

## Evsel Atıksulardan Toplam Organik Karbon (TOK) Gideriminin Foto-Fenton Prosesi ile İncelenmesi

Nuray SEN, Nihal BEKTAS\*, Mesut TEKBAS, Huseyin Cengiz YATMAZ

<sup>1</sup>Gebze Institute of Technology, Environmental Engineering, 41400 Gebze, Kocaeli-TURKIYE

\*Corresponding author: nihal@gyte.edu.tr

### Özet

Endüstrileşme ve nüfus artışına bağlı olarak su tüketimi, dolayısıyla atıksu miktarı her geçen gün artmakta ve atıksuların bertarafı için çeşitli arıtım metotları uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) atıksuda bulunan organik maddelerin etkili giderimi için tasarlanmış bir seri kimyasal arıtım işlemlerini içerir. İleri oksidasyon prosesleri, atıksulardaki özellikle toksik ve ayrışabilirliği zor kirleticilerin arıtımı için klasik atıksu arıtım yöntemlerine göre oldukça avantajlı proseslerdir. Bu çalışmada, evsel atıksulardan toplam organik karbon (TOK) gideriminde Foto-Fenton oksidasyon yönteminin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, Fe<sup>+2</sup> ile hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konsantrasyonlarının, reaktör ve lamba tipinin, sıcaklık ve pH gibi proses değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. Atıksu arıtımı için optimum deney şartları, 200 mg/L Fe<sup>+2</sup> miktarı, 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ve 35°C olarak belirlenmiştir. Güneş enerjisinin de ışık kaynağı olarak kullanılabilmesi için Ultraviyole A (UVA) lamba tipinin uygun olduğu bulunmuştur. TOK giderim verimleri, çeşitli deneysel şartlar altında %70-90 arasında elde edilmiştir. Bu çalışma ile Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin evsel atıksu arıtımında kullanılabileceği ortaya konmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Evsel Atıksu, foto-Fenton prosesi, ileri oksidasyon prosesleri, ultraviyole (UV).

### Investigation of Total Organic Carbon (TOC) Removal in Domestic Wastewater by Photo-Fenton Process

#### Abstract

Water consumption is increasing due to industrialization and population growth causing increased amounts of wastewater for discharge with the application of various treatment methods to treat wastewater. Advanced oxidation processes (AOPs) are also emerging as a promising technology both as an alternative treatment to conventional wastewater treatment methods and enhancement of current biological treatment methods, for especially highly toxic and non-biodegradable wastes. In this study, the applicability of Photo-Fenton oxidation method was investigated for the removal of total organic carbon (TOC) content in domestic wastewaters. The effects of various process variables on removal performance of the process were evaluated by examining Fe<sup>+2</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages, temperature, pH, the types of reactors and UV lamps. Optimal experimental conditions for the wastewater treatment were found as 200 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 35°C. Ultraviolet A (UVA) light type of lamp was used as a light source in order to use solar energy. TOC removal efficiencies of 70-90% were obtained under various experimental conditions. As a result of this study, it can be concluded that Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process can be safely used for the treatment of domestic wastewaters.

**Keywords:** Advanced oxidation processes, domestic wastewater, photo-Fenton, ultraviolet (UV).

Sen N, Bektas N, Tekbas M, Yatmaz HC (2013) Investigation of Total Organic Carbon (TOC) Removal in Domestic Wastewater by Photo-Fenton Process. Ekoloji 22(88): 58-64.

### GİRİŞ

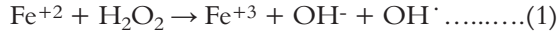
Son yıllarda atıksu özelliklerinin ve içeriklerinin değişmesi, atıksu arıtım maliyetlerinin yüksek oluşu ve düşük deşarj limitlerinin bulunması daha etkin atıksu yönetimini gündeme getirmiştir. Bu da alternatif ve daha ileri teknolojilere sahip arıtım yöntemleri ihtiyacını doğurmuştur. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) özellikle sularda bulunan organik maddelerin giderilmesinde kullanılabilecek etkili yöntemleri içeren bir gruptur (Andreozzi ve ark. 1999, Parsons 2004, Matilainen ve Sillanpaa 2010). Bu gruptaki proseslerin ortak özelliği radikal

oluşumunu sağlayarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerini de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir formlara dönüştürmektir. Bu yöntemlere elektrokimyasal oksidasyon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon, O<sub>3</sub> ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, UV ışını ile reaksiyon ve UV ışınının diğer yöntemlerle birlikte kullanımları örnek olarak verilebilir (Huang 1993, Parsons 2004, Comninellis ve ark. 2008, Umar ve ark. 2010). Hidroksil radikallerinin (OH<sup>·</sup>) hız sabitleri ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da

Geliş: 03.03.2011 / Kabul: 18.04.2013

UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyük olup, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede, bunlar diğerlerine göre daha az seçicidirler. Hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\cdot$ ) oldukça reaktif bir yapıya sahiptirler ve en yaygın kullanılan reaktiflerdir. (Parsons 2004).

Demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesleri ileri oksidasyon teknolojileri arasında günümüzde en çok kullanılanların arasında yer almaktadır. Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H. J. Fenton tarafından bulunmuş ve 40 yıl sonra Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksitleyici türün hidroksil radikali ( $\text{OH}^\cdot$ ) olduğu ortaya konmuştur. Fenton prosesi, biyolojik parçalanabilirliğin artırılmasında, toksisitenin azaltılmasında, koku ve renk giderimlerinde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, asidik koşullarda  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu ile  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin reaksiyonu sonucunda hidroksil radikallerinin oluşturulması (Denklem 1) esasına dayanmaktadır (Huang 1993, Bigda 1996).



Fenton prosesinin UV ışığının varlığında gerçekleşmesi durumu, foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ) prosesi olarak adlandırılmaktadır. UV-VIS ışınlanmasıyla 300 nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü büyük ölçüde artırılabilir (Legri-ni1993, Bigda 1996). Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle daha fazla  $\text{OH}^\cdot$  radikallerinin oluşması ve Fenton reaksiyonlarında oluşan  $\text{Fe}^{+3}$ 'ün tekrar  $\text{Fe}^{+2}$ 'ye fotoredüksiyonu sonucunda Fenton çevrimine geri döngüsünün sağlanmasıdır. Oluşturulan  $\text{Fe}^{+2}$  ile  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri tekrar meydana gelir (Denklem 2).



Bunlara ilaveten hidrojen peroksitin UV ile bozunması sonucunda  $\text{OH}^\cdot$  radikalleri de oluşmaktadır (Denklem3):

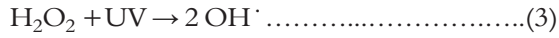


Foto-Fenton prosesleri, son yıllarda özellikle organik maddelerin giderildiği birçok çalışmanın konusu olmuştur (Tamimi ve ark. 2008, Ay ve ark. 2009, Dopar ve ark. 2011, Ahmed ve ark. 2011). Ayrıca son yıllarda çeşitli minerallerin kataliz olarak kullanıldığı heterojen foto-Fenton prosesleri de literatürdeki bir çok çalışmaya konu olmuştur (Rajeshwar ve ark. 2008, Herney-Ramirez ve ark.

2010, Chen ve ark. 2010). Evsel atıksuların İOP kullanılarak arıtılmaları ile ilgili çeşitli çalışmalar da literatürde mevcuttur. Ksibi (2006), evsel atıksuların,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyonu ile arıtılmaları sonrasında tarımsal alanda kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Yapılan çalışmada organik bileşiklerin büyük çoğunluğunun  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'li oksidasyon prosesi ile yok edildiği ve böylece kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerlerinde %85 oranında azalma meydana geldiği ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)/KOİ oranının da 0.106 dan 0.47'ye yükseldiği bulunmuştur.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin aynı zamanda biyolojik parçalanmayı da önemli ölçüde artırdığı da bulunurken, toplam koliform sayısında da düşüş gözlemlenmiştir. Optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozu da 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  atıksu olarak tespit edilmiştir.

