 3.5.1. ve 3.5.2.'de verilen en uygun pH ve demir konsantrasyonu değerlerine göre, konsantrasyon değerleri 50-600 mg/L arasından değişen değerler sentetik atıksuya uygulanmıştır. Spektrofotometrelerde bulunan absorbans değerlerinin hidrojen peroksit konsantrasyonlarına göre değişimi Şekil 4.11 ve 4.12.'de verilmiştir.

3.5.4. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde kinetik çalışma

Bölüm 3.5.1., 3.5.2. ve 3.5.3 'de belirlenen optimum şartlara göre kinetik çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda 2,5 – 60 dk arasında değişen sürelerde numuneler alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. 0. derece, 1. derece ve 2. derece kinetik hesaplamaları ve Bölüm 3.4.'te bahsedilen kinetik modele göre hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3. ve 4.4.'de verilmiştir.

3.6. Boyar Maddenin Analizi

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, ölçülen absorbans değerlerinin konsantrasyonlarını saptayabilmek adına kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Kalibrasyon grafikleri belirli bir derişim aralığındaki bir seri boyalı sentetik atıksu çözeltisinin MR GRL için 529 nm, KOİ için daha önceden bahsedilen standart metodlara göre bir seri standart çözeltileri hazırlanarak 600 nm dalga boylarında ayrı spektrofotometrelerde ölçülen absorbans değerlerinin derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.

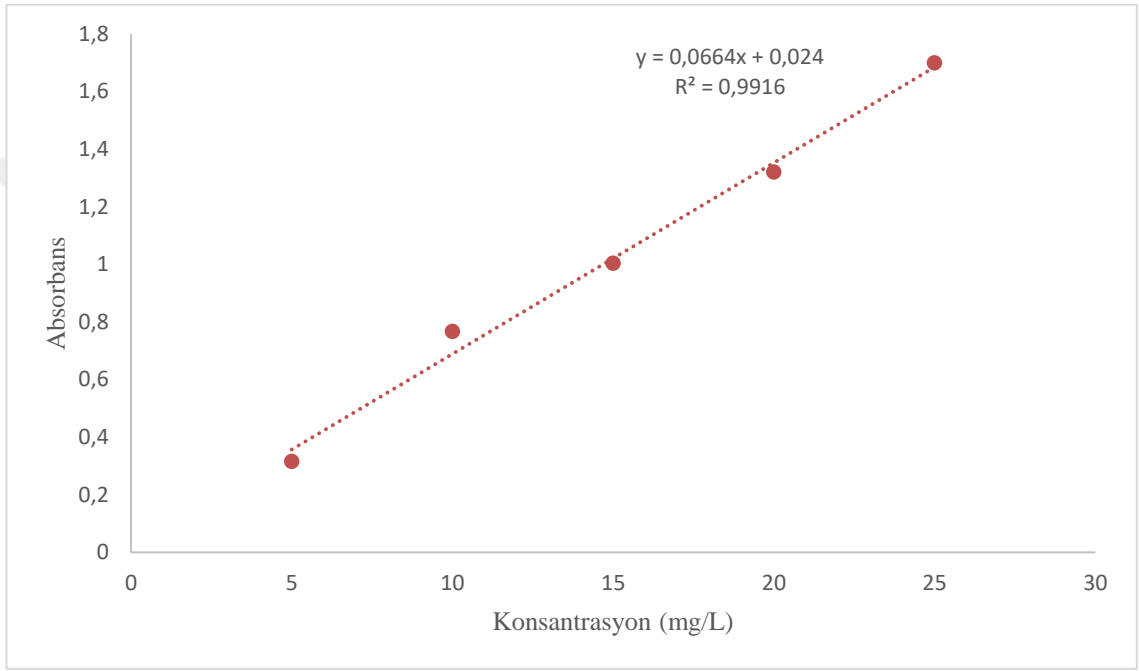
Elde edilen boyarmadde ve KOİ konsantrasyonlarının (C_t), % giderim değerlerinin hesaplanması denklem (3.3)'te verilmektedir.

$$\% \text{ Giderim} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (3.3)$$

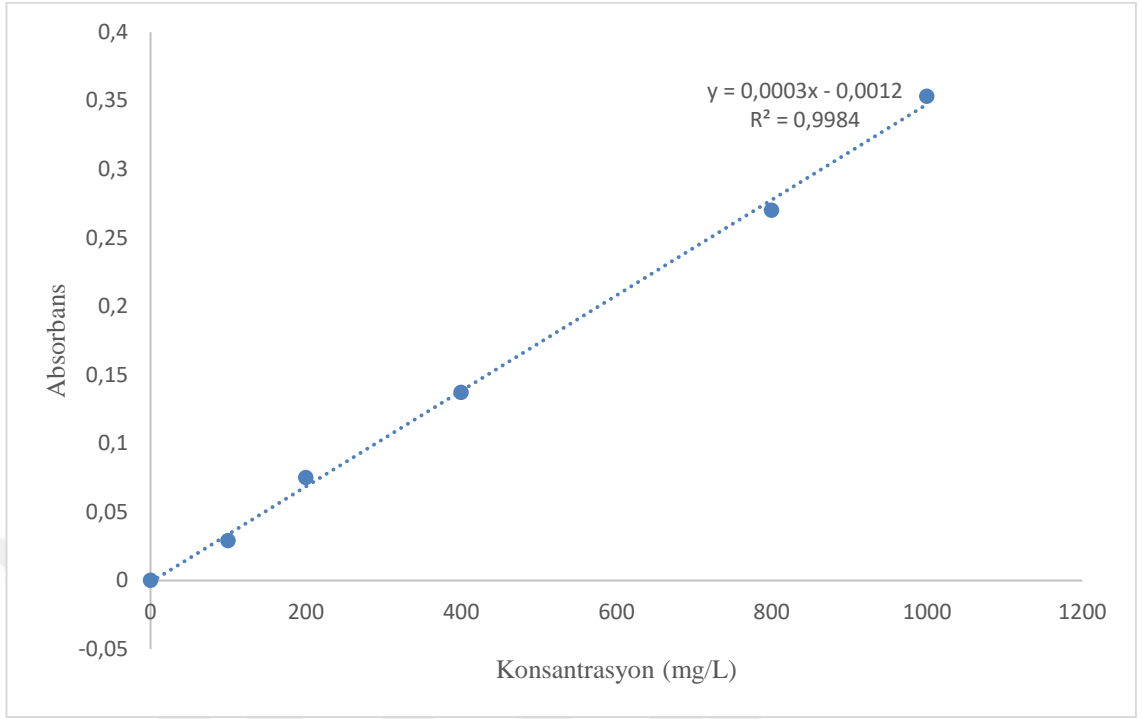
C_0 : Başlangıç konsantrasyon (mg/L)

C_t : Fenton prosesi sonucundaki konsantrasyon (mg/L)

Boyarmadde giderimi için kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'de, KOİ tayini için kalibrasyon grafiği, doğru denklemi ve R^2 değerleri Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Boyarmaddenin analizi için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.4. KOİ kalibrasyon grafiği

