

Şeker Endüstrisi Atık Sularında İleri Oksidasyon Prosesleri İle Renk ve KOİ Giderimi

Selma Türk

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Color and COD Removal with Advanced Oxidation Processes in Sugar Industry Waste
Water

Selma Türk

MASTER OF SCIENCE THESIS
Department of Chemical Engineering
Mayıs 2019

Şeker Endüstrisi Atık Sularında İleri Oksidasyon Prosesleri ile Renk ve KOİ Giderimi

Selma Türk

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Yeliz AŞçı

Mayıs 2019

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Selma Türk' ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Şeker Endüstrisi Atık Sularında İleri Oksidasyon Prosesleri İle Renk ve KOİ Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Yeliz Aşçı

İkinci Danışman : -----

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç.Dr. Yeliz Aşçı

Üye : Prof. Dr. Müfide Banar

Üye : Doç. Dr. Duygu Kavak

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç.Dr.Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “Şeker Endüstrisi Atık Sularında İleri Oksidasyon Prosesi İle Renk ve KOİ Giderimi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 20/05/2019

Selma Türk

İmza

ÖZET

Şeker, insan beslenmesinde en önemli maddelerden biridir ve insan yaşamının vazgeçilmez bir unsurudur. Bu nedenle şeker endüstrisi önemli sanayi kollarından birisidir. Şeker fabrikaları atık suları yüksek miktarda organik kirliliğe sahiptir. Bu sular alıcı ortama deşarj edildiğinde çok önemli çevre sorunlarına sebep olabilmektedir. Temiz ve sürdürülebilir bir çevre için atık suların arıtılması ve alıcı ortama temizlendikten sonra boşaltılması son derece önemlidir. Artan su kirliliği sorununu çözmek amacıyla Türkiye’de bulunan şeker fabrikalarının çoğunda arıtım tesisi bulunmaktadır. Bu sistemlerde genellikle anaerobic arıtma yapılmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında şeker endüstrisi atık sularının karakteristik özellikleri, arıtılabilirlik çalışmaları ve ileri oksidasyon proseslerinden fenton prosesi konuları ele alınmıştır. Şeker endüstrisi atık suyunda homojen ve heterojen fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. Fenton sürecini etkileyen parametreler incelenmiş en uygun işletme koşullarını sağlamak amacıyla optimum değerler belirlenmiştir. Bir parametrenin etkisi incelenirken diğer faktörler sabit tutulmuştur. Heterojen fenton prosesinde kullanılmak üzere Fe/SnO₂ katalizörü hazırlanmıştır. Yapılan deneylerde renk ve KOİ giderimi konusunda olumlu sonuçlar alınmıştır. Özellikle heterojen fenton prosesi ile renk giderimi verimi %90’ın üzerine çıkmıştır. Bir ileri oksidasyon prosesi olan fenton prosesinin gelecek vaat eden bir arıtım yöntemi olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Şeker Endüstrisi Atık Suları, İleri Oksidasyon Prosesleri, Fenton Proses.

SUMMARY

Sugar is one of the most important substances in human nutrition and is an indispensable element of human life. For this reason, the sugar industry is one of the important industries. Sugar factories waste water has high levels of organic pollution. When these waters are discharged into the receiving environment, they can cause very important environmental problems. For a clean and sustainable environment, it is very important that the wastewater is treated and emptied after being cleaned. In order to solve the growing problem of water pollution in most of the sugar factory in Turkey, there are treatment plant. Anaerobic treatment is generally used in these systems.

In this thesis, the characteristics of the sugar industry wastewater, the studies on treatability process and the fenton process which is an advanced oxidation processes were discussed. Color and COD removal was carried out in homogenous and heterogeneous fenton process in sugar industry wastewater. The parameters affecting the Fenton process have been investigated and optimum values have been determined in order to ensure the optimum operating conditions. Other factors were kept constant while examining the effect of a parameter. Fe / SnO₂ catalyst was prepared for use in the heterogeneous fenton process. Positive results were obtained for color and COD removal. Particularly with heterogeneous fenton process, the color removal efficiency increased to over 90%. It can be concluded that the fenton process, an advanced oxidation process, is a promising treatment method.

Keywords: Sugar Industry Wastewater, Advance Oxidation Processes, Fenton Process.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve yardımlarıyla katkıda bulunan değerli danışman hocam Doç. Dr. Yeliz Aşçı'ya, deneysel çalışmalarındaki katkısından ve yardımlarından ötürü Araş. Gör. Dr. Şefika Kaya'ya, kaynak bulmamda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen TŞFAŞ Genel Müdürlüğü Çevre ve Teknoloji Müdür Yard. Deniz Zencel Öztoprak'a ve Şeker Enstitüsü Biyoteknoloji ve Çevre Sorunları Şubesi Kısım Müdürü Defne Süral'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini, ilgilerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme, bu günlere gelmemde emeği geçen tüm öğretmenlerime ve dostlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ŞEKER SANAYİ ATIK SU ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Atık Su Kaynakları	4
2.2. Atık Su Özellikleri	6
2.2.1. Atık suyun fizikokimyasal özellikleri	7
2.2.2. Türkiyedeki şeker fabrikaları atık sularının özellikleri	10
3. ŞEKER SANAYİNDE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI	14
3.1. Genel Bakış	14
3.2. Arıtım İşleminin Evreleri	15
3.3. Şeker Fabrikalarında Arıtım Tesisleri	18
3.3.1. Ankara şeker fabrikası atık su arıtım tesisi	20
4. FENTON OKSİDASYONU İLERİ ARITIM YÖNTEMİ	26
4.1. Fenton Prosesin Genel Esasları	26
4.2. Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar	27
4.3. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları	29
4.3.1. Fenton prosesinin avantajları	29
4.3.2. Fenton prosesinin dezavantajları	29
4.4. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	30
4.4.1. pH etkisi	30
4.4.2. Sıcaklık etkisi	31
4.4.3. Demir iyonu konsantrasyonu	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonu.....	31
4.4.5. Kirletici konsantrasyonu.....	32
4.4.6. Tamponlayıcı tipi	32
4.4.7. Reaksiyon süresinin etkisi	32
4.5. Fenton Oksidasyonun Endüstride Kullanım Alanları.....	32
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
6. MATERYAL VE YÖNTEM	38
6.1. Materyal	38
6.1.1. Atık su	38
6.1.2. Kimyasallar	38
6.1.3. Cihazlar	39
6.1.4. Katalizör	39
6.2. Yöntem.....	40
6.2.1. Deneysel yöntem	40
6.2.2. Analiz yöntemi	42
6.2.3. Deneysel hesaplama	43
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
7.1. Katalizörün Karakterizasyonu	44
7.2. Homojen Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler.....	45
7.2.1. Homojen fenton prosesine demir iyonu konsantrasyonunun etkisi.....	45
7.2.2. Homojen fenton prosesine pH etkisi	47
7.2.3. Homojen fenton prosese H ₂ O ₂ konsantrasyonu etkisi.....	49
7.2.4. Homojen fenton prosese sürenin etkisi	50
7.2.5. Homojen fenton prosese sıcaklığın etkisi.....	52
7.2.6. Homojen fenton prosese karıştırıcı hızının etkisi.....	54
7.3. Heterojen Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler.....	55
7.3.1. Katalizör miktarının etkisi.....	55
7.3.2. pH etkisi	57
7.3.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi	59

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.3.4. Sıcaklığın etkisi	61
7.3.5. Sürenin etkisi	63
7.3.6. Karıştırıcı hızı etkisi	65
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR DİZİNİ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Anaerobik arıtımın aşamaları	17
3.2. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon evreleri.....	18
3.3. Ankara şeker fabrikası dengeleme havuzu	21
3.4. Ankara şeker fabrikası hidroliz ve anaerobik tank	23
3.5. Ankara şeker fabrikası arıtım tesisi akım şeması	25
6.1. Kullanılan Hagh Lange marka DR 3900 model spektrofotometre.....	39
6.2. Deney numunelerinin hazırlanması	40
6.3. Deney numunelerinin su banyosunda bekletilmesi	42
7.1. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	44
7.2. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün EDS spektrumu.....	44
7.3. Demir iyonu konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi.....	46
7.4. pH-%renk ve KOİ giderimi	48
7.5. H ₂ O ₂ konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi	50
7.6. Süre- % renk ve KOİ giderimi ilişkisi	52
7.7. Sıcaklık- % renk ve KOİ giderimi ilişkisi	53
7.8. Karıştırıcı hızı- % Renk ve KOİ giderimi ilişkisi.....	55
7.9. Katalizör miktarı - % renk ve KOİ giderimi.....	57
7.10. pH - % renk ve KOİ giderimi	59
7.11. Hidrojen peroksit konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi.....	61
7.12. Sıcaklık - % renk ve KOİ giderimi	62
7.13. Süre – % renk ve KOİ giderimi	64
7.14. Karıştırıcı hızı - % renk ve KOİ giderimi.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Şeker fabrikaları sularının çeşidi ve miktarları.....	5
2.2. Şeker fabrikası atık suları cins, miktar ve kirlilik dereceleri	6
2.3. Şeker fabrikalarının yüksek kirlilikteki atık sularının parametre değerleri	10
2.4. Şeker üretim prosesi fabrika çıkışı atık suları için Dünya Bankası Standardı değerleri	11
2.5. Maksimum deşarj değerleri	11
2.6. Maksimum deşarj değerleri	11
2.7. Su Ürünleri Kanunu Yönetmeliği'ne göre alıcı ortama verilebilecek endüstriyel atık suların deşarj değerleri	12
3.1. Dört şeker fabrikasının atık su arıtım sistemlerinin teknik performanslarının karşılaştırılması.....	19
6.1. Deneylerde kullanılan atık suyun özellikleri	38
6.2. Deneylerde kullanılan cihazların marka ve modelleri	39
7.1. Fe(III)/SnO ₂ katalizörünün EDS elementel analizi	45
7.2. Demir iyonu konsantrasyonu etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	45
7.3. Farklı demir iyonu konsantrasyonları- KOİ ve renk analizi sonuçları	46
7.4. Farklı demir iyonu konsantrasyonları- %KOİ ve renk giderimi.....	46
7.5. Fenton prosese pH etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	47
7.6. Farklı pH değerlerinde - KOİ ve renk analizi sonuçları	47
7.7. Farklı pH değerlerinde - % KOİ ve renk giderimi.....	48
7.8. Fenton prosese H ₂ O ₂ konsantrasyonu etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri.....	49
7.9. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları	49
7.10. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında - % KOİ ve renk giderimi.....	49
7.11. Fenton prosese sürenin etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	51
7.12. Farklı sürelerde - KOİ ve renk analizi sonuçları	51
7.13. Farklı sürelerde - % KOİ ve renk giderimi.....	51
7.14. Fenton prosese sıcaklığın etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri..	50
7.15. Farklı sıcaklıklarda - KOİ ve renk analizi sonuçları	50
7.16. Farklı sıcaklıklarda - % KOİ ve renk giderimi.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.17. Fenton prosese karıştırıcı hızının etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	52
7.18. Farklı karıştırıcı hızlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları.....	54
7.19. Farklı karıştırıcı hızlarında - % KOİ ve renk giderimi	52
7.20. Heterojen fenton prosese katalizör miktarının etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	56
7.21. Farklı katalizör miktarlarında- KOİ ve renk analizi sonuçları	56
7.22. Farklı katalizör miktarlarında- % KOİ ve renk giderimi	56
7.23. Heterojen fenton prosese pH etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	55
7.24. Farklı pH değerlerinde - KOİ ve renk analizi sonuçları	55
7.25. Farklı pH değerlerinde - % KOİ ve renk giderimi.....	56
7.26. Heterojen fenton prosese hidrojen peroksit etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	57
7.27. Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları.....	57
7.28. Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında- % KOİ ve renk giderimi	58
7.29. Heterojen fenton prosese sıcaklığın etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	59
7.30. Farklı sıcaklıklarda- KOİ ve renk analizi sonuçları	59
7.31. Farklı sıcaklıklarda- % KOİ ve renk giderimi	59
7.32. Heterojen fenton prosese sürenin etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri	60
7.33. Farklı sürelerde - KOİ ve renk analizi sonuçları	61
7.34. Farklı sürelerde – % renk ve KOİ giderimi	61
7.35. Heterojen fenton prosese karıştırıcı hızının etkisi incelemesinde kullanılan parametre değerleri	62
7.36. Farklı karıştırma hızlarında- KOİ ve renk analizi sonuçları.....	63
7.37. Farklı karıştırma hızlarında- % KOİ ve renk giderimi	65
8.1. Şeker endüstrisi atıksuyunun deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

°C

Açıklama

Santigrat derece

Kısaltmalar

AKM

ANAMET

BOD

BOİ₅

COD

ÇO

DOC

DSİ

EDX

EPA

KOİ

MTBE

SEM

TAKM

TEM

TOC

TŞFAŞ

YAAÇT

ZSF

Açıklama

Askıda Katı Madde

Anaerobik Metan Üretim Sistemi

Biyolojik Oksijen İhtiyacı

Beş Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı

Chemical Oxygen Demand

Çözünmüş Oksijen

Dissolved Organic Carbon

Devlet Su İşleri

Energy Dispersive Spectrometry

European Parliamentary Association

Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/L

Methyl Terbutyl Ether

Scanning Electron Microscope

Toplam Askıda Katı Madde

Transmission Electron Microscope

Total Organic Carbon

Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi

Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Tabakası

Zehirlilik Seyrelme Faktörü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada küresel ısınma sonucu yaşanan kuraklık, yeraltı yüzey sularının bilinçsiz bir şekilde kullanılması ve kirletilmesi, sınırlı olan kullanılabilir su kaynaklarının azalmasını ve sonuçta tükenmesini daha da hızlandırmıştır. Su; yaşayan bütün canlılar için en önemli doğal kaynaklardan biridir. Diğer bir ifadeyle su; hayatın ve canlıların kaynağıdır. İnsan kullanımı, ekosistem kullanımı, ekonomik kalkınma, enerji üretimi, ulusal güvenlik gibi suyun gerekli olduğu birçok sektör vardır. Ancak, özellikle son 20 yıl içerisinde artan insan nüfusu ve bunun sonucu olarak artan su talebi, küresel bir su krizini gündeme getirmiştir. Bunun yanı sıra, hızla artan dünya nüfusu ve su talebiyle birlikte ekonomik, politik ve çevresel konulardaki mücadeleler ve çekişmeler çok daha yaygın ve ciddi boyutlara ulaşmıştır. Su kaynakları; miktar, kalite ve tüm diğer sektörel kullanımlar açısından birçok ciddi sorunla karşı karşıyadır.

Sürdürülebilir kalkınma için en önemli yaşamsal kaynaklardan biri sudur. 21.yüzyılda dünya nüfusunun 20.yüzyıla oranla üç kat artmasına rağmen, su kaynaklarının kullanımının altı kat arttığı belirtilmiştir.

Bir ülkenin su zengini sayılabilmesi için, kişi başına düşen yıllık su miktarı en az 8000-10.000 m³ arasında olmalıdır. Ülkeler su varlıklarına göre sınıflandırıldığında; yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1000 m³'ten az olan ülkeler su fakiri, 2000 m³'ten az olan ülkeler su azlığı olan ülkeler olarak adlandırılmaktadır. Devlet Su İşleri (DSİ) Genel Müdürlüğü verilerine göre kişi başına düşen yıllık yaklaşık 1500 m³'lük kullanılabilir su miktarıyla Türkiye, su azlığı çeken ülkeler arasında yer almaktadır.

Nüfus artışı da dikkate alındığında 2030 yılında kişi başına düşecek yıllık kullanılabilir su miktarının 1000 m³/yıl olacağı ve Türkiye'nin su sıkıntısı çeken (su fakiri) bir ülke durumuna geleceği 2050 ya da 2100 yıllarına gelindiğinde ise Türkiye'nin çok ciddi bir su kriziyle mücadele etmesinin kaçınılmaz olduğu, bu tehlikeyi en aza indirmek için su kaynaklarımızın çok dikkatli yönetilmesi gerektiği belirtilmektedir. Dünya genelinde bölgelere göre kişi başına su tüketim miktarları sanayileşmiş ülkelerde 26 litre iken Afrika'da 67, Asya'da 143, Arap ülkelerinde 158, Latin Amerika'da 184 litredir. Türkiye'de ise kişi başına günlük su tüketimi ortalama 111 litredir.

Sanayi kuruluşlarının faaliyetleri neticesinde oluşan atık sular kontrol altına alınmadığı takdirde, çevreye kirletici etkisi oldukça büyük olmaktadır.

Atık sularda toksik ve kalıcı organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtımla yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atık sulardan toksite ve organik yük giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton proses, diğer ileri oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında basit ve ekonomik oluşu, kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Fenton proses birçok alanda uygulanmaktadır (Gürtekin, 2008).

Şeker Endüstrisi dünyanın en büyük endüstriyel sektörlerinden biridir. İnsan beslenmesi ve sağlığı üzerindeki etkileri, sektörel ve ekonomik açıdan ülkelerin gelişmesine olan katkıları nedeniyle şeker endüstrisinin dünyadaki diğer gıda sektörleri arasında önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir (Poddar ve Sahu,2014).

Şeker Endüstrisi genellikle gıda prosesi işletmelerinin çevreye en fazla zarar veren endüstriler arasında olduğu kabul edilmese bile, çevreye karşı dikkat ve özenle işletilmedikleri takdirde, bu işletmeler ciddi organik kirlenmelere neden olabilirler (Poddar ve Sahu, 2014).

Ülkemizde gıda üretim sektörleri içinde önemli bir yeri olan şeker üretim sektöründe; son ürün kristal beyaz şeker üreten şeker fabrikalarında, üretim prosesi sürecinde çok fazla miktarda su kullanılmakta ve dolayısıyla üretim sonunda prosesden çıkan su miktarı da fazla olmaktadır. Ayrıca kirlilik yükü de fazla olan söz konusu sıvı atıkla birlikte çamur ve katı atık oluşumu da şeker fabrikaları için önemli çevre problemlerine yol açmaktadır.

Şeker fabrikalarında; şeker üretim prosesi sürecinde, fazla su tüketiminin önlenmesine yönelik olarak suyun verimli kullanımı ve taze su miktarında minimizasyon, dolayısıyla proses sonucu çıkan atık su miktarının azaltılması kaçınılmazdır. Atık su miktarının minimum düzeye indirilmesinin yanı sıra kirliliğin de azaltılması ve

yönetmeliklerde belirlenen kriterlere uygun olmasının sağlanarak yükümlülüklerin yerine getirilmesi zorunlu görülmektedir.

Fenton proses arıtım yöntemleri, hızlı işletmeye alınma gibi avantajlarından ötürü son zamanlarda daha fazla ilgiyi hak etmektedir.

Bu çalışmanın amacı ileri oksidasyon proseslerinin verimliliğini araştırmaktır. Çalışmada homojen fenton ve heterojen fenton sistemleri kullanılmıştır. Çalışılan atık su numuneleri Ankara Şeker Fabrikasından hiçbir arıtma işlemi görmeyen ham atık sudan alınmıştır.

Yürütülen yüksek lisans tezi kapsamında kullanılan Fenton prosesi radikal oluşumu prensibine dayalı ve ileri atık su arıtımda kullanılan bir ileri oksidasyon yöntemidir. Fenton prosesi hidrojen peroksitin oksitleyici etkisi ve demir iyonlarının katalizörlüğünde gerçekleşmektedir.

Şeker fabrikaları atık sularının ileri oksidasyon proseslerinden fenton prosesi ile arıtımı yüksek verimde gerçekleştirilmiştir. Renk giderimi ve KOİ açısından değerlendirildiğinde Fenton prosesi ümit vadeden teknolojilerden biridir.

2. ŞEKER SANAYİ ATIK SU ÖZELLİKLERİ

2.1. Atık Su Kaynakları

Şeker fabrikalarında atık su, belirli bir dönem için ve yalnız kampanya zamanında oluşmaktadır. Atık su arıtımı biyolojik bir olay olduğundan ve devamlılık arz ettiğinden belirli zaman aralığında oluşan atık suyun arıtımı şeker sanayi için problem oluşturmaktadır (Nahle, 1990).

Şeker fabrikalarında pancarın varlığının en fazla hissedildiği meydandan başlayarak rafineride şekerin elde edildiği noktaya kadar gereksinim duyulan suların büyük bölümü fabrika içinde geri döngülü şekilde kendi çevrimlerinde (sirkülasyonla) birçok kez kullanılabilen ve taze su kullanımında ekonomi yapılabilir (Ülkü, 1995).