Diğer bir çalışmada, sentetik evsel atıksuların çeşitli katalizör türlerine göre katalitik ıslak oksidasyon ile arıtımını incelemişlerdir (Imamura ve ark. 1998). Evsel atıksulardan kesikli ve sürekli reaktör kullanılarak UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesi ile 60 dakikadan kısa bir reaksiyon süresinde %95 üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu giderim esnasında pH ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozu için optimum koşullar sırasıyla 3 ve 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu 60 dakika süren reaksiyon süresince 8 W'lık lambalar kullanılması sonucunda KOİ değeri deşarj standartlarını sağlarken, bu koşullardaki giderimin maliyeti 0.076 ABD\$/kW-saat olmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  prosesinin evsel atıksu arıtımında iyi bir alternatif olabileceği, % 95 üzerinde KOİ gideriminin sağlanabileceği tespit edilmiştir (Yonar ve ark. 2006). Humik madde içeren yüzeysel suların dezenfeksiyonu için UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesinin kullanımı Alkan ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda,  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında UV dezenfeksiyonu ile etkin bir bakteri gideriminin elde edildiği, humik asitlerin özellikle yüksek konsantrasyonlarda toplam koliform giderimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Farklı bir çalışmada foto-katalitik yöntemlerle sentetik evsel atıksularda organik madde giderimi pilot ölçekli bir tesiste incelenmiş ve homojen prosesin (foto-Fenton), heterojen prosesin ( $\text{TiO}_2$  katalizörü ile) daha verimli olduğu bulunmuştur (Kositzi ve ark. 2004). Ayrıca son yıllarda kentsel atıksulardaki düşük konsantrasyonlardaki toksik kirleticilerin giderilmesi için, foto-Fenton prosesleri kullanılmaya başlanmıştır (Klamerth ve ark. 2010, Duran ve

ark. 2011, Klamerth ve ark. 2011).

Şimdiki çalışmanın amacı, Foto-Fenton oksidasyon yöntemi ile evsel nitelikli atıksulardan TOK gideriminin,  $Fe^{+2}$  dozu,  $H_2O_2$  konsantrasyonu, sıcaklık, lamba tipi ve reaktör tipi gibi proses parametrelerinin araştırılması olarak seçilmiştir.

### MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan evsel atıksuların homojen foto-Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Tüm bu süreçte, UVA tip lambalar kullanılarak, kesikli tip reaktörde TOK giderim verimi incelenmiştir. Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde fotoreaktör, sentetik atıksu numunesi, kimyasal maddeler ve gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

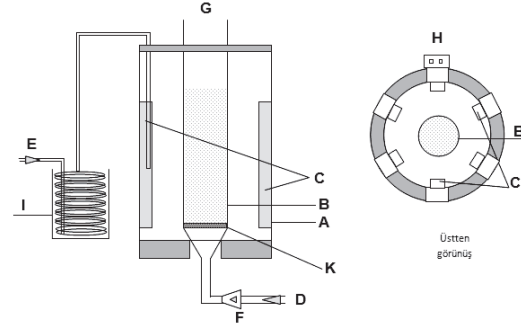
#### Fotoreaktör ve Deney Düzenegi

Deneysel aşamalarda 500 mL kapasiteli kesikli tip silindirik pyrex cam reaktör (50 cm x 4.6 cm) ve UV lamba sistemi kullanılmıştır (Şen 2010, Karakoç 2010). Reaktördeki karışım alttan beslemeli hava akımı vasıtasıyla sağlanmıştır. Prosesinde kullanılan UV lamba sistemi fleksi saydam malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5 cm ve çapı 14.3 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 adet UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Lamba sisteminde iki farklı tip UV aralığına sahip lambalar kullanılmıştır. Bu lambalar, UVA (315-400 nm) ve UVC (100-280 nm) olarak Uluslararası Aydınlatma Komisyonuna (International Commission on Illumination) göre sınıflandırılmaktadır.

#### Deneyel Metot

Çalışmada aşağıdaki şekilde hazırlanmış sentetik atıksu numunesi kullanılmıştır. 400 mgTOK/L içerecek sentetik atıksu hazırlamak için; 0.65 g glikoz, 0.05 g pepton, 0.1 g üre, 0.05 g  $KH_2PO_4$ , 0.005 g  $K_2HPO_4$ , 0.05 g  $(NH_4)_2SO_4$ , 0.075 g  $MgSO_4$ , 0.05 g NaCl, 0.01 g KCl, 0.01 g  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.01 g  $FeCl_3$ , 0.25 g  $NaHCO_3$ , 1000 mL su ile çözülmüştür. Stok hazırlanan bu çözeltiden istenen konsantrasyonlarda gerekli seyreltmeler yapılarak deneylerde kullanılmıştır. Fenton reaksiyonu reaktifleri için analitik saflıkta  $H_2O_2$  (%30, ağırlıkça) ve demir sülfat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) kullanılmıştır.

