

Deri Endüstrisi Atıksularının Adsorpsiyon ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılarak  
Optimum Noktalarının Belirlenmesi

Ceren Sude Balcı

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2020

Determination of Optimum Points by Treatment of Leather Industry Wastewater with  
Adsorption and Advanced Oxidation Processes

Ceren Sude Balci

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department Of Chemical Engineering

July 2020

Deri Endüstrisi Atıksularının Adsorpsiyon ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımında  
Optimum Noktalarının Belirlenmesi

Ceren Sude Balcı

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: Prof.Dr. Yeliz Aşçı

Temmuz 2020



## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Yeliz Aşçı danışmanlığında hazırlamış olduğum “Deri Endüstrisi Atıksularının Adsorpsiyon ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımında Optimum Noktalarının Belirlenmesi” 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. 27.07.2020

Ceren Sude Balcı

## ÖZET

Üretim sürecinde yüksek miktarda kirletici kimyasal ve biyolojik kalıntı bulunan deri endüstrisi atık suları önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Etkin bir şekilde arıtılması gereken deri atıksuları genellikle biyolojik işlemlerle arıtılmaktadır. Biyolojik arıtımın deri atıksuları için çevre dostu olmasına rağmen verimsiz olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ileri oksidasyon süreçleri, adsorpsiyon ve membran kullanımı gibi yeni teknolojiler deri atıksularının arıtımında denenmeye başlanmıştır. Bu çalışmada deri atıksularının arıtılması için ileri oksidasyon süreçlerinden olan heterojen fenton yöntemi ve sono fenton yöntemi ile adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Katalizör olarak tuğla fabrikasından alınan kil kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Kil miktarı etkisi, pH, hidrojen peroksit derişimi, reaksiyon süresi etkisi ve sıcaklık etkileri incelenerek optimum noktalar belirlenmiş adsorpsiyon yöntem, heterojen fenton yöntemi ve sono fenton yöntemi karşılaştırılmıştır. Ayrıca heterojen fenton yöntemi ile adsorpsiyon yöntemi için kinetik parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi, deri atıksuları için optimum noktalarda (pH:4, kil miktarı: 4g, T:30°C) %58,16 renk giderimi sağlarken, heterojen fenton yönteminde optimum noktalarda (pH=3, kil miktarı=2g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm T=40°C) %82.28 renk giderimi, sono fenton yönteminde ise optimum noktalarda (pH=2, kil miktarı=2g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm ) %96.35 renk giderimi sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Deri Endüstrisi Atıksuyu, Heterojen Fenton, Adsorpsiyon, Sono Fenton, Renk Giderimi

## SUMMARY

The leather industry wastewater, which has a high amount of pollutants and biological residues in the production process, causes important environmental problems. Leather wastewater that needs to be treated effectively is usually treated with biological processes. Although biological treatment is environmentally friendly for leather waste, it is known to be inefficient. Therefore, new technologies such as advanced oxidation processes, adsorption and membrane use have begun to be tried in the treatment of leather wastewater. In this study, the heterogeneous fenton method and sono fenton method, which are among the advanced oxidation processes with adsorption method, were applied for the treatment of leather wastewater. Experiments were carried out using clay from the brick factory as a catalyst. Optimum points were determined by examining the effect of clay amount, pH, hydrogen peroxide concentration, reaction time effect and temperature effects. Adsorption method, heterogeneous fenton method and sono fenton method were compared. In addition, kinetic parameters were determined for the adsorption method with the heterogeneous fenton method. Adsorption method provides 58.16% color removal for leather wastewater at optimum points (pH= 4, clay amount=4g, T=30 ° C), while at optimal points in the heterogeneous fenton method (pH=3, amount of clay=2g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=300 ppm T= 40 ° C) 82.28% color removal, and sono fenton method, 96.35% color removal at optimum points (pH=2, clay amount=2g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 ppm).

**Keywords:** Leather Industry Wastewater, Heterogeneous Fenton, Adsorption, Sono Fenton, Color Removal

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü konuda bilgisini, ilgisini ve emeğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Laboratuarda gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarım sırasında her türlü konuda yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Dr. Şefika Kaya'ya,

Tez çalışmam sırasında her zaman yanımda olan ilgisini eksik etmeyen başta Senem Yüksek ve Aslı Akyüz olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Bugüne kadar her konuda arkamda olan, desteklerini asla esirgemeyen büyük emek ve fedakarlık gösteren en değerlilerim annem İlknur Balcı'ya, babam Volkan Balcı'ya, Kardeşlerim Burçak Balcı'ya ve Öykü Balcı'ya,

Tez çalışmam boyunca hem ilgisiyle hem de tecrübesiyle yanımda olan dayım Özgür Eren'e teşekkürü bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1.Deri Endüstrisi Atıksuları .....	3
2.1.1.Deri Üretimi .....	3
<u>2.1.1.1. Ön Tabaklama İşlemi</u> .....	4
<u>2.1.1.2. Tabaklama</u> .....	5
<u>2.1.1.3. Islak Terbiye</u> .....	5
<u>2.1.1.4. Son işlem</u> .....	6
2.1.2. Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı .....	6
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri .....	7
2.2.1. Hidroksil Radikali .....	8
2.2.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları ve Dezavantajları .....	8
2.2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması .....	10
2.3. Ozon Temelli İleri Oksidasyon Prosesleri .....	10
2.3.1. Ozonlama .....	10
2.3.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	11
2.3.3. Ozonun fotolizi (O <sub>3</sub> / UV) .....	12
2.3.4. O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Prosesi .....	12
2.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Temelli İleri Oksidasyon Prosesleri .....	13
2.4.1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV Prosesleri .....	13

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.4.2. Fenton Benzeri Proses.....	15
2.4.3. Fenton Prosesler .....	16
<u>2.4.3.1. Heterojen Fenton Prosesi</u> .....	18
2.4.4. Sonofenton Prosesi.....	18
2.4.5. Fenton Prosesi Etkileyen Parametreler .....	20
<u>2.4.5.1. pH Etkisi</u> .....	20
<u>2.4.5.2. Demir iyonu konsantrasyonu</u> .....	21
<u>2.4.5.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonu</u> .....	21
<u>2.4.5.4. Çalışma Sıcaklığı</u> .....	22
<u>2.4.5.5.Reaksiyon Süresi Etkisi</u> .....	22
2.5. Adsorpsiyon .....	22
2.5.1. Adsorpsiyon Kinetiği .....	23
2.5.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	24
2.5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler .....	25
<b>3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>27</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>32</b>
4.1. Materyal .....	32
4.2. Yöntem.....	33
4.2.1. Deneysel yöntem.....	33
<u>4.2.1.1. Adsorpsiyon Yöntemi Deneyleri</u> .....	33
<u>4.2.1.2. Heterojen Fenton Prosesi Deneyleri</u> .....	34
<u>4.2.1.3.Sono Fenton Prosesi Deneyleri</u> .....	34
4.2.2. Analiz Yöntemi .....	34
<u>4.2.2.1.Renk Analizi</u> .....	35
<u>4.2.2.2.Askıda Katı Madde Analizi</u> .....	35
<u>4.2.2.3.Yağ ve Gres Analizi</u> .....	35
<b>5.BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>37</b>
5.1. Deri Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	37

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.1.1. Adsorpsiyon Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma .....	37
<u>5.1.1.1. pH Etkisi</u> .....	37
<u>5.1.1.2. Kil Miktarı Etkisi</u> .....	38
<u>5.1.1.3. Sıcaklık Etkisi</u> .....	40
<u>5.1.1.4.Reaksiyon Süresi Etkisi</u> .....	41
<u>5.1.1.5. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi</u> .....	42
<u>5.1.1.6. Kinetik Çalışma</u> .....	44
5.1.2. Heterojen Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma.....	51
<u>5.1.2.1. pH Etkisi</u> .....	51
<u>5.1.2.2. Kil Miktarı Etkisi</u> .....	53
<u>5.1.2.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarı Etkisi</u> .....	54
<u>5.1.2.4. Sıcaklık Etkisi</u> .....	55
<u>5.1.2.5. Reaksiyon Süresi Etkisi</u> .....	57
<u>5.1.2.6. Kinetik Çalışma</u> .....	58
5.1.3. Sono Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma .....	66
<u>5.1.3.1. pH Etkisi</u> .....	66
<u>5.1.3.2. Kil Miktarı Etkisi</u> .....	68
<u>5.1.3.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarı Etkisi</u> .....	69
<u>5.1.3.4. Reaksiyon Süresi Etkisi</u> .....	71
5.1.4.Adsorpsiyon, Heterojen Fenton ve Sono Fenton Yöntemlerinin Karşılaştırılması ....	72
<b>6.SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>80</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. İleri oksidasyon proseslerinin detaylı sınıflandırılması.....	10
4. 1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....	33
5. 1. Deri Endüstrisi Atık suyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin değişen pH ile değişimi .....	38
5. 2. Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi .....	39
5. 3. Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yönteminde renk giderim veriminin değişen sıcaklık ile değişimi.....	40
5. 4. Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi.....	42
5. 5. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun zamanla değişim grafiği .....	43
5. 6. Yalancı Birinci Derece kinetik model için çizilen grafik .....	46
5. 7. Yalancı İkinci Derece kinetik model için çizilen grafik.....	48
5. 8. Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Çizilen Grafik .....	50
5. 9. Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Çizilen Grafik.....	50
5. 10. Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiye renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi .....	52
5. 11. Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiyle artımında renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi.....	53
5. 12. Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin değişen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonu ile değişimi .....	55
5. 13. Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yönteminde renk giderim veriminin değişen sıcaklık ile değişimi.....	56
5. 14. Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yönteminde renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi .....	57
5. 15. Sıfırıncı Derece Kinetik Model için çizilen grafik .....	60
5. 16. Birinci Derece Kinetik Model için çizilen grafik .....	61
5. 17. İkinci Derece Kinetik Model için çizilen grafik.....	62
5. 18. BMG Kinetik Model için çizilen grafik .....	63

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
5. 19. Arrhenius Grafiği.....	65
5. 20. Deri Endüstrisi Atıksuyunun Sono fenton yöntemiye renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi .....	67
5. 21. Sono fenton yöntemiyle Deri Endüstrisi Atıksuyunun renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi .....	68
5. 22. Sono fenton yönteminde deri endüstrisi Atıksuyunun renk giderim veriminin değişen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonu ile değişimi .....	70
5. 23. Deri Endüstrisi Atıksuyunun sono fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi.....	72
5. 24. Renk giderim verimine pH değerinin Etkisi.....	73
5. 25. Renk giderim verimine kil miktarının etkisi .....	73
5. 26. Renk Giderim verimine sıcaklığın etkisi .....	74
5. 27. Renk Giderim verimine sürenin etkisi.....	74
5. 28. Renk Giderim verimine H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi.....	75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Atıksu Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Deri Atıksuları Deşarj Standartları .....	7
2. 2. Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri.....	8
4. 1. Deri endüstrisi atıksuyunun özellikleri.....	32
5. 1. Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	37
5. 2. Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi.....	39
5. 3. Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi .....	40
5. 4. Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yöntemiyle farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	41
5. 5. Farklı Reaksiyon sürelerinde farklı sıcaklıklarda absorbans değerleri ve adsorplanan miktar değişimleri.....	43
5. 6. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli Belirlemek İçin Gerekli Parametreler .....	45
5. 7. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli Belirlemek İçin Gerekli Parametreler .....	47
5. 8. Adsorpsiyon Kinetik Parametreleri .....	48
5. 9. Denge İzoterm Modelini Belirlemek İçin Gerekli Parametreler .....	49
5. 10. Denge İzoterm Modeli Parametreleri .....	51
5. 11. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	52
5. 12. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atıksuyunda değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi .....	53
5. 13. Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi .....	54
5. 14. Deri Endüstrisi Atıksuyunda heterojen fenton yöntemiyle arıtımda değişen sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi.....	56
5. 15. Deri Endüstrisi Atıksuyunda heterojen fenton yönteminde farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	57

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
5. 16. Farklı reaksiyon sürelerinde kinetik çalışma için elde edilen veriler .....	59
5. 17. Kinetik Çalışma Sonucu Elde Edilen Sonuçlar .....	64
5. 18. Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	66
5. 19. Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atıksuyunda değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi .....	68
5. 20. Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi.....	69
5. 21. Deri Endüstrisi Atıksuyunda sono fenton yönteminde farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi.....	71
6. 1. Deri endüstrisi atıksuyu için yapılan deneysel çalışma sonucu belirlenen optimum noktalar .....	77

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
q	Adsorplanan madde miktarı
q <sub>e</sub>	Dengede adsorplanan madde miktarı
k <sub>1</sub>	Birinci derece kinetik model sabiti
k <sub>2</sub>	İkinci derece kinetik model sabiti
t	Zaman
b	Denge sabiti
n	Ampirik sabit
E <sub>a</sub>	Aktivasyon Enerjisi
A <sub>0</sub>	Frekans faktörü
R	İdeal gaz sabiti



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AOP	Advanced oxidation process
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı, mg/l
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı, mg/l
TOC	Toplam organik karbon, mg/l
BMG	Behnajady Madırshahla Ghanbery kinetik modeli
AKM	Askıda katı madde miktarı, mg/l
dk	Dakika
UV	Ultraviyole
Vd.	Ve diğerleri
ppm	Parts per million

## 1.GİRİŞ VE AMAÇ

Deri endüstrisi, özellikle Çin, Hindistan ve Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde dünya çapında önemli bir ekonomik sektördür. Deri üretimi, küresel üretimin % 17'sinden sorumludur (Lofrano vd., 2013). Bununla birlikte, üretim süreci boyunca kullanılan çok miktarda kimyasal madde nedeniyle, deri işleme atık suyunda tuz, ağır metal iyonları, organik madde, amonyak azotu ve boyalar gibi bol miktarda kimyasal kalır (Mandal vd., 2010). Bu bileşiklerin geleneksel muamele ile uzaklaştırılması zordur. Bu nedenle doğrudan çevreye verilerek doğrudan çevre kirliliğine neden olurlar (Kumar vd., 2008).