Proseste tekrar kullanılmayacak kadar kirli ve bu nedenle sirkülasyonları mümkün olmayan atık sular, arıtma tesislerinde arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilebilirler. Şerbet üretiminde kullanılan teknolojik prosese bağlı olarak işlenen 100 ton pancar için toplam 1000-1500 m³ su kullanılmaktadır. Su dağılım şeması iyi hazırlanmış, su bilançosu iyi yapılmış ve uygulamaya konulmuş bir şeker fabrikasının ortalama kirli atık su miktarı p.g. %30-50 arasında değişmektedir. Buna göre bir fabrikada 100 ton pancarın işlenmesi sonucunda, mutlaka arıtılması gerekli olan 30-50 m³ arasında kirli atık su oluşmaktadır (Ülkü, 1995).

Şeker fabrikaları çok fazla miktarda su kullanan işletmelerdir. Temel olarak şeker fabrikalarında atık su oluşuma katkıda bulunan su kullanımları şöyledir (Perendeci, 1997):

- Pancarın prosese taşınmasında ve yıkanmasında kullanılan sular
- Pancardan şerbet üretimi için ekstraksiyon aşamasında kullanılan sular
- Katı atıkların fabrika dışına taşınmasında kullanılan sular
- Kondense suları
- Ekipmanlar ve fabrika temizlik suları (EPA, 1971)

Fabrikadan çıkan suların yaklaşık % 10-15'ini oluşturan ve fabrikaya geri alınması mümkün olmayan arıtılması gerekli kirli atık sular aşağıda belirtilmiştir (Süral, 2008):

- Pancar toprak çamuru sevk suyu (Brükner havuzunun çamurlu suyu)
- Döner filtre çamuru sevk suyu (Karbonatlama çamuru atık suyu)
- Filtre bezleri ve torbaların yıkama suları
- Fabrika temizlik suları
- Evsel atık sular

Şeker fabrikalarında kullanılan suların cins ve miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Şeker fabrikaları sularının çeşidi ve miktarları

Kullanılan suyun cinsi	Miktar (m ³ /100 ton pancar)
Pancar yüzdürme suyu	500-800
Pancar yıkama suyu	150-200
Kondense soğutma suyu	400-800
Difüzyon besleme suyu	40-60
Soğutma suları	40-50
Refrijerant suları	50-60
Lavör (CO ₂ yıkayıcı) suları	7-10
Bez torba yıkama suları	3-6
Fabrika temizlik suları	2-3
Pancar toprak çamuru sevk suyu	8-12
Karbonatlama çamuru	4-6

Üretim tesislerinin amacı iyi kaliteli ürün elde etmektir. Ancak amaç çevreyi en az kirletecek şekilde atık minimizasyonu uygulayarak kaliteli ürün elde etmek olmalıdır. Böylelikle üretim aşamasında kullanılan ham maddelerde de azalma sağlanarak prosesin ekonomikliği de arttırılmış olur. Bu amaçla son yıllarda şeker fabrikalarında uygulanan kapalı su devreleri ile fabrikadan çıkan atık su miktarı 100 ton pancar için 1500 m³'ten 80 m³'e kadar indirilmiştir. Örneğin difüzyon besleme suyu olarak taze su yerine kondensatların kullanımına gidilmiştir (Nahle, 1990).

Öncelikle çok kirli suların az kirli sularından ayrılması gerekir. Çok kirli sular; pancar yüzdürme ve yıkama suları, iyon değiştirici rejenerasyon suları (TŞFAŞ'ye bağlı şeker fabrikalarında, şerbet dekalsifikasyonu yöntemi uygulanmadığı için bu atık sular bulunmamaktadır.) fabrika yer yıkama suları, filtre bezi yıkama suları ve küspe kurutma ünitesinden çıkan buharlar ve yıkama sularıdır. Az kirli sular; kondense suları, kondense

soğutma suları devresinden gelen sulardır. Fabrikada kullanılan mekanik devreleri soğutma suları ve salmastra devresi suları normalde organik maddelerle kirlenmemiş sulardır, bu suların biyolojik arıtıma tabi tutulması gerekmez (Nahle, 1990). Temiz, az kirli ve çok kirli su devrelerini birbirinden ayırıp, temiz su devrelerinden çıkabilecek atık suları az kirli su devrelerinde ve oradan çıkan suları çok kirli su devrelerinde kullanarak fabrikada kullanılan suların miktarını azaltmak mümkündür (Ülkü, 1992). Çizelge 2.2’de şeker fabrikası atık suları cins, miktar ve kirlilik dereceleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Şeker fabrikası atık suları cins, miktar ve kirlilik dereceleri

Suyun cinsi	m ³ /100 ton pancar	BOİ ₅ (mg O ₂ /L)
Bez yıkama suyu	2,5	5000
Torba filtre yıkama suyu	1,5	6000
Fabrika temizlik suyu	2,0	3500
Pancar toprak çamuru sevk suyu	18,0	8000
Karbonatlama çamuru sevk suyu	5,0	3000
İyon değiştirici rejenerasyon suyu	4,0	4000

2.2. Atık Su Özellikleri

Şeker endüstrilerinden kaynaklanan atık su; karmaşık özelliklere sahip ve çevre mühendislerine göre kullanım ve arıtım açısından zor olarak görülen bir sudur. Arıtım ve geri dönüşümden önce fizikokimyasal parametrelerin belirlenmesi önemli bir mekanizmadır (Poddar ve Sahu, 2017).

Şeker endüstrisi temel olarak mevsimseldir ve bir yılda sadece en fazla 150-210 gün çalışır (Kolhe vd., 2009). Şeker fabrikasında oluşan atık suyun bileşimi mevsim koşullarına ve pancarla fabrikaya taşınan toprağın özelliklerine bağlıdır (Nahle, 1990).

Şeker üretimi sırasında önemli ölçüde büyük bir atık hacmi ortaya çıkar ve özellikle askıda katı maddeler, organik madde ve pres çamuru, küspe ve hava kirleticileri açısından yüksek miktarda kirlilik yükü içerir (Kuswaha, 2013)

2.2.1. Atık suyun fizikokimyasal özellikleri

Renk: Atık suyun genel durumunu değerlendirmek için kullanılacak nitel bir özelliktir. Açık kahverenginde olan atık su; en az altı saat kadar önce üretilmiş bir atık sudur, açık-orta gri renk ise bir dereceye kadar bozulma geçirmiş veya bir süredir toplama sisteminde bulunan atık suların karakteristiğidir. Atık su eğer koyu gri veya siyah renk ise, atık su tipik olarak septiktir ve anaerobik koşullar altında yoğun bakteri ayrışmasına uğramıştır (Poddar ve Sahu, 2017).

Koku: Gıda endüstrisindeki atık sulardaki hoş olmayan kokulara genellikle organik maddenin anaerobik ayrışmasından kaynaklanan gazlar neden olur. Kokuya neden olan en yaygın bileşik, karakteristik kokusu çürük yumurtalarınki gibi olan hidrojen sülfittir. Anaerobik koşullar altında, sülfat biyolojik olarak sülfite indirgenir. Bu gaz suda kolayca çözünür, renksiz ve yanıcıdır fakat aynı zamanda toksiktir. Organik maddenin ayrışmasından kaynaklanan karbondioksit veya atmosferden çözülen azot gibi diğer bazı gazlar da kokudan sorumludur. Atık su toplama, arıtma ve bertaraf tesislerinin tasarlanması ve işletilmesinde kokuların kontrolü daha önemli hale gelmiştir. Kokular, atık su arıtma işleminde bir endişedir. Kokuların neden olduğu psikolojik stres insanların sağlığına zarar verir (Droste, 1997).

Sıcaklık: Suda ve sulu ortamlarda yaşayan organizmalarda bazı kimyasal ve biyolojik radyasyonlar üzerindeki etkisinden dolayı temel olarak önemlidir. İşlem görmemiş atık su sıcaklığının 40°C, arıtılmış su sıcaklığının 30°C olarak kaydedildiği görülmüştür. Deşarjın sıcaklığı 35°C'yi geçmemelidir. Çünkü yüksek sıcaklık boru malzemesinin bozunmasına neden olabilir ve kimyasal reaksiyonu hızlandırır (Poddar ve Sahu, 2017).

pH: Atık suyun pH değeri biyolojik reaksiyon hızını ve çeşitli mikroorganizmaların hayatta kalma oranını etkileyebilir. Çeşitli özel iyonların varlığı veya yokluğu atık su pH'ı ile doğrudan bir ilişkiye sahip olabilir ve bu atık su toprağın yapısını etkileyebilir (Doke vd., 2011). Mevcut araştırmalarda; arıtılmamış atık suların pH'ı 5,2, arıtılmış atık suların pH'ı 7,2 olarak gözlemlenmiştir (Khan vd., 2003).

Çözünmüş Oksijen: Su kalitesi değerlendirmesinde en önemli parametrelerden biridir. Çözünmüş oksijen, sudaki fiziksel ve biyolojik işlemlerin bir endeksidir. Su ekosistemi tamamen çözünmüş oksijene bağlıdır, çeşitli biyokimyasal değişiklikler ve mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri üzerindeki etkisi kanıtlanmıştır. Atmosferik oksijenin taze sudaki çözünürlüğü, bir atmosferik basınçtan daha az bir basınçta; 0°C'de 14,6 mg/L ile yaklaşık 35°C'de 7,0 mg/L arasında değişir.

Şeker endüstrisinin işlem görmemiş atık sularının çözünmüş oksijeninin 1,50 mg/L ve işlem görmüş atık sularının 2,52 mg/L olduğu gözlemlenmiştir (Avasan ve Rao, 2001).

Toplam katılar: Atık sularda toplam katılar, toplam çözünmüş katılar ve toplam askıda katılar; karbonatlar, bikarbonatlar, klorürler, sülfatlar, nitratlar, Ca, Mg, Na, K, Mn organik madde siltlerinden ve toplam katıda organik madde konsantrasyonunu arttıran kirleticilerden oluşur. Amathussalam ve Jayabai (2002), şeker endüstrisi atık sularındaki toplam katı maddelerin 1,979 ila 1,820 mg/L arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Toplam Askıda Katı Madde: Toplam askıda katı madde, suyun ışık yoğunluğunu etkiler; Askıda katı maddeler, su kütlesi içerisinde asılı parçacıkların bulanıklığı ve geçirgenliği etkileyen sebepleridir. Farklı endüstrilerdeki atık maddeler, ya askıda katı maddeler ya da toplam çözünmüş katı maddeler olarak, farklı miktarlarda katı madde parçacıklarına sahiptir. Arıtılmamış atık suyun askıda katı madde değeri sırasıyla 790 mg/L ve arıtılmış atık suyun sırasıyla 100 mg/L olduğu gözlenmiştir. Ahmad ve Mahmoud (1982), şeker endüstrisi atık suyunun toplam süspansiyon halindeki katı maddesinin 1,620 mg/L olduğunu incelemişlerdir.

Toplam Çözünmüş Katı: Atık sulardaki toplam katı konsantrasyonlar koloidal ve çözünmüş formu ifade eder. Yağışlı mevsimde, atık suyun yağmur suyuyla seyreltilmesi nedeniyle daha az toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu elde edilir. Deney sonuçlarından arıtılmamış atık suların çözünmüş katı maddelerinin 1,650 mg/L ve işlem görmüş atık suların 1,030 mg/L olduğu görülmüştür.

Klor: Klorürler genellikle doğal suda bulunur. Doğal sudaki klorürün varlığı, kimyasal petrol endüstrilerdeki operasyonlarından atılan atık sudaki tuz çözünmesi, atık su deşarjlarının drenajı, atık sızıntı sularından kirlenme ve kıyı bölgesinde deniz suyunun

sızması ile ilgilidir. Matkar ve Gangotri (2002), şeker endüstrisindeki atık suların 450 ve 455 mg/L işlem görmemiş atık su olduğunu ve arıtılmış atık suların Kasım ve Aralık aylarında sırasıyla 156 ve 162 mg/L olduğunu gözlemlemişlerdir.

Biyolojik Oksijen İhtiyacı: Biyolojik oksijen ihtiyacı, biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin atık aerobik koşullarda stabilize edilirken, mikroroganizma tarafından gerekli olan oksijen miktarı olarak tanılanır. Biyolojik oksijen ihtiyacı, okside edilebilir organik maddeler, sülfürler ve demir iyonları gibi inorganik malzemeleri oksitlemek için kullanılan oksijen, su kirliliğinin büyüklüğünü gösteren önemli bir parametredir. Arıtılmamış atık suların biyolojik oksijen ihtiyacının 970 mg/L, arıtılmış atık suyun 300 mg/L olduğu bulunmuştur. Senth vd. (2001), şeker endüstrisi atık sularının 635 ila 950 mg/L arasında değiştiğini gözlemlemiştir.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı: KOİ, güçlü kimyasal oksidan maddelerin yardımıyla organik maddelerin kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijeni tanımlar. COD, evsel ve endüstriyel atıkların kirliliğini ölçmek için kullanılır. Atık, karbondioksit ve su üretmek amacıyla organik maddenin oksidasyonu için gerekli oksijen kalitesi bakımından ölçülür. BOİ testinin KOİ testi ile birleştirilmesi, toksik durumların ve biyolojik direncin varlığının gösterilmesinde yardımcı olur. Samuel ve Muthukkaruppan (2011), şeker endüstrisi atık suyunun KOİ değerinin 3,146 mg/L olduğunu gözlemlemiştir.

Sülfat: Doğal sularda meydana gelen ve de farklı endüstrilerde kullanılan poliatomik iyonlardır. Bazı endüstrilerden çıkan atık su, alıcı su için ana sülfat kaynakları da olabilir. Şeker endüstrisi atık sularında; Kasım ve Aralık aylarında arıtılmamış atık suda sırasıyla 550 ve 555 mg/L arıtılmış atık suda ise 256 ve 262 mg/L sülfat olduğu gözlemlenmiştir (Manal, 2002).

Yağ ve Gres: Yağ ve gres konsantrasyonu su kalitesi ve güvenliği için önemli bir parametredir. Diğer kirleticiler arasında yağ ve gres, giderilmesi en karmaşık kirleticilerden biridir. Atık su içerisindeki yağ ve gres konsantrasyonlarının belirlenmesi, belirli maddelerin varlığını saptamaz ancak belirli bir atık su kullanılarak bir numuneden ekstrakte edilebilen madde gruplarını belirler. Yağ, gres vb. uygun çözücü içerisinde çözünür ve sulu fazdan ayrılır. Çözücü tabaka daha sonra buharlaştırılır ve kalıntı, yağ ve

gres olarak tartılır. Şeker endüstrisi arıtılmamış atık suyunda yağ ve gres miktarının 11 ila 14 arasında olduğu gözlemlenmiştir (Manal, 2002).

2.2.2. Türkiyedeki şeker fabrikaları atık sularının özellikleri

Şeker üretim prosesinde fabrika çıkışı arıtılmamış atık sular; tipik olarak 4000-7000 mg/L BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı, BOD), 10000 mg/L'ye kadar KOİ, 5000 mg/L'ye kadar TAKM (Toplam Askıda Katı Madde, TSS) ve yüksek miktarda amonyum içermektedirler. Yüksek organik kirlilikteki atık sular, ciddi boyutta çevre kirlenmesi problemlerine neden olurlar. Bu problemleri çözmek için şeker endüstrisinde, kirlilik önleme teknolojileri ve atık su arıtım stratejileri uygulanmaktadır (Süral, 2019).

Şeker fabrikalarının, prosese geri alınması mümkün olmayan yüksek kirlilikteki atık sularının parametre değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir (Ülkü, 1995).

Çizelge 2.3. Şeker fabrikalarının yüksek kirlilikteki atık sularının parametre değerleri

Atık suyun cinsi	pH	KOİ (mg/L)	BOİ ₅ (mg/L)	TAKM (Mg/L)	N _{toplam} (mg/L)	P _{toplam} (mg/L)
Pancar toprağı sevk suyu	6,81	4700	3500	-	55	2,60
Çöktürülmüş filtrasyon çamuru suyu (çöktürme sonrası)	7,2*	8400	5200	450	-	-
Filtre torbası yıkama suları	9,7	8100	5100	-	-	-
Fabrika temizlik suları	7,4	6900	4500	550	58,5	1,45

*: çöktürme havuzuna girmeden önce, ortalama pH 10,9'dur.

Çizelge 2.3'de kirlilik değerleri verilen yüksek kirlilikteki atık su biyolojik arıtmıdan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir.

Çizelge 2.4. Şeker üretim prosesi fabrika çıkışı atık suları için Dünya Bankası Standardı değerleri

pH	6-9
BOİ, mg/L	50
KOİ, mg/L	250
TAKM, mg/L	50
Yağ ve gres, mg/L	10
Toplam azot, mg/L	10
Toplam fosfor, mg/L	2
Sıcaklık artışı, °C	≤ 3

Çizelge 2.4'te verilen Dünya Bankası Standardındaki şeker fabrikası BOİ₅ , KOİ, TAKM değerlerinin Çizelge 2.3'te belirtilen parametre değerlerinden belirgin bir şekilde düşük olduğu görülmektedir (Süral, 2007).

Ülkemizdeki şeker fabrikalarının atık sularının alıcı ortamlara deşarjında; 31Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de güncellenmiş olarak yeniden yayımlanmış ve yürürlüğe girmiş olan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği"nde yer alan kirlilik kriterlerine (deşarj değerlerine) ve daha sonra yayımlanan ya da yayımlanabilecek olası değişikliklere uyulması yükümlülüğü bulunmaktadır. Söz konusu deşarj değerleri Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'da verilmiştir (Süral, 2007).

Çizelge 2.5. Maksimum deşarj değerleri (Kondenzasyon suları ile seyrelme yok ise)

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit numune (24 saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİ	mg/L	500	450
Askıda Katı Madde, AKM	mg/L	100	80
Balık Biyodenyi, ZSF	-	4	-

Çizelge 2.6. Maksimum deşarj değerleri (Kondenzasyon suları ile seyrelme var ise)

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİ	mg/L	60
Balık Biyodenyi, ZSF	-	4

Çizelge 2.6'da yer alan kondenzasyon suları ile seyrelme yapıldığındaki deşarj değerleri, seyrelme yapılmadığı durum için geçerli olan Dünya Bankası Standardı'ndaki değerlerden daha düşük değerlerdir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği dışında 10 Mart 1995 tarih ve 22223 sayılı Resmi Gazete’de yayımlandıktan sonra yürürlüğe giren Su Ürünleri Kanunu Yönetmeliği isimli diğer bir ulusal yönetmelik de vardır. Bu yönetmelikte yer alan maksimum deşarj değerleri ise Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Su Ürünleri Kanunu Yönetmeliği’ne göre alıcı ortama verilebilecek endüstriyel atık suların deşarj değerleri (Yönetmelik, EK-5, EK-6)

Parametre	Birim	Kabul edilebilir (maksimum değerler)
pH		5-9
BOİ	mg/L	50*
KOI	mg/L	170*
AKM	mg/L	200(alıcı sudaki AKM miktarını en fazla 30mg/L’ye çıkarabilir.)
ÇO	mg/L	Alıcı sudaki ÇO miktarını en fazla 6,0’a kadar düşürebilir.
Yağ ve gres	mg/L	10 (evsel atık sularda:30)
Toplam sülfür	mg/L	1,0
Nitrat azotu	mg/L	5
Toplam fosfor	mg/L	1,0**
Amonyak azotu	mg/L	0,2**
Sıcaklık artışı	°C	≤3
Zehirlilik		Seyreltilmemiş atıkta, test edilen balıkların 48 saat sonunda %20’sinden fazlası ölmemelidir.

*: Endüstriyel atıklarda BOİ₅ ve KOİ için kabul edilebilir değerler, listede belirtilen kabul edilebilir değerlerin 1,5 katı alınarak uygulanır.

**:(RG:23.08.1995/22383)

Alıcı ortama verilen atıklar/atık sularda aranacak başlıca fiziksel ve kimyasal özellikler (Yönetmelik Ek-5).

- Sıcaklık:** Su ürünleri istihsal yerlerine deşarj edilen, sıcaklığı alıcı ortam sıcaklığını, akarsuda 3°C’den fazla, deniz ve iç sularda 2°C’den fazla, bir saatlik zaman aralığında yapılan ölçümlerde ise, 0,5°C’den fazla değiştiren atık sular alıcı suya verilemez.
- Koku:** Kokusu su ürünlerine zarar verecek nitelikte olan atıklar alıcı suya verilemez.
- Renk:** Gün ışığının en az %10’unun 5 m derinliğe geçmesine mani olan atıklar alıcı suya verilemez.
- Bulanıklık:** Karıştığı soğuk göllerin berraklığını 10 Jackson, sıcak göllerin 25 Jackson, soğuk akarsuların 10 Jackson ve sıcak akarsuların ise 50 Jackson bulanıklık değerinden daha fazla değiştiren atıklar alıcı suya verilemez.