Homojen foto-Fenton çalışmaları, şematik olarak Şekil 1'de görülen cam reaktörde, 500 mL, 80 mg TOK/L içeren sentetik atıksu ile yapılmıştır. Belirli konsantrasyonlarda  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  çözeltileri



A: Lamba düzenegi	F: Debi Metre
B: Pyrex reaktör	G: Numune alma noktası
C: UVA Lambalar	H: Açma-Kapama anahtarı
D: Hava musluğu	I: Soğutma kabı
E: Soğutucuya hava girişi	K: Fritz Filtre

Şekil 1. Foto fenton prosesi deney düzenegi.

katılarak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Deneyler ön çalışma sonucunda belirlenen 180 dakika reaksiyon süresince devam etmiş olup, her 30 dakikada bir alınan 5 mL'lik numunelere 10 dakika süreyle santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında alınan numuneler TOK ölçüm cihazında (Hach-Lange-IL 550) anlık analiz edilmişlerdir. Oksidasyon deneyleri süresince 30 dakika aralıklarla alınan tüm numunelerde pH ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Bu deneylerde demir reaktifi (100,150, 200, 250 ve 360 mg/L  $Fe^{+2}$ )  $H_2O_2$  (7.5, 15 ve 22.5 mM), sıcaklık ( $25^{\circ}C$ ,  $35^{\circ}C$  ve  $45^{\circ}C$ ) ve UV kaynağı (UVA) gibi değişkenlerin proses üzerindeki etkilerine bakılmış, optimum çalışma şartlarının belirlenmesine ve kirletici gideriminin verimli bir şekilde sağlanmasına çalışılmıştır. Fenton reaksiyonu düşük pH (2-3) değerlerinde daha verimli çalışmasına rağmen, atıksu arıtımının ekonomisi nedeniyle atıksuyun kendi pH değerinde çalışmaya karar verilmiştir.

#### BULGULAR ve TARTIŞMA

Sentetik evsel atıksudan TOK giderimi için uygulanan Foto-Fenton oksidasyon prosesinin optimum parametrelerinin saptanması için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları irdelenmiştir:

##### Fe<sup>+2</sup> Dozunun Belirlenmesi

$Fe^{+2}$  konsantrasyonunun homojen foto-Fenton prosesine etkisini saptamak amacıyla, farklı konsantrasyonlardaki demir iyonları içeren sentetik atıksular kullanılmıştır. 80 mg TOK/L içeren 500 mL sentetik atıksu içerisine 100, 150, 200, 250 ve 360 mg  $Fe^{+2}/L$  iyonu elde edilecek şekilde  $FeSO_4$  ilave edilmiş ve çözeltinin kendi pH değeri (7.2) değiştirilmeden kullanılmıştır. Bu çalışmalar, 15 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda,  $35^{\circ}C$  sıcaklıkta,

UVA ışığı kullanılarak ve ön çalışmalar sonucu belirlenen 180 dakika reaksiyon süresi seçilerek yapılmıştır (Şekil 2).

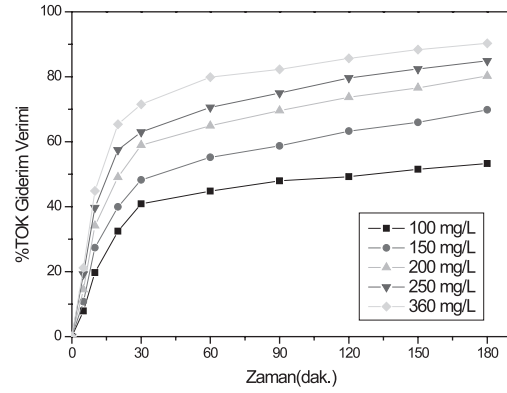
Artan  $Fe^{+2}$  miktarına bağlı olarak reaksiyonu oluşturan reaktiflerin sayısı artmakta, ışık absorpsiyonu ve  $OH^{\cdot}$  radikallerinin oluşmasından dolayı sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. UVA ışığı ve hava akımlı karıştırıcı kullanılarak,  $35^{\circ}C$  altında 180 dak. oksidasyon süresince farklı dozlarda çalışılan  $Fe^{+2}$  miktarına ait giderim verimlerine bakıldığında, optimum dozun  $200\text{ mg/L } Fe^{+2}$  olduğu tespit edilmiştir. Primo ve ark (2008) tarafından foto-Fenton prosesi ile yapılan sızıntı suyu arıtım çalışmasında da  $Fe^{+2}$  dozu arttıkça gideriminin önce arttığını, daha fazla demir dozu artışında sabit kaldığı rapor edilmiştir. Aynı şekilde, Fenton-like prosesi ile tekstil atıksularınının arıtılabilirliği çalışmasında artan demir konsantrasyonu giderim verimini önce artırmış sonrasında sabit olarak devam ettiği rapor edilmiştir (Birgül ve ark. 2007). Ancak ne kadar çok  $FeSO_4$  kullanılırsa demir içeren atık çamur oluşumu artması nedeni ile en uygun düşük dozun seçilmesi proses ekonomisi açısından önemlidir.