Çevreye oldukça zararı olan deri endüstrisi atıksuları etkin bir şekilde arıtılmalıdır. Deri endüstrisi atık sularının arıtım teknikleri arasında biyolojik arıtma, düşük maliyetli ve çevre dostu bir arıtma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Laconi vd., 2010).

Bununla birlikte, deri endüstrisi atık suyunda bulunan bol miktarda toksik kimyasal madde ve yüksek tuzluluk oranı, arıtma mikroorganizmaları ve uzaklaştırma verimliliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca, deri atık suyunun doğrudan arıtılmasından ziyade, atık suya ön arıtma uygulanması veya fizikokimyasal yöntemlerle kombine edilerek tek bir biyolojik işlem kullanılması tercih edilmektedir (Kuppusamy vd., 2017).

Deri endüstrisi atık sularının fizikokimyasal arıtımı temel olarak kimyasal koagülasyon, ileri oksidasyon prosesleri, fenton teknolojisi, membran ayırma ve adsorpsiyon yöntemlerini içerir (Lofrano vd., 2013).

Gelişmiş oksidasyon işlemleri, toksisiteyi azaltmak, toksik kirleticileri bozunabilir yan ürünlere dönüştürmek, renk giderimi sağlamak ve organik kirleticileri uzaklaştırmak için atık su arıtma alanında başarılı bir şekilde kullanılabilir (Huang, 2012). İleri Oksidatif İşlemler (AOP'ler), yüksek oksitleyici serbest radikallerin üretilmesiyle organik ortamın bozunması için fiziksel-kimyasal işlem süreçleridir. En yaygın gelişmiş oksidasyon yöntemlerinden biri, 1894 yılında Henry Fenton tarafından keşfedilen fenton işlemidir.

Fenton işlemlerinde  $Fe^{2+}$  iyonları katalizör görevi görür ve reaksiyonun oksitleyici maddesi olarak hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), bir asit ortamında hidroksil radikali ( $\bullet OH$ ) üretir (pH 2.5 ve 3.0 arasında). Hidroksil radikali, bir dizi reaksiyon sonucunda çözültideki toksik organik maddeleri ayrıştırır (Göde vd., 2019).

Fenton işleminin, ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında çözülmüş organik karbonun karbondioksite dönüştürülmesi,  $H_2O_2$ 'nin oksijene ve suya bölünmesi ve düşük toksisite sağlanması gibi avantajları vardır. ancak, yüksek işletme maliyeti, pH ve  $H_2O_2$  konsantrasyon etkisi ve yüksek miktarda çamur üretimi gibi dezavantajları vardır (Göde vd., 2019). Bu nedenle, deri endüstrisi atık suları için heterojen fenton prosesleri kullanılmaktadır. Geleneksel fenton işlemindeki dezavantajların üstesinden gelmek için, kararlı heterojen katalizör (Niveditha ve Gandhimatha, 2020) kullanılarak heterojen fenton işlemi uygulanabilir. Katalizör, homojen Fenton işleminden farklı  $\bullet OH$  jenerasyonunun kaynağı olan  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarından oluşur (Nidheesh, 2015). Heterojen katalizörlerin örnekleri demir malzemeler, goetit ( $\alpha-FeOOH$ ),  $Fe_3O_4$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  ve benzerleridir.

Heterojen proseste, kimyasal değişikliklerin yanı sıra, reaktiflerin kütle transferi, sınırlı adsorpsiyonun meydana geldiği aktif alanlarda katalizörün yüzeyinde meydana gelen fiziksel adımlara da bağlıdır. Reaksiyonun sonunda, ürünler aktif bölgelerden desorbe edilir ve yeni reaktanlar aktif bölgelere adsorbe edilebilir. Bu nedenle, katı katalizörün kinetik oranı, etkinliği ve stabilitesi, yüzey özellikleri ve gözenek yapısından güçlü bir şekilde etkilenir (Soon ve Hameed, 2011).

Yapılan deneysel çalışmada deri endüstrisi atık sularının arıtılmasında heterojen fenton yöntemi, sono fenton yöntemi ve adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. pH, kil miktarı, hidrojen peroksit konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi etkileri incelenmiş ve deri endüstrisi atık suları için optimum noktalar belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan kil hem adsorban hem de katalizör olarak kullanılmıştır. Kullanılan kilin demir iyonu konsantrasyonu yüksektir, doğada kolayca bulunabilir ve oldukça ucuzdur. Deneyler sonucunda adsorpsiyon yöntemi, sono fenton yöntemi ve heterojen fenton yöntemi karşılaştırılmıştır. Sono fenton yöntemi ile yapılan deneylerde daha yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir.

## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1.Deri Endüstrisi Atıksuları

Deri, deri ürünleri, deri levhalar ve kürk üretimi çok sayıda yan ürün, katı atık, farklı miktarda kirletici içeren yüksek miktarda atık su ve havaya emisyon üretir. Tabakhane atık sularının doğal su kütlelerine kontrolsüz salınımı, insanlar ve çevre kirliliği için sağlık risklerini arttırmaktadır. Islak mavi, kabuk deri veya bitmiş deri üreten ham deri işleme tabaklarından kaynaklanan atıklar, çoğu durumda üç değerlikli krom (Cr) ve sülfid bileşikleri içerir. Organik ve diğer bileşenler, yüksek BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerlerinden sorumludur ve büyük bir kirlilik yükünü temsil ederek teknik sorunlara, karmaşık teknolojilere ve atık su arıtımı ile ilgili yüksek maliyetlere neden olur.

#### 2.1.1.Deri Üretimi

Deri işleme endüstrisi, tipik olarak yüksek organik yük, kimyasal oksijen talebi (KOİ), biyokimyasal oksijen talebi (BOD), toplam organik karbon (TOC), çözünmüş organik karbon (DOC), yüksek askıda katı maddeler, organik azot ve amonyak, yıkama suyu dayanıklılığı, yüksek tuzluluk (toplam çözünmüş seviyeler) içerir (Sawalha vd., 2019). Bu nedenle, deri atıkları çok toksiktir, çevreye yanlış atılırsa insan, hayvan ve bitki sağlığı için risk oluştururlar. Tabakhane atık sularının kirlilik yükleri büyük ölçüde değişiklik gösterir ve kullanılan hammaddelere, kimyasallara ve deri işleme adımlarına bağlı olarak değişir (Aline vd., 2020).

Deri üretiminde tabaklama işlemi derilerin ön tabaklama, tabaklama, ıslak terbiye ve son işlem olmak üzere dört ana aşamada gerçekleşir.

### **2.1.1.1. Ön Tabaklama İşlemi**

Temizlik ve kondisyonlama postları ve derileri atık yükünün en büyük kısmını oluşturur. Ön tabaklama işlemi soaking (yumuşatma işlemi), et ayırma ve kırpma işlemi, Kireçten arındırma, Asitle temizleme işlemi ve yağdan arındırma işlemlerinden oluşur.

- **Soaking:** Korunmuş ham deriler normal su içeriğini geri kazanır. Kir, gübre, kan, koruyucular (sodyum klorür, bakterisidal) vb. kirliliklerden arındırılırlar.
- **Et Ayırma ve Kırpma İşlemi:** Yabancı doku alınır. Tüy alma, saçın ve epiderminin alkali bir sülfid ve kireç ortamı ile kimyasal olarak çözülmesi ile yapılır. Mezbahada deriden sonra deride aşırı et olduğu görülüyorsa, et genellikle tıraşsız ve kireçlenmeden önce gelir. Kireçleme ve dış çıkarma işlemleri, en yüksek KOİ değerine sahip atık akışını üretir.
- **Kireçten arındırma:** Tüysüz, etli ve alkaline deriler asit amonyum tuzları ile nötrale edilir ve sindirim sisteminde bulunanlara benzer şekilde saç kalıntılarını gidermek ve proteinleri parçalamak için enzimlerle işlenir. Bu işlem sırasında saç kökleri ve pigmentler çıkarılır. Bu, atık sulardaki amonyum yükünün büyük bir kısmı ile sonuçlanır.
- **Asitleme:** Asit likörü ve tuzları ekleyerek postun asitliğini pH=3 değerine yükselterek krom tanenlerin post içine girmesini sağlar. Gizlenmenin şişmesini önlemek için tuzlar eklenir. Koruma amacıyla, genellikle ağırlıkça % 0.03 - 2 fungusitler ve bakterisitler uygulanır.
- **Yağdan arındırma:** Normalde ıslatma, asitle temizleme veya bronzlaşma işleminden sonra, yağdan arındırma işlemi organik çözücüler veya yüzey aktif maddeler tarafından gerçekleştirilir ve bu da atık suda daha yüksek bir KOİ değerine yol açar (Karabay, 2008).

### **2.1.1.2. Tabaklama**

Tabaklama işleminde prensip olarak krom tabaklama ve bitkisel tabaklama olmak üzere iki süreç vardır.

#### **➤ Krom Tabaklama:**

Dekapajdan sonra pH değeri düşük olduğunda krom (III) tuzları eklenir. Kromu sabitlemek için, bir baz ilave edilerek pH yavaşça arttırılır. Krom tabaklama işlemi, krom iyonlarının kolajende serbest karboksil gruplarıyla çapraz bağlanmasına dayanır. Postu bakterilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklı hale getirir. Krom tabaklanmış deride kuru ağırlıkça yaklaşık % 2-3 Cr (III) bulunur (Karabay, 2008).

#### **➤ Bitkisel Tabaklama:**

Bitkisel tabaklama genellikle bir dizi fiçıda (önce sıvının çalkalandığı külbütörlü fiçılar ve ikinci olarak çalkalama fiçıları çalkalama olmaksızın), tabaklama çözeltisinin artan konsantrasyonları ile gerçekleştirilir. Bitkisel tanenler, pirogallollerin türevleri olan hidrolize edilebilir tanenler ve katekolün türevleri olan yoğunlaşmış tanenler olarak sınıflandırılan iki tip polifenolik bileşiktir. Bazı durumlarda, ağırlıkça % 50 kadar tanen, post içine dahil edilir.

### **2.1.1.3. Islak Terbiye**

Islak bitirme işlemleri bazen tek bir şamandıra içinde gerçekleştirilir. Krom tabaklanmış postlar genellikle yeniden tabaklama yapılır. Islak terbiye sırasında birden fazla tabaklama maddesinin arzu edilen özellikleri birleştirilir ve uygun dolgu, pürüzsüzlük ve renk elde etmek için boya ve yağ ile işlenir. Gerçek kurutmanın gerçekleşmesine izin verilmeden önce, derileri yarma ve tıraş için uygun hale getirmek için fazla su çıkarılır. Bölünme ve tıraş, postun istenen kalınlığını elde etmek için yapılır. Islak apre atık sularındaki kirleticilerin bileşimi, boyaların, yağın varlığı nedeniyle karmaşıktır (Karabay, 2008).