- e) pH: Alıcı suyun pH değerini 6,5-8,5 değerleri dışına çıkaran atıklar alıcı suya verilemez.
- f) Oksijen: Alıcı suyun çözülmüş oksijen miktarını 6,0 mg/L'den aşağı düşüren atıklar alıcı suya verilemez.
- g) Askıda Katı Madde: Alıcı suyun askıda katı madde miktarını 30 mg/L'den daha yüksek değere çıkaran atıklar alıcı suya verilemez.
- h) Çamur: İşletme faaliyeti sonucu ve arıtma işleminden sonra oluşan çamur alıcı suya verilemez.
- i) Radyoaktif Maddeler: Ne surette olursa olsun radyoaktif maddelerle bulaşmış atıklar alıcı suya verilemez.

Su Ürünleri Kanunu Yönetmeliği'ndeki maksimum deşarj değerleri, Dünya Bankası Standardı'ndaki değerlerle uyum göstermektedir. Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'daki atık su parametre değerleri, yukarıda belirtildiği gibi Türkiye'deki tüm şeker fabrikalarının uymakla yükümlü olduğu maksimum deşarj değerleridir.

3. ŞEKER SANAYİNDE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

3.1. Genel Bakış

Kimyasal oksijen ihtiyacı değeri on binler mertebesinde (mg/L) olan şeker fabrikası atık suları anaerobik arıtıma tabi tutulabilirler. Alman şeker sanayinde yirmiye yakın anaerobik arıtım ünitesi çalışır vaziyettedir ve bunların altısı “Südzucker” şeker fabrikalarındadır ve çoğu çamur kontakt sistemine göre olmak üzere değişik sistemlerde çalışmaktadır. Genelde az kirli sular direkt anaerobik yöntemlerle lagünlerde ve aktif çamurlu sistemlerde arıtıma tabi tutulurlar (Nahle, 1990).

Şeker fabrikalarında asidik faz, pancar toprağı çamuru çöktürme havuzlarında meydana gelir. Genelde şeker kaybını engellemek için pancar yüzdürme ve yıkama suyunun pH değeri yükseltilerek bakteriyal faaliyet kontrol altında tutulur, pH'ın yükseltilmesi de, durultma ünitesinde katı maddelerin çökmesini kolaylaştırarak mekanik durultmayı sağlar ve böylece yıkanmış pancarın kalitesinin korunması gerçekleşir. Anaerobik arıtımda asidifikasyon esnasında atık suyun pH değeri kontrolsüz şekilde 11'den 6 dolayına düşer. Bu durumda atık suda ana madde olarak asetik, propiyonik ve bütirik asit ile atık suyun lagünlerde kalma süresine bağlı olarak değişik miktarlarda laktik asit oluşur (Nahle, 1990).

Anaerobik arıtımın üçüncü kademesi anaerobik reaktörde oluşur. Alman şeker sanayinde kurulu anaerobik arıtım sistemleri çamur kontakt sistemine göre çalışır. Anaerobik kontakt arıtım sistemi; metan reaktörü ve çamur dekantöründen oluşur. İki ünite arasında bir degazifikasyon ünitesi vardır. Dekantörde çöken çamur metan reaktörüne geri alınır.

Alman şeker fabrikalarında pancar yüzdürme ve yıkama suyu kireç sütü ile bazik yapıldığı için atık sular özel bir karaktere sahiptir, bu nedenle Ca^{+2} iyonu suda $CaCO_3$ olarak çökeceği için reaktör içi karışımın çok iyi bir şekilde yapılması gerekir. Ancak bu şekilde reaktör içinde $CaCO_3$ birikimi, minimum düzeyde tutulabilir (Nahle, 1990). Nordstemmen Şeker Fabrikasında yapılan çalışmada 1,6 m³ hacimli akışkan yatak

kullanılmıştır. Çalışmada fabrika atık suyuyla elde edilen arıtım veriminin sentetik atık suyla elde edilenden yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, fabrika atık suyunun yüksek derecede CaCO_3 (1,5-2,7 g/L) içerdiği ve bu değer anaerobik arıtımla 600 mg/L değerine düştüğü, ancak yatakta CaCO_3 'ün biriktiği ve akışkan yatak üzerindeki taşıyıcı partiküllerde 1/5 oranında biyokütle ve kireç birikimi olduğu da bildirilmiştir (Pellegrini vd., 1993).

Zeil Şeker Fabrikası 9000 ton/ gün pancar işleme kapasitesine sahiptir ve bir günde fabrikaya 6840 m³ su alınmaktadır. Arıtım sistemine ortalama 20000 mg/L KOİ kirliliğinde giren atık su anaerob tankta %98'lik bir arıtımla 350 mg/L KOİ değerinde sistemden çıkmaktadır (Durukan, 1993).

İspanya'da ilk anaerobik arıtım sistemi Valaldolid ve Olmedo'da 1985 yılında Acor işletmesinde kurulmuştur. Bu tesis 1986 yılında şeker fabrikası ve melas distilasyonu atıklarını arıtmak için işletmeye alınmıştır. Anaerobik metan üretim sisteminin (Anamet) kullanıldığı bu tesis termofilik ve mezofilik sistem konfigürasyonundan oluşmaktadır. Sistemden toplam %91 arıtım verimi sağlandığı bildirilmiştir (Huss ve Pascual, 1990).

Çek Cumhuriyeti'nde on bir adet şeker fabrikasında Y.A.A.Ç.T sistemi ANBİCO isimli anaerobik total biyolojik arıtımın kullanıldığı ve sistemde %80'nin üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır (Stuchl, 1995).

İngiltere'de dokuz fabrikası bulunan İngiliz Şeker Şirketi, şeker ihtiyacının yaklaşık yarısını üretmektedir. Her fabrikanın atık su arıtım tesisi bulunmaktadır. 1995'e kadar üç fabrikada Anamet tipi anaerobik sistem kurulmuştur. York Şeker Fabrikasına, Biothane adlı Hollanda firması tarafından 1996 yılında genişletilmiş granüler çamur yataklı anaerobik sistem yapılmış ve aynı yıl sistemden %80-90 KOİ verimi elde edilmiştir (Brookes, 1997).

3.2. Arıtım İşleminin Evreleri

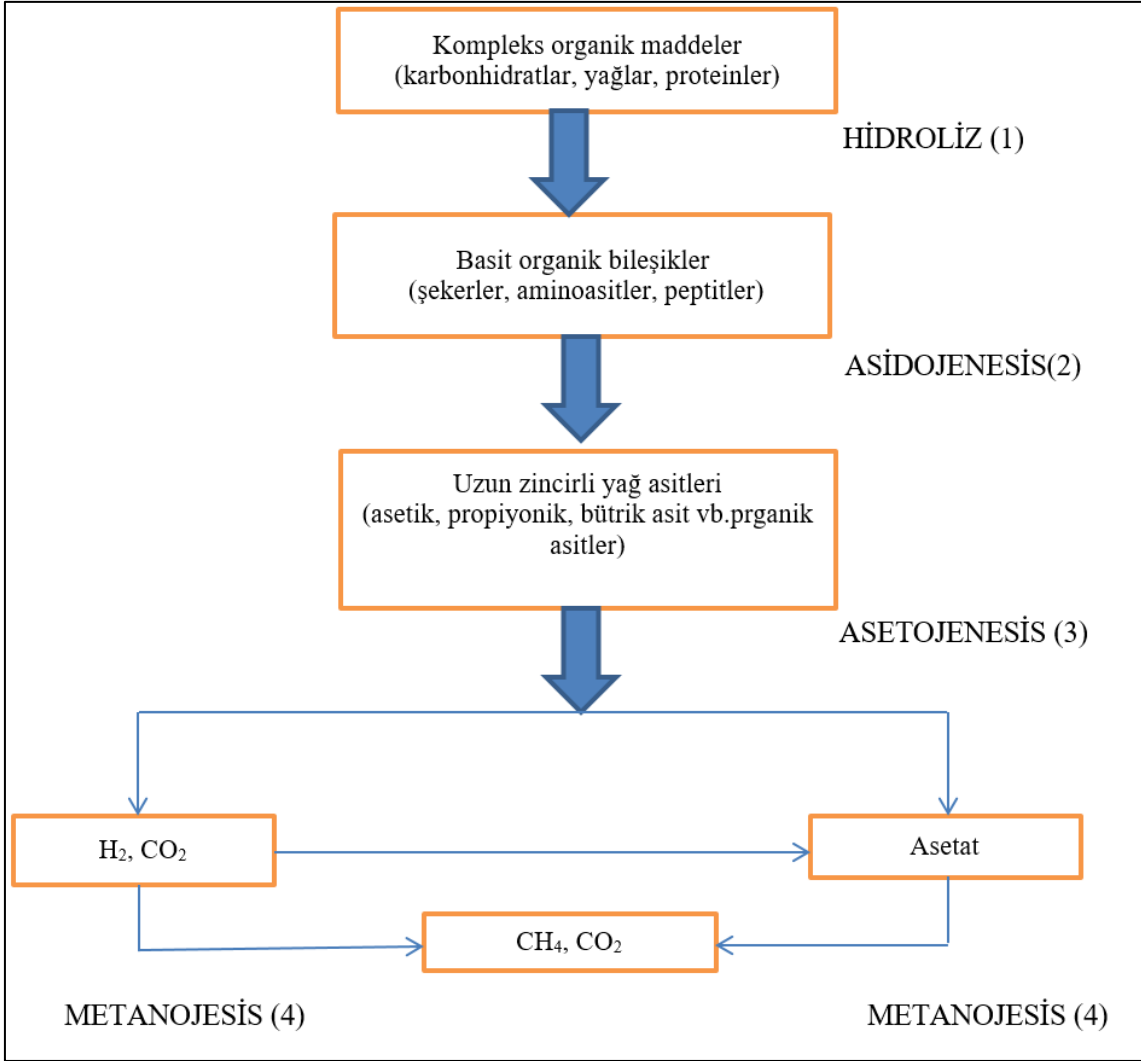
Atık su arıtımı; evsel ve endüstriyel atık suların, alıcı sulara verilmeden önce kirlilik yüklerinin azaltılması işlemidir. Bir atık suyun alıcı ortamlara verilebilmesi için

yönetmeliklerle belirlenen kirlilik parametre değerlerine ulaşması gerekmektedir (Süral, 2014).

Şeker fabrikalarımızın atık suları yüksek oranda organik kirlilik içermektedirler. Organik kirlilik içeren fabrika atık suları, anaerobik (oksijensiz) ve aerobik (oksijenli) olmak üzere biyolojik yollarla arıtıldıktan sonra alıcı ortamlara deşarj edilebilirler. Ülkemizdeki şeker fabrikaları da atık sularını, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde ve ayrıca Su Ürünleri Kanunu Yönetmeliğinde yer alan deşarj limitlerine göre arıtılmış olarak deşarj etmekle yükümlüdürler (Süral, 2019).

Biyolojik arıtımda; atık su içinde çözünmüş veya asıntı halde bulunan organik maddelerin, mikroorganizmalarla parçalanarak çözünen veya gaz olarak atmosfere yayılan kararlı inorganik bileşenlere dönüştürülmesi gerçekleşir. Bunun sonucunda oluşan mikroorganizmalar, organik maddeleri yeni hücrelere ve yeni atık ürünlere dönüştürerek kirliliği giderirler. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler; aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Aerobik sistemlerde oksijen ile karıştırılan mikroorganizmalar, organik maddeleri CO₂, H₂O ve basit inorganik tuzlara dönüştürürler. Dolayısıyla organik maddelerin çevreye zararlı etkileri giderilmiş olur (Özdoğan, 2006)

Anaerobik arıtım, kirlilik yükleri çok yüksek olan endüstriyel atık suların arıtımda etkili ve ekonomik bir arıtma yöntemidir. Bu yöntemle, organik maddeler mikroorganizmalar tarafından oksijensiz bir ortamda CH₄ ve CO₂'e dönüştürülürler. Anaerobik parçalanmanın aşamaları Şekil 3.1'de verilmiştir (Özdoğan, 2006)



Şekil 3.1. Anaerobik arıtımın aşamaları

Anaerobik arıtımda, organik maddelerin parçalanması dört aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada; fermantatif bakterilerin ürettiği enzimler tarafından hidrolize olarak degradasyona uğrayan (parçalanan) karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi kompleks organik maddeler; şekerler, aminoasitler ve peptitler gibi daha basit bileşiklere indirgenirler (Süral ve Perendeci, 2004).

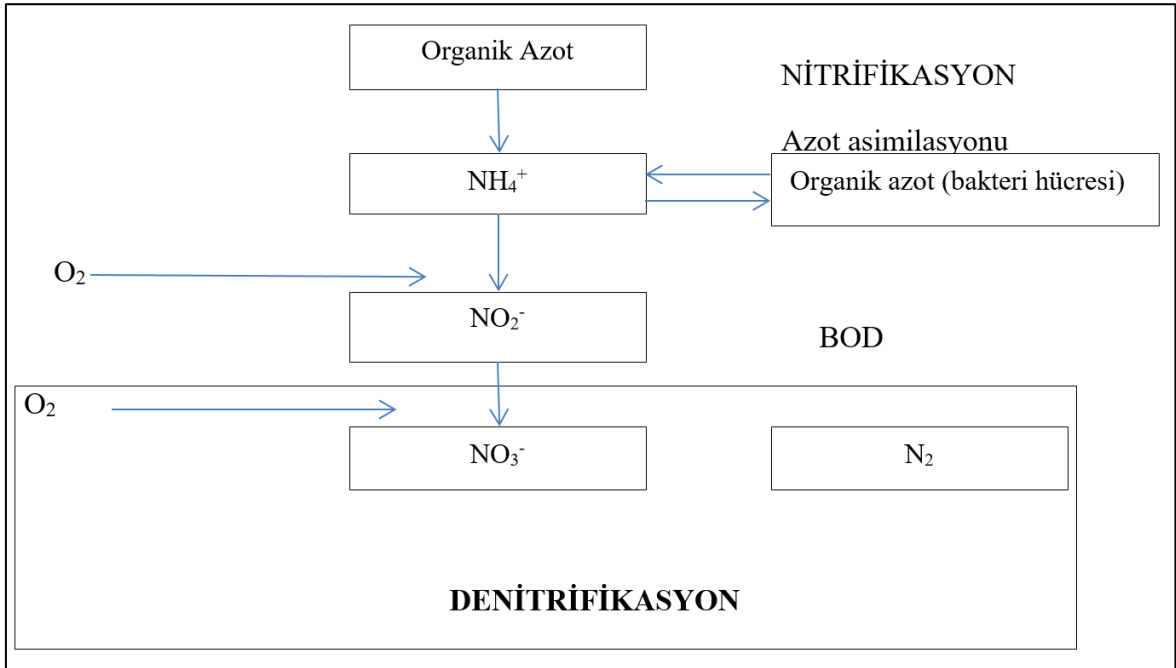
İkinci aşama asidojenesiste, asidojenik fermantatif bakterilerin aktiviteleri sonucu yüksek moleküllü (uzun zincirli) organik asitlerden yağ asitleri oluşur. (asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit vb.) asitojenesis olarak adlandırılan üçüncü aşamada; organik asitler, asetojenik bakteriler tarafından H₂, CO₂ ve asetata, ayrıca oluşan bu H₂ ve CO₂'nin bir miktarı da homoasetojenik bakteriler tarafından yine asetata dönüştürülürler. Metanojenesis olarak isimlendirilen son aşamada, metanojenik bakterilerin aktiviteleri

sonucu CO₂ indirgenmesi ve asetatın dekarboksilasyonu ile metan oluşur (Süral ve Perendeci, 2004).

Atık sularda amonyak giderimi için yaygın olarak kullanılmakta olan metot evreleri Şekil 3.2’de verilen nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Nitrifikasyon, sulu ortamdaki amonyum iyonlarının otorofik nitrosomonas ve nitrobakter türü nitrit yapıcı (Nitrifying) bakteriler tarafından aerobik koşullarda nitrat ve nitrite dönüştürülmesidir.

Nitrifikasyon iki basamakta gerçekleşir ilk basamakta amonyum nitrite, ikinci basamakta ise nitrit nitrata dönüşür. Denitrifikasyon ise oluşan nitratın anoksik koşullarda azot gazına dönüşmesi olarak tanımlanır.

Denitrifikasyon da iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta oluşan nitrat nitrite, ikinci basamakta ise nitrit azot gazına dönüşür (Süral, 2019)



Şekil 3.2. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon evreleri

3.3. Şeker Fabrikalarında Arıtım Tesisleri

TŞFAŞ’ye bağlı şeker fabrikalarının atık sularında; askıda katı maddelerin gideriminin gerçekleştiği ön arıtmadan sonra yüksek kirlilikteki atık suya biyolojik arıtım

uygulanır. Yeterli alan varsa, arazi arıtımı veya havuz sistemleri de potansiyel arıtım metotlarıdır. Diğer olası biyolojik arıtım sistemleri, anaerobik ve aerobik aktif çamur arıtım sistemleridir (Süral, 2019).

Türkiye'deki şeker fabrikalarımızın bazılarında anaerobik (ANAMET, Anaerobik Metan Üretimi) ve aerobik biyolojik arıtımın birlikte gerçekleştirildiği total biyolojik atık su arıtım tesisleri bulunmaktadır. Diğerlerinde ise; anaerobik lagün + fakültatif havuz, anaerobik lagün + havalandırılmalı lagün veya aktif çamur sistemleri gibi diğer arıtım sistemleri mevcuttur. Anaerobik lagünler 2-4 metre, fakültatif havuzlar 1,5-2 metre ve havalandırılmalı lagünler 0,3-0,5 metre derinliğindedirler (Süral, 2019).

Atık su arıtımına ilişkin olarak 4 farklı stratejinin uygulandığı dört şeker fabrikasının teknik performanslarının karşılaştırılması sonucu elde edilen değerler Çizelge 3.1'de verilmiştir (Süral, 2014).

Çizelge 3.1. Dört şeker fabrikasının atık su arıtım sistemlerinin teknik performanslarının karşılaştırılması

Fabrika	İşlenen pancar (ton/saat)	Pancar prosesine alınan taze su (m ³ /ton pancar)	Arıtım sistemleri	Güç gereksinimi (kwh)	KOI giderim verimi (%)
A	146	2,23	Anaerobik lagün+aktif çamur	758	73-75
B	130	2,65	Anaerobik lagün + fakültatif lagün	105	60-65
C	330	0,55	Fakültatiflagün+anaerobik sistem(ANAMET)+denitrifikasyon/nitrifikasyon	Enerji kazanımı (7 ton fuel oil/gün'e eş değer)	97-98
D	279	5,10	Anaerobik lagün+havalandırılmalı lagün	872	85-87

Fabrika A'nın eski teknoloji atık su arıtım sistemi aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı verimli bir şekilde işletilememiştir.

- Uygun olmayan bir proje dizaynının uygulanması ve bazı mekanik problemler (bu projede anaerobik arıtım sisteminin olmaması ve yüksek kirlilikteki atık su için aktif çamur sisteminin tek başına uygun çözüm olmadığı)
- Su sistemindeki geri döngülerin yetersizliği

- Çalışan personel sayısındaki yetersizlik

Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi yetersiz sayıdaki soğutma kulesi nedeniyle; en fazla su D fabrikasında kullanılmış ve barometrik kondense suyunun sirkülasyonu gerçekleştirilemediği için nehirden sürekli taze su kullanımı zorunlu hale gelmiştir. C fabrikasında, yukarıda belirtilen sirkülasyon seçeneklerinin tümü uygulanmış ve sonuçta fabrikada en az miktarda su kullanılarak ekonomi sağlanmıştır. Ulusal standartlardaki atık su deşarj kriterlerine ulaşılabilmesi için; Türkiye'deki bazı şeker fabrikalarının mevcut atık su arıtım tesislerinde de, dünyadaki şeker fabrikalarının birçoğunda kullanılmakta olan anaerobik(ANAMET) + aerobik (nitrifikasyon/denitrikasyon) arıtım teknolojisi uygulamaları sürdürülmektedir (Süral, 2014).

3.3.1. Ankara şeker fabrikası atık su arıtım tesisi

Ankara Şeker Fabrikasında anaerobik arıtma prosesi aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır;

Ön Arıtma ve Isıtma

- Dengeleme
- Kaba ızgara
- Otomatik filtre
- Isıtma Sistemi (Isı Eşanjörü)

Anaerobik Arıtma

- Hidroliz Tankı
- Anaerobik Reaktör
- Lamella Çöktürücü

Biyogaz Sistemi

- Biyogaz Nem Tutucu
- Biyogaz Fitresi

- Atık Gaz Yakma Bacası

Ankara Şeker Fabrikası Atıksu Arıtım Tesisini oluşturan üniteler aşağıda verilmiştir;

- Isı Değişiriciler
- Hidroliz Tankı
- Anaerobik Tank
- Lamella Dekantör

Ön Arıtma ve Isıtma



Şekil 3.3. Ankara şeker fabrikası dengeleme havuzu

Toprak havuzlarda toplanan atık sular, dengeleme havuzu olarak kullanılan mevcut aerobik havuzlara pompalanmaktadır. Mevcut dengeleme havuzunda toplanan atıksular, paralel iki adet pompa ile (biri yedek) tesise pompalanmaktadır. Frekans konvertörlü bu pompalar sayesinde, tesise giren debi kontrol edilir, pompalanan atıksu debisi sürekli olarak ölçülür. Böylece tesisi düzenli olarak aynı yükte atıksu girmesi sağlanır ve arıtımın stabilitesi korunur.