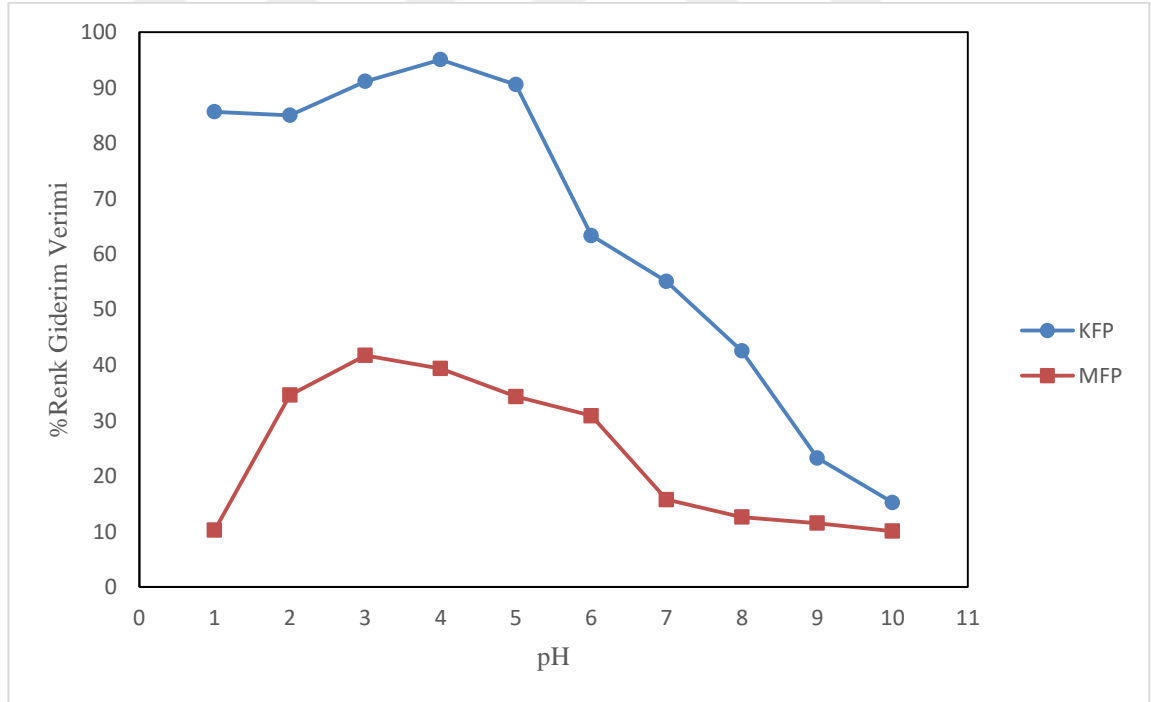
BÖLÜM 4

BULGULAR

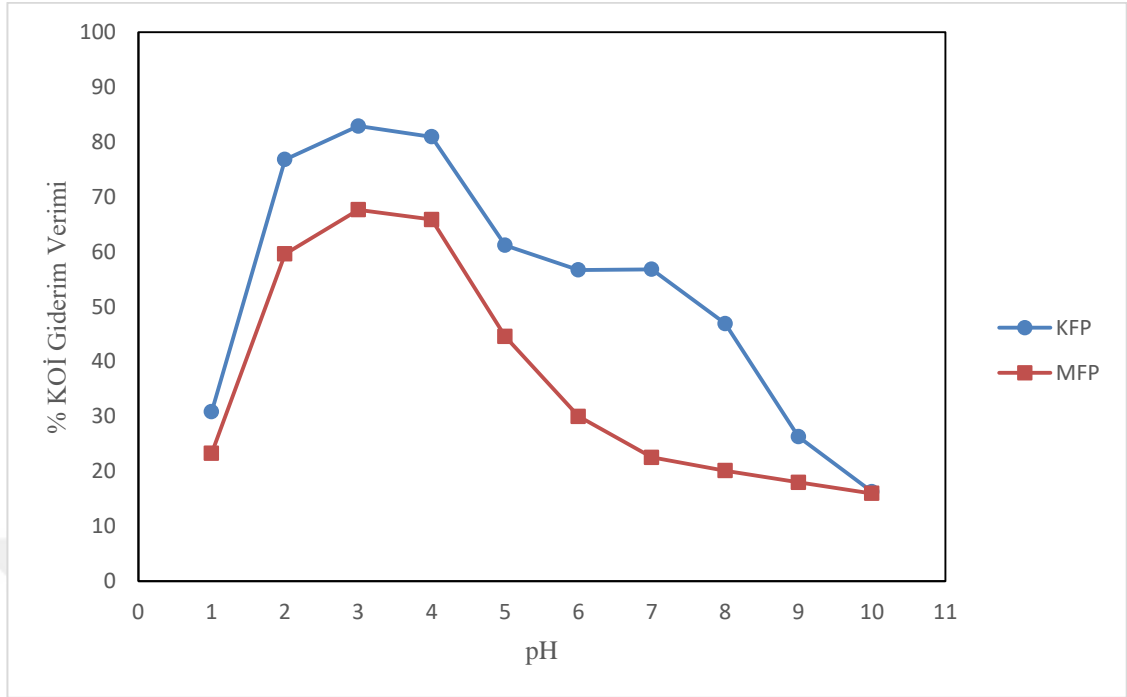
Bu bölümde klasik Fenton prosesi (KFP), demir kaynağı olarak nano boyutta demir (II,III) oksit kullanılan Fenton prosesi (MFP) ile bunların ultrases ışımın ile birlikte uygulamaları (US KFP, US MFP) ve spektrofotometrik tayininde elde edilen bulgular verilmiştir.

4.1. KFP ve MFP için pH'ın Etkisi

pH etkisi için hazırlanmış olan sentetik atıksu, sırasıyla ferro demir ve nano boyutta demir (II,III) oksit ile ayrı ayrı denenmiştir. Çözeltilerin 1-10 aralığındaki pH değerleri H₂SO₄ ve NaOH çözeltileriyle elde edilmiştir. Hazırlanan farklı pH'daki çözeltilerin jar testi düzeneğinde analizleri yapılmıştır. Renk (boyarmadde) ve KOİ değerleri tayin edilmiştir ve pH'ya karşı yüzde giderim verimi grafik sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Renk gideriminde pH'ın etkisi (1.katalizör :300 mg/L, 2.katalizör: 100 mg/L hidrojen peroksit konsantrasyonu: 300 mg/L, 25 C°)



Şekil 4.2 KOİ gideriminde pH'ın etkisi (1.katalizör: 300 mg/L, 2.katalizör: 100 mg/L, hidrojen peroksit konsantrasyonu: 300 mg/L, 25 C°)

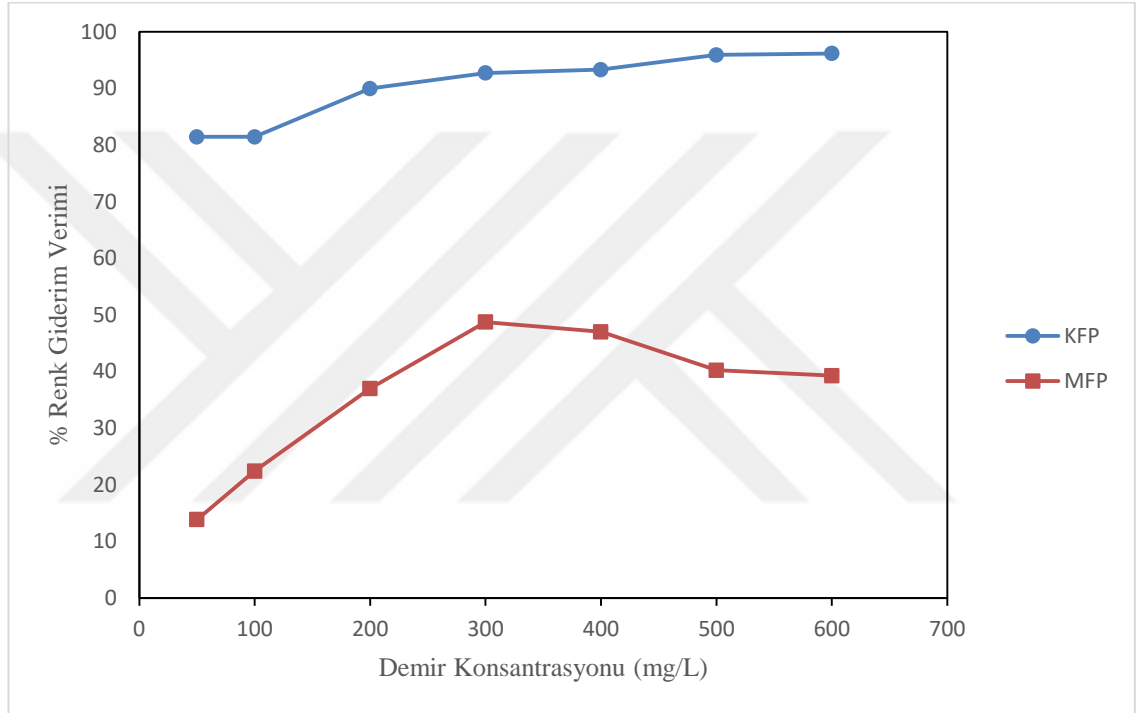
Sonuçlara göre en iyi giderim değerinin ferro demirin (Fe^{+2}) kullanıldığı numuneler için pH 4'te, nano boyutta demir (II,III) oksit kullanılan numuneler için ise 3'te olduğu görülmektedir.

Fenton proseslerinde asidik şartların seçilmesinin nedeni düşük pH'ta yüksek verim eldesidir. Çünkü düşük pH değerlerinde hidrojen iyonu hidroksil radikallerini süpürmekte ve hidrojen iyonu hidrojen peroksitle tepkimeye girerek $H_3O_2^+$ 'ya dönüşmekte ve pH 3'ten düşük olduğunda demir (II) hidroksitle daha yavaş tepkimeye girer hale gelmektedir [18]. Demir (II,III) oksit kimyasal yapısı gereği hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} iyonlarını suya vermektedir. Dolayısıyla hem denklem (4.1) hem de (4.3) 'teki durum gerçekleşmektedir.



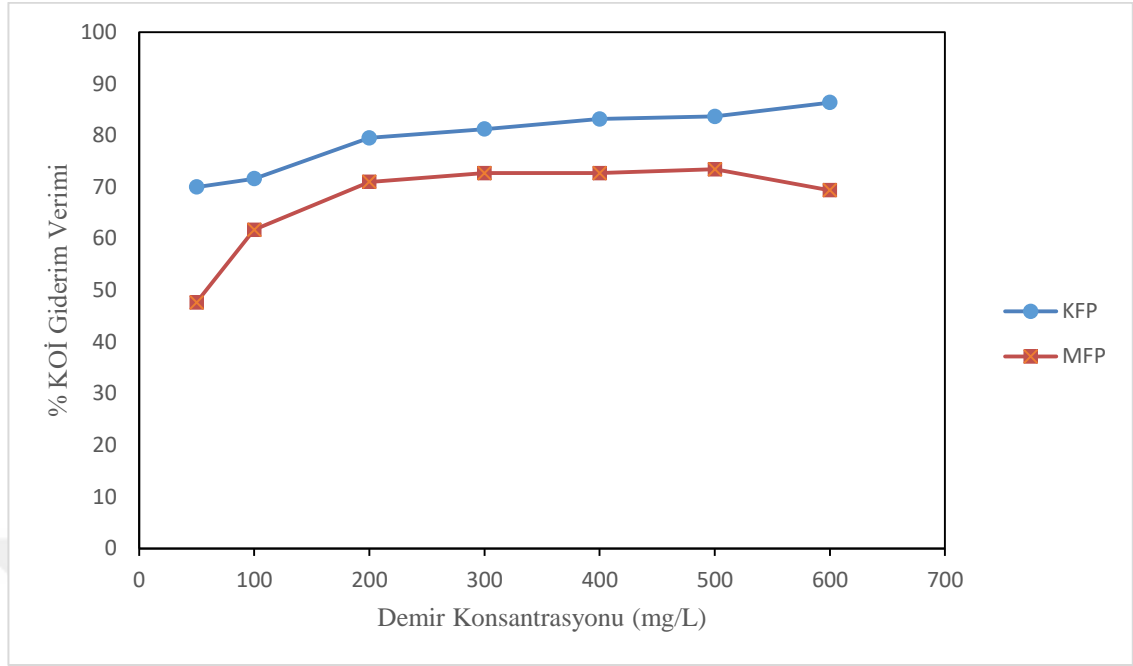
4.2. KFP ve MFP için Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Demir konsantrasyonu etkisi için hazırlanmış olan sentetik atıksu, sırasıyla ferro demir ve nano boyutta demir (II,III) oksit ile ayrı ayrı denenmiştir. 50-600 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda pH değerleri sırasıyla 4 ve 3'e ayarlanarak jar testi düzeneğinde analizler yapılmıştır. Renk ve KOİ değerleri tayin edilmiş olup demir konsantrasyonuna karşı % giderim değerleri Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Renk gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi (pH: 4 ve 3, katalizör: 50 ve 300 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T: 25 °C)