#### **2.1.1.4. Son işlem**

Yeniden tabaklama ve kurutma işleminden sonra ortaya çıkan kabuk, bir dizi son işlemden geçirilir. Bu operasyonların amacı saklamayı daha yumuşak yapmak ve küçük hataları maskeleyektir. Post organik bir çözücü veya su bazlı boya ve vernik ile işlemden geçirilir. Nihai ürün, ağırlıkça % 66 ila % 85 kuru maddeye sahiptir. Çevresel hususlar esas olarak atık suya da ulaşabilen son işlem kimyasalları ile ilgilidir (Karabay, 2008).

#### **2.1.2. Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı**

Tabaklama endüstrisi dünyanın en eski endüstrilerinden biridir ve bu atıkların arıtılması ve bertaraf edilmesi sorunu muhtemelen endüstrinin kendisi kadar eskidir. Deri endüstrisi atıksuları yüksek miktarda kirlilik içerdiğinden arıtılması oldukça zor sulardır. Tabakhanelerden kaynaklanan atıksular çok farklı şekillerde arıtılmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularının verimli ve maliyeti daha az biçimde arıtılması için derinin işlenmesi aşamasında krom ve sülfürlü atıksular ayrı yerlerde toplanarak bir ön işlemden geçirilmelidir. Kireçten arındırma işleminde oluşan atıksular genellikle sülfürlü atıksulardır ve bu atıksuların arıtılmasında genellikle nötralizasyon, karbonizasyon ve sülfür oksidasyonu uygulanır. Kromlu atıksuların arıtımında ise ön işlem uygulandıktan sonra basit bir çöktürme işlemi yeterli olmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992). Ancak deri üretim sürecinin yapısı nedeniyle, çeşitli işlemlerde farklı özelliklere sahip atık sular oluşur. Bu nedenle, deri endüstrisinin atıksu karakteri ve arıtılabilirlik kriterlerine göre açık bir şekilde sınıflandırılması mümkün değildir (Töre vd., 2004). Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre deşarj standartları Çizelge 2.1 'de verilmiştir.

**Çizelge 2. 1.**Atıksu Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Deri Atıksuları Deşarj Standartları (Küçükpelvan vd., 2017)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/l)	300	200
AKM	(mg/l)	125	-
Yağ ve Gres	(mg/l)	30	20
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/l)	2	1
Krom (Cr <sup>+6</sup> )	(mg/l)	0.5	0.3
Toplam Krom	(mg/l)	3	2
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt – C <sub>0</sub> )	280	260

Deri atık sularındaki bileşiklerin geleneksel işlemlerle giderilmesi zordur. Etkin bir şekilde arıtılması gereken deri atık suları genellikle biyolojik arıtma ile arıtılır. Biyolojik arıtma deri atık suları için ucuz ve çevre dostu olmasına rağmen, verimsiz olduğu bilinmektedir (Dua vd., 2020). Bu nedenle, deri endüstrisi atıksularının arıtımında ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesleri, adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi gibi birçok arıtım metodu denenmiştir (Lofrano vd., 2013).

## 2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, organiklerin oksidatif olarak parçalanması amacıyla hidroksil radikalleri ( $\cdot\text{OH}$ ) üretilmesi prensibine dayanan teknolojiler olarak tanımlanır. Oldukça geniş kullanım alanına sahip olan ileri oksidasyon prosesleri seçici olmamaları ve verimli arıtım sağladığından dolayı özellikle son yıllarda atıksu arıtma teknolojileri için ümit verici bir yöntem olarak görülmektedir (Wang ve Xu, 2011). İleri oksidasyon prosesleriyle birçok organik kirlenici ( deterjan, klorlu organikler, boyalar, fenoller, pestisitler vb.) etkin bir biçimde giderilebilir. Ayrıca ileri oksidasyon prosesleriyle siyanür vb. bazı metallerin giderimi üzerine çalışmalar yapılarak verimli sonuçlar elde edilmiştir ( Kılıç ve Kestioğlu, 2008). AOP'lerin etkinliği, en önemlileri hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) olan reaktif serbest radikallerin üretimine bağlıdır (Wang ve Xu, 2011).



### 2.2.1. Hidroksil Radikali

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikali su arıtımında özellikle organik madde oksidasyonu potansiyeli yüksek olan en reaktif oksitleyici maddedir. Hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>) çok seçici değildir ve suda bulunan çok sayıda organik ve inorganik kimyasal madde ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Deng ve Zhao, 2015). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar. Çizelge 2.2’de suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere hidroksil (OH) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

**Çizelge 2. 2.Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri**

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
·OH	2.80
O(1D)	2.42
O <sub>3</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
Perhidroksi Radikali	1.70
Permanganat İyonu	1.67
ClO <sub>2</sub>	1.50
Cl <sub>2</sub>	1.36
O <sub>2</sub>	1.23

### 2.2.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Avantajları ve Dezavantajları

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

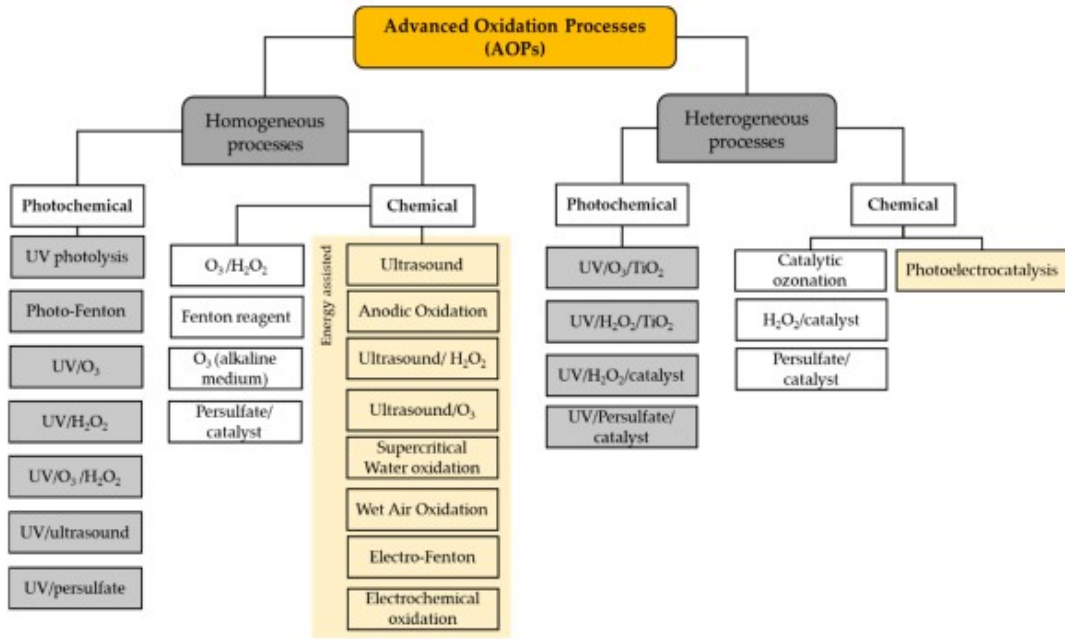
- Güçlü oksidan olan OH radikallerinin oluşumu sağlanır,
- Kısa arıtım sürelerinde gerçekleşir,
- Genelde çamur/gaz emisyonu oluşturmaz,
- Birçok organik ve inorganik kirliliğin arıtımı için verimlidir, (Yalabık, 2010)
- Başka bir faza kirlilik transferi olmadan toksik organik bileşikleri yok eder,
- Su dezenfeksiyonu için de çalışır,
- Gelişmekte olan ülkelerdeki küçük ölçeklere uyarlanabilir (Munter, 2008).

İleri Oksidasyon proseslerinin dezavantajları aşağıda verilmiştir;

- OH radikalleri seçici olmadığından dolayı hedeflenmeyen organikler maddelerin oksitlenmesi sağlanır,
- Sıcaklık, pH, reaksiyon süresi gibi parametrelerin sürekli kontrolünün gerçekleştirilir,
- KOI değerinin 1000 mg/L konsantrasyondan daha düşük değerlerde etkin olabilir (Kitiş vd., 2009),
- Askıda katı madde miktarının, bulanıklığın arıtım verimini etkiler,
- Kimyasallar ve enerji girdisi nedeniyle yüksek işletme maliyeti (elektrik enerjisi, UV lambaların değişim masrafı) gerektirir (Kommınenı vd., 2008).

### 2.2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması

İleri oksidasyon prosesleri homojen ve heterojen prosesler olarak iki kısma ayrılır. Sınıflandırma detaylı olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Pouan vd., 2015).



Şekil 2. 1. İleri oksidasyon proseslerinin detaylı sınıflandırılması

## 2.3. Ozon Temelli İleri Oksidasyon Prosesleri

### 2.3.1. Ozonlama

Oksijenin allotropik şekli olan ozonda iki oksijen atomu bir molekül oluşturmaya çalışırken üçüncü atom bu yapıdan ayrılmaya çalışır. Bu nedenle okside olabilen yapılarla bu oksijen atomu kolaylıkla birleşeceğinden dolayı ozon güçlü bir oksidan yapıya sahiptir (Eren, 2018). Ozonun parçalanabilir yapıda olması ozonun yüksek kimyasal enerjili olmasına sebep olmuştur (Wang vd., 2003). Bu nedenle ozon su arıtım proseslerinde, dezenfeksiyon işlemlerinde ve biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşiklerin arıtımında kullanılmaktadır (Glaze vd., 1987). Ozon üretimi pahalı olduğundan dolayı

ozonun tek başına kullanımını ekonomik değildir. Bu nedenle foto Ozonlama ( $O_3 + UV$ ), Ozon–Hidrojen Peroksit Prosesi,  $O_3/H_2O_2/UV$  Prosesleri geliştirilmiştir (Eren, 2018).

Ozonlama genellikle yüksek pH değerlerinde ( $pH > 11$ ) gerçekleştirilir. Gerçekleşen tam tepkime Reaksiyon (2.1)'de verilmiştir.



Ozonlama proseslerinde karbonat, bikarbonat, humik maddelerin organik içeriklerinin bulunduğu ortamda zincir şeklinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda hidroksil radikalleri oluşur. Tepkime ortamında kirleticiler hidroksil radikallerince tepkimeye girerler (Birgöl, 2006). Yüksek pH değerinde karbonat iyonları bikarbonat iyonlarına göre hidroksil radikalleriyle daha fazla tepkimeye girerler. Ayrıca nötr pH değerinde kirletici maddelerin hidroksil radikalleri ile reaksiyonlarıyla ozonla reaksiyonları aynı anda gerçekleşebilir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

### 2.3.2. $H_2O_2/O_3$

Yapılan çalışmalar sonucunda ozon ile oksidasyonun artırım verimliliğini artırmak için, ozonun hidrojen peroksit ile ilişkilendirilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Hidrojen peroksit ve ozon arasındaki tepkime, Reaksiyon (2.2) de verilmiştir. Ozonun hidrojen peroksit ile tepkimesi sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Fischbacher vd., 2013).



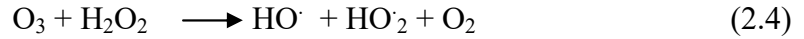
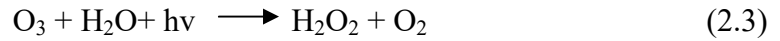
Hidrojen peroksit, serbest radikaller ( $HO\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ ) oluşturmak için ozonla iyonize formda bulunan  $HO_2\cdot$  çok hızlı reaksiyona girer.

Hidroksil radikallerine bağlı bir iyileşmeye rağmen, bu sistemin yavaş reaksiyon hızına bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, O<sub>3</sub>'ün düşük çözünürlüğü ve yüksek enerji tüketimi bu süreçte sınırlayıcı faktörlerdir (Fischbacher vd., 2013).

### 2.3.3. Ozonun fotolizi (O<sub>3</sub> / UV)

Ozonun sulu çözelti içinde fotolizi, hidroksil radikallerine ayrışmasını başlatan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretir. Böylece UV ışınlanması HO radikallerinin oluşmasıyla kirletici maddelerin bozunmasını artırır (Papic vd., 2009). Bu sürecin etkinliği kullanılan ozon miktarına ve uygulanan ışınlama dalga boylarına bağlıdır (Munir vd., 2019).