Anaerobik arıtmanın gerçekleşmesi için en önemli koşul, optimum çevre şartlarının sağlanmasıdır. Anaerobik sistem mezofilik sıcaklıkta (35-37°C) çalışmaktadır. Atıksuyun uygun sıcaklığa getirilmesi için, plakalı ısı eşanjörleri kullanılmaktadır. Atıksuyun içinde bulunan katı/lifli maddelerin uzaklaştırılması ve ısı eşanjörlerinin korunması için atıksu otomatik filtreden geçirilir.

Filtrelenen atıksu, ısıtma sistemine gelir. Atıksu, ısı eşanjöründe, 45°C barometrik kondense suyu kullanılarak uygun sıcaklığa (37-38 °C) getirilir. Isı eşanjörleri plakalı ve geniş aralıklı tiptedir. Sıcaklık sürekli olarak ölçülür ve uygun oransal vana sistemi ile sıcaklığın sabit kalması sağlanır.

Arıtılan atıksuyun KOİ/N/P değerinin 350:5:1 olmasını sağlamak için ve fosfor eksikliği görülmesi halinde atıksuya anaerobik sisteme girmeden önce H₃PO₄(fosforik asit) ilave edilir.

Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma proseslerde, kompleks organiklerin havasız ayrıştırılması hidroliz, asit üretimi ve metan üretimi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşama olan hidroliz kademesinde, katı veya çözünmüş halde olan kompleks organik maddeler daha basit yapıya dönüştürülür. İkinci kademe ise hidroliz yağ asitlerine dönüştürülür. Hidroliz tankı, ilk iki aşamanın tamamlandığı yerdir.



Şekil 3.4. Ankara şeker fabrikası hidroliz ve anaerobik tank

Hidroliz tankı, 900 m³ ıslak hacme sahip silindirik çelik tanktır. Atıksuyun, tank içerisinde homojen dağılımı ve reaksiyonların gerçekleşmesi için çatıya asılı dalgıç karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır.

Hidroliz tankından çıkan atıksular, anaerobik reaktöre gelmektedir. Kullanılan anaerobik reaktör sürekli karışimli tank reaktörü tipindedir. Bu tank, 5000 m³ ıslak hacme sahip silindirik çelik tanktır. Burada, anaerobik prosesin üçüncü aşaması olan biyogaz (metan) oluşumu gerçekleşir. Metan oluşumu, asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO₂ ve suya dönüştürülmesidir. Ayrıca bu tankta KOİ ve BOİ giderimi gerçekleşmektedir.

Anaerobik reaktörde karışım, çatıya monte bir dalgıç karıştırıcı ile gerçekleşmektedir. Çift paletli karıştırıcı sayesinde reaktörün tüm ıslak hacminde etkili karışım sağlanmaktadır.

Anaerob reaktörden çıkan atıksu, az miktarda biyogaz içereceği için, öncelikle bir degazör kulesinden geçirilir. Degazör kulesi, tamamen mekanik bir yapıdadır. Atıksu kuleden geçerken, kule içine yerleştirilmiş plakalara çarpması sonucu ortaya çıkan fazla gaz, kule bacasından çıkar.

Degazörü izleyen çöktürme ünitesi olarak lamella çöktürücü tankı kullanılır. Lamella plakaları ile arttırılan çöktürme yüzey alanı, istenilen katı giderimini sağlar. Çöktürme ünitesinin altında toplanan çamur, anaerobik reaktöre devredilir. Trapez savaklardan savaklanan atıksu, deşarj için uygun noktaya gönderilir.

Biyogaz Sistemi

Anaerob reaksiyonlar sonucu oluşan biyogaz, hidroliz tankı ve anaerob reaktörün üst kısmında birikir. Biyogaz, yaklaşık olarak %60-70 metan ve %25-35 karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfür karışımından oluşmaktadır.

Metan gazı renksiz, kokusuz ve patlayıcı bir gaz olduğu için atmosfere direk olarak salınmaz ve enerjiye dönüştürülmediği sürece biyogaz meşalesinde yakılır. Biyogaz yakılmadan önce, biyogaz içeriğindeki su buharının yoğunlaşması sonucu oluşan nem ve bazı partikillerin giderilmesi gerekmektedir. Etkili bir yanma için nem tutucular ve biyogaz filtresi mevcuttur. Ayrıca meşale otomatik ateşlemeli tipte ve alev korumalıdır.

Hidroliz tankı ve anaerobik reaktörler, biyogazın birikmesi sonucu oluşan basınca karşı, mekanik basınç kontrol ünitesi ve basınç vanaları ile korunmaktadır. Ayrıca, vakum kontrolü için de mekanik vakum kontrol ünitesi mevcuttur.

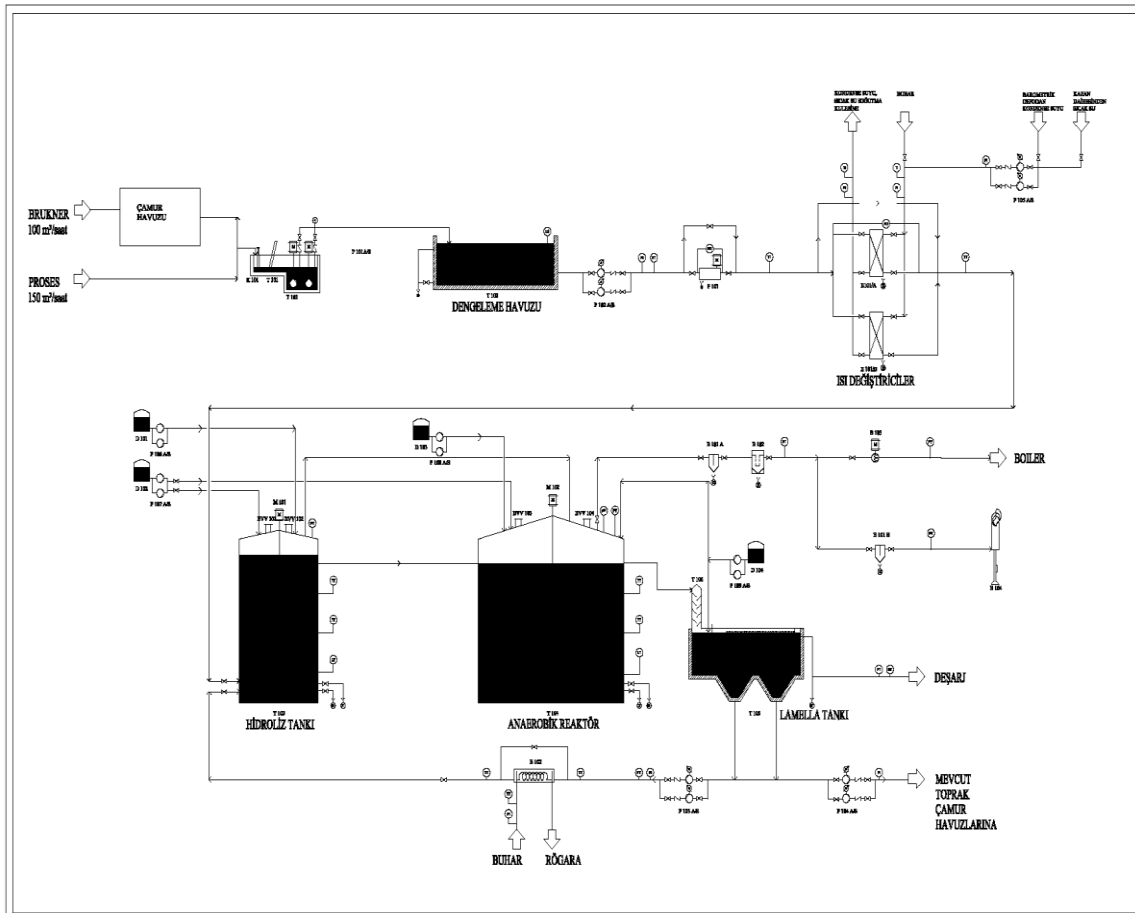
Tesiste oluşacak biyogazın miktarı hesaplanırken, giderilen kg KOİ başına 0,35 m³ Metan gazı (CH₄) oluşumu öngörülmüştür. Bu durumda oluşacak biyogazın miktarı yaklaşık 10.380 m³/gün (433 m³/sa)'dır.

Ankara Şeker Fabrikası 2017-2018 kampanya dönemi atık suyunun giriş ve çıkış değerleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Ankara şeker fabrikası atık suyu ortalama giriş ve çıkış değerleri

PARAMATRE	GİRİŞ	ÇIKIŞ
KOİ (mg/L)	4606	244
KOİ Yüğü (kg/gün)	15435	
TAKM (mg/L)	315	72
U.A.K.M (mg/L)	235	52,5
Top.Azot (mg/L)	20	42
Fosfat (mg/L)	3,5	1
Kalsiyum (mg/L)	678	176,5
pH	6,5	7,68
ARITIM VERİMİ(%)(KOİ giderimine göre)		96

Ankara Şeker Fabrikası arıtım tesisinin akım şeması Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ankara şeker fabrikası arıtım tesisi akım şeması

4. FENTON OKSİDASYONU İLERİ ARITIM YÖNTEMİ

4.1. Fenton Prosesin Genel Esasları

Endüstriyel faaliyetler sonucu, fenol ve türevleri, hidrokarbonlar, halojenli sülfür azot içeren organik bileşikler, ağır metaller siyanürler ve diğer organik kompleksler gibi çok çeşitli kirleticilerden oluşan atık sular üretilir. Sıklıkla bu atık sular kirleticilerin çok geniş oranlarda konsantrasyonunu içerir. Endüstriyel atık sular alanında, artan şekilde ortaya çıkan problemleri ele almada başarılı olmak için etkili ve uygun maliyetli teknik çözümler geliştirilmiştir (Bautista vd., 2008).

Son yıllarda, bir ileri oksidasyon prosesi olarak bilinen hidroksil radikallerinin üretimini içeren kimyasal arıtma; OH radikallerinin yüksek oksidasyon gücüne dayalı kirleticilerin uzaklaştırılması için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu ileri oksidasyon prosesleri arasında Fenton prosesi; asidik pH ve ortam koşullarında homojen katalizör görevi gören demir iyonları ile hidrojen peroksitten hidroksil radikallerinin (HO) oluşturulmasına dayanan yaygın olarak çalışılmış ve kullanılan katalitik bir yöntemdir (Bautista vd., 2008).

Atık sularda toksik ve kalıcı organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtımla yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atık sulardan toksisite ve organik yük giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fenton prosesi, diğer ileri oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında basit ve ekonomik oluşu, kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi bir çok avantaja sahiptir. Fenton prosesi bir çok farklı alanda uygulanmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

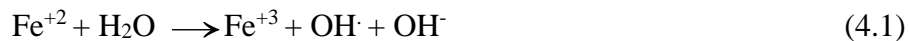
Atık su arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Ancak atık suda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler vazifelerini yapamamaktadırlar. Bu tür atık sularda BOİ KOİ'den çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu atık suların

arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bunun için özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksititeyi azaltmak için ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar (Martinez vd., 2003; Çatalkaya vd., 2004).

Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995).

4.2. Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

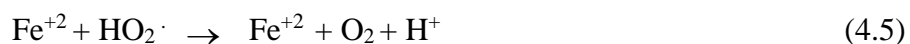
Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



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



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008)

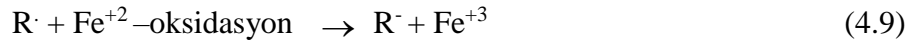
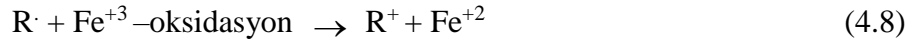




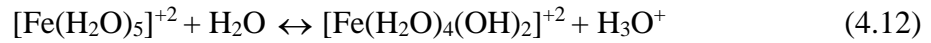
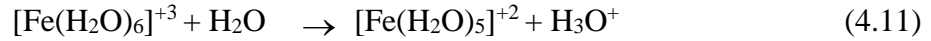
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



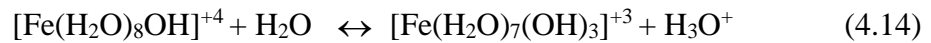
Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



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



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Neyens ve Baeyens, 2003).

Fenton proses $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir.

4.3. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

4.3.1. Fenton prosesinin avantajları

- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması
- Prosesin teknolojik olarak basit olması (Gürtekin, Şekerdağ, 2018)
- reaksiyonun atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında gerçekleşmesi nedeniyle hidrojen peroksitin aktive edilmesi için hiçbir enerji girdisinin gerekli olmaması
- Nispeten kısa reaksiyon süresi gerektirmesi
- Kullanımı kolay reaktifler kullanılması (Bautista, vd., 2008)
- İlk yatırım maliyetinin düşük olması, tesis tasarımının basit olması
- Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi
- Biyolojik arıtılabilirliği arttırması
- Düşük çıkış KOİ değerlerinin olması

4.3.2. Fenton prosesinin dezavantajları

- En büyük dezavantajı; yüksek hidrojen peroksit maliyeti ve demir tuzu olarak ilave edilen homojen katalizörün proste tutulamaması yüzünden ilave su kirliliğinin önlenmesi için daha fazla ayrışmayı gerektirmesi
- Yüksek organik yüklerle uğraşıldığı zaman temel ekonomik dezavantaj, oksitleyici reaktif (H_2O_2) tüketiminden kaynaklanmaktadır.
- Sürekli katalizör kaybını ve arıtmadan sonra demiri uzaklaştırma ihtiyacını ortadan kaldırmak için maliyeti arttıran heterojen katalizörler kullanılması (Bautista, vd., 2008)
- İlave kimyasal maliyeti
- Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti
- Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının uygulanabilirliğinin zor olması
- Köpük kontrolü ihtiyacı
- Korozyon problemi

4.4. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Fenton prosesi etkileyen faktörler: Fe^{+2} , Fe^{+3} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini etkilemektedir.

4.4.1. pH etkisi

Fenton prosesle kirleticilerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000).

Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003). Daha düşük pH'larda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. $pH > 4$ olması durumunda Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Asidik koşullarda redoks sistemi daha iyidir. Bazı bölgede verimin düşmesi; sulu Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır. pH değeri 3.5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} daha karardır. Fe^{+2} iyonları pH değeri 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidroksit kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar (Buxton vd., 1988). Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır (Duman, 2006).

pH'ın değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürütmesi sağlanmalıdır.

Fenton prosesle yapılan çalışmalara bakıldığında optimum pH değerinin 2-4 arasında olduğu görülmektedir.

4.4.2. Sıcaklık etkisi

Yüksek sıcaklıkta giderim düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklığın 40-50 °C'nin üstüne çıkması H₂O₂'yi H₂O ve O₂'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir (Duman, 2006).

Yapılan bir çalışmada 30°C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997).

4.4.3. Demir iyonu konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azalır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

4.4.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Artırılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Duman, 2006). Yüksek miktarda hidrojen peroksidin suda bulunması, yüksek KOİ demektir.

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kanh ve Hwang, 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir.

4.4.5. Kirletici konsantrasyonu

Genellikle daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atık sular için çoğu zaman fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde fenton prosesle p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Kwon vd., 2004).

4.4.6. Tamponlayıcı tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile elde edilmektedir (Benitez vd., 2001).

4.4.7. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi, atık sudaki organik madde yapısı, kirlilik yüküne göre değişiklik gösterebilir. Organik içeriği düşük olan atık sularda bu süre bir saatin altında olabilirken, yüksek organik içerikli sularda 10-24 saat gibi yüksek reaksiyon süreleri olabilmektedir.

4.5. Fenton Oksidasyonunun Endüstride Kullanım Alanları

Fenton Oksidasyonu;

- Tekstil Endüstrisi
- Afyon Alkoloidleri Endüstrisi
- Kağıt Endüstrisi
- Zeytinyağı Endüstrisi
- Dezenfeksiyonda
- Pestisit oksidasyonunda
- Çamur şartlandırma
- Katı atık sızıntı suyu arıtımı gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İleri oksidasyon prosesleri; son on yılda kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik karbon açısından yüksek organik yük yüzdesinin azaltılması ve toksik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çeşitli hedefleri karşılamak için ele alınan kimyasal bir oksidasyon işlemidir. Bu teknolojilerin elverişliliği ve verimliliği; ilaç, kağıt, tekstil, kozmetik, gıda gibi endüstrilerin ve diğer kimyasal faaliyetlerin atık sularında kanıtlanmıştır.

Endüstriyel faaliyetler sonucu, fenol ve türevleri, hidrokarbonlar, halojenli sülfür azot içeren organik bileşikler, ağır metaller siyanürler ve diğer organik kompleksler gibi çok çeşitli kirleticilerden oluşan atık sular üretilir. Sıklıkla bu atık sular kirleticilerin çok geniş oranlarda konsantrasyonunu içerir. Endüstriyel atık sular alanında, artan şekilde ortaya çıkan problemleri ele almada başarılı olmak için etkili ve uygun maliyetli teknik çözümler geliştirilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri bu çözümlerden biridir.

Son yıllarda, bir ileri oksidasyon prosesi olarak bilinen hidroksil radikallerinin üretimini içeren kimyasal arıtma; OH radikallerinin yüksek oksidasyon gücüne dayalı kirleticilerin uzaklaştırılması için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Bu ileri oksidasyon prosesleri arasında Fenton prosesi; asidik pH ve ortam koşullarında homojen katalizör görevi gören demir iyonları ile hidrojen peroksitten hidroksil radikallerinin (HO) oluşturulmasına dayanan yaygın olarak çalışılmış ve kullanılan katalitik bir yöntemdir (Bautista, 2008).

Fenton oksidasyonu; fenol, klorofenol, formaldehit, 2,4 dinitrofenol, 2,4,6 trinitrotoluen, klorobenzen, aminler vb. gibi çeşitli hedef bileşikleri içeren birçok atıksuda test edilmiştir. Ancak fenton oksidasyonu için asetik asit, aseton, karbon tetra klorid, metilen klorid, okzalik asit, maleik asit, n-parafinler gibi refrakter çok sayıda kimyasal vardır. Fenton prosesi, endüstriyel atıksulara (kimyasallar, ilaç, tekstil, kâğıt hamuru, kozmetik, atıksuları, vb.) uygulanmıştır. Tortu ve kirlenmiş toprakların toksisitesinde önemli azalmalar, biyobozunurluğun iyileştirilmesi, renk ve kokuda önemli azalmalar görülmüştür (Bautista, 2008).

Barbusinski ve Filipek (2001), güney Polonya'daki pestisit üretiminden gelen atık suların arıtılmasında Fenton teknolojisinin etkinliğini analiz ettiler. Pestisitlerin çoğu, COD bazında, H_2O_2 stokiyometrik miktarın beş katına karşılık gelen 2.5 g/L miktarının kullanımında tamamen bozuldu. En iyi sonuçlar, % 97-100 oranında bozulan organofosforlu pestisitler için elde edildi. Organoklorlu işlemlerin uzaklaştırılma verimliliği de oldukça yüksekti (>% 90) ve ham atıksuların bakterilere karşı toksitesisi önemli ölçüde azaldı.

Barbusinski (2005), bir başka çalışmasında, güney Polonya'daki iki kimyasal fabrikadan toplanan dört tip endüstriyel atıksuyun arıtılması için Fenton sürecinin uygulamasını inceledi. Atıksular; maleik asit, maleik anhidrit 2-etilheksil alkol, üre-formaldehit yapııştırıcılar ve pestisit üretiminden geldi. COD cinsinden yüksek verimlilik elde edildi.

Kimyasal üretimden gelen atık sulara Fenton oksidasyonunun uygulanmasının yararlarına iyi bir örnek Collivignarelli vd. (1997)'nin yaptığı çalışmadır. Bir deterjan üretim tesisinden gelen atık sular, daha önce pıhtılaşma-flokülasyon ve filtrasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Süreksiz Fenton oksidasyonu ve nötralizasyon işleminden oluşan yeni bir sistem, bunu takiben topaklanma ve çökeltme başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Dantas vd. (2003), deri endüstrisinden atıksuların arıtılması için Fenton ve foto-Fenton proseslerinin etkinliğini değerlendirmiş, COD, amonyak ve toksisitenin azalmasını araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar, bozunma işleminin iki aşamayı içerdiğini gösterdi: bir ilk hızlı, COD indirgemesinin yaklaşık % 70'inin yapıldığı, ardından yavaş bir adım, ardından 4 saatlik reaksiyon süresinin ardından KOİ giderimi % 90'a ulaştı. Fenton ve foto-Fenton reaksiyonlarının etkinliği % 65'den % 90'a çıkmıştır, çünkü ikinci işlemde HO[•] radikallerinin konsantrasyonu artmaktadır.