Sonuçlara göre en uygun giderim değerinin ferro demir için (pH 4'te) 50 mg/L, nano boyutta demir (II,III) oksit için (pH 3'te) 300 mg/L olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. KOİ gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi (pH: 4 ve 3, katalizör: 50 ve 300 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T: 25 °C)

Bölüm 4.1’de belirlenen optimum şartlardaki KOİ giderim değeri sonuçları gösterilmektedir. Dolay, ortamda demir iyonu olmadığında OH[•] radikalinin üretilmediğini dolayısıyla verimli bir oksidasyon sağlanmadığını, yüksek demir dozunun, daha fazla koagülasyona sebep olacağından çökelen çamur miktarını artırdığını, belli bir konsantrasyona kadar demir dozunun verimi artırıcı etkisi olduğunu ancak bir noktadan sonra bu etkinin sona erdiğini belirtmektedir [42].

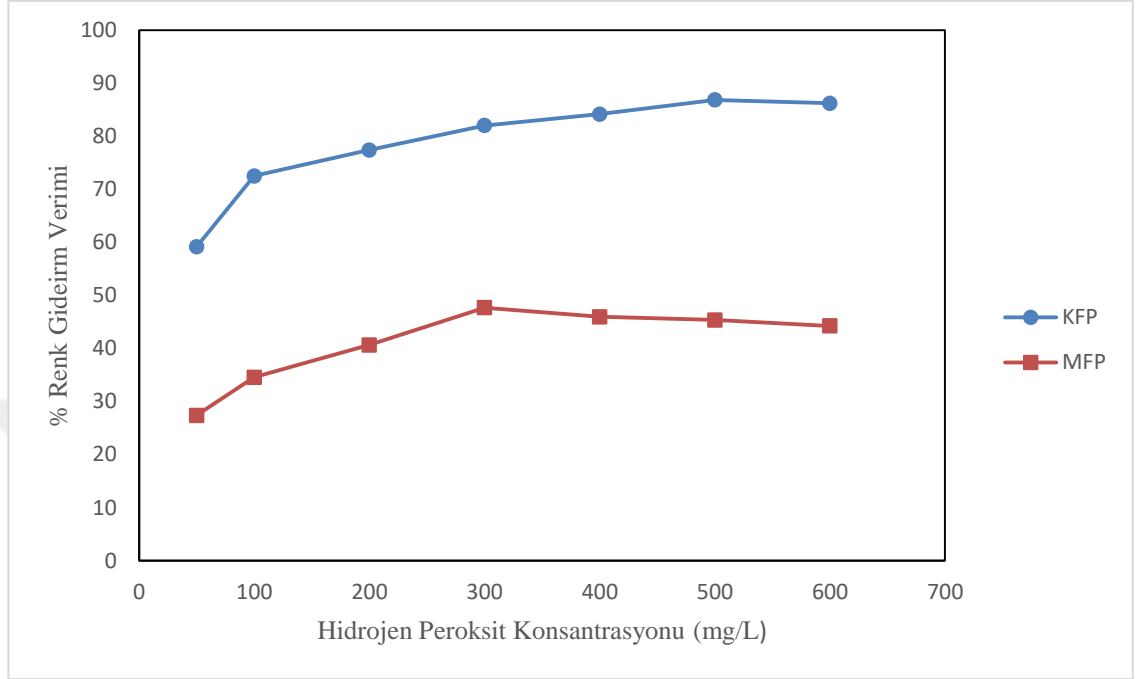


Kütükçüoğlu, demir dozu üst seviyelere ulaştıkça hidroksil radikallerinin kendini süpürmeye başlamakta olduğunu ve bu durumun kirlilik giderme verimini düşürmekte olduğunu ifade etmektedir [43].

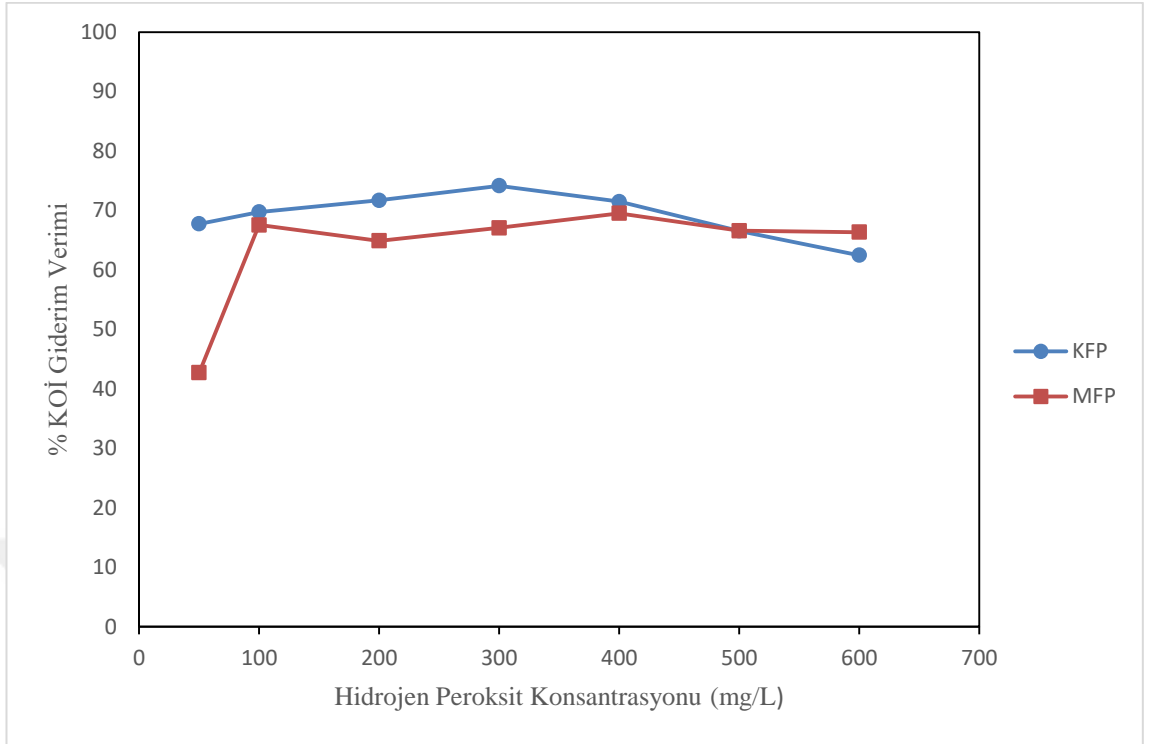
4.3. KFP ve MFP için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Bu kısımda, Fenton prosesinde optimum pH ve demir dozları belirlendikten sonra hidrojen peroksit için uygun değerlerin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Daha önceki bölümlerde olduğu gibi 50-600 mg/L aralığında değerler için denemeler yapılmıştır. pH ve demir için uygun miktarlar Bölüm 4.1. ve 4.2’de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalara göre ferro demir (Fe⁺²) ile birlikte, hidrojen peroksit için uygun doz 100 mg/L seçilmiş olup, nano boyutta demir (II,III) oksit ile birlikte, hidrojen peroksit için

uygun doz 200 mg/L seçilmiştir. Burada dikkat edilen bir husus da, mümkün olan en az dozla en iyi verimi saptamak olmaktadır.



Şekil 4.5. Renk gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (pH: 3 ve 4, katalizör: 50 ve 300 mg/L, hidrojen peroksit: 100 ve 200 mg/L)



Şekil 4.6. KOİ gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (pH: 3 ve 4, katalizör: 50 ve 300 mg/L, hidrojen peroksit: 100 ve 200 mg/L)

Fenton prosesinde oksijen radikalinin oluşmasından sorumlu olduğu için hidrojen peroksitin önemi oldukça fazladır. Belirli miktarın üzerinde hidrojen peroksit kullanımı, ortamdaki hidroksil radikallerini yok etmesinden dolayı arıtma verimini düşürebildiğinden optimum dozun belirlenmesi önemlidir [18]. Bu durum denklem (4.6) ve (4.7) 'de gösterilmektedir [28].



Ayrıca, suda hidrojen peroksitin fazla bulunması hem ek maliyet oluşturmakta hem de kimyasal oksijen ihtiyacını arttırmaktadır. Şekil 4.5 ve 4.6'da da görüldüğü üzere belirli bir doza kadar giderim verimi artmakta ancak bir yerden sonra ortamdaki hidroksil radikalleri hidrojen peroksitin fazla dozuna karşı direnememekte ve oksidasyon verimi düşmektedir. Çalışmada MnO_2 kullanılması KOİ'de hidrojen peroksitin girişim yapmasını engellediğinden % giderim değerlerinin düşüşünde ani bir hareket gözlemlenmemektedir. Ancak girişim olduğu takdirde bu değerlerde ani düşüşler meydana gelebilmektedir.