#### $H_2O_2$ Konsantrasyonunun Belirlenmesi

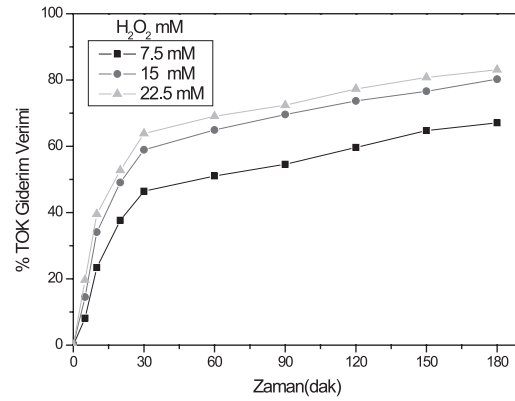
$H_2O_2$ 'nin ortamdaki varlığı, foto-Fenton reaksiyonunun etkili bir reaktifi olan  $OH^{\cdot}$  radikallerinin oluşması açısından önemli bir parametredir. Bu parametrenin TOK giderimine etkisini görmek için farklı konsantrasyonlardaki  $H_2O_2$  (7.5, 15, 22.5 mM) ile  $35^{\circ}C$ 'de UVA ışığı ile  $80\text{ mg TOK/L}$  içeren atıksu,  $200\text{ mg/L } Fe^{+2}$  kullanılarak farklı deneyler yapılmıştır. Şekil 3'de verilen grafikten görüldüğü gibi, 7.5 mM ile 15 mM arasındaki giderim verimleri karşılaştırıldığında verim artışı açıkça görülürken, daha fazla (22.5 mM)  $H_2O_2$  eklenmesi durumunda giderim veriminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Giderim verimindeki artışın azalma nedeninin ortamdaki aşırı  $H_2O_2$ 'in  $OH^{\cdot}$  radikali ile reaksiyona girerek oksidasyon verimini düşürmesi olduğu düşünülmektedir (Huang 1993, Bigda 1996). Aynı zamanda ekonomik nedenler göz önünde bulundurulduğunda  $H_2O_2$  konsantrasyonunun 15 mM olarak optimum sayılabileceği görülmektedir. Benzer sonuçlar foto-Fenton prosesi ile akrilik reçine üretim atıksularından KOI ve TOK giderimlerinde de görülmüştür (Oliveira ve ark. 2007).

#### Uygun Sıcaklık Değerinin Belirlenmesi

Sıcaklığın foto-Fenton oksidasyonuna etkisini



Şekil 2. Homojen foto-fenton oksidasyonunda optimum  $Fe^{+2}$  miktarının belirlenmesi (UVA,  $80\text{ mg/L TOK}$ ,  $15\text{ mM } H_2O_2$ ,  $35^{\circ}C$ ,  $pH:7.5$ ).



Şekil 3. Homojen foto-fenton oksidasyonunda optimum  $H_2O_2$  miktarının belirlenmesi (UVA,  $80\text{ mg/L TOK}$ ,  $200\text{ mg/L } Fe^{+2}$ ,  $35^{\circ}C$ )

saptamak amacıyla, reaktör içeriğinin sıcaklığını  $25^{\circ}C-45^{\circ}C$  arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır (UVA,  $80\text{ mg TOK/L}$ ,  $200\text{ mg/L } Fe^{+2}$ ,  $15\text{ mM } H_2O_2$ ). Şekil 4'den anlaşılacağı üzere  $25^{\circ}C$  ve  $35^{\circ}C$ 'de TOK giderim veriminde artış kolaylıkla gözlemlenirken, sıcaklığın  $45^{\circ}C$ 'ye yükseltilmesi durumunda giderim veriminde çok büyük bir değişim olmamıştır. Aynı zamanda reaktörün,  $35^{\circ}C$ 'a kadar olan sıcaklıkları lambaların ısı etkisiyle rahatlıkla sağlanabilmektedir. Hatta  $25^{\circ}C$  için lambalarla reaktör arasına soğuk hava verilmiştir. Ancak  $45^{\circ}C$  için ısıtıcı kullanılması gerekmiştir. Bu yüzden lambalarının etkisiyle elde edilen sıcaklık olan  $35^{\circ}C$ , hem reaksiyon hem de enerji verimliliği nedeniyle optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Uğurlu ve ark. (2010) tarafından yapılan zeytin karasularından fotokatalitik renk giderim çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