Flaherty ve Huang (1994), ABD tekstil fabrikasından gelen dört adet refrakter boyama atıksuyunun arıtılması için Fenton oksidasyonunun etkinliğini değerlendirdi. Batch ve sürekli akış oksidasyon deneyleri gerçekleştirildi, bu da sırasıyla % 60 ve %30 KOİ azaltımı ile sonuçlandı. Tüm durumlarda önemli bir renk giderimi sağlandı. Buna ek olarak, Fe^{+2} yerine Fe^{+3} (Fenton benzeri tepkime) kullanarak bazı deneyler yapmışlardır

ve sonuçta Fe^{+3} 'ün geleneksel olarak kullanılan Fe^{+2} 'ye benzer bir katalitik etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Onlar $FeCl_3$ veya $Fe^2(SO_4)^3$ 'ün, güçlü asidik karakterlerinden dolayı Fenton benzeri oksidasyonun endüstriyel uygulamaları için en pratik katalizörler olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Fenton teknolojisinin, gıda endüstrisi tarafından üretilen atık suların arıtılmasında da etkili olduğu kanıtlanmıştır. Zeytinyağı ekstraksiyon tesislerinden gelen atık sular, yaygın olarak 'zeytinyağı atıksuları ve sofralık zeytin üretim endüstrisi tarafından üretilen atıksuları içerir. Eskiden, yağlı meyve, basit öğütme veya daha yakın zamanlarda santrifüjleme yoluyla meyveden ekstrakte edilirdi. Sofralık zeytin üretimi, polifenolik bileşiklerin mevcudiyetinden dolayı meyvenin acılığını ortadan kaldırmak için önceki bir işlem gerektirir. Bu amaçla, zeytinler % 2'lik bir sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilir, ardından ardışık suyla durulama yapılır. Bu süreçlerde üretilen atık suların yüksek kirletici yükü, en önemli kirleticiler arasında polifenollerini içerir. Ayrıca, bu atık sularda bulunan bazı bileşiklerin karakteri, çözeltide bazı zehirli ağır metallerin varlığına yol açar. Bu atıksuların arıtılması için anaerobik arıtım en sık kullanılan yöntem olmuştur. Bununla birlikte, fenolik bileşikler, fenoller nispeten düşük konsantrasyonlarda metanojenik bakterilere karşı toksik olduğu için, büyük ölçüde biyolojik arıtımı engeller. Beltran de Heredia ve Dominguez (2001), yüksek KOİ içeriği (6700mg/L) ve polifenolik bileşiklerin varlığı ile karakterize edilen siyah zeytinli asitleme işleminden kaynaklanan likörün muamelesine Fenton oksidasyonunu uyguladı. 5-15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra KOİ'nin% 73'ü ve polifenollerin% 90'ı giderildi. Bu atık suların rengi de neredeyse tamamen ortadan kaldırıldı (Bautista, 2008).

(Rivas, vd., 2001) bir güneybatı İspanya fabrikasından bir zeytinyağı fabrikası atık suyunun (KOİ = 12.8g/L) Fenton teknolojisi ile arıtılmasını sağladılar. Bazı çalışma şartları değişkenlerinin etkisini incelediler ve süreç için bir kinetik model önerdiler. Fe^{+3} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon, kontrol adımı olarak önerilmiştir.

Hornig vd. (1996), yüksek KOİ konsantrasyonları içeren bir bira fabrikasının atık suyunun arıtılmasını değerlendirmiştir. Arıtım, biyolojik (anaerobik ve aerobik) prosesleri ve Fenton oksidasyonunu içermektedir. Arıtmadan çıkan atık su mevcut deşarj standartlarını karşılamıştır. KOİ atık sudan gidermek için fenton oksidasyonu uygulandı,

böylece kararlı bir atık su elde edildi. Çalışma koşulları, $KOİ/H_2O_2 = 1$, $Fe^{2+}/H_2O_2 = 2$ (mol oranı), $pH = 2-3$ arasında ve 1 saat reaksiyon süresinde ayarlandı.

Bautista (2006), fenton oksidasyon işlemi ile bir kozmetik endüstrisinin atık suyundan organik maddelerin, kimyasal oksijen ihtiyacının ve toplam organik karbonun uzaklaştırılmasını değerlendirmiştir. Çalışma koşulları; sıcaklık, demir iyonları ve hidrojen peroksit konsantrasyonları optimize edilmiştir. 3'e eşit bir başlangıç pH 'ında, 200 mg/L'lik bir Fe^{+2} konsantrasyonda ve teorik stokiometrik değere karşılık gelen ve başlangıç $KOİ$ oranına göre H_2O_2 konsantrasyonundaki çalışmada; $25^{\circ}C$ 'de % 45 ve $50^{\circ}C$ 'de % 60'dan daha fazla TOC dönüşümü elde edilmiştir. Fenton oksidasyon işleminin uygulanması, belediye kanalizasyon sistemine deşarj edilen endüstriyel atık sular için $KOİ$ sınır değerlere ulaşmıştır.

Pala (2005), fırıncılık maya endüstrisi atıksuyunu incelemiştir. Fırıncılık maya endüstrisinde hammadde olarak şeker üretiminin son ürünü olan melas kullanılır. Bu endüstrinin atıksuları çeşitli kirleticiler içerir ve genellikle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticiler ile karakterize edilir. Bu çalışmada, başlıca $KOİ$ parametresi olarak ölçülen ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticilerin renginin giderilmesi ve bozunmazlığın ortadan kaldırılması araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu, tam ölçekli atıksu arıtma tesisinin biyolojik olarak ön arıtma yapılmış atıksularına uygulanmıştır. En iyi çalışma koşullarını belirlemek için kavanoz testi yöntemi kullanılmıştır. 600 mg/L H_2O_2 , 600 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonu % 97'lik bir yüksek renk giderme verimi elde etmek için oldukça yeterli olmuştur. Bununla birlikte en iyi Fe^{+2}/H_2O_2 konsantrasyonu, pH 4'te ve $KOİ$ 'nin mineralizasyonu için 20 dakikalık reaksiyon süresinde 1200 mg/L Fe^{+2} , 800mg/L H_2O_2 olmuştur. Maksimum renk giderimi % 99, maksimum $KOİ$ giderimi % 88 olarak elde edilmiştir.

Aydın vd.(2002) , Afyon alkoloidleri endüstrisi atıksularında Fenton oksidasyonun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu endüstrinin atıksuları; yüksek $KOİ$ ve biyolojik olarak bozunamayan kirleticiler içeren oldukça koyu renkli sulardır. Fenton oksidasyonu ile % 90 $KOİ$ giderimi ve % 95 renk giderimi sağlanmıştır.

Kavitha ve Palanivelu (2004), endüstriyel atıksularda fenolün parçalanması için Fenton, foto-Fenton gibi farklı fenton prosesleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Fenolik reçine üretiminden çıkan atıksular aşırı derecede toksik ve yüksek konsantrasyonda fenol ve türevlerine sahiptir. Bu nedenle, fenol içeren atık suların zararsız olacak bir seviyeye kadar arıtılması birçok biyolojik ve kimyasal işlem için zorlu bir iştir. Kavitha ve Palanivelu Hindistan'daki bir reçine üretim sisteminin atık suyunu kullanmışlardır. Atıksu; 2904 mg/L KOİ, 933 mg/L DOC ve 1215 mg/L fenol içermektedir. Geleneksel fenton oksidasyonuna kıyasla foto-Fenton işlemlerinde artan bozulma ve mineralizasyon etkinlikleri gözlenmiştir. Optimum koşullar: oda sıcaklığı, pH:3, H₂O₂/KOİ ağırlık oranı 2,2 ve Fe⁺²/H₂O₂ mol oranı 0,026 ve foto-Fenton için 0,013'dür. Her iki oksidasyon işleminde fenol 5 dakikalık reaksiyon içerisinde etkili bir şekilde uzaklaştırıldı. Bununla birlikte, fenton işleminin bozunma (KOİ) ve mineralizasyon (DOC) etkinliği sırasıyla %82 ve %41 iken foto-Fentonda 120 dakikalık reaksiyon süresi içerisinde tamamen bozunma ve % 97 mineralizasyon elde edilmiştir.

Tekin vd.(2003), ilaç endüstrisi atıksularının arıtılmasında fenton işleminin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada, Türkiye'de bir ilaç üretim tesisi tarafından üretilen atıksulara biyobozunurluğun artırılması ve toksitenin azaltılması amacıyla ön arıtım olarak fenton prosesini uygulamışlardır. Tam ölçekli arıtma tesisinin çalışma koşullarını belirlemek için fabrikada üretilen herbir kimyasal maddenin, sentetik sulu çözeltileri ile laboratuvarında ölçeklenebilirlik çalışmaları yapmışlardır. Fenton işleminin birinci (oksidasyon) ve ikinci (çöktürme) aşaması için optimum pH sırasıyla 3,5 ve 7,0 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için oda sıcaklığında ve 50°C'de denemeler yapmışlar ve önemli bir fark gözlemlememişlerdir. San Sebastian vd. (2008) tarafından da bu tür atık sularda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fenton oksidasyonunu kullanan arıtım tesisi, ardından seri reaktörlerde aerobik bozunma ve ardından KOİ ve BOİ5 için bölgesel deşarj limitlerine uygun olarak genel % 98'lik bir giderim etkinliği sağlanmıştır. Fenton oksidasyon ünitesinden elde edilen KOİ giderme verimi % 45 ve % 50 arasında değişmiştir.

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

6.1. Materyal

6.1.1. Atık su

Deneyel çalışmalarda şeker endüstrisi atık suyu kullanılmıştır. Şeker endüstrisi atık suyu Ankara Şeker Fabrikasından temin edilmiştir. Bu atık su, arıtım tesisine giren ham atık sudan alınmıştır.

Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan atık suyun özellikleri

Parametre	Atık su değeri
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/L	4480
Renk, Abs	2,018
Toplam Askıda Katı Madde, mg/L	158
Toplam Uçucu Askıda Katı Madde, mg/L	114
Toplam Azot, mg/L	49
Fosfat, mg/L	2,1
pH	7,6
Çökebilir Çamur Hacmi, mL/L	0,1
Uçucu Organik Asit, MgHAC/L	2278
Kalsiyum, mg/L	867
Sıcaklık, °C	13,1

6.1.2. Kimyasallar

Ağırlıkça %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma Aldrich) tüm oksidasyon proseslerinde kullanılmıştır.

Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (Merck) fenton prosesi deneylerinde kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich) ve sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck) numunelerin pH değerini ayarlamak için kullanılmıştır.

Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), kalay (IV) oksit (SnO_2) (Merck) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) (Sigma Aldrich) katalizör sentezinde kullanılmıştır.

6.1.3. Cihazlar



Şekil 6.1. Kullanılan Hach Lange marka DR 3900 model spektrofotometre

Çizelge 6.2. Deneylerde kullanılan cihazların marka ve modelleri

<u>Cihaz Adı</u>	<u>Markası</u>
Hassas terazi	Ohaus Pionner
pH metre	Ohaus Starter 3000
Çalkalamalı su banyosu	Memmert
Isıtmalı manyetik karıştırıcı	Heidolph Tei-Tec
Etüv	Akdemir
Spektrofotometre	Hach Lange DR 3900
Kül fırını	Heraeus

6.1.4. Katalizör

Heterojen fenton prosesinde kullanılmak üzere %'8 lik Fe (III) içeren $\text{Fe}(\text{III})/\text{SnO}_2$ katalizörü hazırlanmıştır.

Fe(III)/SnO₂ katalizörünün hazırlanması

- Fe(NO₃)₃·9H₂O ve SnO₂ 100 ml saf su içerisinde çözülür.
- Isıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak sıcaklık 65°C'ye getirilir.
- Çözeltiye damla damla NH₄OH (%26) ilave edilerek pH 9'a ayarlanır.
- 65°C'de 300 rpm hızda 2 saat karıştırıcıda karıştırılır.
- Elde edilen çökelek filtre edilip 105°C'de etüvde 24 saat bekletilir.
- Kuruyan çökelek kül fırınında 600 °C'de 1 saat kalsine edilir (Ayas vd., 2016; Teng ve Zhang, 2016)

6.2. Yöntem

6.2.1. Deneysel yöntem

Deneysel yöntem olarak; homojen fenton prosesi (Fe(II)/H₂O₂) ve heterojen fenton prosesi (katalizör/ H₂O₂) kullanılmıştır.



Şekil 6.2. Deney numunelerinin hazırlanması

Homojen fenton prosesi deney prosedürü

Fenton prosesi kullanılarak yapılan deneysel çalışmada; 20 ml atık su, 20 ml demir çözeltisi ve 10 ml hidrojen peroksit alınarak toplam hacim 50 ml olacak şekilde çalışılmıştır. Deneyler aşağıdaki sıraya göre gerçekleştirilmiştir.

- İlk olarak 20 ml atık su alınıp pH değeri 2M H₂SO₄ ile istenilen değere ayarlandı.
- pH'ı ayarlanan numunelere istenen derişimlerde FeSO₄.7H₂O çözeltisi ilave edildi.
- İstenen derişimde hidrojen peroksit ilave dilerek fenton reaksiyonu başlatıldı.
- 100 ml'lik erlenlere hazırlanan numuneler çalkalamalı su banyosunda sabit sıcaklıkta belirli süre bekletildi.
- Reaksiyon için belirlenen süre tamamlandıktan sonra çökelek oluşturmak için numunelerin pH'ı 2M NaOH kullanılarak 8-9 aralığına getirildi.
- Yapılan işlemler sonucunda üstteki berrak çözelti alınarak süzme işlemi gerçekleştirildi ve gerekli analizler yapıldı.

Fenton prosesi deneyleri, belirlenen parametrelerde bir faktör değiştirilip diğerleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Demir derişimi, pH, hidrojen peroksit, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Heterojen fenton prosesi deney prosedürü

Heterojen fenton prosesi deneylerinde Fe⁺³/SnO₂ katalizörü kullanılmıştır. Aşağıdaki sıra takip edilerek deneyler gerçekleştirildi.

- Öncelikle 20 ml atık su alınarak pH istenen değere ayarlandı.
- pH'ı ayarlanan çözeltiliye belirlenen miktarda katalizör ilave edildi.
- Katalizör ilave edilen karışıma 30 ml H₂O₂ çözeltisi eklendi.
- Hazırlanan karışım çalkalamalı su banyosunda sabit sıcaklıkta belirli süre bekletildi.
- Reaksiyon süresi sonunda pH 8-9 aralığına getirildi.
- Çözelti filtre edilerek gerekli analizler yapıldı.

Heterojen fenton prosesi deneyleri, belirlenen parametrelerde bir faktör değiştirilip diğerleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı, pH, hidrojen peroksit, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir.



şekil 6.3. Deney numunelerinin su banyosunda bekletilmesi

6.2.2. Analiz yöntemi

- Renk
- KOİ

Renk ve KOİ analizleri Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometrede kullanılarak yapılmıştır.

Renk analizi

Renk analizinde, spektrofotometrede 320-900 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak atık su numunesinin dalga boyu ve maksimum absorbans değerleri belirlenmiştir. şeker endüstrisi atık suyu için 349 nm dalga boyunda ölçümler yapılarak renk giderim verimi hesaplanmıştır.

KOİ analizi

KOİ analizinde, spektrofotometre cihazına uygun Hach Lange LCK 514 marka 13 mm çaplı KOİ test kitleri kullanılmıştır. Kitlerin içine 2 ml numune konularak Hach Lange LT 200 marka termoreaktörde 148 °C'de 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra spektrofotometrede ölçümleri yapılarak KOİ giderim verimi hesaplanmıştır.

6.2.3. Deneysel hesaplama

$$\% \text{ Renk Giderimi} = \frac{\text{başlangıç abs değeri} - \text{proses sonrası abs değeri}}{\text{başlangıç abs değeri}} \times 100 \quad (6.1)$$

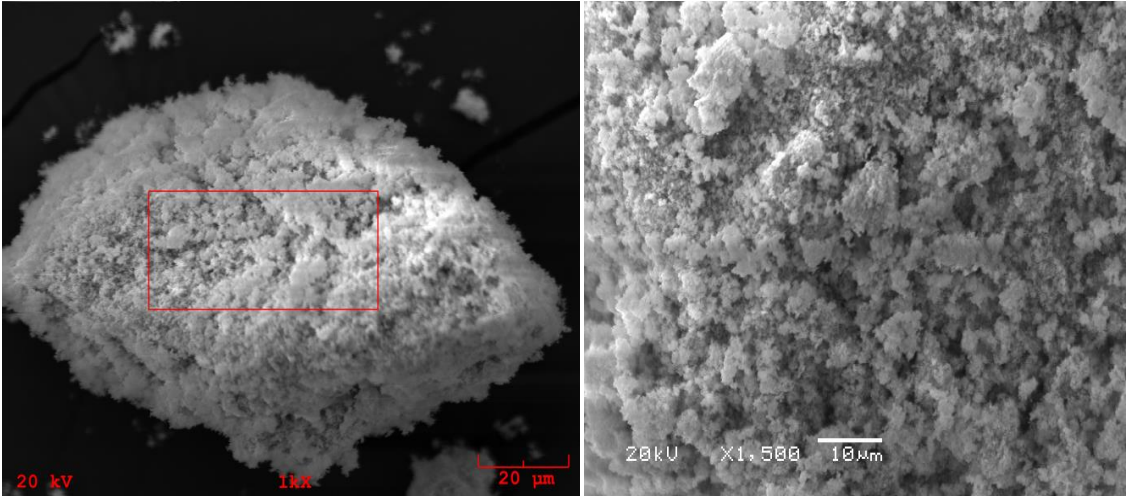
$$\% \text{ KOİ Giderimi} = \frac{\text{başlangıç KOİ değeri} - \text{proses sonrası KOİ değeri}}{\text{başlangıç KOİ değeri}} \times 100 \quad (6.2)$$

Renk giderimi ve KOİ giderimi hesapları Eşitlik 6.1 ve 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

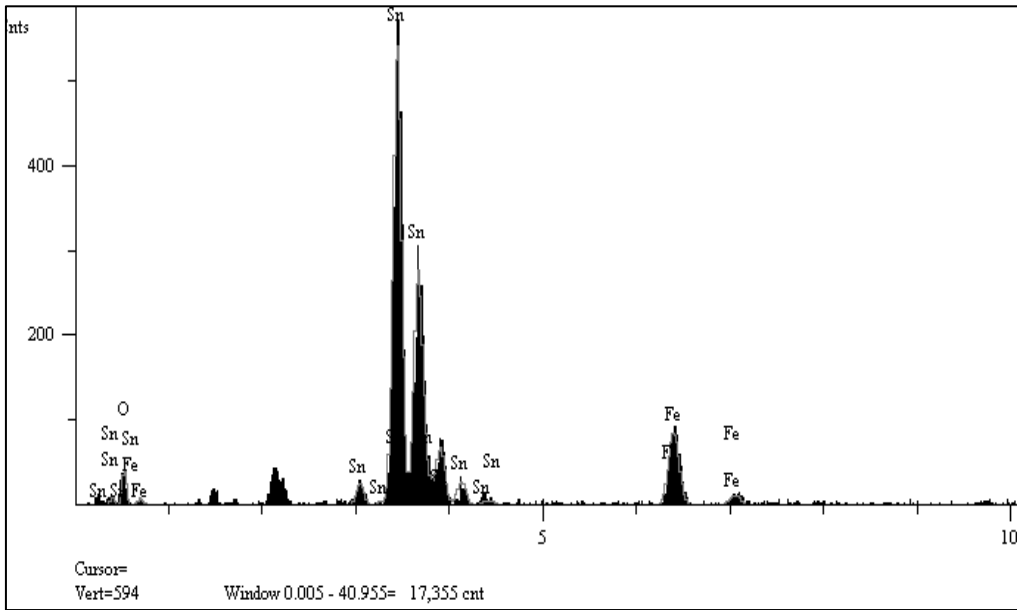
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Katalizörün Karakterizasyonu

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları katalizörün yapısı hakkında bilgi verir. Fe(III)/SnO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 7.2. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün EDS spektrumu

Çizelge 7.1. Fe(III)/SnO₂ katalizörünün EDS elementel analizi

Bileşen	Mol derişimi	Derişim
Fe	11,659	8,454
O	33,455	6,950
Sn	54,886	84,597
Toplam	100,000	100,000

Şekil 7.2 ve Çizelge 7.1 sırasıyla EDX spektrumunu ve katalizörün elemental analizini göstermektedir. Energy Dispersive Spectrometry (EDX), katalizörün kimyasal bileşiminin belirlenmesine olanak sağlar. EDX sonucundan da görüldüğü gibi (Çizelge 7.1) hazırlanan katalizör % 8 demir içermektedir.