4.4. KFP ve MFP için Kinetik Çalışma

Optimum parametreler belirlendikten sonra 2.5 - 60 dakika arasında değişen değerlere KFP ve MFP için uygulanmıştır. 0., 1. ve 2. derece kinetik tablosu Tablo 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Bu model yöntem için çok verimli sonuç vermemesinden dolayı daha önceden değinilen matematiksel model denenmiştir.

Tablo 4.1. Sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik hız sabitleri için regresyon katsayıları

Oksidasyon Prosesi	Renk Giderimi			Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi		
	0. derece	1.derece	2.derece	0. derece	1.derece	2.derece
Fenton (FeSO ₄ .7H ₂ O) KFP	0.8576	0.8712	0.8505	0.7393	0.8034	0.8654
Fenton (Nano boyutta demir (II,III) oksit) MFP	0.7088	0.7007	0.6694	0.8303	0.8411	0.8443

Tablo 4.2. Matematiksel kinetik modelin belirlenmesi ve karakteristik sabitlerinin katsayıları

Oksidasyon Prosesi	Renk Giderimi			Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi		
	b	m	R ²	b	m	R ²
Fenton (FeSO ₄ .7H ₂ O) KFP	1.3707	0.706	0.9997	1.3946	3.5869	0.9959
Fenton (Nano boyutta demir (II,III) oksit) MFP	2.5858	11.761	0.9487	1.4343	5.225	0.9864

Tablo 4.2.'de verilen değerler görüldüğünde matematiksel modelin yöneme oldukça uygun olduğu görülmektedir.

Bu verilere göre yüksek oksidasyon sağlandığı görülmektedir. Ayrıca bu yöntemin kinetik modele uygun olduğu yüksek korelasyon katsayıları (R²) ile görülmektedir.

$$d(C/C_0) / dt = -m / (m+b.t)^2 \quad (4.6)$$

Zaman 0 olduğunda yeni denklem;

$$d(C/C_0) / dt = -1/m \quad (4.7)$$

Buna göre, (1/m) değeri ne kadar yüksek ise renk ve KOİ giderim hızları da o kadar yüksek olmaktadır [14].

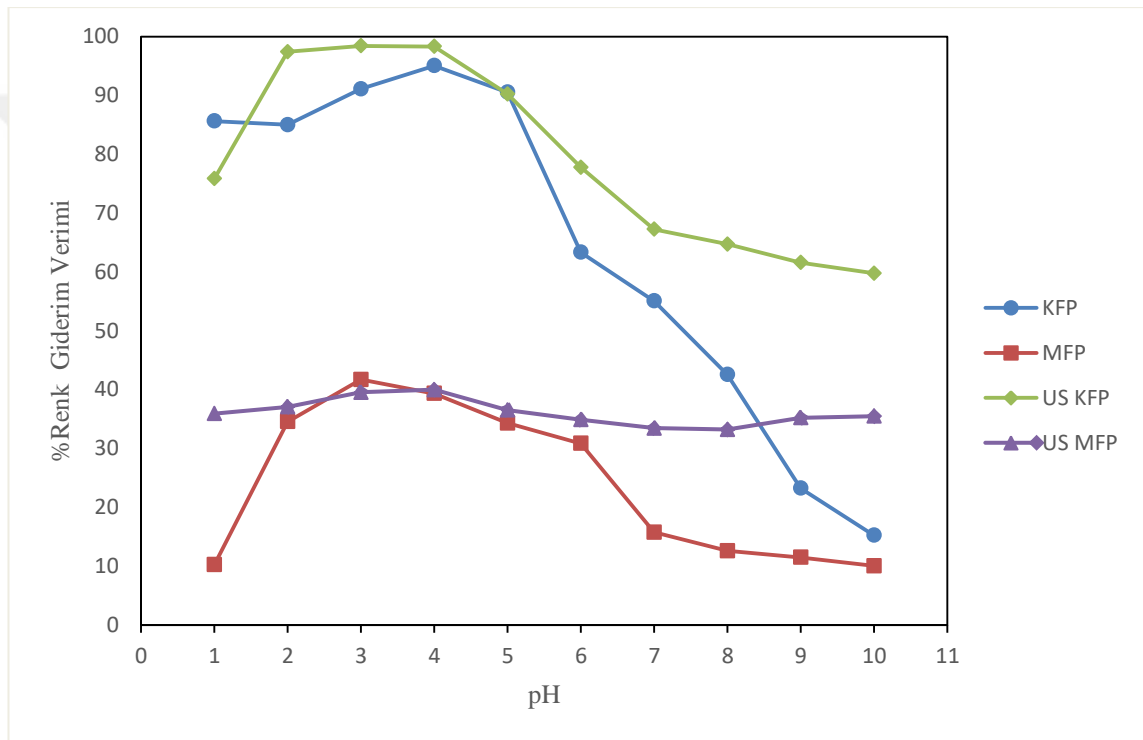
4.5. Klasik Fenton Prosesi ve Modifiye Fenton Prosesi Uygulamasında Ultrases Kullanımının Boyar Madde Gideriminde Etkisi

Bu bölümde verimleri belirlenen iki tip Fenton proseslerinde uygulanan yöntemin bu kez ultrasonik banyo içerisine yerleştirdiğimiz, içerisinde sentetik atıksu bulunan beherlere ultrases ışınımı verilerek renk ve KOİ giderim verimlerinin incelenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için Resim 3.2'de görülen düzenek kurulmuştur. Beherlere

içerisinde MR GRL boyası bulunan 500 mL'lik sentetik atıksu eklenip, ilk aşamada ferro demir ile hidrojen peroksit eklenilmiş ve ikinci aşamada nano boyutta demir (II,III) oksit (toz olarak) ve hidrojen peroksit eklenilmiştir.

4.5.1. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde pH'ın etkisi

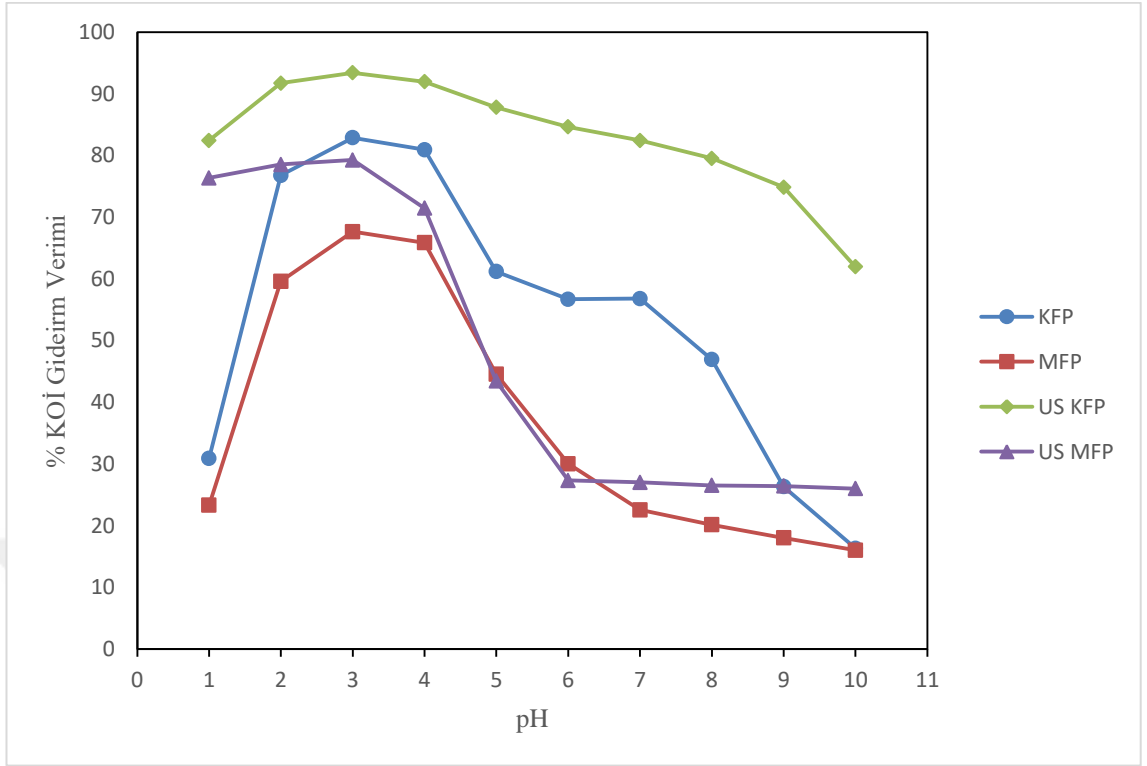
Demir kaynağı olarak ferro demir ve nano boyutta demir (II,III) oksitin ayrı ayrı denendiği sisteme eklenen ultrases prosesinde uygun pH değerini hesaplamak için 1-10 arasında değişen değerlere ait sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. pH'ın renk gideriminde etkisi (pH:4, 1.katalizör: 300 mg/L, 2.katalizör: 100 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T: 25 °C)

Bu sonuçlara göre ultrases ışınımı ile renk ve KOİ giderim verimin belirgin düzeyde arttığı ve ultrases ışınımlı ferro demir Fenton prosesi için en uygun pH değeri, 4; ultrases ışınımlı nano boyutta demir (II,III) oksit fenton prosesi için de verimlerinin belirgin şekilde arttığı pH değerinin 4 olduğu görülmektedir. Bunun nedeni katalizör olarak kullanılan Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüşmesi ve ekstra hidroksil radikalleri üretilmesindedir [31].