Ozonlamanın sahip olduğu dezavantajlarına ışınlamanın da sınırlamaları eklenir (Medellin vd., 2013). Bu sınırlamalar lambanın spektral ve geçirgenlik özellikleri, kirletici türleri ve çok yüksek seviyelerde radyasyon olduğu durumlarda çözeltinin bulanıklığıdır.



Kuvvetli bazik bir ortamda, ozon hızla hidroksil radikallerine ve süperoksit radikallerine ayrışır (Medellin vd., 2013).

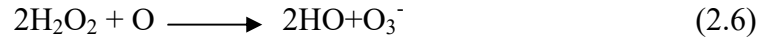
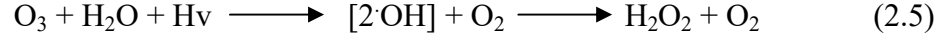
### 2.3.4. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Prosesi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / O<sub>3</sub> / UV sisteminde, OH radikallerinin oluşmasına neden olabilecek çok çeşitli bireysel süreçler vardır. Bu nedenle, bu üçlü sistem, farklı üniter veya ikili sistemlerin entegrasyonunun bir sonucu olarak düşünülebilir, Bu sistemler;

- (a) Doğrudan fotoliz.
- (b) Sadece ozonlama.
- (c) O<sub>3</sub>'ün UV fotolizi.
- (d) O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin birleşik etkisi.

(e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin UV fotolizidir.

Tüm bu işlemler, doğrudan veya dolaylı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumuyla (ve / veya bununla reaksiyon ile) ilişkili reaksiyonlar dizisi aracılığıyla diğerlerinin yanı sıra H<sub>2</sub>O radikallerinin oluşmasına neden olur.



Üçlü O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV sisteminin ana avantajı, ozonun ayrışmasının aynı anda hidrojen peroksit ve UV ışınlaması varlığı ile hızlandırılmasıdır, böylece ·OH radikallerinin artan oranda üretilmesini sağlar. Ayrıca, ılımlı koşullar altında da (atmosfer basıncı ve oda sıcaklığı) uygulanabilir. Bununla birlikte, sistemi oluşturan üç elementin (yani, ozon, hidrojen peroksit ve UV ışığı) yüksek maliyetleri, bu sürecin daha geniş bir kullanımını sınırlayan dikkate değer bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sonuç olarak, bu üçlü sistemin kullanımı, genellikle, yeniden kirletici kirleticilerin yeterli şekilde parçalanmasını ve mineralizasyonunu sağlamak için yüksek derecede kirlenmiş atık suların arıtılmasıyla sınırlıdır (Correa vd., 2019).

## 2.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Temelli İleri Oksidasyon Prosesleri

Hidrojen peroksit, kontaminasyonun önlenmesi için yaygın olarak kullanılan güvenli, bol ve kullanımı kolay bir kimyasal reaktiftir. Bununla birlikte, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kendisi iyi oksitleyici özellikler göstermez ve daha etkili olabilmesi için diğer maddeler veya katalizörler ile birleştirilmesi gerekir (Correa vd., 2019).

### 2.4.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV Prosesleri

Ultraviyole radyasyon dünya çapında su ve atık su arıtımı için yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu alanda giderek daha fazla uygulamaya sahiptir. Çok sayıda çalışma bu tedavinin farklı yüzey suyu türlerinde bulunan ilaçların ortadan kaldırılmasında yararlı olduğunu göstermektedir (Ryan vd., 2011).

Bununla birlikte, bu teknoloji sadece ışığa duyarlı bileşikler içeren ve düşük KOİ seviyesine sahip sular (örneğin nehir ve içme suyu) için geçerlidir (Homem ve Santos, 2011). Öte yandan, kanalizasyon arıtma tesislerindeki atık sular, işlemi engelleyebilen yüksek konsantrasyonlarda organik bileşikler içerebilir (Jiao vd., 2008).

Bu durumlarda, UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon ve hidroksil radikallerine karşı düşük reaktivite gösteren, ancak belirgin şekilde fotoaktif olan organik moleküllerin uzaklaştırılması için özellikle çekici bir alternatiftir. UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemi, iki kimyasal işlemin ortak etkisinden yararlanır:

(a) UV fotolitik yeteneği (doğrudan veya dolaylı olmasına bakılmaksızın),

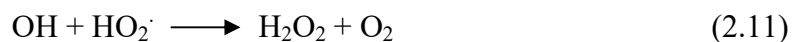
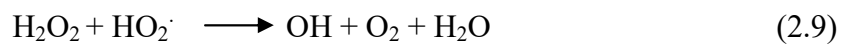
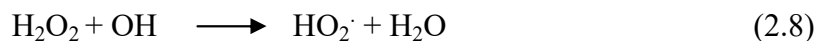
(b) Çözünmüş kirleticilerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içindeki O-O bağının homolitik bölünmesinde üretilen OH OH radikalleri ile reaksiyonu.

Hidrojen peroksit mevcudiyeti ile katalize edilen sulu çözeltide organik bir bileşiğin fotolizinin çok karmaşık bir işlem olduğu söylenebilir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV sisteminin başarısı, fotolitik degradasyonun ilk aşamasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotokatalitik ayrışmasından hidroksil radikallerinin ( $\cdot$  OH) stokiyometrik oluşumunda yatmaktadır (Baxendale ve Wilson, 1957):



Bu işlemin kuantum verimi çok yüksektir, absorbe edildiği gibi maksimum iki hidroksil radikali oluşturur ve uygulanan dalga boyuyla değişmez (Goldstein vd., 2007).

Ardından, bir dizi radikal reaksiyon gerçekleşir:



Reaksiyonlarda hidrojen peroksitin fotolitik bölünmesinin,  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin oluşumuna yol açmasına rağmen, yüksek  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarının ortaya çıkması, hidroksil radikalleri ve dolayısıyla oksidasyon işleminin etkinliğini engelleyebilir. Sonuç olarak,  $\text{H}_2\text{O}_2$  başlangıç konsantrasyonu, çıkarma işleminin verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için dikkatlice ayarlanmalıdır. Ayrıca  $\text{H}_2\text{O}_2$ , işlemin toplam işletme maliyetini artıran pahalı bir reaktiftir (Cédat vd., 2016).

Yüksek derecede reaktif OH radikalleri oluştuğunda, organik bileşik ile farklı mekanizmalarla reaksiyona girerler: Molekülün doğasına ve fonksiyonel gruplarına bağlı olarak bir hidrojen atomunun soyutlanması,  $\text{C} = \text{C}$  çift bağlarına eklenmesi veya elektron transferi. En genel reaksiyon yolu, bir hidrojen atomunun soyutlanması ve sonuçta meydana gelen organik radikal  $\text{R}_1$ 'nin üretilmesidir, bu da peroksit organik radikali  $\text{RO}_2 \cdot$  oluşturmak üzere çözülmüş  $\text{O}_2$  ile hızla reaksiyona girer (Legrini vd., 1993). Bu organik radikaller, hidrojen peroksit, hidroperoksit radikalleri, formaldehit gibi diğer yan ürünlerle birlikte başlangıç bileşiğinin farklı bozunma ürünlerine yol açan bimoleküler reaksiyonlarla ayrışır.

Son olarak, hidroksil radikallerinin kendilerinin dimerizasyon reaksiyonları oluşur (Bielski vd., 1985).



#### 2.4.2. Fenton Benzeri Proses

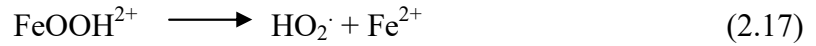
Fenton proseslerin kullanmanın ana dezavantajı, reaktiflerin, yani  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin maliyetidir. Bu nedenle, fiyatı  $\text{Fe}^{2+}$  tuzlarınınkinden daha düşük olan  $\text{Fe}^{3+}$  yerine  $\text{Fe}^{3+}$  tuzları koymak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Fenton benzeri processte başlangıçta kullanılan reaktif, hidrojen peroksidin hidroksil radikallerine ayrıştığı  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  karışımıdır. Reaksiyondan sonra  $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{Fe}(\text{II})$  'ye indirgenir:





Yapılan literatür çalışmalarında,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin ayrışma hızının ve organik çözünenlerin oksidasyon hızının  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$  kullanılarak  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 'den belirgin şekilde daha yavaş olduğunu, bunun pH = 3'te optimal bir sonuca ulaşıldığını göstermiştir (Gallard ve Leat, 2000).

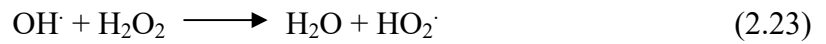
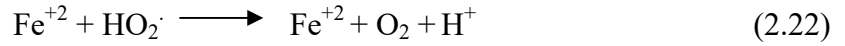
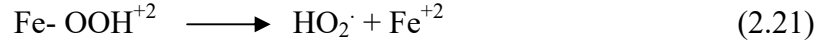
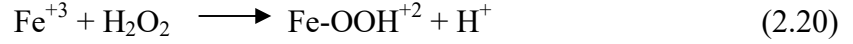
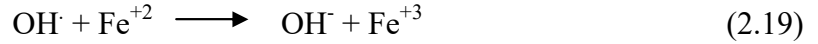
Ek olarak, Fenton benzeri işlem peroksil radikalleri ( $\text{HO}_2 \cdot$ ) üretir:



Homojen Fenton veya Fenton benzeri işlemlerin, kirletici giderimi açısından ve kullanım kolaylığı açısından büyük ölçüde kullanılmasına rağmen, her ikisi de aşırı çamur üretimi ve sınırlı işletim aralığı gibi önemli dezavantajlar sergilemektedir. pH (genellikle 3'ün altında). Bu problemlerin üstesinden gelmek için heterojen Fenton oksidasyonu geliştirilmiştir. Heterojen Fenton oksidasyonunda hidrojen peroksit ve Fe (III) arasında, diğerleri arasında,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  veya a  $\text{FeOOH}$  gibi farklı formlarda bir reaksiyon meydana gelir. Katı katalizörler kullanılırsa, yukarıda açıklanan kimyasal reaksiyonlara ek olarak, katı katalizörün yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon meydana gelir ve bu da çamur oluşumunu azaltır (Neyens ve Baeyens, 2003).

### 2.4.3. Fenton Prosesler

En yaygın gelişmiş oksidasyon yöntemlerinden biri, 1894 yılında Henry Fenton tarafından keşfedilen Fenton proseslerdir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Fenton proseslerde, asidik şartlar altında (pH 2.5 ve 3.0 arasında),  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri sonucunda çözeltide toksik organik maddeleri ayrıştırır (Göde ve ark., 2019). Fenton proseslerde gerçekleşen tepkimeler Reaksiyon (2.18) – (2.23)'de verilmiştir (Nikravan, 2015) .

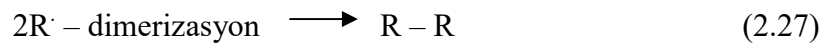
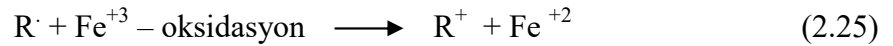


Hidroksil radikalleri organik serbest radikaller oluştururlar.



Oluşan bu radikaller

- $\text{Fe}^{+3}$  ile okside edilebilir,
- $\text{Fe}^{+2}$  ile indirgenebilir ya da dimerize edilebilir.



Fenton prosesler sırasıyla;

- ✓ pH ayarlama
- ✓ oksidasyon reaksiyonu
- ✓ nötralizasyon-koagülasyon
- ✓ çöktürme aşamalarından oluşmaktadır (Bidga, 1995)

Fenton prosesinde kullanılan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve demirin ucuz ve kolay bulunabilir olması, fenton proseslerde homojen katalitik yapının oluşması sonucu kütle aktarım sınırlamasının olmaması ve genel olarak gerçekleşen prosesin basit olması fenton proseslerin avantajlı

olmasını sağlamaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Ancak fenton proseslerin yüksek işletme maliyetleri vardır ayrıca pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi sonucunda yüksek miktarda çamur üretimi gerçekleşir (Üstün, 2003).

#### **2.4.3.1. Heterojen Fenton Prosesi**

Dar çalışma pH aralığı ile sınırlı olan ve büyük miktarda demir çamuru üreten geleneksel Fenton işleminin dezavantajlarının üstesinden gelmek için heterojen Fenton işlemi yaygın olarak incelenmiştir (Xia vd, 2011). Homojen Fenton sistemindeki katalizör Fe<sup>2+</sup>, heterojen Fenton sistemindeki katalitik aktif bileşenler içeren katı katalizör ile değiştirilir (Qian vd, 2014). Böylece Fenton katalitik reaksiyonları katı katalizör yüzeyindeki aktif bölgede meydana gelir, demir iyonlarının sızmasını önler, çalışma pH aralığını uzatır ve demir çamuru üretimini azaltır (Liu vd, 2017).