7.2. Homojen Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

7.2.1. Homojen fenton prosesine demir iyonu konsantrasyonunun etkisi

Fenton proste kullandığımız 20 ml demir çözeltilisinin konsantrasyonları; 50, 100, 200, 300, 400 ppm olacak şekilde numuneler hazırlandı. Öncelikle 20 ml atık su alınarak pH ayarlandı, daha sonra 20 ml farklı derişimlerde demir çözeltilisi ve 10 ml hidrojen peroksit kullanılarak 50 ml numune hazırlandı. Demir iyonunun etkisi araştırıldığı için diğer faktörler sabit tutuldu. Demir iyonu ve diğer parametrelerin değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Demir iyonu konsantrasyonu etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	30 ° C
Süre	2 saat
H ₂ O ₂	200 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Fe ⁺² derişimi	50, 100, 200, 300, 400 ppm

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Fenton prosesinde demir iyonlarının etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.3’te verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.4’te gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 6.3 demir iyonu konsantrasyonu ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 7.3. Farklı demir iyonu konsantrasyonları-KOİ ve renk analizi sonuçları

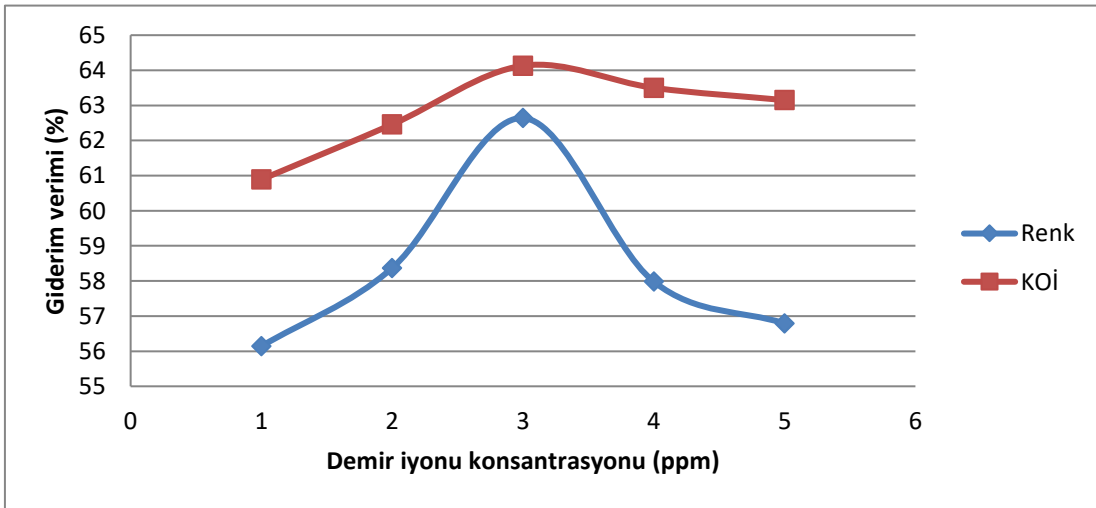
Fe ⁺² derişimi	Renk, Abs	KOİ, mg/L
50	0,885	1752
100	0,840	1682
200	0,754	1607
300	0,848	1635
400	0,872	1651

Çizelge 7.4. Farklı demir iyonu konsantrasyonları- %KOİ ve renk giderimi

Fe ⁺² derişimi	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
50	56,14	60,89
100	58,37	62,46
200*	62,64	64,13
300	57,98	63,50
400	56,79	63,15

*: optimum Fe⁺² konsantrasyonu

Fenton prosesinde demir iyonlarının etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.3’de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.4’te gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.3 demir iyonu konsantrasyonu ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 7.3. Demir iyonu konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi

Demir iyonu derişimi, hidroksil radikallerinin üretilmesini sağladığından Fenton proseslerinde önemli parametrelerden biridir. Deney sonuçları incelendiğinde; demir iyonu derişimi arttıkça giderim veriminin de arttığı ve belirli bir derişimin üzerinde KOİ gideriminin sabit kaldığı renk gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Çizelge 7.4’ten ve Şekil

7.3'den de görüldüğü gibi 200 ppm Fe⁺² konsantrasyonunun olduğu numunede en iyi KOİ ve renk giderimi sonuçları alınmıştır. Tüm bu sonuçlar değerlendirilerek optimum Fe⁺² konsantrasyonu 200 ppm olarak belirlenmiştir.

7.2.2. Homojen fenton prosesine pH etkisi

20 ml atık su alınarak pH: 1,5, 2, 3, 4, 5 değerlerine ayarlama yapıldı. 20 ml demir 200 ppm konsantrasyonunda demir çözeltisi ve 10 ml hidrojen peroksit ilave edilerek 50 ml'lik numuneler hazırlandı. Optimum demir konsantrasyonu 200 ppm olarak belirlenmişti. Deneyde kullanılan parametre değerleri Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. Fenton prosese pH etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	1,5-2-3-4-5
Sıcaklık	30 ° C
Süre	2 saat
H ₂ O ₂	200 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Fe ⁺² derişimi	200 ppm

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. pH etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.6'da verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.7'de gösterilmiştir. Ayrıca şekil 7.4 pH ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

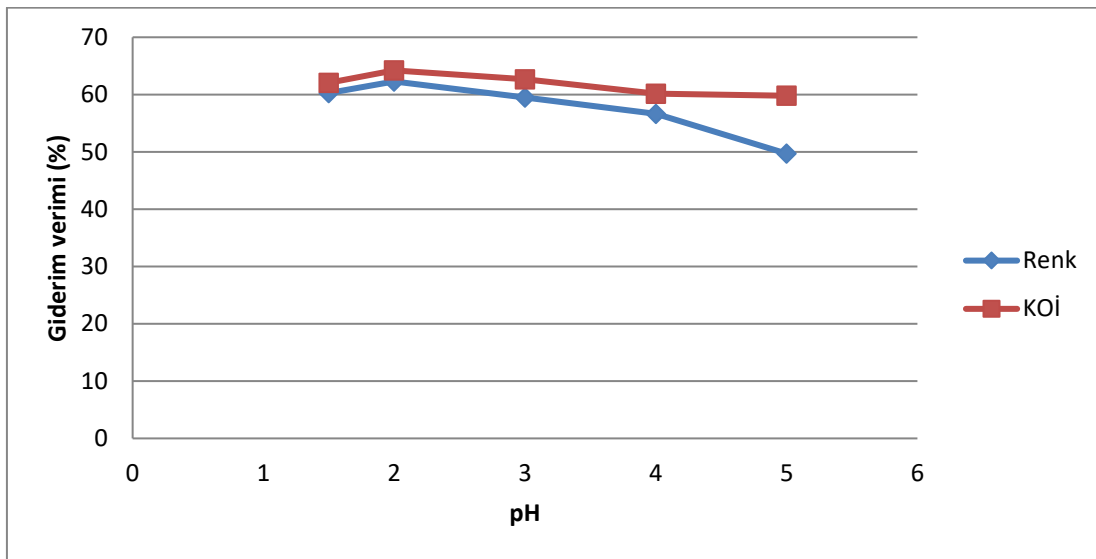
Çizelge 7.6. Farklı pH değerlerinde - KOİ ve renk analizi sonuçları

pH	Renk, Abs	KOİ, mg/L
1,5	0,802	1699
2	0,761	1603
3	0,817	1672
4	0,875	1785
5	1,015	1801

Çizelge 7.7. Farklı pH değerlerinde - % KOİ ve renk giderimi

pH	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
1,5	60,26	62,08
2*	62,29	64,22
3	59,51	62,68
4	56,64	60,16
5	49,70	59,80

*: optimum pH



Şekil 7.4. pH-%renk ve KOİ giderimi

pH değeri fenton prosesini büyük oranda etkileyen parametrelerden biridir. Asidik koşullarda redoks sistemi ve renk giderimi daha iyidir. pH'ın yüksek olduğu bölgede verimin düşmesi, sulu Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi ile açıklanır. pH değerinin 3'ten düşük olduğu bölgede Fe^{+2} ve hidrojen peroksit daha karardır. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır (Tezcan, 2010).

pH arttıkça hirdoksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli de azalmaktadır. Deney sonuçları değerlendirildiğinde; Çizelge 7.7 ve Şekil 7.4'te de görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi pH'ın 2 olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu nedenle optimum pH = 2 olarak belirlenmiştir. pH'ın 3 olduğu bölgeden sonra renk ve KOİ gideriminde azalma olduğu görülmüştür.

7.2.3. Homojen fenton prosese H₂O₂ konsantrasyonu etkisi

20 ml atık su numunesi alınarak pH'ı, optimum pH noktası olarak belirlenen 2'ye ayarlandı. 20 ml demir çözeltilisi ilave edildi. Farklı konsantrasyonlarda 10 ml hidrojen peroksit çözeltileri kullanılarak toplam 50 ml hacminde numuneler hazırlandı. Deneyde kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Fenton prosese H₂O₂ konsantrasyonu etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	30 ° C
Süre	2 saat
H ₂ O ₂	50-100-200-300-400 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Fe ⁺² derişimi	200 ppm

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. H₂O₂ konsantrasyonu etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.9'da verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.10'da gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.5 H₂O₂ konsantrasyonu ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

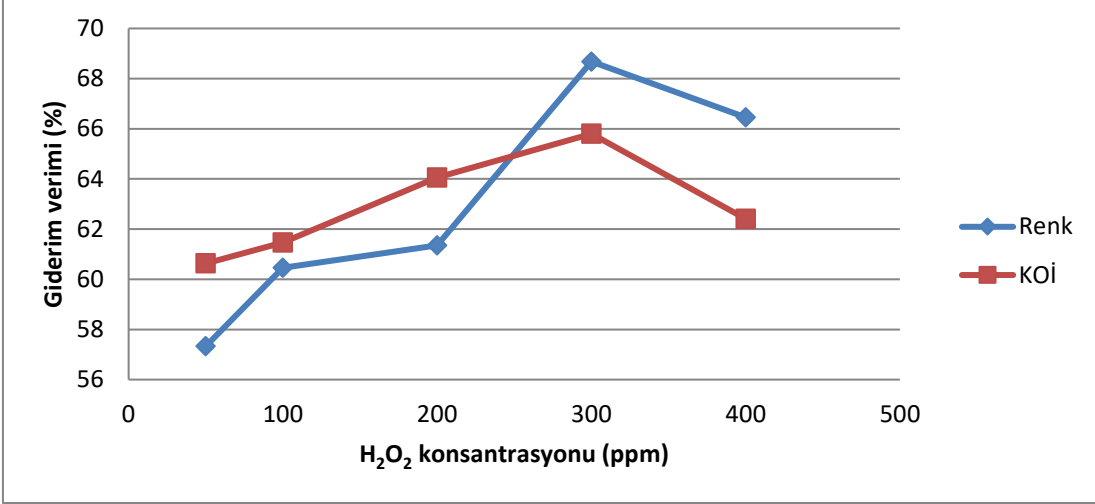
Çizelge 7.9. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları

H ₂ O ₂ konsantrasyonu,ppm	Renk, Abs	KOİ, mg/L
50	0,861	1764
100	0,798	1726
200	0,780	1610
300	0,632	1532
400	0,677	1684

Çizelge 7.10. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında - % KOİ ve renk giderimi

H ₂ O ₂ konsantrasyonu,ppm	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
50	57,33	60,63
100	60,46	61,47
200	61,35	64,06
300*	68,68	65,80
400	66,45	62,41

*: optimum H₂O₂ konsantrasyonu



Şekil 7.5. H₂O₂ konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında giderim verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Ancak artan hidrojen peroksit konsantrasyonu giderimi belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H₂O₂'nin OH radikalleri ile reaksiyona girerek oksidasyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle giderim verimin arttırmak için hidrojen peroksit konsantrasyonunun optimum değere ayarlanması çok önemlidir.

Hidrojen peroksitinin konsantrasyonun artması kirleticilerin parçalanma hızını artırır. Deney sonuçları değerlendirildiğinde; Çizelge 7.10 ve Şekil 7.5'te de görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi hidrojen peroksit konsantrasyonunun 300 ppm olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu nedenle optimum H₂O₂ konsantrasyonu = 300 ppm olarak belirlenmiştir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun 300 ppm'den fazla olduğu durumlarda giderim veriminin azaldığı görülmüştür.

Artırılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ değerinin artmasına sebep olur (Acarbacan, 2002).

7.2.4. Homojen fenton prosese sürenin etkisi

Sürenin prosese etkisini incelemek amacıyla; optimum pH, optimum demir konsantrasyonu ve optimum hidrojen peroksit konsantrasyonlarında 50 ml'lik hacimde

numuneler hazırlandı. Deneyde kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Fenton prosese sürenin etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	30 ° C
Süre	5-10-15-30-45-60-90-120-150-180-240 dk
H ₂ O ₂	300 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Fe ⁺² derişimi	200 ppm

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Sürenin etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.12’de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.13’de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.6 süre ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

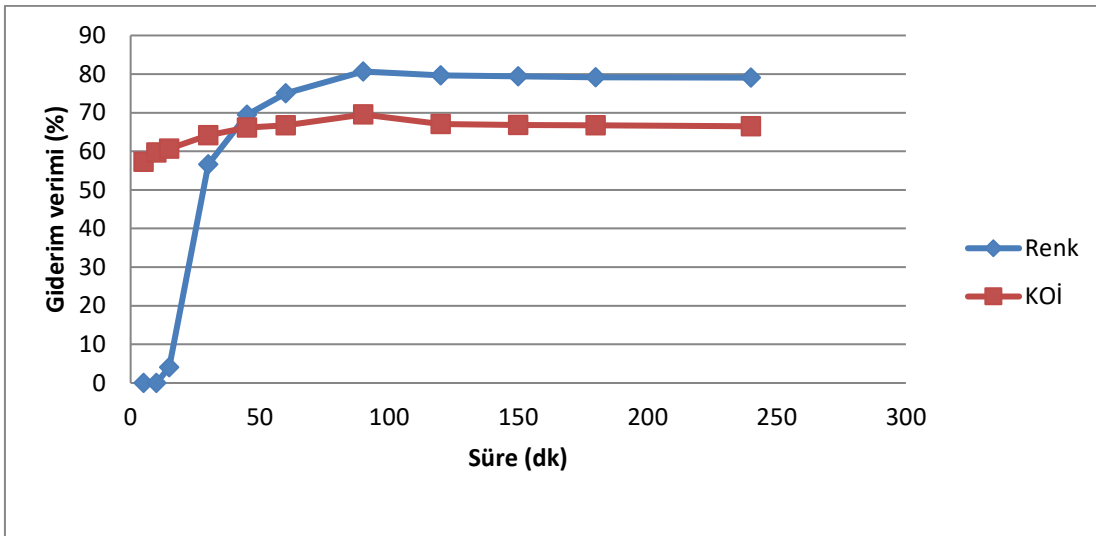
Çizelge 7.12. Farklı sürelerde - KOİ ve renk analizi sonuçları

Süre, dakika	Renk, Abs	KOİ, mg/L
5	2,018	1915
10	2,018	1805
15	1,936	1762
30	0,875	1607
45	0,617	1518
60	0,505	1492
90	0,390	1365
120	0,410	1475
150	0,415	1485
180	0,420	1490
240	0,422	1502

Çizelge 7. 13. Farklı sürelerde - % KOİ ve renk giderimi

Süre, dakika	Renk Giderimi, %	KOI Giderimi, %
5	0	57,25
10	0	59,71
15	4,06	60,67
30	56,64	64,13
45	69,43	66,12
60	74,98	66,70
90*	80,67	69,53
120	79,68	67,08
150	79,44	66,85
180	79,19	66,74
240	79,09	66,47

*: optimum süre



Şekil 7.6. Süre- % renk ve KOİ giderimi ilişkisi

Deney sonuçları incelendiğinde; 15 dakikadan sonra renk gideriminin başladığı görülmektedir. Çizelge 7.13 ve Şekil 7.6' da görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi, sürenin 90 dakika olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu nedenle optimum süre = 90 dk olarak belirlenmiştir. Lopez-Lopez vd. (2015) çalışmalarında en uygun reaksiyon süresini fenton prosesi için 120 dakika olarak bildirmişlerdir.

7.2.5. Homojen fenton prosese sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın fenton prosese etkisini incelemek için yapılan deneyde; 20 ml atık su alınarak pH optimum değere ayarlandı. Optimum konsantrasyonlarda demir ve hidrojen peroksit çözeltileri ilave edilerek 50 ml' lik numuneler hazırlandı. Optimum süre 90 dk olarak belirlenmişti. Bu süre boyunca numuneler farklı sıcaklıklarda çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Sıcaklığın fenton prosese etkisi deneyinde kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.14'te verilmiştir.

Çizelge 7.14. Fenton prosese sıcaklığın etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	25-30-35-40-45 ° C
Süre	90 dk
H ₂ O ₂	300 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Fe ⁺² derişimi	200 ppm

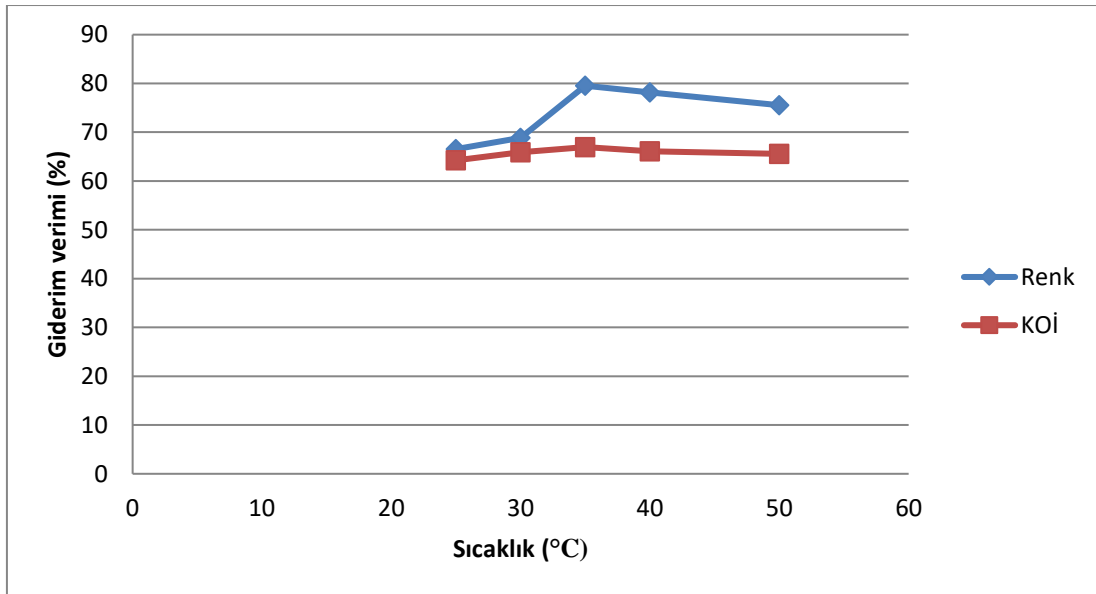
Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Sıcaklığın etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.14’de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.15’de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.7 sıcaklık ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 7.15. Farklı sıcaklıklarda - KOİ ve renk analizi sonuçları

Sıcaklık, °C	Renk, Abs	KOİ, mg/L
25	0,675	1602
30	0,628	1529
35	0,413	1480
40	0,441	1518
50	0,494	1542

Çizelge 7.16. Farklı sıcaklıklarda - % KOİ ve renk giderimi

Sıcaklık, °C	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
25	66,55	64,24
30	68,88	65,87
35*	79,53	66,96
40	78,15	66,12
50	75,52	65,58



Şekil 7.7. Sıcaklık- % renk ve KOİ giderimi ilişkisi

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar incelendiğinde; Renk giderimi yüksek sıcaklıkta düşük sıcaklıktan daha iyi gerçekleşmektedir. Ancak KOİ giderimi sıcaklıkla önemli bir değişiklik göstermemiştir.

Fenton prosesi çalışmaları incelendiğinde en uygun sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir. Sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkması; H₂O₂'yi H₂O ve O₂'ye ayrıştıracağından oksidasyon verimi düşer (Muthukamari, 2009). Çizelge 7.16 ve Şekil 7.7' da görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi sıcaklığın 35°C olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu nedenle optimum sıcaklık = 35°C olarak belirlenmiştir.

7.2.6. Homojen fenton prosese karıştırıcı hızının etkisi

Fenton prosese karıştırıcı hızının etkisini incelemek amacıyla daha önce yapılan deneylerde belirlenen optimum şartlara göre numuneler hazırlandı. Farklı karıştırıcı hızlarında deneyler yapıldı. Deney prosedüründe kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.17'de verilmiştir.