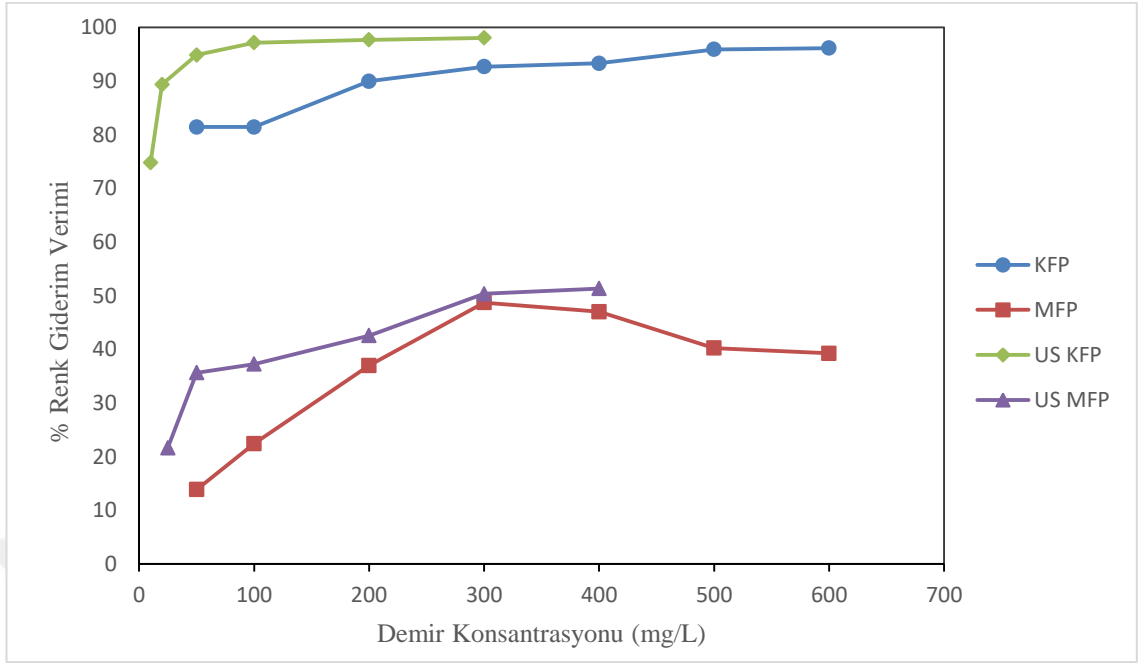


Şekil 4.8. pH'ın KOİ gideriminde etkisi (pH:4, 1.katalizör: 300 mg/L, 2.katalizör: 100 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T: 25 °C)

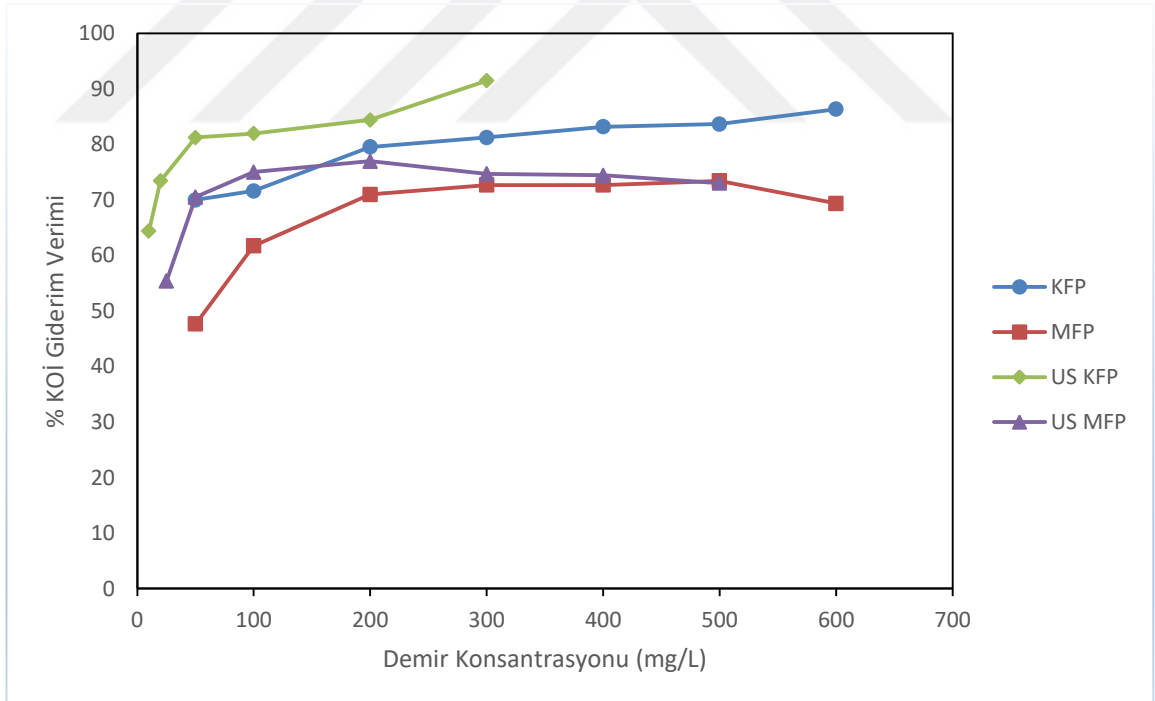
4.5.2. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde demir konsantrasyonunun etkisi

Bölüm 4.5.1'de belirlenen optimum pH değerine göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak ultrases mekanizmasında demir kaynağı olarak ferro demir kullanılıp, ikinci aşamada yine belirlenen pH değerinde nano boyutta demir (II,III) oksit ile deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Ultrases ışınımı olmadan gerçekleştirilen çalışmalarda demir konsantrasyonu 10-400 mg/L arasında değişirken, ultrases ışınımı ile birlikte gerçekleşen çalışmada giderim değerlerinin düşük konsantrasyonlarda da etkili olduğu görüldüğünde deneyler daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Renk ve KOİ giderim sonuçları Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Renk gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi (pH: 4, katalizör: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T:25 °C)



Şekil 4.10. KOİ gideriminde demir konsantrasyonunun etkisi (pH: 4, katalizör: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 300 mg/L, T:25 °C)

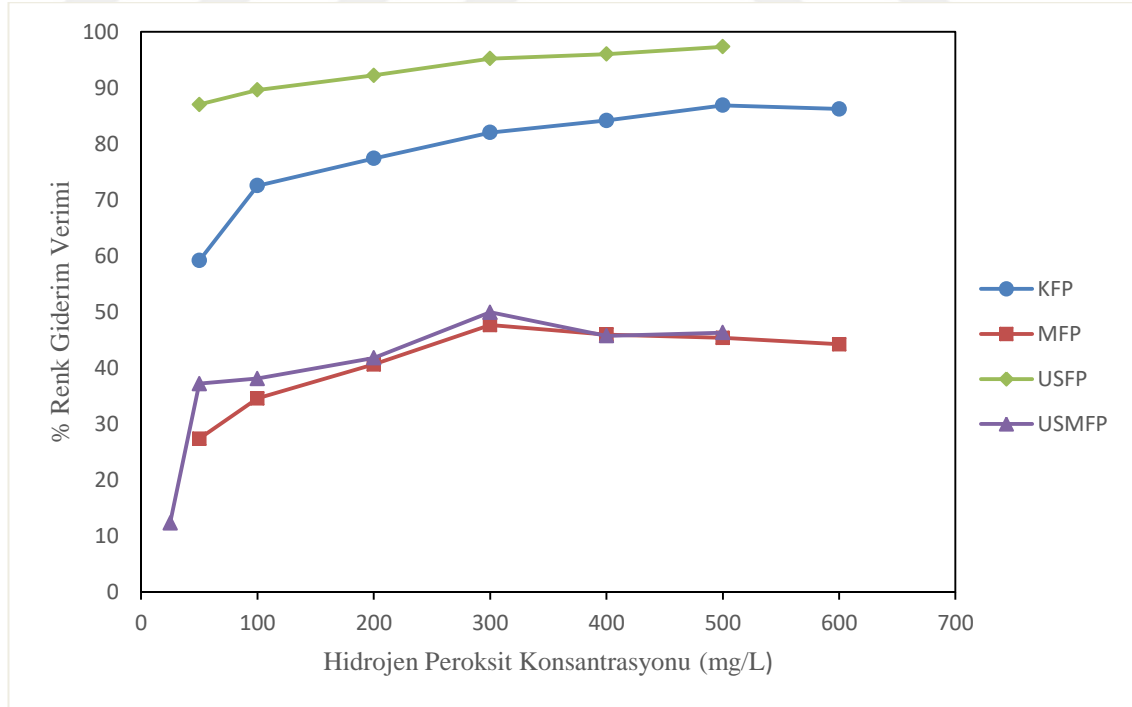
Giray, prosesin başında hidrojen peroksit dozuna ilaveten ultrases işleminde de $\bullet\text{OH}$ radikallerinin ortaya çıkmakta olduğunu, bu radikallerin fazla konsantrasyondaki Fe^{+2} iyonlarıyla etkileşime girerek kahverengi bir bulanıklık açığa çıkarabildiklerini, sonuçta

da renk ve KOİ parametrelerinde negatif yönde bir etki oluşturabilmekte olduğunu belirtmektedir [44]. Dolayısıyla demir konsantrasyonunun artmasından belli süre sonra verimin azalmasının nedeni açığa çıkan bulanıklıktan olabilmektedir.