Heterojen katı katalizörlerde, demir iyonları katı desteklerin üzerinde ya da yapı içinde ve katalizörlerin gözenek / ara tabakasında "hareketsizleştirilir". Sonuç olarak, katalizörler hidrojen peroksitten hidroksil radikalleri üretme yeteneklerini koruyabilir ve demir hidroksit çökmesini önler. Demir iyonlarının sınırlı liç gösterilmesine ek olarak, katalizörler reaksiyondan sonra kolayca geri kazanılabilir ve ardışık işlemler sırasında aktif kalabilir (Hassan ve Hameed, 2011).

#### **2.4.4. Sonofenton Prosesi**

Organiklerin ultrasesle oksidasyonu, kimyasal kirleticilerin hızlı bozunması nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Francony vd., 1996). Ultrases, insan işitme üst sınırından (yaklaşık 20 kHz) daha yüksek bir frekansa sahip bir ses dalgasıdır. Uygulamada, üç farklı kullanım için üç frekans ultrases aralığı vardır bunlar;

- Geleneksel güç ultrasesi (20-100 kHz) için uygulanan nispeten düşük frekans aralığı,
- Sonokimyasal etkiler (300-1000 kHz) için uygulanan orta frekans aralığı,

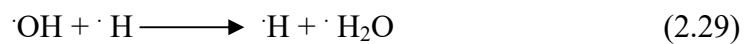
- Tanısal görüntüleme (2-10 MHz) için kullanılan yüksek frekans aralığıdır (Mason ve Cordemans, 1996).

Ultras ses dalgasının uygulanması genişleme ve sıkıştırma döngüleri oluşturur. Genleşme döngüsü sıvıdaki basıncın azalmasına neden olur ve ultrason basıncının büyüklüğü yeterince büyükse, akustik kavitasyona, buhar ve / veya gazla dolu kabarcıkların oluşumuna, büyümesine ve patlamasına neden olabilir. Kabarcıkların büyümesi ve patlaması, gaz ve sıvının fiziksel özelliklerinden, sıvı içinde bulunan gaz çekirdeğinin başlangıç boyutundan ve ultrason frekansından ve yoğunluğundan etkilenir. Patlamadan önce, boşluklar ultrason dalgasının genişleme ve sıkıştırma döngülerini takip ederek boyutta salınır. Bu kavitasyon kabarcıkları patlayıcı bir şekilde çöktüğünde, baloncuklardaki basınç ve sıcaklık sırasıyla birkaç yüz atmosfere ve birkaç bin Kelvin'e ulaşabilir (Susick ve Doktycz, 1990).

Bu koşullar altında, organik bileşikler doğrudan pirolitik bölünme ile ayrıştırılır. Öte yandan, piroliz ile oluşan hidroksil radikalleri de organiklerin bozulmasına yardımcı olur. Bu nedenle, sonokimyada üç potansiyel reaksiyon bölgesi vardır bunlar;

- Kavitasyon kabarcıklarının içi,
- kavitasyon kabarcığı ile sıvı faz arasındaki arayüzey bölgesi,
- Sıvı fazdır (Liang vd., 2007).

Hidroksil radikalleri, suyun pirolizi ile üretilirler. Üretilen radikaller bir gaz kabarcığı ve / veya dökme çözelti içinde çeşitli kimyasal reaksiyonlara girebilir. İlgili bazı tipik reaksiyonlar Denklemlerde gösterilmiştir (Serpone vd., 1994).



Yüksek buhar basıncına sahip hidrofobik kimyasalların, kavitasyon kabarcıkları içinde esas olarak termal ayrışmaya maruz kaldığı kanıtlanmıştır (Drijvers vd., 1999). Ancak düşük buhar basıncına sahip hidrofilik bileşikler, dökme çözelti içinde kalma eğilimindedir. Bu nedenle, bu bileşikler için ana reaksiyon bölgesi, bir oksidatif bozunma ile kolayca yok edilebilecekleri sıvı faz bölgesidir. Fakat boşlukların çökmesi sırasında yeterli miktarda hidroksil radikali sıvı fazına atılır. Yığın çözeltisindeki hidroksil radikal konsantrasyonunu arttırmak için Fenton ve sonoliz birlikte kombine edilebilir. Bu yöntemler, ultrason ve Fenton'un reaktifinin avantajlarından faydalanarak organik kirleticilerin daha fazla parçalanmasını sağlar (Liang vd., 2007).

#### **2.4.5. Fenton Prosesi Etkileyen Parametreler**

##### **2.4.5.1. pH Etkisi**

Fenton prosesi, esas olarak demir ve hidrojen peroksit türlendirme faktörlerinden dolayı çözelti pH'ına büyük ölçüde bağlıdır. Fenton reaksiyonu için optimum pH'ın, hedef substrata bakılmaksızın 3 civarında olduğu yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur (Rivas vd., 2001).

Fenton reaktifinin aktivitesi, nispeten aktif olmayan demir oksohidroksitlerin varlığı ve ferrik hidroksit çökelti oluşumu nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde azalır (Parsons, 2004). Bu durumda, daha az serbest demir iyonlarının varlığı nedeniyle daha az hidroksil radikalleri üretilir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli, artan pH ile azalır (Szpyrkowicz., 2001).

pH değerinin 3'ün altında olduğu durumlarda bozunma verimliliğinde azalma gözlenmiştir (Kavitha ve Palanivelu, 2005). Çok düşük pH değerlerinde, hidrojen peroksit ile diğer türlere göre daha yavaş reaksiyona giren demir kompleks türleri oluşturur (Xu vd., 2009). Ayrıca hidrojen peroksit, yüksek konsantrasyonda H<sup>+</sup> iyonları varlığında kararlı oksonyum iyonu [H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] + oluşturmak üzere çözülür. Oksonyum iyonları hidrojen peroksidi daha kararlı hale getirir ve demir iyonları ile reaktivitesini azaltır (Kwon vd., 1999). Bu nedenle, Fenton işleminin organik bileşikleri ayrıştırma etkinliği hem yüksek

hem de düşük pH'da azalır. Böylece yeterli bir pH kontrolü proses verimliliğini artıracaktır.

#### **2.4.5.2. Demir iyonu konsantrasyonu**

Genellikle, demir iyon konsantrasyonundaki artışla bozunma hızı artar (Lin ve Lo, 1997). Bununla birlikte, artış derecesinin yapılan deneysel çalışmalarda bazen belirli bir demirli iyon konsantrasyonunun üzerinde marjinal olduğu görülmektedir (Lin vd., 1999) . Ayrıca, demir iyonlarındaki muazzam bir artış, atık akışının toplam çözünmüş katı içeriğinde bir artışa katkıda bulunacak olan, unutulmuş demir tuzlarının miktarında bir artışa yol açacaktır ve buna izin verilmemektedir. Bu nedenle, organik maddeleri yeniden mineralize etmek için demir iyonlarının optimum yüklenmesini sağlamak için laboratuvar ölçekli çalışmalara ihtiyaç vardır.

#### **2.4.5.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonu**

Hidrojen peroksit konsantrasyonu, bozunma işleminin genel verimliliğine karar vermede önemli bir rol oynar. Genellikle, kirleticinin % bozunmasının hidrojen peroksit dozajındaki artışla arttığı gözlenmiştir (Kang ve Hwang, 2000). Bununla birlikte, işletim oksidan dozajını seçerken dikkatli olunmalıdır. Fenton işlemi sırasında kullanılmayan hidrojen peroksit kısmı KOİ'ye katkıda bulunur ve bu nedenle fazla miktarda önerilmez (Lin ve Lo, 1997). Ayrıca, hidrojen peroksitin varlığı organizmaların birçoğu için zararlıdır ve Fenton oksidasyonunun biyolojik oksidasyon için bir ön işlem olarak kullanıldığı genel bozulma verimliliğini önemli ölçüde etkileyecektir (Ito vd., 1998). Hidrojen peroksitin bir başka olumsuz etkisi, büyük miktarlarda hidrojen peroksitte oluşan üretilen hidroksil radikallerinin atılmasıdır. Bu nedenle, hidrojen peroksitin dozajı, miktarın tamamı kullanılacak şekilde ayarlanmalıdır ve bu, laboratuvar ölçekli çalışmalara dayanılarak karşılaştırılabilir.

#### **2.4.5.4. Çalışma Sıcaklığı**

Sıcaklığın bozunma hızı üzerindeki etkisini gösteren sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca, ortam koşulları iyi bir verimlilikle güvenle kullanılabilir. Lin ve Lo yaptıkları deneysel çalışma sonucunda 30 °C'lik bir optimum sıcaklık bildirirken, Rivas ve ark., sıcaklık 10' dan 40 °C'ye çıkarıldığında bile bozunma veriminin etkilenmediğini bildirmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ekzotermik doğası nedeniyle 40 °C'nin üzerine çıkması bekleniyorsa, soğutma önerilir. Hidrojen peroksidin verimli kullanımı, hidrojen peroksidin suya ve oksijene hızla ayrışması nedeniyle azalır (Nesheiwat ve Swanson., 2000).

#### **2.4.5.5.Reaksiyon Süresi Etkisi**

Fenton proseslerde reaksiyon süresi etkisi artıtılacak olan atıksuyun kirliliğine ve arıtım yöntemine bağılı olarak değışmektedir. İleri oksidasyon prosesleri diğer arıtım yöntemlerine göre daha az reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilir. Ancak literatürde atıksuyun kirliliğine bağılı olarak reaksiyon süresi 2 - 4 saat gibi uzun sürede gerçekleşen çalışmalar vardır (Kaya, 2018).

### **2.5. Adsorpsiyon**

Gazların ayrılması, sıvıların saflaştırılması, kirlilik kontrolü gibi önemli proseslerde kullanılan adsorpsiyon iki faz arasındaki arayüzün bir ya daha fazla bileşen tarafından zenginleşmesi olarak tanımlanır (Dabrowski, 2001). Arayüzeyde adsorplanmış halde bulunan maddeye adsorplanan madde, adsorpsiyonun gerçekleştiği katı maddeye ise adsorban adı verilir. Katı ve akışkan molekülleri arasında oluşan etkiye göre adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

#### **➤ Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon (veya kemisorpsiyon), gaz (adsorbat) ile katı (adsorban) arasında geliştirilen kimyasal bağdan kaynaklanır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküller, orijinal formlarındakilere kıyasla kimliklerini kaybederler. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş bileşiklerin desorbe edilmesi için gereken enerji, fiziksel olarak adsorbe

edilen bileşiklerden çok daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyon birçok katmanı içerebilirken, kimyasal adsorpsiyon daima tek bir katmanı içerir (Schnelle ve Brown, 2001).

- Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel kuvvetler arasında Vander Wals ve elektrostatik kuvvetler bulunur. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, yüzey arasındaki doğal bir çekim olan Vander Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir çünkü fiziksel adsorpsiyondan muzdarip olan atom veya molekül, yüzey atomlarına kimyasal olarak bağlı değildir. Ancak yüzeyin belirli bir alanını kaplar. İşgal altındaki alan atomların, moleküllerin veya buharlaşmış iyonların boyutuna bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon, ters bir süreç olan aktivasyon enerjisi gerektirmez ve yüzeyde adsorbe olan atom, molekül veya iyonlar, belirli bir yüzey alanı içinde hareket etme yeteneğine sahiptir, Bu tip adsorpsiyon yüzeyde birçok tabaka içerir (Mhemeed., 2018).

### 2.5.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Literatürde kinetiği temsil etmek için yaygın olarak birinci derece kinetik model ve ikinci derece kinetik model olarak adlandırılan iki tip kinetik model kullanılır.

#### ➤ Birinci Derece Kinetik Model

Lagergren tarafından ortaya atılan birinci derece kinetik modeli Ho ve McKay tarafından önerilen biçimde kullanılmaktadır (Ho ve McKay, 1999). Ho ve McKay'a göre Eşitlik (2.33)'de verildiği gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.33)$$

$q$  adsorbe edilen çözünen madde miktarı,  $q_e$  dengedeki madde miktarını,  $k_1$  sözde birinci derece kinetik model sabitini ve  $t$  zamanı ifade eder. Bu denklem Eşitlik (2.34)'de verildiği gibi de yazılabilir.

$$q(t) = q_e - [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2.34)$$



- **İkinci Derece Kinetik Model**

İkinci derece kinetik model Ho ve McKay tarafından önerilen formda kullanılmaktadır. Denklem Eşitlik (2.35)'te verilmiştir.