Çizelge 7.17. Fenton prosese karıştırıcı hızının etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	35 ° C
Süre	90 dk
H ₂ O ₂	300 ppm
Karıştırma hızı	Düşük-Orta-Yüksek
Fe ⁺² derişimi	200 ppm

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Karıştırıcı hızının etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.18'de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.19'da gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.8 sıcaklık ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 7.18. Farklı karıştırıcı hızlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları

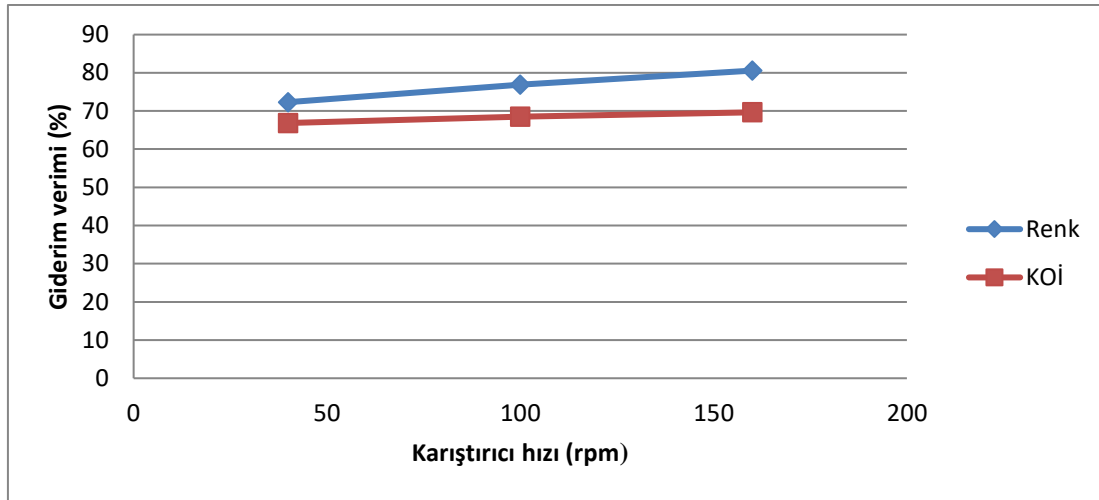
Karıştırıcı hızı, rpm	Renk, Abs	KOİ, mg/L
40	0,559	1485
100	0,467	1410
160 *	0,392	1360

*: optimum karıştırıcı hızı

Çizelge 7.19. Farklı karıştırıcı hızlarında - % KOİ ve renk giderimi

Karıştırıcı hızı, rpm	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
40	72,30	66,85
100	76,86	68,53
160*	80,57	69,64

*:optimum karıştırıcı hızı



Şekil 7.8. Karıştırıcı hızı- % Renk ve KOİ giderimi ilişkisi

Fenton proseslerinde karıştırma hızının artışı renk ve KOİ giderimini de arttırmaktadır. Yüksek karıştırma oranı demir iyonu ve hidrojen peroksitin homojen dağılımını sağlamaktadır (Kalkan, 2010).

Çizelge 7.19 ve Şekil 7.8' de görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi karıştırıcı hızın yüksek olduğu durumda gerçekleşmiştir. Bu nedenle optimum karıştırıcı hızı yüksek olarak belirlenmiştir.

7.3. Heterojen Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

7.3.1. Katalizör miktarının etkisi

Fenton prosese kataliöze miktarının etkisini incelemek amacıyla 5 farklı miktarda katalizör kullanıldı. Toplam hacim yine 50 ml olacak şekilde çalışıldı. Deney prosedüründe kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.20'de verilmiştir.

Çizelge 7.20. Heterojen fenton prosese katalizör miktarının etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	2
Sıcaklık	30 ° C
Süre	120 dk
H ₂ O ₂	200 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Katalizör miktarı	0,05-0,1-0,2-0,3-0,4 g

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Karıştırıcı hızının etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.21’de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.22’de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.9 katalizör miktarı ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 7.21. Farklı katalizör miktarlarında- KOİ ve renk analizi sonuçları

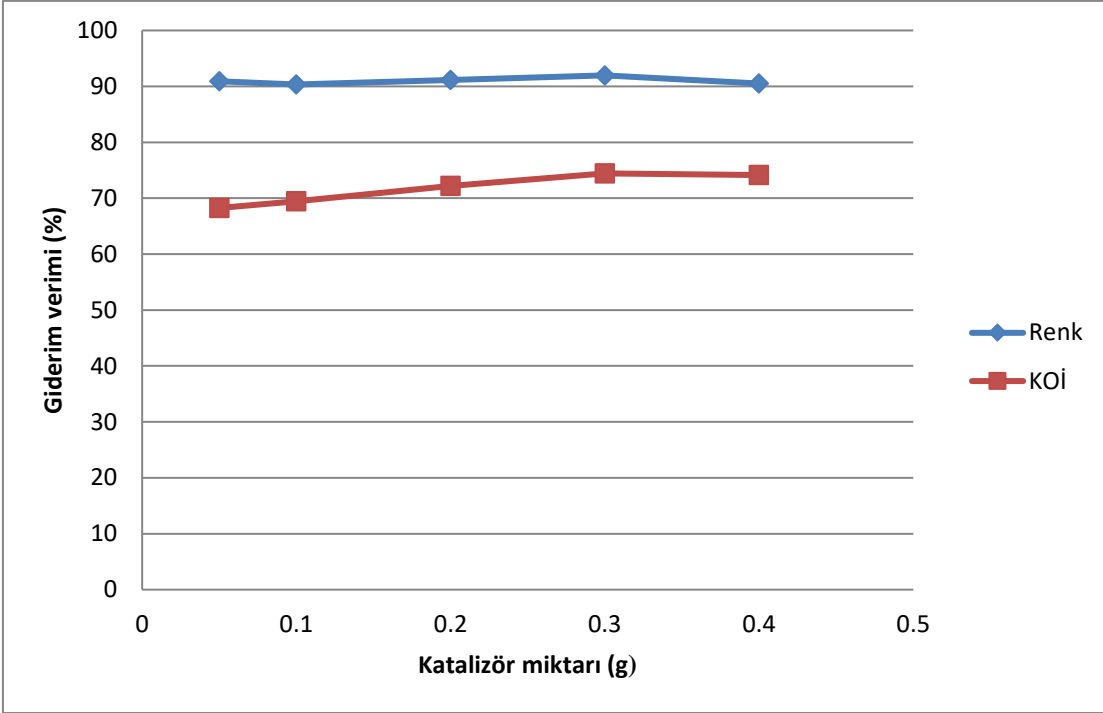
Katalizör miktarı, g	Renk, Abs	KOİ, mg/L
0,05	0,183	1422
0,1	0,195	1369
0,2	0,179	1245
0,3*	0,162	1145
0,4	0,192	1159

*: optimum katalizör miktarı

Çizelge 7.22. Farklı katalizör miktarlarında- % KOİ ve renk giderimi

Katalizör miktarı, g	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
0,05	90,93	68,26
0,1	90,34	69,44
0,2	91,13	72,21
0,3*	91,97	74,44
0,4	90,49	74,13

*: optimum katalizör miktarı



Şekil 7.9. Katalizör miktarı - % renk ve KOİ giderimi

Heterojen fenton prosesinin en önemli parametrelerinden biri katalizör miktarıdır. Katalizör miktarı arttıkça, katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler artar ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek daha fazla hidroksil radikali oluşturur (Khataee vd., 2017). En uygun katalizör miktardan sonra tersine bir eğilim gözlenir.

Çizelge 7.22 ve Şekil 7.9’da görüldüğü üzere en fazla renk ve KOİ giderimi katalizör miktarının 0,3 g olduğu durumda gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı arttıkça verimin de arttığı görülmüştür. 0,3 gramdan sonraki bölgede renk ve KOİ gideriminde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu nedenle optimum katalizör miktarı 0,3 g olarak belirlenmiştir.

7.3.2. pH etkisi

Heterojen fenton prosese pH’ın etkisini incelemek amacıyla beş farklı pH değerinde çalışıldı. Optimum olarak belirlenen katalizör miktarı kullanıldı. Deney prosedüründe kullanılan parametrelerin değerleri Çizelge 7.23’de verilmiştir.

Çizelge 7.23. Heterojen fenton prosese pH etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	1,5-2-3-4-5
Sıcaklık	30 ° C
Süre	120 dk
H ₂ O ₂	200 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Katalizör miktarı	0,3

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. pH etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.24’de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.25’de gösterilmiştir. Ayrıca şekil 7.10 pH ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

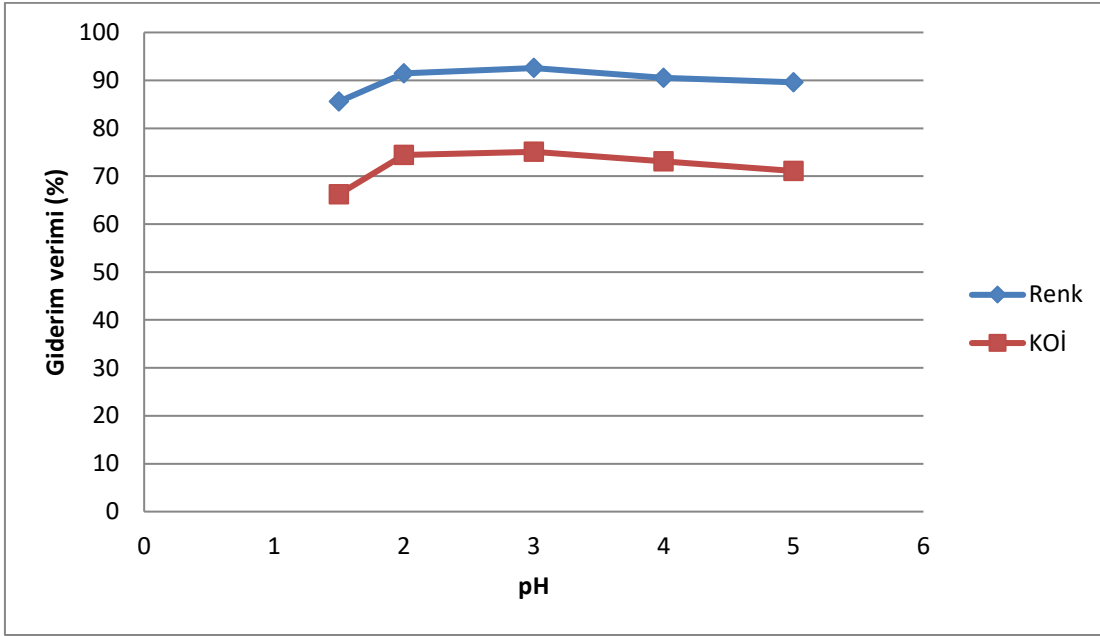
Çizelge 7.24. Farklı pH değerlerinde- KOİ ve renk analizi sonuçları

pH	Renk, Abs	KOİ, mg/L
1,5	0,291	1512
2	0,172	1144
3	0,150	1116
4	0,191	1204
5	0,210	1295

Çizelge 7.25. Farklı pH değerlerinde - % KOİ ve renk giderimi

pH	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
1,5	85,58	66,25
2	91,48	74,46
3*	92,57	75,09
4	90,54	73,13
5	89,59	71,09

*:optimum pH



Şekil 7.10. pH - % renk ve KOİ giderimi

pH reaksiyon kararlılığını etkilediği için fenton sürecinde çok önemli bir parametredir. Katalizörden demirin ortama verilmesi asidik şartlarda daha iyi gerçekleşmekte ve giderim verimi de daha fazla olmaktadır. Çizelge 7.25 ve Şekil 7.10 incelendiğinde en iyi giderimin pH'ın 3 olduğu durumda gerçekleştiği görülmektedir.

Asidik koşullarda redoks sistemi ve renk giderme daha iyidir. Bazik bölgede verimin düşmesi; sulu Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır. pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha karardır. Fe^{2+} iyonları, pH değeri 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demirhidrokso kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır. Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksitin kararsızlığı redoks sistemini ve renk gidermeyi etkilemektedir (Duman, 2006).

7.3.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi

Heterojen fenton prosesine hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla; daha önce belirlenen optimum şartlar sağlanarak beş farklı hidrojen peroksit

konsantrasyonunda deneyler yapıldı. Kullanılan diğer parametrelerin değerleri Çizelge 7.26'da belirtilmiştir.

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.27'de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.28'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.11 hidrojen peroksit konsantrasyonu ile % renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 7.26. Heterojen fenton prosese hidrojen peroksit etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	3
Sıcaklık	30 ° C
Süre	120 dk
H ₂ O ₂	50-100-200-300-400 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Katalizör miktarı	0,3

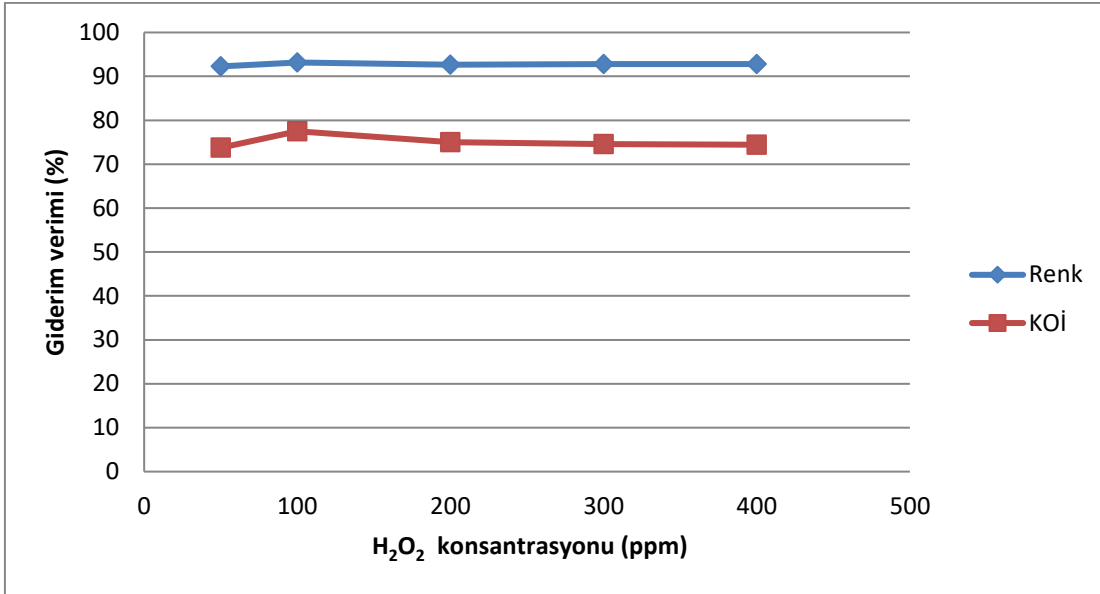
Çizelge 7.27. Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında - KOİ ve renk analizi sonuçları

H ₂ O ₂ , ppm	Renk, Abs	KOİ, mg/L
50	0,156	1176
100	0,138	1008
200	0,148	1118
300	0,146	1139
400	0,146	1145

Çizelge 7.28. Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında- % KOİ ve renk giderimi

H ₂ O ₂ , ppm	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
50	92,27	73,75
100*	93,16	77,50
200	92,67	75,04
300	92,77	74,58
400	92,77	74,44

*:optimum H₂O₂



Şekil 7.11. Hidrojen peroksit konsantrasyonu- % renk ve KOİ giderimi

Çizelge 7.28 ve Şekil 7.11 incelendiğinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. En iyi giderim veriminin hidrojen peroksit konsantrasyonunun 100 olduğu durumda gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle optimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 100 ppm olarak belirlenmiştir.

7.3.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın heterojen fenton prosese etkisini araştırmak amacıyla beş farklı sıcaklıkta çalışma yapılmıştır. Belirlenen optimum koşullar sağlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık dışındaki faktörler sabit tutulmuştur. Deney prosedüründeki parametrelerin değerleri Çizelge 7.29'da belirtilmiştir.

Çizelge 7.29. Heterojen fenton prosese sıcaklığın etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	3
Sıcaklık	25-30-35-40-50 ° C
Süre	120 dk
H ₂ O ₂	100 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Katalizör miktarı	0,3

Deney prosedürü tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Sıcaklığın etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.30'da verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.31'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.12 sıcaklık ile % renk giderimi, Şekil 7.13 sıcaklık ile % KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

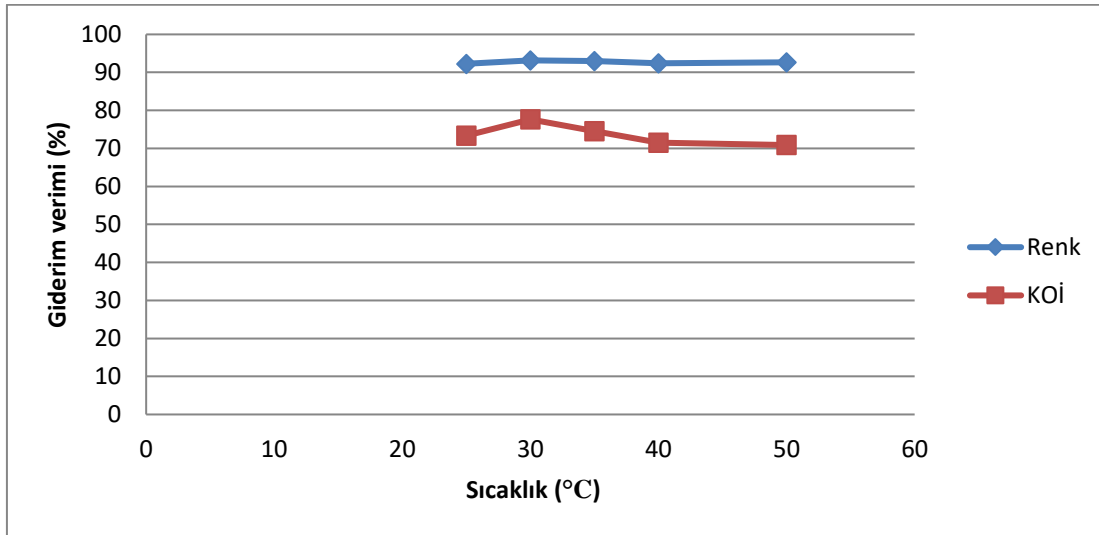
Çizelge 7.30. Farklı sıcaklıklarda- KOİ ve renk analizi sonuçları

Sıcaklık, °C	Renk, Abs	KOİ, mg/L
25	0,156	1192
30	0,138	1002
35	0,142	1141
40	0,153	1275
50	0,149	1304

Çizelge 7.31. Farklı sıcaklıklarda- % KOİ ve renk giderimi

Sıcaklık, °C	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
25	92,27	73,39
30*	93,16	77,63
35	92,96	74,53
40	92,42	71,54
50	92,62	70,89

*: optimum sıcaklık



Şekil 7.12. Sıcaklık - % renk ve KOİ giderimi

Çizelge 7.31 ve Şekil 7.12 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla giderim verimi artmış ancak 30 dereceden sonra azalmaya başlamıştır. Hidrojen peroksitin, su ve oksijene

parçalanma oranı sıcaklığın üzerine çıkmasıyla artacağından oksidasyon verimliliği düşecektir (Çam, 2015; Duman, 2006). En iyi 40-50°C'nin giderim veriminin sıcaklığın 30°C olduğu durumda gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir.