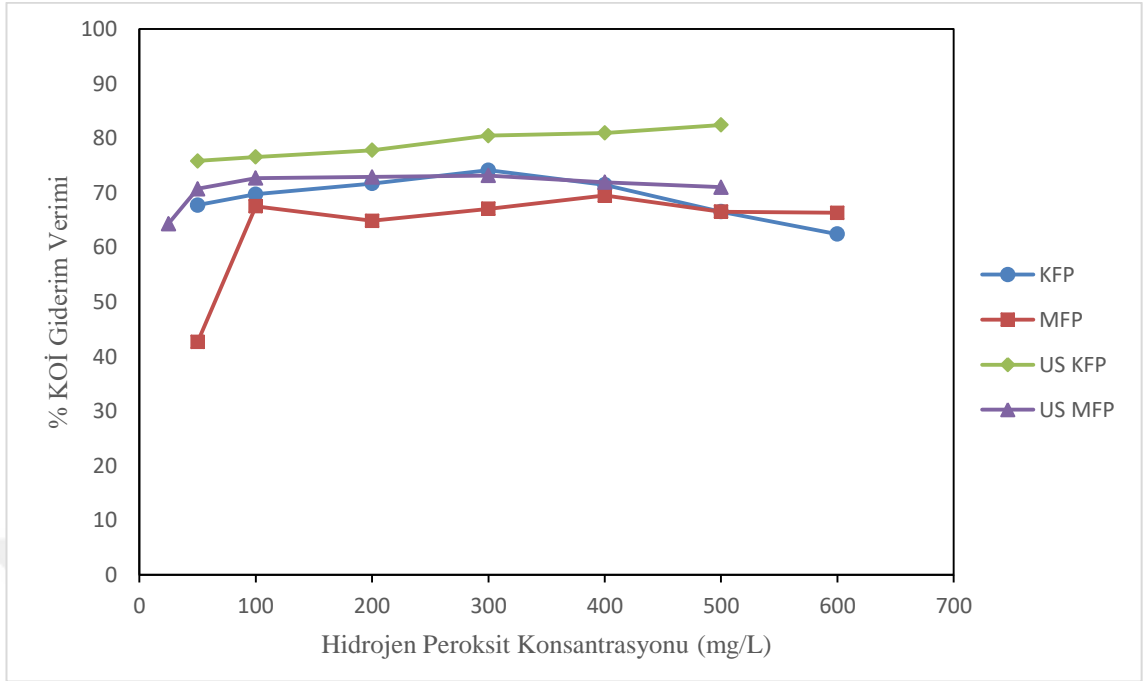
Elde edilen sonuçlara göre ultrases ışınımlı Fenton prosesinde ferro demir kullanımı ve nano boyutta demir (II,III) oksit kullanımında optimum konsantrasyon 50 mg/L olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda da yüksek verim elde edildiğinden denemeler düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmiştir. Renk ve KOİ için giderim verimlerine bakıldığında verimin arttığı gözlemlenmiştir. Bu da ultrases ışınımı sırasında hidroksil radikallerinin açığa çıkmasıyla oksidasyon veriminin artmasından ileri gelmektedir.

4.5.3. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

Bu bölümde bölüm 4.5.1. ve 4.5.2.'de belirlenen optimum koşullara göre en uygun hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu araştırılmıştır. Deneysel veri sonuçları Şekil 4.11. ve 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.11. Renk gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (pH:4, katalizör: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 50 ve 300 mg/L, T:25 °C)



Şekil 4.12. KOİ gideriminin etkisi (pH:4, katalizör: 50 mg/L, hidrojen peroksit: 50 ve 300 mg/L, T:25 °C)

Bu sonuçlara göre optimum hidrojen peroksit dozları, ferro demir kullanılan proses için 50 mg/L, nano boyutta demir (II,III) oksit kullanılan proses için 300 mg/L olarak belirlenmiştir.

Ultrases ışınımı ile Fenton deneylerinin verimleri artmıştır. Bunun sebebi ultrases ışınımlı Fenton prosesinin tepkimenin hızını artırması, tepkime süresini kısaltması, serbest radikallerin oluşumunu arttırmasıdır [33]. Ancak belirli bir dozdan sonra verimin azalmasının (grafığın düşüğe geçmesi) nedeni, ultrases ışınımlı Fenton prosesinde açığa çıkan $\text{OH}\cdot$ radikallerinin yeniden bağlanması ardından oluşan fazla H_2O_2 'nin süpürme etkisidir. Örneğin renk için; hidrojen peroksit, hidroksil radikalleriyle birleşerek ($\cdot\text{HO}_2$) hiperoksil radikalini açığa çıkarmakta ve bu da boyar maddenin parçalanmasını yavaşlatmaktadır. Ayrıca yüksek dozlarda hidrojen peroksitin bağlanacak Fe^{+2} iyonu bulamamasından kalıntı oluşturması KOİ'nin de artmasına neden olmaktadır [44].

4.5.4. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde kinetik çalışma

Bu bölümde ilk aşamada 0., 1. ve 2. derece kinetik çalışmaları yapılmıştır. KFP ve MFP'de olduğu gibi 2.5 – 60 dakika zaman aralığında değişen zamanlarda ölçümler yapılmıştır. Sonuçlarda R^2 değerleri istenilen değere (1 değerine) yakın çıkmadığından

daha önceden değinilen matematiksel model üzerinde hesaplamalar yapılmıştır. Bu modele göre istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3. ve 4.4.'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde, sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik hız sabitleri için regresyon katsayıları

Oksidasyon Prosesi	Renk Giderimi			Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi		
	0. derece	1.derece	2.derece	0. derece	1.derece	2.derece
US KFP	0.8355	0.891	0.9326	0.7425	0.7677	0.8151
US MFP	0.8889	0.8967	0.8467	0.834	0.8618	0.8946

Tablo 4.4.Ultrases ışınımlı Fenton prosesinde matematiksel kinetik modelin belirlenmesi ve karakteristik sabitlerinin katsayıları

Oksidasyon Prosesi	Renk Parametresi			Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi		
	b	m	R ²	b	m	R ²
US KFP	1.1389	1.3433	0.9988	1.3077	1.0909	0.9996
US MFP	2.4408	3.9506	0.9942	1.3618	0.9636	0.9996

Bu değerlere bakıldığında özellikle US MFP için renk giderim değerlerinin düşük olmasından kaynaklı R² değerleri düşük çıkmıştır. Ancak daha önceden bahsedilen

matematiksel modele göre çıkan sonuçlar, deneysel sonuçların matematiksel modele uygunluğunu göstermektedir.

Resim 4.1.'de sentetik atıksuyun klasik Fenton prosesi uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonraki halleri gösterilmektedir. Çöktürme işleminden sonra flok oluşumları rahatça gözlemlenebilmektedir.



Resim 4.1. Klasik Fenton uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra atıksuyun bir görünümü

4.6. Maliyet analizi

Bu bölümde klasik Fenton prosesi için [47] ve ultrases ışınımlı klasik Fenton prosesi için maliyet analizi yapılmıştır. Klasik Fenton prosesi için kullanılan kimyasallar baz alınmış olup ultrases ışınımlı Fenton prosesi için kimyasallara ilaveten ultrases için harcanan güç de hesaba katılmıştır.

4.6.1. Klasik Fenton prosesi için maliyet analizi

Hidrojen peroksit maliyeti:

%35'lik H_2O_2 1 L = 50 TL

$H_2O_2 = 100 \text{ mg/L} = 0.0001 \text{ kg/L}$

H₂O₂ 'nin yoğunluğu, 1.18 g/cm³'tür.

$$(d = m/V) \quad 1.18 \text{ g/cm}^3 = m / 1000 \text{ cm}^3$$

m = 1.18 kg bulunur.

$$1.18 \text{ g H}_2\text{O}_2 = 1.18 \text{ L} = 59 \text{ TL}$$

Çalışmada kullanılan hidrojen peroksitin metreküp başına fiyatı;

$$0.0001 \text{ kg /L} * 59 \text{ TL} / 1.18 \text{ kg} = 0.010 \text{ TL/L H}_2\text{O}_2 * 1000 = 6.962 \text{ TL/ m}^3 \text{ olarak bulunur.}$$

+2 değerlikli demir maliyeti:

$$1 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 3.50 \text{ USD/KG} = 12.81 \text{ TL [45]}$$

FeSO₄ · 7H₂O kimyasalının molekül ağırlığı; 278.05 g/mol'dür.

Demirin molekül ağırlığı 56 g/mol'dür. Demirin, demir (II) sülfat içerisindeki oranı 4.97 ~ 5'dir.

1 kg FeSO₄ · 7H₂O içerisinde 0.2 kg Fe⁺² vardır.

$$1 \text{ kg Fe}^{+2} = 12.81 \text{ TL} \text{ ise } 0.2 \text{ kg Fe}^{+2} = 2.562 \text{ TL'dir.}$$

Çalışmamızda kullandığımız demir konsantrasyonu 50 mg/L olduğundan ;

$$50 \text{ mg/L} = 5 * 10^{-5} \text{ kg/L Fe}^{+2}$$

$$(5 * 10^{-5} \text{ kg/L Fe}^{+2}) * (2.562 \text{ TL/kg}) = 1.281 * 10^{-4} \text{ TL/L Fe}^{+2} * 1000 = 0.1281 \text{ TL/m}^3 \text{ olarak bulunur.}$$

Sonuçlara göre toplam maliyet = hidrojen peroksit maliyeti+ demir (II) sülfat miktarı

$$\text{Toplam maliyet} = 6.962 \text{ TL/ m}^3 + 0.1281 \text{ TL/m}^3$$

Toplam maliyet = 7.090 TL/m³ olarak bulunmuştur.