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.35)$$

Bu modelde q adsorbe edilen çözünen madde miktarını, q<sub>e</sub> dengedeki madde miktarını, k<sub>2</sub> sözde ikinci derece kinetik model sabitini ve t zamanı ifade eder (Ho ve McKay, 1999).

### 2.5.2. Adsorpsiyon İzotermi

Birkaç çeşit adsorpsiyon izoterm modeli olmasına rağmen en çok kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modelidir.

- **Langmuir İzoterm Modeli**

Langmuir izoterm modeli Eşitlik (2.36)'da verilmiştir.

$$q = \frac{b q_m C}{1 + bC} \quad (2.36)$$

q<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>), adsorbantdaki maksimum adsorbat miktarı, b (l mg<sup>-1</sup>), işlemin entalpisi ile ilgili denge sabitidir. Denge, adsorbe edilen ve desorbe edilen moleküllerin miktarlarının (birim zaman başına) eşit olduğu, yani her iki reaksiyonun oranlarının aynı olduğu düşünülerek denklem elde edilebilir.

Langmuir izoterm modeli elde edilirken dört ana varsayım üzerinde durulmuştur. Bunlar;

1. Adsorbant ile adsorplanan madde arasında van der Waals kuvvetleri veya kimyasal bağlar yoluyla bir bağlantı kurulmalıdır.

2. Adsorpsiyon sadece tek bir tabakada gerçekleşir.
3. Yüzey homojendir. Moleküller için yüzeyin her noktasındaki enerji aynıdır.
4. Adsorbe edilen moleküller adsorpsiyonu ve desorpsiyonu etkileyemez, çünkü diğer adsorbat molekülleri ile etkileşime girmezler.

- **Freundlich İzoterm Modeli**

Freundlich izoterm modeli Eşitlik (2.37)'de verilmiştir.

$$q=aC^{1/n} \quad (2.37)$$

Eşitlikte a (mg g<sup>-1</sup>) birimsel bir konsantrasyonla adsorbe edilen kütle ve n bir ampirik sabittir. Freundlich izoterm modeli adsorplanan miktarın, basıncın artması ya da azalmasına bağlı olarak 0 ile 1 arasında değişen 1 / n üssüyle orantılı olduğunu ifade eder (Artioli., 2008).

### 2.5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyonu etkileyen parametreler;

- pH Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde ortamın asidik veya bazik olması adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Hidronyum ve hidroksil radikalleri kuvvetle adsorbe olurlar bu nedenle diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir.

- Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzotermik reaksiyon şeklinde gerçekleşir. Bu sebeple sıcaklığın azalmasıyla ters orantılı olarak adsorpsiyonun büyüklüğü artar. Adsorpsiyon proseslerinde açığa çıkan ısı genellikle kimyasal adsorpsiyonda reaksiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda ise yoğuşma ısısı derecesindedir (Fırat, 2007) .

- Adsorban Miktarı

Adsorpsiyon proseslerinde adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı adsorbanın madde miktarıyla orantılıdır. Adsorban madde miktarı arttığında yüzey alanı da artmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyonunu derecesi madde miktarı ve yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorbanın tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli olması adsorpsiyon kapasitesini artırır (Aşçı, 2006).

- Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri:

Hidrofobik yapıda olan maddelerin çözünürlüğü ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır (Fırat, 2007).

- Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon proseslerinde karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı film difüzyonu veya gözenek difüzyonuna göre değişir. Karıştırma hızı düşük olduğunda partikülün etrafında film kalınlığı fazla olur ve film difüzyonu adsorpsiyonu sınırlar. Karıştırma hızı yüksek olduğunda ise gözenek difüzyonu adsorpsiyonu sınırlar (Ekici, 2007).

- Yabancı çözünenlerin etkisi ;

Adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyon hızı adsorpsiyon ortamına eklenen diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalma gösterir. Ancak bazı durumlarda eklenen çözünen maddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu da gözlenmiştir (Aşçı, 2006).

### 3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Vilardi vd. (2018) deri endüstrisi atık suyunun arıtımında heterojen Fenton prosesi ile geleneksel Fenton prosesi yöntemlerinin etkisini araştırmışlardır. Heterojen Fenton prosesi ile arıtımında demir nanoparçacıkları katalizör olarak kullanmışlardır. pH sıcaklık, katalizör miktarı gibi parametrelerin arıtım üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Heterojen Fenton prosesi geleneksel Fenton prosesine göre daha verimli ve daha hızlı sonuçlar vermiştir. Ancak heterojen Fenton prosesinde daha fazla katalizör kullanılmıştır. Optimum noktalar  $H_2O_2 / KOİ (W / W) = 0.5$ ,  $nZVI / H_2O_2 (w / w) = 0.75$ ,  $pH = 3$  olarak belirlenmiştir. Geleneksel fenton prosesi ile heterojen fenton prosesinin birleştirilmesi sonucunda en iyi arıtım verimini elde etmişlerdir. Bu ikili kombinasyon sonucunda optimum noktalar  $H_2O_2 / KOİ (w / w) = 0.75$ ,  $Fe (II) / H_2O_2 (w / w) = 0.15$  ve  $pH = 2.5$  olarak belirlenmiştir.

Lasindrang vd. (2015), deri endüstrisi atıksularında toplam Cr, BOİ, KOİ'nin adsorpsiyon kabiliyetini arttırmak için Hindistan cevizi kabuğunun kitosan kaplama aktif kömürünün kullanımını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada IPAL olan veya IPAL olmayan sıvı atık kalitesinin özelliklerini değerlendirmek ve 7/2010 sayılı DIY yönetmeliği ile karşılaştırmak için yapılmıştır. Ayrıca deri endüstrisi atıksularında adsorban olarak kitosanla kaplı aktif kömürün kullanımının toplam Cr, BOİ ve KOİ değerlerindeki azalmasına pH ve katalizör konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda deri endüstrisi atıksularında IPAL içeren ve IPAL içermeyen sıvı atığın sıvı atık kalite standardını aştığını görmüşlerdir. Çeşitli pH değerlerinde toplam Cr, KOİ ve BOİ değerleri azalmıştır. Katalizör konsantrasyonu için yapılan deneyler sonucunda en yüksek giderim verimleri toplam Cr için %99.19, BOİ %99.95 ve KOİ %99.825'dir.

Thankappan vd. (2014) yaptıkları çalışmada sintanın deri endüstrisi atıksuyundan fenton proses ardından granül aktif karbon adsorpsiyonu ile giderimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada sintanın gideriminde pH etkisi,  $FeSO_4$  konsantrasyonu etkisi,  $H_2O_2$  konsantrasyonunun etkisi, başlangıç sintan konsantrasyonu etkisi gibi ana parametrelerin etkileri incelenerek fenton oksidasyonu ile KOİ giderim kinetiği ile granül aktif karbon

adsorpsiyon modellemesi yapılmıştır. Fenton oksidasyonunda deri atıksuyunda en iyi sintan giderimi 22.8°C'de, 500 mg/l'lik sintan başlangıç konsantrasyonunda, 500 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, 300 mg/l FeSO<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve pH=3 iken sağlanmıştır. Oksidasyon hızı hem yalancı birinci mertebe hem yalancı ikinci mertebe kinetik modellerle tanımlanmıştır. Fenton oksidasyonu ve ardından sabit yataklı kolonda granül aktif karbon adsorpsiyonu, sadece Fenton oksidasyonu ve tek başına granül aktif karbon adsorpsiyonu ile karşılaştırıldığında çözülmüş organik karbonun % 95'ten fazla çıkarılmasıyla sonuçlanmıştır. Tek tek organik fraksiyonların uzaklaştırılması kombine işlem için sadece Fenton oksidasyonuna kıyasla daha yüksektir.

Hassani vd (2017) Katyonik boya olarak bilinen BV10 boyarmaddesinin tekstil endüstrisi atıksularından giderilmesinde manyetit mineralinin öğütülmesi ile hazırlanan nano boyutlu manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) üzerinde heterojen bir sono-Fenton işlemi kullanarak incelemiştir. Manyetit örnekleri, X ışını kırınımı, yüksek çözünürlüklü tarama elektron mikroskopisi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, Brunauer-Emmett-Teller, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bilyalı öğütülmüş manyetit numunesinin katalitik aktivitesinin, fizikokimyasal özelliklerindeki iyileşme ile birlikte arttığı; heterojen sono-Fenton işlemi ile BV10 uzaklaştırılmasında en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada pH çözeltisinin, katalizör dozajının, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun, ultrasonik gücün ve başlangıç BV10 konsantrasyonunun, BV10'un uzaklaştırılma verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. BV10 boyarmaddesinin renk giderimi için optimum koşullar: pH değeri 3, katalizör dozu 1.5 g L<sup>-1</sup>, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 36 mM, ultrasonik güç 450 W L<sup>-1</sup> ve başlangıç BV10 konsantrasyonu 30 mg L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Optimum noktalarda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda BV10 boyarmaddesi için yüzde renk giderimi %75.94'tür.

Hashem vd. (2019) yaptıkları çalışmada deri atıksularında bulunan üç değerlikli kromun adsorpsiyonu için su sümbülünün biyokömür olarak kullanımını incelemiştir. Biyokömür üzerindeki üç değerlikli krom iyonu adsorpsiyon etkinliği, adsorban doz, etkileşim süresi ve nispi pH gibi parametreler dikkate alınarak araştırılmıştır. Kesikli muamele işleminde, 70 mL krom yüklü deri atık suyu adsorban olarak hazırlanmış biyokömür ile arıtılarak, sabit bir süre çalkalanıp dinlendirilmiş ve krom ve kirlilik yükü ölçülmüştür. Arıtılmamış atık su ve arıtılmış atık sudaki optimize edilmiş koşullarda krom

içeriği sırasıyla 3190.1 ve 27.3 mg / L, Biyokömür üzerinde krom iyonu adsorpsiyonu% 99'dur. Klorür, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen talebinde (KOİ) azalma sırasıyla% 56,% 93.4 ve % 92.6 olarak belirlenmiştir.

Oruç vd. (2019) yaptıkları çalışmada özellikle meyve suyu üretimi ve evsel tüketim sonrası atık olarak kalan limonları kullanarak limonla aktive edilmiş karbon hazırlamışlardır. Daha sonra indirgeyici ajan olarak sulu limon yaprakları özütü kullanılarak biyosentezlenmiş Fe-Zn nanopartiküllerle birleştirmişlerdir. Hazırladıkları katalizörü kullanarak atıksulardan reaktif 2 boyarmaddesinin giderimi sağlamak için heterojen fenton yöntemini uygulamışlardır. Heterojen fenton yönteminde optimum noktalar pH =3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 50 mM, katalizör konsantrasyonu 0.1 g/l ve sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir.

Vilardi vd. (2018) deri endüstrisi atıksularının arıtımında geleneksel fenton oksidasyonu ve heterojen fenton oksidasyonu süreçleri arasında bir karşılaştırma yapmışlardır. Heterojen fenton işleminde katalizör olarak nano sıfır değerlikli demir partiküllerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada reaksiyon süresi etkisi, pH çözeltilisinin proses verimliliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda heterojen fenton yönteminin geleneksel fenton yöntemine göre daha yüksek arıtma verimi sağladığı görülmüştür. Ayrıca heterojen fenton yönteminde daha az demir miktarda demir çamuru üretilmiştir.

Mandal vd. (2010) Deri sanayi atık suyunun Thiobacillus ferrooxidans, Fenton reaktifleri ve kombine arıtımı içeren tek aerobik arıtma yoluyla bozulmasını araştırmışlardır. Fenton'un oksidasyonunda 30 dakika boyunca pH = 3.5 ve T = 30 ° C'de bir litre atık suya 6 g FeSO<sub>4</sub> ve 266 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. KOİ, BOD<sub>5</sub>, sülfür, toplam krom ve renk analizleri yapılmıştır. Fenton proses ardından T. ferrooxidans tarafından 72 saatlik biyokimyasal muamele işlemi gerçekleştirildiğinde arıtım veriminin %100'e kadar arttığı görülmüştür.