### Lamba Tipi Seçimi

Lamba tipi seçimi için hazırlanan sentetik atıksuda giderim sağlamak için 2 ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiş, optimum miktarda  $Fe^{+2}$  (200 mg/L),  $H_2O_2$  (15 mM) kullanılmış, işlem optimum sıcaklık olarak belirlenen  $35^\circ C$ 'de UVA ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı giderim verimleri ölçülmüştür.

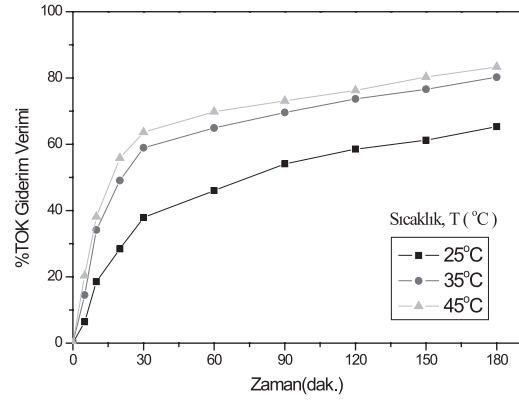
UVA ve UVC lamba tiplerine göre giderim verimleri Şekil 5'de gösterilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere, UVC lamba tipinde zamana karşı elde edilen giderim verimlerinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. UVC ışığının dalga boyu etkisi UVA'ya göre sağladığı enerji yüksekliği nedeniyle daha fazladır. Buna rağmen daha sonra yapılacak denemeler için enerji verimliliği nedeniyle doğal güneş ışığı ortamına yakın UVA lamba tipi seçilmiştir.

### Reaktör Tipi Seçimi

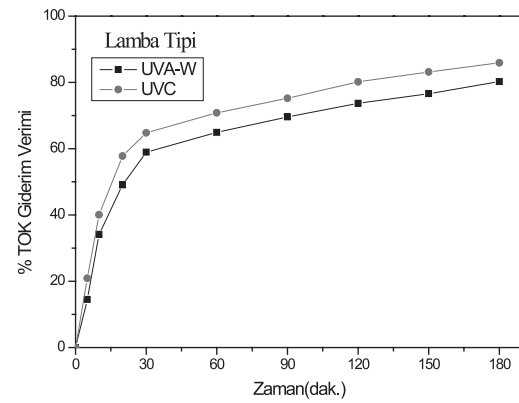
Reaktör tipi seçimi için, lamba seçimindeki çalışmalara benzer çalışmalar yapılmış UVA tipi lamba kullanılarak, hazırlanan sentetik atıksuda TOK giderimi sağlamak için 2 ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda optimum miktarda  $Fe^{+2}$  (200 mg/L),  $H_2O_2$  (15 mM) kullanılmış, deneyler optimum sıcaklık olarak belirlenen  $35^\circ C$ 'de manyetik karıştırıcılı reaktör ve hava akımlı reaktör kullanılarak yapılmıştır (Şekil 6). Manyetik karıştırıcılı reaktördeki elde edilen TOK verimlerinin, hava akımlı reaktördekilere oranla az da olsa düşük olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı başlangıç deneylerinde olduğu gibi, diğer deneylerde de hava akımlı reaktörün kullanılmasına karar verilmiştir.