4.6.2. Ultrases ışınımlı Fenton prosesi için maliyet analizi

Hidrojen peroksit maliyeti:

%35'lik H₂O₂'in 1 litresi = 50 TL

H₂O₂ = 100 mg/L = 0.0001 kg/L

H₂O₂ 'nin yoğunluğu, 1.18 g/cm³'tür.

(d= m/V) 1.18g/ cm³ = m/ 1000 cm³

m= 1.18 kg bulunur.

1.18g H₂O₂ = 1.18 L = 59 TL

Çalışmada kullanılan hidrojen peroksitin metreküp başına fiyatı;

0.00005 kg/L * 59 TL / 1.18 kg = 5.131*10⁻³ TL/L H₂O₂ *1000 = 3.481 TL/m³ olarak bulunur.

+2 değerlikli demir maliyeti:

Ultrases ile birleştirilen Fenton prosesinde kullanılan demir konsantrasyonu klasik Fenton prosesinde kullanılan konsantrasyon ile aynı olduğundan bölüm 3.6.1'deki değer in aynısı alınabilir. Bu durumda kullanılan +2 değerlikli demir maliyeti; 0.1281 TL/m³ 'tür.

Elektrik maliyeti:

Ultrasonik banyo cihazının harcadığı enerji 50 W/sa 'tir.

Elektriğin birim fiyatı; 0.205219 TL (vergi, fon ve pay bedeli hariç) [46]

Toplam saatlik enerji fiyatı = 0.05 kW/sa * 0.205219 = 0.010260 TL'dir.

Bu değer çalışmada kullanılan 500 mL atıksu içindir. 1 L atıksu için saatlik enerji fiyatı; 0.0205219 TL olur.

1 m³ atıksu için ise 0.0205219*1000 = 20.521 TL harcanmaktadır.

Toplam maliyet = hidrojen peroksit maliyeti + demir (II) sülfat maliyeti + elektrik maliyeti

$$\text{Toplam maliyet} = 3.481 \text{ TL/ m}^3 + 0.1281 \text{ TL/m}^3 + 20.521 \text{ TL/m}^3$$

Toplam maliyet = 24.131 TL/ m³ olarak bulunmaktadır.

4.6.3. Nano boyutta demir (II,III) oksit ile birlikte gerçekleştirilen Fenton prosesi için maliyet analizi

Çalışmamızda alternatif demir kaynağı olarak denenen nano boyutta demir (II,III) oksit kimyasalı için; piyasada analitik olarak satılan nano boyutta demir (II,III) oksitin maliyetli olmasından dolayı hesaplama yapılmamıştır. Dolayısıyla sadece analitik olarak hesaplanması mümkün olmaktadır. Ancak analitik hesabı sonucunda mali yükünün oldukça fazla olacağı öngörülmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMA

Ülkemizde çok sayıda büyük ve küçük ölçekte tekstil işletmeleri ve fabrikaları mevcuttur. Tekstil endüstrisi, özellikle Bursa, İstanbul, Kayseri ve Denizli gibi şehirlerde yoğun olarak faaliyet göstermektedir. Dolayısıyla üretim olduğu sürece endüstrilerin atıkları, hava emisyonları ve atıksuları açığa çıkmaktadır. Özellikle atıksularının renk ihtiva etmesinden dolayı bu suların alıcı ortama karışmasıyla birlikte yüzeysel sularda istenmeyen renkli sular oluşmaktadır. Elbette bu atıksuların sadece renkli olması sorun değildir. Aynı zamanda yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde içeriği, yüksek ya da düşük pH gibi parametreler sorun teşkil etmektedir. Bu sebeple tekstil endüstrisi atıksuları ile ilgili geçmişte ve günümüzde birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Özellikle yoğun olarak yapılan çalışmalar; Fenton, UV, katalizör, ultrases, elektrokoagülasyon, aktif karbon, renk veren maddenin hidrolizi, UV/hidrojen peroksit, iyon değiştirme üzerine yoğunlaşmaktadır.

Fenton prosesi, uygulanabilirliği, düşük maliyetli olması, prosesin gerçekleşme aşamasında bulunamayacak kimyasal içermemesi, yüksek verim eldesi gibi avantajlara sahipken; proses sonucunda oluşan çamur miktarı da proste bir dezavantaj oluşturabilmektedir. Çalışmada kullanılan klasik Fenton prosesinde, modifiye Fenton prosesine göre daha çok çökelek oluşmasının nedeni demir (II) sülfatın yapısından kaynaklanmaktadır. Diğer demir kaynaklı Fenton prosesinde dip kısımda daha az çökelek oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da nano boyutta demir (II,III) oksitin daha geç çözünmesinden kaynakladığı düşünülmektedir. Fakat az çözünmesine rağmen renk giderimi % 40-49 civarında KOİ giderimi de diğer Fenton proseslerinde çıkan değerlere yakın çıkmıştır.

Ultrases ile birleştirilen prosesler oldukça popülerdir. Ultrases prosesinin uygulamasının kolaylığı ve yüksek oksidasyon kapasitesi, kullanılan yöntemlerin verimini yükseltmekte oldukça etkilidir. Suya verilen ses dalgalarının kabarcık oluşturması ve daha sonra bu kabarcıkların patlamasıyla suda açığa çıkan hidroksil radikalleri oksidasyon sağlayarak arıtım işlemini gerçekleştirmektedir. Ayrıca bu proses için ilave olarak herhangi bir kimyasal kullanılmaması da ayrı bir avantajı olarak görülmektedir.

Bu çalışmada iki türlü Fenton prosesi ile birleştirilen ultrases yönteminde ultrasonik banyo cihazı kullanılmasının nedeni daha ekonomik olmasıdır. Bu sayede hem daha ucuz bir cihaz kullanılmış olup hem de komplike ultrases cihazlarının daha yüksek enerjide çalışmasından kaynaklanan yüksek enerji tüketiminin önüne geçilmiştir.

Bu çalışmanın optimum koşulları şöyledir. İlk aşamada klasik Fenton prosesi çalışmasında en uygun pH değeri 4 olarak seçilmiştir ki bu da literatürde olan diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir. Daha sonra Fe^{+2} konsantrasyonu denemesi çalışmasında optimum koşul 50 mg/L olarak seçilmiştir. Artan konsantrasyonlarda da verim artmasına rağmen 50 mg/L değerinde, boyarmadde gideriminde % 81.423 sonucu yakalandığı için fazla kimyasalın kullanılmasından kaçınmak amaçlı bu seçim yapılmıştır. Diğer bir parametre olan H_2O_2 konsantrasyonu 100 mg/L seçilmesi de her iki parametre için yaklaşık % 70 oranında bir giderim verimi elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Yine burada da belli bir konsantrasyona kadar bir miktar artma gerçekleşmiştir. Ancak hidrojen peroksit kullanımını azaltarak KOİ için girişimin önüne geçmek amaçlanmıştır.

Ultrases ile birleştirilen klasik Fenton prosesinde pH değeri yine 4 seçilmiştir. Bu değerde boyarmadde giderim verimi farklı konsantrasyonlarda %98 değerini aşmıştır. Demir konsantrasyonu deneysel çalışmalarında optimum değer 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonda, ultrasesin eklenmesiyle boyarmadde giderim verimi %81'lerden %94'lere KOİ giderim verimi ise %70 değerlerinden %81'e çıkmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu denemelerinde (pH: 4; demir konsantrasyonu: 50 mg/L), en uygun değer 50 mg/L olarak seçilmiştir.

Demir kaynağının nano boyutta demir (II,III) oksit olarak değiştirilmesiyle yapılan deneysel çalışmalarda verimin düştüğü göze çarpmaktadır. Standartlık olması açısından her iki demir kaynağıyla yapılan deneysel çalışmalarda süre olarak 60 dakika seçilmiştir. Bu kapsamda pH değeri 3 olarak seçilmiştir. Bu hem Fenton prosesinin yapısına uymakta hem de literatürdeki bazı çalışmalarla [20] paralellik göstermektedir. Demir konsantrasyonu, 300 mg/L olarak seçilmiştir ve giderim verimi renk parametresi için % 48.72, KOİ parametresi için % 72.68 bulunmuştur. Hidrojen peroksit için 200 mg/L olarak belirlenen konsantrasyonda renk giderimi, % 40.63, KOİ giderim verimi ise % 64.88 olarak belirlenmiştir.

Ultrases ile birleştirildikten sonra ulaşılan değerler, ultrasesin verimin artmasında etkili olduğunu göstermektedir. En verimli çalışılan pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Demir konsantrasyonu çalışmasında boyarmadde gideriminde (50 mg/L konsantrasyonda) % 35.65'lik, KOİ parametresi için de % 70.495'lik giderim verimi sağlanmıştır. Hidrojen peroksitte optimum koşul 300 mg/L olarak belirlenmiş olup, renk gideriminde % 49.946, KOİ gideriminde de % 73.174 değerlerine ulaşılmıştır.

Optimum şartlara göre kinetik çalışma yapılmıştır. Bu sonuçlara göre modelin doğruluğu analiz edilmiştir.