Gerek vd. (2017) Bu çalışmada, deri endüstrisi atık suyunun elektrofenton yöntemiyle arıtılmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, elektrokimyasal arıtma sonuçları, toplam krom uzaklaştırması ve kimyasal oksijen ihtiyacı azaltımı ile değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal işlem parametreleri (reaktör tipleri, elektrot varyasyonları, elektrik akımı yoğunluğu vb.) ve işlem süresi arıtma performansını etkilemiştir. Bu çalışmada, kullanılan enerji, mevcut elektrik üretim profilinde (Türkiye ve ABD'de) tüketilen oksijenin birleşimini temsil etmektedir. Tüketilen enerji arttıkça, tüketilen oksijenin de artacağı, ayrı bir kirlenmeye (KOİ ve diğer dolaylı etkiler açısından) neden olduğu iddia edilmektedir. Kombine üretim / tüketim profilleri ile enerji verimliliği sağlayan parametre ayarları deneylerle incelenmiştir. Kombine oksijen talebinin erken arıtım aşamalarında genel bir artış sergilemeye başladığı görülmektedir. 20 mA / cm<sup>2</sup> ve pH=7 olan bir elektrik akımı ayarında, alüminyum elektrotlarla elektro-koagülasyon kullanılarak, muamele 8.33 kWh / m<sup>3</sup>'te % 82 KOİ uzaklaştırmasına (1024 mg / L ila 180.71 mg / L) ulaşır. Türkiye'deki ortalama enerji üretim ayarlarında 3,23 g/L oksijen tüketmeye karşılık gelmektedir. Elektro-Fenton kullanarak oksijen tüketimi benzer sonuçlar sergilemiştir.

Bensalah vd. (2019) yaptıkları çalışmada dietil Ftalat'ın (DEP) homojen ve heterojen Fenton oksidasyonu ile bozunması araştırmışlardır. Başlangıç pH'ı, katalizör konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve DEP'nin başlangıç konsantrasyonu gibi oksidatif bozunma kinetiği ve mineralizasyon verimi gibi çeşitli parametrelerin etkisini belirlemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışma sonucunda 100 ppm DEP, 1000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 ppm Fe+2 konsantrasyonlarında, 300 dakika reaksiyon süresinde ve pH =3.2 değerinde gerçekleşen deneylerde üretilen hidroksil radikalleri etkisiyle DEP'in fenton reaksiyonuyla tamamen uzaklaştırıldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca hidroksil radikali tarafından DEP oksidasyon reaksiyonu için mutlak oran sabitini yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda 4.4x10<sup>9</sup> M-1s-1 olarak bulmuşlardır.

Zhang vd. (2013) yaptıkları çalışmada yağlı çamurdaki petrol hidrokarbonlarını (PHC) azaltma yetenekleri açısından üç gelişmiş oksidasyon işlemi (AOP) araştırmışlardır. Bunlar sadece ultrasonik tedaviyi, yalnızca Fenton'un reaksiyon sürecini ve ultrason ve Fenton'un reaksiyonunu (US / Fenton) birlikte içerir. Deney koşulları altında, ultrasonik muamele ve Fenton'un reaksiyon prosesi, toplam petrol

hidrokarbonlarında (TPH) sırasıyla % 22.6 ve % 13.8'lik bir azalma sağlamıştır. Bununla birlikte, ultrason ve Fenton reaksiyonunun kombine işlemi için % 43.1'lik bir TPH azalması gözlenmiştir, bu da bireysel AOP'nin birbirini tamamlayıcı olduğunu göstermiştir.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Materyal

Yapılan deneysel çalışmada deri endüstrisi atıksuyu kullanılmıştır. Deri endüstrisi atıksuyu Tekirdağ / Çorlu bölgesinde hizmet veren bir deri üretim işletmesinden temin edilmiştir. Bu atıksu deri tabaklama işlemi sonrasında elde edilen atıksudur. Kullanılan atıksuyun özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 1.** Deri endüstrisi atıksuyunun özellikleri

pH	2.58
AKM (mg/l)	539
Yağ ve Gres (mg/l)	374
Dalga boyu (nm)	595
Başlangıç renk Absorbansı	3.834

Adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak, heterojen fenton ve sonofenton proseslerinde katalizör olarak kil minerali kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kil Eskişehir’de bulunan bir tuğla fabrikasından temin edilmiştir.

Yapılan tüm deneysel çalışmalarda numunelerin pH değerini ayarlamak için sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) (Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Sonofenton ve heterojen fenton proseslerinde ağırlıkça %30 hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Yağ ve gres analizi deneyinde n-Hekzan (Merck) ve sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) (Merck) kullanılmıştır.

Deneysel çalışma süresinde pH metre (Ohaus Starter 3000), hassas terazi (Ohaus Pionner), çalkalamalı su banyosu (Memmert), Spektrofotometre (Hach Lange DR 3900),

Termoreaktör (Hach Lange DR 3900) ve sonofenton cihazı kullanılmıştır. Deneyleer sırasında kullanılan cihazların fotoğrafları Şekil 4.1 'de verilmiştir.



**Şekil 4. 1.**Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

## 4.2. Yöntem

### 4.2.1. Deneysel yöntem

Yapılan deneysel çalışmada;

- Adsorpsiyon yöntemi (Adsorban / Atıksu)
- Heterojen fenton prosesi (Katalizör / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Atıksu)
- Sono fenton prosesi (Katalizör / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / US / Atıksu) uygulanmıştır

#### **4.2.1.1. Adsorpsiyon Yöntemi Deneyleeri**

Adsorpsiyon deneyleeri yapılırken 250 ml kuvars cam erlenmayere 100 ml atık su konulmuştur. Heterojen fenton deneyleerinde, toplam hacim 200 ml'dir. Adsorpsiyon yöntemini ve heterojen fenton yöntemini karşılaştırmak için, adsorpsiyon deneyleerinde toplam hacim 200 ml olmalıdır. Bu nedenle, numuneye 100 ml saf su ilave edilmiştir. Numunenin pH'ı, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Atık su numunesine adsorban olarak istenilen miktarda kil ilave edilerek deneyleer, sabit sıcaklıkta önceden belirlenmiş bir süre boyunca çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deneyleerin sonunda, çöktürme işlemi için bir süre bekletilerek oluşan berrak çözelti, numune kaplarına alınmıştır. Son olarak spektrofotometre cihazı kullanılarak renk analizi yapılmıştır.

#### **4.2.1.2. Heterojen Fenton Prosesi Denevleri**

Heterojen fenton denevlerinde, 250 ml kuvars cam erlenmayerlere 100 ml atık su alınmıştır. Atık su numunesinin pH değeri, 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Atık su numunesine bir katalizör olarak istenilen miktarda kil ilave edilmiştir. En son hidrojen peroksit çözeltilisi numuneye ilave edilerek denevler, önceden belirlenmiş bir süre boyunca sabit sıcaklıkta çalkalanan bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Denevler tamamlandıktan sonra çökelti oluşana kadar numuneye 2M NaOH ilave edilerek gerçekleştirilen reaksiyon durdurulmuştur. Çökeltme işleminin sonunda, numune kaplarına berrak bir çözelti alınarak renk analizi yapılmıştır.

#### **4.2.1.3.Sono Fenton Prosesi Denevleri**

Sonofenton denevleri gerçekleştirilirken ilk önce 100 ml atıksu behere alınmıştır. Behere alınan numunenin pH değeri istenilen değere ayarlandıktan sonra istenilen miktarda kil numune üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra hidrojen peroksit çözeltilisi hazırlanarak numuneye ilave edilmiştir. Sonofenton denevlerini gerçekleştirmek için hazırlanan numune sonofenton cihazında önceden belirlenen sürede oda sıcaklığında sonofenton cihazında gerçekleştirilmiştir. Denev sonunda cihazdan alınan numunede gerçekleşen reaksiyonu durdurmak için numune üzerine 2 M NaOH ilave edilerek çökme işlemi sağlanmıştır. Çökme işlemi için bir süre beklendikten sonra beherde oluşan berrak kısım renk analizi yapılmak üzere numune kabına alınmıştır. Denev sonucunda UV spektroskopi cihazı kullanılarak renk giderim verimi hesaplanmıştır.

#### **4.2.2. Analiz Yöntemi**

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda atıksuların;

- Renk
- KOİ
- Askıda katı madde
- Yağ ve gres analizi yapılmıştır.

#### **4.2.2.1. Renk Analizi**

Renk analizi yapılırken Hach Lange DR 3900 marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Renk analizinde ilk önce atıksuyun dalga boyunu belirlemek için spektrofotometre cihazında 320-900 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır. Tarama sonucunda atıksuyun maksimum dalga boyu 595 nm olarak belirlenmiştir. Numunelerin renk giderimleri 595 nm dalga boyunda ölçümler yapılarak hesaplanmıştır. Ayrıca deri endüstrisi atıksuyunun başlangıç renk absorbası 595 nm dalga boyunda 3.834 olarak ölçülmüştür.

#### **4.2.2.2. Askıda Katı Madde Analizi**

Askıda katı madde analizi spektroskopisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksuyu 25 ml'lik küvet içerisine konularak spektrofotometre cihazında analiz gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre cihazının askıda katı madde ölçüm Aralığı 5-750 mg/l'dir. Deri endüstrisi atıksuyunun analiz sonucunda askıda katı madde miktarı 539 mg/l olarak ölçülmüştür.

#### **4.2.2.3. Yağ ve Gres Analizi**

Yağ ve gres analizi yapılırken 100 ml numunenin pH değeri HCL ile 2'ye ayarlanmıştır. Numune asitlendirildikten sonra ayırma hunisine konularak üzerine 30 ml n-hekzan konularak çalkalanarak fazların birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Çalkalama işlemi iki kez tekrarlanmıştır. Çözücü faz ayırma hunisinden ayrılarak içerisinde yaklaşık 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bulunan süzgeç kâğıdından süzümüştür ve darası önceden bilinen bir destilasyon balonuna alınmıştır. 98 °C sıcaklıkta buharlaştırma yapılarak damıtma balonu soğutulup tartılmıştır. Yağ ve gres miktarı Eşitlik (4.1) ile hesaplanmıştır (Kawahara ve Burlington, 1994).

$$\text{Yağ ve Gres (mg/l)} = \frac{\text{Toplam Ağırlık(l)} - \text{Damıtma Balonu Ağırlığı(mg)}}{\text{Numune Hacmi (l)}} \quad (4.1)$$

Hesaplama sonucu deri endüstrisi atıksuyu için yağ ve gres miktarı 374 olarak bulunmuştur.

## 5.BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Deri Endüstrisi Atıksuyu Deneysel Bulgular ve Tartışma

#### 5.1.1. Adsorpsiyon Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma

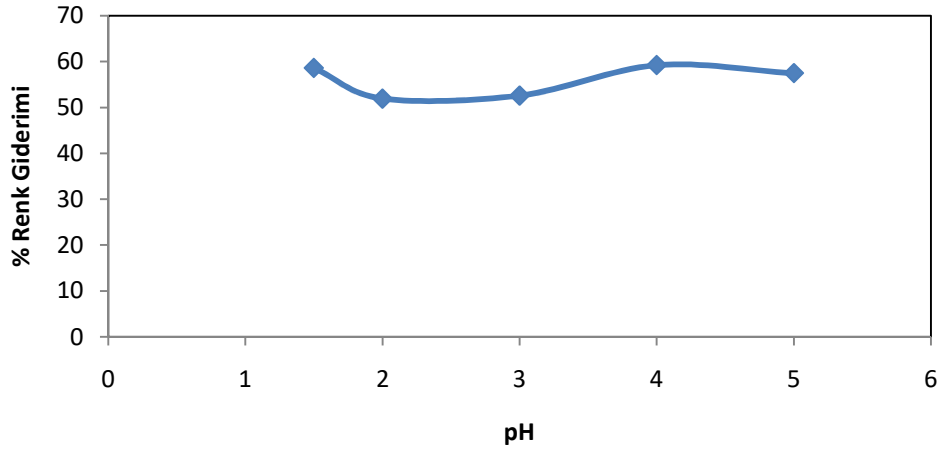
Adsorpsiyon yöntemi deneyleri gerçekleştirilerek pH etkisi, kil miktarı etkisi, sıcaklık etkisi, reaksiyon süresi etkisi parametreleri incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık değerlerinde farklı reaksiyon sürelerinde deneyler yapılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

##### 5.1.1.1. pH Etkisi

Atıksu arıtımında pH değişimi adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkilediği için oldukça önemlidir (Behzad vd.,2015). PH etkisini belirlemeye yönelik deneyler, sabit miktarda kil, sabit sıcaklık ve reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada PH değerleri 1.5, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlanmıştır. pH etkisini belirlemek için yapılan deneysel çalışmada kil miktarı 2 g, sıcaklık 30°C ve reaksiyon süresi 2 saattir. Deney sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.1 'de, çizilen grafik ise Şekil 5.1' de verilmiştir.