7.3.5. Sürenin etkisi

Heterojen fenton prosesinde uygun süre seçimi için farklı sürelerde çalışmalar yapılmıştır. Optimum şartlar altında süre dışındaki faktörler sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney parametrelerinin değerleri Çizelge 7.32'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.32. Heterojen fenton prosese sürenin etkisinin incelenmesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	3
Sıcaklık	30 ° C
Süre	5-10-15-30-45-60-90-120-150-180-240 dk
H ₂ O ₂	100 ppm
Karıştırma hızı	Yüksek
Katalizör miktarı	0,3

Deneyler tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Sürenin etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.33'de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.34'te gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.13 sıcaklık ile % renk giderimi, Şekil 7.14 sıcaklık ile %KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

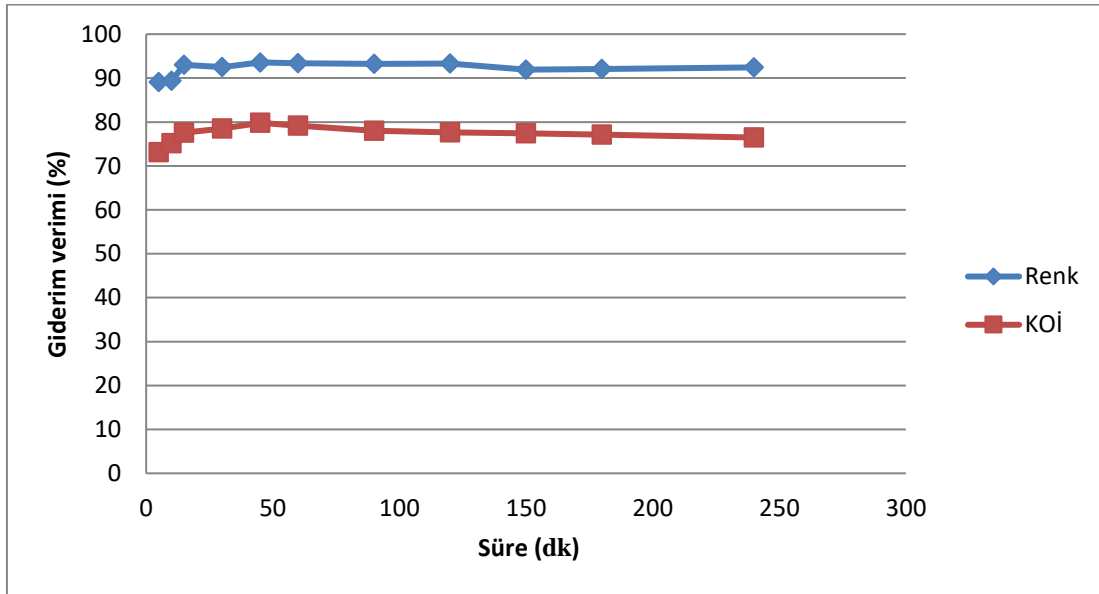
Çizelge 7.33. Farklı sürelerde - KOİ ve renk analizi sonuçları

Süre, dk	Renk, Abs	KOİ, mg/L
5	0,220	1205
10	0,214	1112
15	0,141	1005
30	0,152	962
45	0,130	905
60	0,134	932
90	0,136	985
120	0,135	1001
150	0,163	1012
180	0,160	1025
240	0,153	1053

Çizelge 7.34. Farklı sürelerde – % renk ve KOİ giderimi

Süre, dk	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
5	89,10	73,10
10	89,40	75,18
15	93,01	77,57
30	92,47	78,53
45*	93,56	79,80
60	93,36	79,20
90	93,26	78,01
120	93,31	77,66
150	91,92	77,41
180	92,07	77,12
240	92,42	76,50

*: optimum süre



Şekil 7.13. Süre – % renk ve KOİ giderimi

Deney sonuçları incelendiğinde heterojen fenton prosesi için ilk dakikalardan itibaren yüksek renk giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Çizelge 7.34 ve Şekil 7.13 incelendiğinde, 45 dakika reaksiyon süresinde verimin en üst düzeye ulaştığı bu andan itibaren giderim veriminde azalmalar olduğu görülmüştür. Dolayısıyla optimum süre 45 dakika olarak belirlenmiştir.

7.3.6. Karıştırıcı hızı etkisi

Proseste uygun karıştırma hızını seçmek için üç ayrı karıştırma hızında ve optimum şartlarda diğer faktörler sabit tutularak deneyler yapıldı. Deney parametrelerinin değerleri Çizelge 7.35'te belirtilmiştir.

Çizelge 7.35. Heterojen fenton proseste karıştırıcı hızının etkisi incelemesinde kullanılan parametre değerleri

Parametre	Değeri
pH	3
Sıcaklık	30 ° C
Süre	45
H ₂ O ₂	100 ppm
Karıştırma hızı	Düşük – Orta- Yüksek
Katalizör miktarı	0,3

Deneyler tamamlandıktan sonra gerekli analizler yapıldı. Karıştırıcı hızının etkisinin araştırılması deneyinin analiz sonuçları Çizelge 7.35'de verilmiştir. Deney verileri ile hesaplanan % Renk ve KOİ giderimi değerleri Çizelge 7.36'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.15 karıştırıcı hızı ile % renk giderimi, Şekil 7.16 karıştırıcı hızı ile %KOİ giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

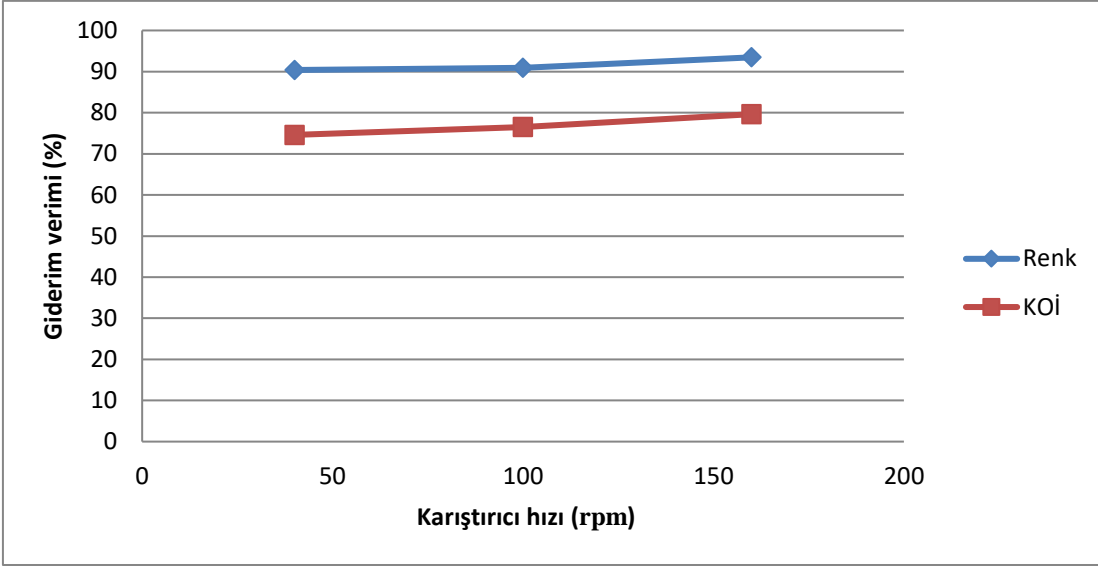
Çizelge 7.36. Farklı karıştırma hızlarında- KOİ ve renk analizi sonuçları

Karıştırma hızı, rpm	Renk, Abs	KOİ, mg/L
40, yavaş	0,194	1138
100, orta	0,183	1052
160, hızlı	0,132	912

Çizelge 7.37. Farklı karıştırma hızlarında- % KOİ ve renk giderimi

Sıcaklık, °C	Renk Giderimi, %	KOİ Giderimi, %
40, yavaş	90,39	74,60
100, orta	90,93	76,52
160, hızlı *	93,46	79,64

*: optimum karıştırma hızı



Şekil 7.14. Karıştırıcı hızı - % renk ve KOİ giderimi

Karıştırma hızındaki artış homojenliği arttırdığından renk ve KOİ gideriminin arttığı görülmektedir. Çizelge 7. 37 ve Şekil 7.14 incelendiğinde, 160 rpm yüksek karıştırıcı hızında verimin en üst düzeye ulaştığı görülmüştür. Dolayısıyla optimum karıştırıcı hızı 160 rpm yüksek seviye olarak belirlenmiştir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; Ankara Şeker Fabrikası atık suyunun bir ileri oksidasyon prosesi olan homojen ve heterojen fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimine bakılmıştır. Heterojen fenton prosesi deneylerinde kullanmak için Fe(III)/SnO₂ katalizörü hazırlanmıştır.

Ankara Şeker Fabrikası atık suyunda öncelikli olarak homojen fenton prosesi deneyleri yapılmıştır. Fenton prosesine etki eden faktörler tek tek incelenmiştir. Bir parametrenin etkisi incelenirken diğer faktörler sabit tutulmuştur. En uygun işletme koşullarını belirlemek amacıyla fenton prosesine etki eden parametrelerin optimum değerleri saptanmıştır.

Çizelge 8.1. Şeker endüstrisi atıksuyunun deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

Yöntem	Belirlenen deneysel koşullar							Giderim verimi		Renk, Abs	KOİ, mg/L
	Fe (II) derişimi, ppm	Katalizör miktarı, g	pH	H ₂ O ₂ konsantrasyonu, ppm	Sıcaklık, °C	Reaksiyon süresi, dk	Karıştırıcı hızı, rpm	Renk,%	KOİ, %		
Homojen Fenton	200		2	300	35	90	160	80,57	69,64	0,392	1360
Heterojen Fenton		0,3	3	100	30	45	160	93,46	79,64	0,132	912

Çizelge 8.1’de belirtildiği üzere, yapılan deneyler neticesinde homojen fenton prosesi için optimum şartlar; demir iyonu konsantrasyonu: 200 ppm, pH: 2, hidrojen peroksit konsantrasyonu: 300 ppm, sıcaklık: 35 °C, süre: 90 dk , karıştırıcı hızı: 160 rpm olarak bulunmuştur. Belirlenen optimum koşullar altında renk giderim verimi % 80,57, KOİ giderim verimi ise yaklaşık % 69,64 bulunmuştur. Homojen fenton prosesinin; Ankara Şeker Fabrikası atık suyunun renk gideriminde KOİ giderimine göre daha etkili olduğu ve bir ön arıtım olarak uygulanabileceği söylenebilir.

İkinci olarak heterojen fenton prosesi deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde kullanmak amacıyla %8 Fe içeren Fe(NO₃)₃.9H₂O ve SnO₂ ile Fe(III)/SnO₂ katalizörü hazırlanmıştır. Heterojen fenton prosesi deneylerinde proses verimini etkileyen parametreler incelenmiştir. Prosesi etkileyen katalizör miktarı, pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı parametreleri incelenirken her aşamada

biri değiştirilmiş diğerleri sabit tutulmuştur. Çizelge 8.1'de gösterildiği gibi analiz neticelerine gore heterojen fenton prosesi için optimum koşullar; katalizör miktarı: 0,3 g, pH: 3, H₂O₂ konsantrasyonu: 100 ppm, sıcaklık: 30°C, karıştırıcı hızı: 160 rpm, süre: 45 dk olarak saptanmıştır. Belirlenen optimum koşullar altında renk giderim verimi % 93,46, KOİ giderim verimi ise % 79,64 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar heterojen fenton prosesinin özellikle renk gideriminde başarılı bir proses olduğunu göstermektedir.

Homojen ve heterojen fenton proseselerinin deney sonuçlarına bakıldığında; heterojen fenton prosesinde daha yüksek % renk ve KOİ giderim verimlerinin olduğu görülmektedir. Özellikle renk gideriminde heterojen fenton proses daha etkilidir. Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi Atık Suların Kanalizasyon şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nde KOİ limit değeri 1000 mg/L'dir. Çizelge 8.1'de heterojen fenton prosesi ile elde edilen KOİ değerinin 912 mg/L olduğu görülmektedir ve bu değer yönetmelikteki limit değerin altındadır. Heterojen fenton prosesi atık çamur oluşturmaması açısından homojen fenton prosesine göre avantajlıdır. Homojen fenton prosesi, bir tamamlayıcı olarak KOİ ve rengin önemli ölçüde azalmasına olanak sağlayan uygun bir işlemdir. Bu teknik, bir biyolojik işlemden önce veya koagülasyon-flokülasyon veya membran sistemleri gibi bazı tekniklerle kombinasyon halinde bir iyileştirme işlemi olarak ihtiyaa göre uyarlanabilir.

şeker endüstrisi atık sularının fizikokimyasal değerleri, standart limitleri aşan oldukça yüksek değerlerdir. Eğer bu atık sular arıtılmazsa ekolojik sistemi etkiler. şeker endüstrisinin atık sularının arıtımında genellikle fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılır. Fenton prosesi kolay uygulanabilir, maliyeti düşük, yüksek renk giderim verimi ve KOİ deşarj limit değerinin altında bir değer elde edilmesi açısından şeker Endüstrisi için karlı olacağı söylenbilir.

Yapılan bu çalışmanın tüm sonuçları değerlendirildiğinde; fenton prosesinin başarılı bir arıtma yöntemi olduğu görülmektedir. Özellikle heterojen fenton sistemi, elde edilen yüksek renk ve KOİ giderim veriminden dolayı şeker Endüstrisi atık sularına uygulanabilir ve başarılı sonuçlar alınabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acarbacan, Ş., 2002, Reaktif boyarmaddeleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü.Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Ahmad, S., Mahmoud, T.A., 1982, Wastewater from a sugar refining industry, *Water Res*, 16:345-355.
- Amathussalam, M.N., Jayabai,N., 2002, Impact of sugar-mill effluent on ground water: a case study, *J Ind Poll*, 18(2):119-124.
- Avasan, M., Rao, S.R., 2001, Effect of sugar mill effluent on organic resources of fish, *Poll Res*, 20(2):167-171.
- Ayas, N., Asci, Y., Yurdakul, M., 2016, Using of Fe/ZnO₂ catalyst to remove direct Orange 26 from water by Fenton oxidation at wide pH values, *Fresen. Environ. Bull.*, 25 (2016) 3272-3279,
- Aydın, A.F., 2002, Afyon alkoloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve Fenton oksidasyonu ile arıtımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barbusinski, K., Filipek, K.,2001, Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater with Fenton's reagent, *Pol F Environ Stud*, 10:207-212.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2007, Application of fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-134.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I., 2001, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35, 1338-1343.
- Bidga, R.J., 1995, Consider fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91(12), 62-66.
- Brookes, R., 1997, Experience of the biothane biobed reactor, British Sugar, England.
- Buxton, G.V., Grenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solution, *J.Phys. Chem.Ref.Data*, 17, 513-886.
- Collivignarelli, C., Riganti, V., Teruggi, S., Montemagro, F., 1997, Treatment of industrial wastewater with Fenton's reagent, *Ingegneria Ambientale*, 26:409-418
- Çam, M., 2015, Heterojen Fenton prosesi ile sentetik atık sudan reactive yellow 15 boyar madde gideriminin parametrik ve istatistiksel incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 100s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U., Şengül, F., 2004, Fenolün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 3, 31-41.
- Dantas, T.L.P., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., 2003, Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater, *Acta Scientiarum Technology*, 25:91-95.
- Doke, K.M., Khan, E.M., Rapolu, J., Shaikh, A., 2011, Physico-chemical analysis of sugar industry effluent and its effect on seed germination of *Vigna angularis*, *Vigna cylindrica* and *Sorghum Cerium*, *Aunn Environ Sci*, 5:7-11.
- Droste, R.L., 1997, *Theory and practice of water and wastewater treatment*, Wiley, New York.
- Duman, E., 2006, İlaç endüstrisi atık sularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Durukan, E., 1993, İngiltere’de ve Almanya’da Unido-Türkiye bursu ile yapılan çalışmalar hakkında rapor, Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi, 58s.
- Flaherty, K.A., Huang, C.P., 1994, Batch and continuous flow applications of Fenton’s reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters, *Chem Oxid*, 3:112-133.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi: fenton prosesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 229-236.
- Horng, R.Y., Perng, M.J., Tzou, W.Y., Chen, C.H., Wu, H.S., vd., 1996, A case study of a brewery factory wastewater treatment by anaerobic/aerobic and Fenton process, in *Proceeding of Weftec’96 69th Annual Conference Exposition*, Dallas.
- Huss, L., Pascual, F.G., 1990, Treatment of wastewater from molasses processing industries and sugar factories, *International Sugar Journal*, 92, 1095, 40-42.
- Kalkan, E., 2010, The effect of disintegration by classical and advanced fenton processes on minimization and characteristics of the wastewater sludges, M.Sc. Thesis, Boğaziçi University, 76 p.
- Kang, Y.W., Hwang, K., 2000, Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, *Water Research*, (10): 2786-2790.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., 2004, The role of ferrous in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, 55:1235-1243.
- Kaya, Ş., 2018, İleri oksidasyon prosesleri ile endüstriyel atıksuların arıtılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 123s.
- Khan, M., Kalsoom, U., Mahmood, T., Riaz, M., Khan, A.R., 2003, Characterization and treatment of industrial effluent from sugar industry, *J Chem Soc*, 25(3):256-267.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khataee, A., Fathinia, S., Fathinia, M., 2017, Production of pyrite nanoparticles using high energy planetary ball milling for sonocatalytic degradation of sulfasalazine, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 904-915.
- Kolhe, A.S., Sarode, A.G., Ingale, S.R., 2009, Study of effluent from sugar cane industry, *Sodh Samiksha Mulyankan*, 2:303-306.
- Kuswaha, J.P., 2013, A review on sugar industry wastewater: sources, treatment technologies, and reuse, *Water Treat Doi*, 10.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 2004, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by fenton's reagent, *Water Research*, (9): 2110-2118.
- Lopez-Lopez, C., Martin-Pascual, J., Martinez-Toledo, M.V., Munio, M.M., Hontoria, E., Poyatos, J. M., 2015, Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 3255-3262.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, 2050-2056.
- Manal, S.R., 2002, Physico chemical analyses of effluent from sugar industry, Dissertation Report Dr.B.A.M.U., Aurangabad.
- Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F., Ferrer, A.S., 2003, Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, B101, 315-322.
- Matka, L.S., Gangotri, M.S., 2002, Physico chemical analyses of sugar industrial effluents, *J Ind Poll Co*, 18(2):139-144.
- Muthukumari, B., Selvam, K., Muthuvel, I., Swaminathan, M., 2009, Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)-Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 153, 9-15.
- Nahle, C., 1990, Purification of wastewater in sugar factories-anaerobic and aerobic treatment-elimination *Zucker indust*, 115 1, 27-32.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3):33-50.
- Özdoğan, D.Z., 2006, Anaerobic atıksu arıtımı, Çevre ve Orman Bakanlığı ile Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Genel Müdürlüğü sunumu, 52s.
- Pala, A., Erden, G., 2005, Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 141-148.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pellegrini, A., Jordening, H.J., Buchholz, K., 1993, Advances in anaerobic wastewater treatment, International Sugar Journal, 95, 1133B.
- Perendeci, A., 1997, Şeker endüstrisi atıksularının anaerobic arıtımı, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 107s.
- Perendeci, A., Sürali, D., 2004, Türkiye'deki şeker fabrikalarında atıksu kirliliği ve arıtım stratejileri, 9.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İstanbul.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, Agric Food Chem, 49, 1873-1880
- Poddar, P.K., Sahu, O., 2014, Quality and management of wastewater in sugar industry, Appl Water Sci, 7, 461-468.
- Samuel, S., Muthukkaruppan, S.M., 2011, Physico-chemical analysis of sugar mill effluent, contaminated soil and its effect on seed germination of paddy, Int J Pharm Biol Arch, 2(5):1469-1472.
- San Sebastian, N., Figuls, J., Fant, X., Sanchez, A., 2003, Preoxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, F Hazard Mater, B101:315-322.
- Senthi, K., Swamy, R.D.N., Ramkrishan, R.K., 2001, Pollution studies on sugar mill effluent physicochemical characteristic and toxic metals, Poll Res, 20(1):19-97.
- Stuchl, I., 1995, Treatment of sugar factory wastewater in the Check Republic, C.I.T.S. Internatioanl Commision for Sugar Technology, Munich.
- Süral, D., Perendeci, A., 2004, A review of wastewater pollution and treatment strategies for beet sugar factories in Turkey, International Sugar Journal, 106, 1268, 437-442.
- Süral, D., 2006, Şeker üretim prosesinde verimli ve kaliteli su kullanımında kontrol kriterleri, Çevre Orman Bakanlığı ile Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Sunumu, 10s.
- Süral, D., 2007, Şeker fabrikalarında çevre kirliliği, çözümleri ve ilgili yönetmelikler, Mühendislere Yetiştirme Eğitimi Notu, 21s.
- Süral, D., 2008, Şeker fabrikalarımızda proste su bilançosu, verimli su kullanımı ve temiz üretime yönelik önlemler, İşletme Mühendislerine Şeker Teknolojileri Eğitimi Notu, 17s.
- Süral, D., 2014, Şeker fabrikalarımızda atıksu arıtımının önemi, arıtım tesisleri ve arıtım stratejileri, İşletme Mühendisleri Eğitimi Notu, 13s.
- Süral, D., 2019, Şeker fabrikalarında atıksu arıtımının önemi, arıtım tesisleri ve arıtım stratejileri, temiz üretim, Eğitim Notu, 15s.
- Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., vd., 2006, Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, F Hazard Mater, 136:322.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Teng, D., Zhang. G., 2016, Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxidesadsorbent:Thermodynamics, kinetics and mechanism, Chem.Eng..J., 283(2016)721-729.
- Tezcan, H., 2010, Zeytinyağı atık sularının fenton prosesi ile arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 87s.
- Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., 2008, Ankara Şeker Fabrikasına Komple Otomasyonlu Anaerobik Sistem Atık Su Arıtma Tesisi Yapımı Proses Raporu.
- Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., 2008, Ankara Şeker Fabrikası Endüstriyel Atık Su Arıtma Tesisi İşletim ve Bakım El Kitabı, 39s.
- Ülkü, G., 1992, Şeker fabrikalarında su kullanımı ve çevre sorunları, İşbaşı Grup Eğitim Notları, Ankara.
- Ülkü, G., 1995, Waters used in sugar factory and the wastewater treatment methods, Proceedings of Unido/Turkey İn-plant Group Training on Sugar Technology, 3, 2