Maliyet analizi yapıldığında, ultrasonik banyo cihazı kullanılmadan maliyetin 7.090 TL/m³ olarak hesaplandığı, ultrasonik banyo cihazıyla ise 24.131 TL/ m³ olduğu görülmüştür. Ayrıca ultrases kaynağı olarak kullanılan bu cihaz diğer ultrases cihazlarına göre daha ekonomiktir.

Fenton prosesinin ekonomik olması, proste kullanılan ayraçların toksik olmaması, uygulama kolaylığı gibi avantajlarından dolayı özellikle tekstil atıksularında kullanımı cazip hale gelmektedir [19]. Fenton prosesinde kullanılan hidrojen peroksit reaktifinin hem KOİ işleminde girişim yapmaması hem de çevreye zarar verici tesirini ortadan kaldırmak için çalışmada mangan dioksit (MnO₂) kimyasalı kullanılmıştır. Bu kimyasal hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışmasını katalizleyebilmektedir [31].

Artıma verimini yükseltmek amacıyla;

Demir kaynağı olarak kullanılan demir (II,III) oksit prosesinde süre arttırılabilir,

Ultrases frekansı (OH⁻ radikalinin daha çok üretilmesi amacıyla) daha yüksek değerlere çekilebilir.

KAYNAKLAR

1. Gönder, Z.B., “Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.1,17, İstanbul,2004.
2. Dutta, K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B., “Chemical Oxidation of Methylene Blue Using a Fenton-like Reaction”, *Journ. of Haz. Mat.*, 84(1), 57-71, 2001.
3. Mıdık,F., “Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4- Diklorofenoksiasetikasit Pestisitinin Yksz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırmalı Giderilmesi”, *Çukurova niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.5, Adana, 2011.
4. şayan, E., “Optimization and Modeling of Decolorization and COD Reduction of Reactive Dye Solutions by Ultrasound- Assisted Adsorption”, *Chem. Eng. Journ.*, 119 (2), 175-181, 2006.
5. Siddique,M., Farooq R., Khan Z. M., Khan Z., Shaukat S.F., “Enhanced Decomposition of Reactive Blue 19 Dye in Ultrasound Assisted Electrochemical Reactor”, *Ultr. Sonochem.*, 18(1), 190-196.
6. Gümüşdere, H.K., “Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasına Ses tesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s,i.,14, Ankara, 2007.
7. Gr, B. N., “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoaglasyonla Arıtılabilirliği” *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.3,5, Sakarya,2008.
8. Karaoğlu,M.H., “Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.5,37, Balıkesir,2007.
9. Kapdan, I., Kargı, F., “Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi”, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, 24, s. 162-172, 2000.
10. Gökkuş, ., “Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi”, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.18, Sivas,2006.

11. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., “Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative” *Bio. Tech.*, 77 (3), s.247-255, 2001.
12. Öden, M.K., “Sentetik Tekstil Atıksularında Boyar Maddelerin Fenton Prosesi ile Arıtımı”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.i,ii,17, Konya, 2010.
13. Edecan, M.E., “Kombine Ultrases/ Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu”, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.9,14,35, Erzurum, 2006.
14. Gözükızıllı, M.F., “Tekstil Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ve Biyosorpsiyon Yöntemi ile Renk Giderimi ve Örnek Tesis Modeli”, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.15, 62, Bilecik, 2013.
15. Kocaer, F. O., Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55, 2002.
16. Gogate, P.R., Pandit, A.B., “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I : Oxidation Technologies at Ambient Conditions”, *Adv. Environ. Res.*, 8(3), 501-551, 2004.
17. Neyens, E., Baeyens, J., “A Review of Classic Fenton’s Preoxidation as an Advanced Oxidation Technique”, *Jour. Haz. Mat.*, 98(1), 33-50, 2003.
18. Şahinkaya, S., “Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Klasik ve Modifiye Fenton Prosesleri ile Arıtımı”, *Nevşehir Bilim Teknoloji Dergisi*, 6(1), 30-38, 2017.
19. Gürtekin, E., Şekerdağ, N., “Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Prosesi”, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 229-236.
20. Xu, L., Wang, J., “Fenton-like Degradation of 2,4- Dichlorophenol Using Fe₃O₄ magnetic Nanoparticles”, *Appl. Catal. B-Environ.*, 123, 117-126, 2012.
21. Li W., Wang, Y., Irini A., “Effect of pH and H₂O₂ Dosage on Catechol Oxidation in Nano Fe₃O₄ Catalyzing UV-Fenton and Identification of Reactive Oxygen Species”, *Chem Eng J*, 244, 1-8, 2014.

22. Esen, B., “Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.15, Ankara, 2011.
23. Çiftçi H., “Manyetit/ Modifiye Manyetit Nano- Taneciklerinin Sentezi ve Sulu Ortamlardan Cr (VI) Giderimi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*,s.2,3 , Afyonkarahisar, 2015.
24. Yang, S.T., Yang, L. J., Liu, X. Y., Xie, J. R., Zhang ,X. L., Yu ,B. W., Wu R. H., Li, H. L., Chen, L. Y., Liu, J. H., “TiO₂-doped Fe₃O₄ nanoparticles as high-performance Fenton-like catalyst for dye decoloration”, *Sci. China Tech. Sci.*, 58.5: 858-863, 2015.
25. Li, W., Wang, Y., Irini, A., “Effect of pH and H₂O₂ dosage on catechol oxidation in nano-Fe₃O₄ catalyzing UV–Fenton and identification of reactive oxygen species”, *Chem. Eng. J.*, 244, 1-8, 2014.
26. Topuz B., Adanur Ş.M., Yalçuk A., “A new method for simultaneous determination of trace amounts of Cu(II) and Ni(II) ions by preconcentration and spectrophotometric analysis”, *Turk J Chem*, 41 (5) , 619-629, 2017.
27. Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., Yentürk, A., “Reaktif boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyonu” , *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13 (2), 119-128.
28. Argun, Y.A., “Reaktif Mavi 114 Boyasının Fenton Prosesi İle Giderimi”, *Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.v,15,30, Aksaray, 2012.
29. Dutta, K., Mukhopadhyaya,S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction”, *J. Hazard. Mater.*, 84, 57-71, 2001.
30. Demirci, C., “Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Rengin Fotofenton Prosesiyle Giderimi”, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.vi, Elazığ, 2007.
31. Şahinkaya, S., “COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process”, *J Ind Eng Chem* , 19: 601–605, 2013.
32. Vajnhandl, S., Le Marechal, A. M., “Ultrasound in Textile Dyeing and The Decolouration/Mineralization of Textile Dyes”, *Dyes Pigments*, 65(2), 89-101, 2005.

33. Ergün, G., “Bazı Tekstil Boyar Maddelerin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon ve Ultrases Yöntemlerini Kullanarak Giderimi”, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, s.iv,52, Gebze, 2013.
34. Ildırar, D., “Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Koyu Renginin Giderilmesi”, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.22,25,28,29,30,31, Çorum, 2014.
35. Esmer, H. E., Kaymak, G., Tartar, Ş., Kayhan, F. E., “Su arıtımında ultrases uygulaması: arıtma yöntemlerine farklı bir yaklaşım”, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(1), 84-110, 2016.
36. Mehrabi, F., Vagaei, A., Ghaedi, M., Ghaedi, A.M., Dil, E.A., Asfaram, A., “Ultrasound assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon as sorbent: Optimization and modeling”, *Ultrason. Sonochem.*,38, 672-680, 2017.
37. Wang C., Lui Z., “Degradation of alachlor using an enhanced sono-Fenton process with efficient Fenton’s reagent dosages”, *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 50, 504-513, 2015.
38. Özdemir, C., Öden, M. K., Şahinkaya, S., Kalıpci, E., “Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process”, *Clean – Soil Air Water*, 39(1), 60–67, 2011.
39. El-Sayed, G. O., Mohammed, T. Y., Salama, A. A. A., “Batch Adsorption of maxilon red GRL from aqueous solution by natural sugarcane stalks powder”, *ISRN Environmental Chemistry*, 2013.
40. APHA/AWWA/WEF, in: L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton (Eds.), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed” American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Part 5220, Washington DC, 1998.
41. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Ghanbary, F., “A Kinetic Model for the Decolorization of C. I. Acid Yellow 23 by Fenton Process” , *J Hazard Mater*, 148(1), 98-102, 2007.
42. Dolay, E., “Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtılması”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 29, Konya, 2009.

43. Kütükcüoğlu, Ő. B., “Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi”, *EskiŐehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.27, EskiŐehir, 2011.
44. Giray, S.N., “Kumaş Boyaması Yapan KahramanmaraŐ Tekstil Fabrikaları Atıksularının Ultrases Fenton ve Fenton Oksidasyonu ile Arıtımının AraŐtırılması”, *KahramanmaraŐ Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.51, KahramanmaraŐ, 2014.
45. İnternet: Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası Döviz Kurları, “Döviz Kurları” http://www.tcmb.gov.tr/kurlar/kurlar_tr.html (20.10.2017).
46. İnternet: Türkiye Elektrik Dağıtım A.Ő. “Elektrik Tarifeleri” <http://www.tedas.gov.tr/> (22.11.2017).
47. DeliktaŐ, E., “Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesleri ile Arıtılması”, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 55,56, Konya, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Şennur Merve YAKUT 1991 yılında Bolu'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bolu'da tamamladı. 2009'da kazandığı Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1 yıl hazırlık sınıfı okuyarak, 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2017 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Ayrıca Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalına yatay geçiş yaptı. Evli olup halen Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi'nde görevine devam etmektedir.

Adres: Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
50300 - Nevşehir

Telefon: 0 384 228 10 00 - 15041

e-posta : smyakut10@gmail.com