### Gerçek Atıksu ile Denemeler

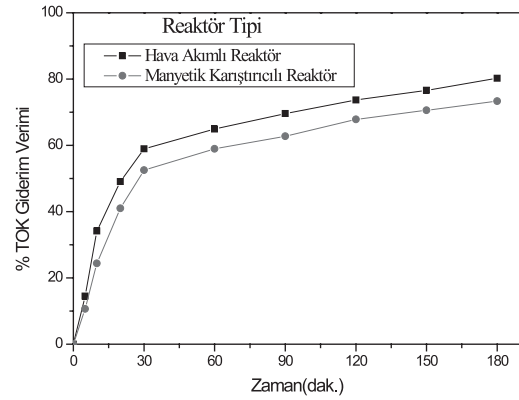
İlk aşamada sentetik atıksu ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin yanı sıra, bir kentsel atıksu arıtma tesisinin çıkışından alınan gerçek evsel atıksu numunesi ile optimum çalışma koşullarında foto-Fenton prosesleri gerçekleştirilmiştir. Giriş TOK değeri 46 mg/L olarak ölçülen atıksu numunesi hava akımlı reaktörde, 200 mg/L  $Fe^{+2}$ , 15 mM  $H_2O_2$  ilave edilerek ve UVA ışığı kullanılarak 180 dakika süreyle reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresince ortam sıcaklığının optimum ( $35^\circ C$ ) kalması sağlanmış, reaksiyon bitiminde santrifüjlenen numunenin TOK ve *E. Coli* (CFU/mL) analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda atıksuyun çıkış TOK değeri 23 mg/L olarak ölçülmüştür.  $Fe(III)/H_2O_2/Solar-$



Şekil 4. Farklı sıcaklıkların giderim verimi üzerine etkisi (UVA, 80 mg/L TOK, 200 mg/L  $Fe^{+2}$ , 15 mM  $H_2O_2$ ).



Şekil 5. Farklı lamba tiplerinin giderim verimine etkisi (80 mg/L TOK, 200 mg/L  $Fe^{+2}$ , 15 mM  $H_2O_2$ ,  $35^\circ C$ )



Şekil 6. Farklı reaktör tiplerinin giderim verimi üzerine etkisi (UVA, 80 mg/L TOK, 200 mg/L  $Fe^{+2}$ , 15 mM  $H_2O_2$ ,  $35^\circ C$ )

UV prosesi ile petrokimya rafineri atıksuyu giderim çalışmasında da benzer şekilde %49 TOK giderimi rapor edilmiştir (Parıltı 2010). Giriş suyunda 80 CFU/mL ölçülen *E. Coli* konsantrasyonu, foto-

Fenton prosesi sonunda sıfır olarak tespit edilmiştir. Beklenildiği üzere UV-Fenton prosesi tam bir dezenfeksiyon sağlamaktadır. Buradan yola çıkarak nüfusun daha az olduğu yerleşim bölgelerinde (semt, tatil köyü, siteler...vb.) foto-Fenton oksidasyon yönteminin uygulanmasıyla arıtımda deşarj limitlerinin sağlanması ve arıtılmış atıksuların yeniden kullanılmalari mümkün olabilecektir.

### SONUÇLAR

İleri oksidasyon yöntemleri, son arıtım teknolojileri arasında yer almakta ve bu yöntemler atıksuların içindeki kalıcı ve toksik kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında uzun yıllardır uygulanmaktadır. UV ışınlanmasıyla, Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesi salınımlarına karşı esnek oluşu gibi avantajları olan, demir tuzları ile hidrojen peroksitin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı Fenton prosesi günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında bulunmaktadır. Bu proseslerin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH, sıcaklık, temas süresi ve ışık şiddeti gibi şartlara bağlıdır. Bu çalışmada da evsel atıksuyun foto-Fenton oksidasyonu ile TOK gideriminde optimum proses parametreleri çeşitli deneysel şartlar altında bulunmuştur. Ortam pH'sının homojen foto-Fenton prosesine etkisini saptamak amacıyla 35°C sıcaklıkta, 100, 150, 200, 250 ve 360 mg/L Fe<sup>+2</sup> denenmiştir. 7.5, 15 ve 22.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, UVA ışığı ile ve 500 mL sentetik atıksu numunesinde başlangıç pH'sı değiştirilmeden deneyler yapılmıştır. TOK giderim verimi, farklı sıcaklık, reaktör tipi ve lamba

tiplerinde incelenmiştir. Böylece yapılan denemeler sonucunda optimum demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu belirlenmiş, bu doğrultuda farklı sıcaklıklardaki, farklı reaktör ve farklı lamba tiplerindeki giderim verimleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmalar ile Fe<sup>+2</sup> dozu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, sıcaklık, lamba ve reaktör tipleri gibi proses parametrelerinin sentetik evsel atıksu üzerinde TOK giderim verimlerine etkileri incelenerek, uygun şartlar aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

- En uygun giderim veriminin 200 mg/L Fe<sup>+2</sup> miktarı ve 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ve 35°C ile olduğu belirlenmiştir. Optimum Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol oranı, 0.238 olarak hesaplanmıştır.

- Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde UVA ve UVC tip lambalar ile çalışılmıştır. Yüksek giderim veriminin UVC lamba tipinde elde edilmesine rağmen güneş enerjisinin de ışık kaynağı olarak kullanılabilmesi için bu çalışmada UVA lamba tipi kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi açısından ortama hava verilmesinin daha önemli olduğu belirlenmiştir.

- TOK giderim verimi çeşitli deneysel şartlar altında %70-90 arasında elde edilmiştir.

- Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamalar ile Foto-Fenton oksidasyon yöntemiyle, gerçek atıksuyun TOK değerinin azaldığı ve mikroorganizma miktarının tamamen yok olduğu görülmüştür.

- Sonuç olarak, Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin evsel atıksu arıtımında iyi bir alternatif olabileceğini, hatta arıtılan atıksuyun yeniden kullanılabilirliğinin sağlanabileceği ortaya konmuştur.

### KAYNAKLAR

- Ahmed B, Limem E, Abdel-Wahab A, Nasr B (2011) Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50: 6673-6680.
- Alkan U, Teksoy A, Atesli A (2007) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Disinfection of Humic Substance Containing Surface Waters. *Ekoloji* 64: 21-28.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53:51-59.
- Ay F, Cokay Catalkaya E, Kargi F (2009) A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 162: 230-236.
- Bigda RJ (1996) Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process. *Journal of Advanced Science and Engineering* 6: 34-39.
- Birgul A, Akal Solmaz SK (2007) Investigation of COD and Colour Removal on a Textile Industry Wastewater Using Advanced Oxidation and Chemical Treatment Process. *Ekoloji* 62: 72-80.

- Chen Q, Wu P, Dang Z, Zhu N, Li P, Wu J, Wang X (2010) Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. *Separation and Purification Technology* 71: 315–323.
- Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos I, Mantzavinos D (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83: 769–776.
- Dopar M, Kusic H, Koprivanac N (2011) Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal* 173: 267–279.
- Durán A, Monteagudo JM, Carnicer A, Ruiz-Murillo M (2011) Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination* 270: 124–129.
- Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM (2010) Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98:10–26.
- Huang CP, Dong C, Tang Z (1993) Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13 361–377.
- Imamura S, Okumura Y, Nishio T, Utani K, Matsumura Y(1998) Wet-Oxidation of a Model Domestic Wastewater on a Ru/Mn/Ce Composite Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37: 1136–1139.
- Karakoç S (2010) Kolon tip fotoreaktörde tekstil atıksuyunun demir iyonu yüklü minerallerle heterojen fotokatalitik oksidasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans tezi.
- Klammerth N, Rizzo L, Malato S, Maldonado MI, Agüera A, Fernández-Alba AR (2010) Degradation of fifteen emerging contaminants at g L<sup>-1</sup> initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research* 44: 545–554.
- Klammerth N, Malato S, Maldonado MI, Agüera A, Fernández-Alba A (2011) Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today* 161: 241–246.
- Kositzi M, Poullos I, Malato S, Caceres J, Campos A (2004) Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research* 38: 1147–1154.
- Ksibi, M (2006) Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 119: 161–165.
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93: 671–698.
- Matilainen A, Sillanpää M (2010) Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80: 351–365.
- Oliveira IS, Viana L, Verona C, Fallavena VLV, Azevedo CMN, Pires M (2007) Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 146: 564–568.
- Parilti NB (2010) Treatment of A Petrochemical Industry Wastewater by A Solar Oxidation Process Using The Box-Wilson Experimental Design Method. *Ekoloji* 19(77): 9–15.
- Parsonss S (2004) *Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment*. The International Water Association (IWA), London.
- Primo O, Rivero JM, Ortiz I (2008) Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials* 153: 834–842.
- Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanoni MVB, Kajitvichyanukul P, Krishnan-Ayer R (2008) Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9: 171–192.
- Şen N (2010) Evsel nitelikli atıksuların foto-Fenton prosesi kullanılarak arıtılması. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans tezi.
- Tamimi M, Qourzal S, Barka N, Assabane A, Ait-Ichou Y (2008) Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology* 61: 103–108.
- Ugurlu M, Karaoglu MH, Kula I (2010) The Color Removal and Photocatalytic Degradation of Olive Mill Waste Water by Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Sep. Nanoparticle. *Ekoloji* 77: 97–106.
- Umar M, Abdul Aziz H, Yusoff MS (2010) Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management* 30: 2113–2121.