**Çizelge 5. 1.**Deri Endüstrisi Aıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

pH	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
1.5	1.588	58.58
2	1.844	51.90
3	1.819	52.56
4	1.564	59.20
5	1.631	57.46



**Şekil 5. 1.** Deri Endüstrisi Atık suyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin değişen pH ile değişimi

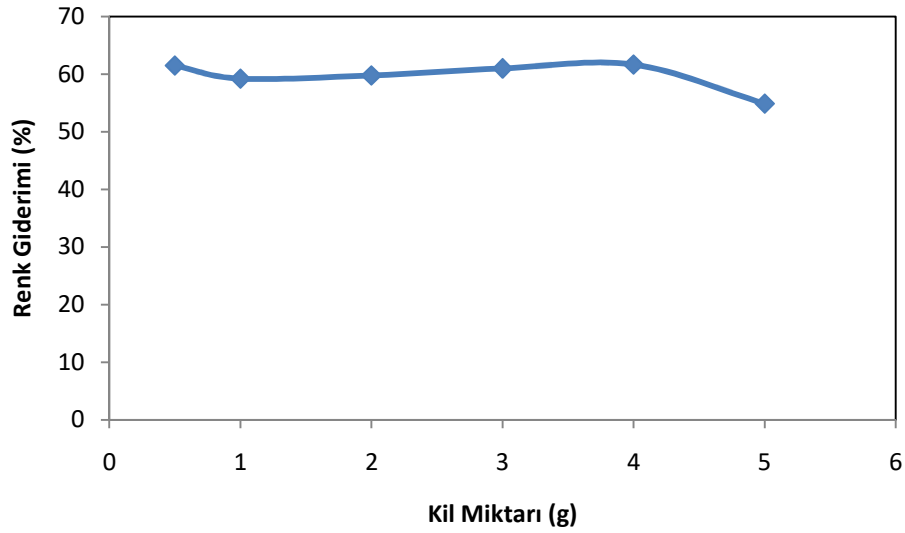
Çizilen grafik incelendiğinde maksimum renk gideriminin pH=4 değerinde en yüksek olduğunu göstermiştir. pH=4 değerindeyken renk giderimi % 59.20'dir. Maksimum renk giderimi pH=4'te en yüksek olduğundan optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir. Çizilen grafik incelendiğinde pH değeri arttıkça giderim verimi azalmaktadır. pH değerinin optimum noktadan daha yüksek değerlere çıkıldıkça azalmasının nedeni adsorpsiyonun zorlaşmasından kaynaklanmaktadır (Balcı vd., 2017). Optimum noktadan daha düşük pH değerlerinde de bir azalış görülmüştür. Çünkü düşük pH değerlerinde  $H^+$  iyonu adsorban üzerindeki aktif yüzeye tutunarak adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır (Dabrowski vd., 2005).

#### **5.1.1.2. Kil Miktarı Etkisi**

Kil miktarının etkisini belirlemeye yönelik deneyler, optimum pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 30°C'lik sabit bir sıcaklıkta iki saat boyunca gerçekleştirilirken, kil miktarı 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 g olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.2'de, çizilen grafik ise Şekil 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.** 2.Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

Kil Miktarı (g)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
0.5	1.475	61.50
1	1.561	29.21
2	1.543	59.75
3	1.497	60.95
4	1.470	61.65
5	1.730	54.88



**Şekil 5.** 2.Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi

Grafik incelendiğinde adsorpsiyon yönteminde daha yüksek kil miktarlarında daha iyi performans göstermiştir. Bu nedenle optimum kil miktarı adsorpsiyonda 4 gram olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon işlemi için maksimum renk giderimi 4 gram kil miktarında % 61.65'tir. Deneylerde kullanılan kilin artan katı- sıvı süspansiyonu nedeniyle adsorpsiyon hızı ve renk giderimi optimum noktadan sonra azalmıştır (Vimonses vd., 2009).

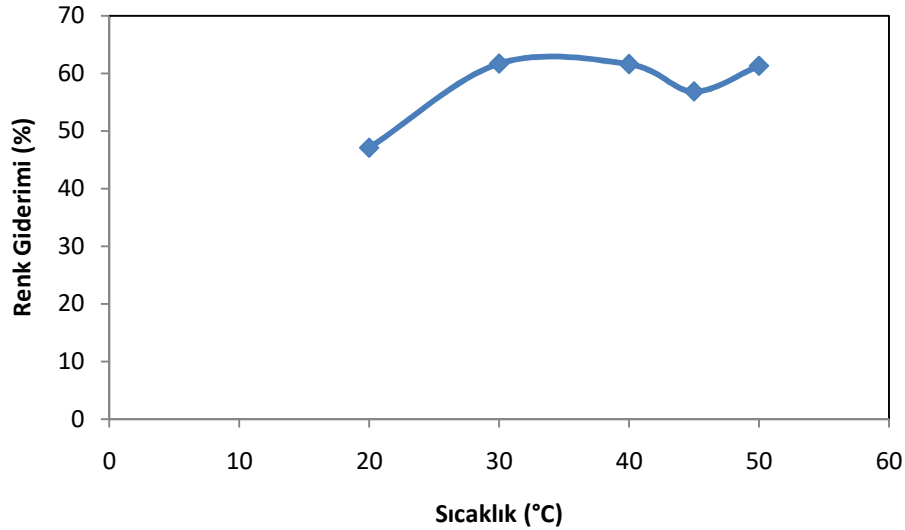


### **5.1.1.3. Sıcaklık Etkisi**

Atık su sıcaklığı ölçümü biyolojik aktivite, kimyasal, çözülebilirlik, oksijen doygunluğu ve ayrışmalarını gözlemlemek için çok gereklidir. Adsorpsiyon yönteminde sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan deneyler optimum noktalarda gerçekleştirilmiştir. 2 saat reaksiyon süresinde, pH değeri 4, kil miktarı 4 g, sıcaklık ise 20-30-40-45-50°C 'de deneyler yapılarak elde edilen veriler Çizelge 5.3, çizilen grafik ise Şekil 5.3'te verilmiştir.

**Çizelge 5. 3.**Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yönteminde değişen sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
20	2,029	47.08
30	1.470	61.66
40	1.474	61.57
45	1.655	56.83
50	1.484	61.28



**Şekil 5. 3.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yönteminde renk giderim veriminin değişen sıcaklık ile değişimi

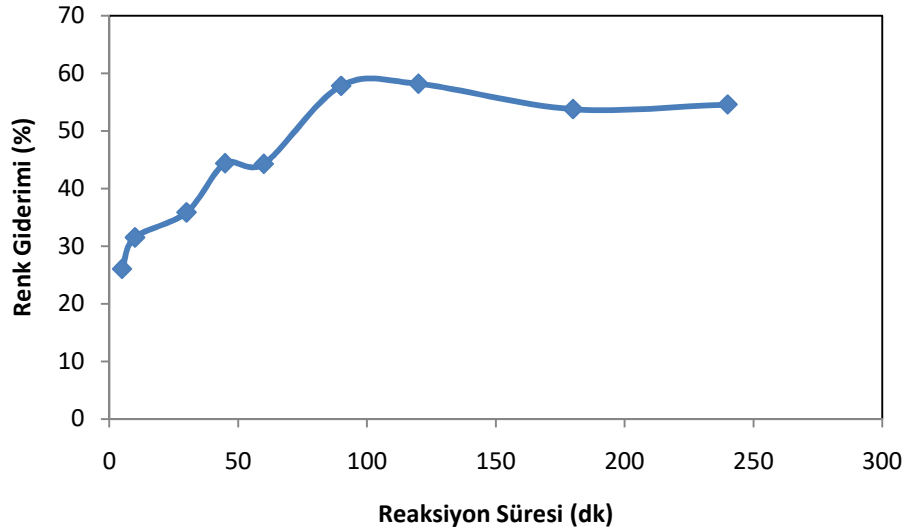
Sıcaklık etkisi sonuçları incelendiğinde, adsorpsiyon yöntemindeki maksimum renk gideriminin 30 ° C'de % 61.66 olduğu görülmektedir. Literatür çalışması sonucunda sıcaklık değerlerinin 20 - 40 ° C arasında olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, optimum sıcaklık değeri adsorpsiyon için 30 ° C'dir. Lasindrang ve arkadaşları deri endüstrisi atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda her 10°C sıcaklık artışında biyolojik aktivite ve kimyasal reaksiyonun iki kat arttığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda deri endüstrisi atıksuyunun 25.5 -30.6 °C sıcaklıkta artırılması gerektiğini bildirmişlerdir.

#### **5.1.1.4.Reaksiyon Süresi Etkisi**

Reaksiyon süresi etkisini belirlemek için yapılan deneyler pH=4, kil miktarı=4g ve 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 5-10-15-30-45-60-90-120-180-240 dk reaksiyon süreleri için ayrı ayrı deneyler yapılarak elde edilen veriler Çizelge 5.4'te, elde edilen grafik ise Şekil 5.4'te verilmiştir.

**Çizelge 5. 4.**Deri Endüstrisi Atıksuyunda adsorpsiyon yöntemiyle farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Zaman (dk)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi(%)
5	2.835	26.05
10	2.626	31.51
30	2.459	35.85
45	2.133	44.37
60	2.137	44.26
90	1.619	57.78
120	1.604	58.16
180	1.773	53.76
240	1.742	54.56



**Şekil 5. 4.** Deri Endüstrisi Atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi

Reaksiyon süresinin renk giderimi üzerine etkisi incelendiğinde optimum nokta renk gideriminin maksimum olduğu 120. Dakika olarak seçilmiştir. Bu dakikada maksimum renk giderimi %58.16'dır. Grafik incelendiğinde renk gideriminin reaksiyon süresi arttıkça arttığı ve optimum noktadan sonra ise hemen hemen dengeye geldiği görülmektedir. Optimum dengeye gelene kadar ortamda bulunan iyonların etkisiyle adsorpsiyon kapasitesi ve hızı oldukça yüksektir. Optimum noktaya kadar adsorpsiyon kapasitesinin artıp daha sonra azalması yapılan deneyler sonucunda etkin adsorpsiyon gücü olduğunu göstermektedir (Li Wang vd., 2019).

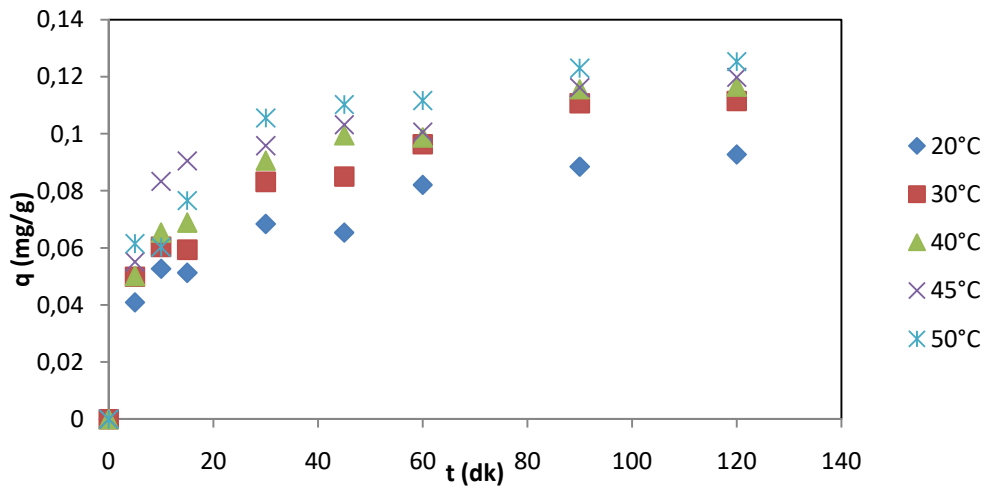
#### **5.1.1.5. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi**

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun zamanla değişimini görmek için yapılan deneyler optimum noktalarda (pH=4, kil miktarı=4g) farklı sıcaklıklarda (20-30-40-45-50°C) farklı reaksiyon sürelerinde (5-10-30-45-60-90-120 dk) gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda renk giderimi UV spektrofotometre yardımıyla elde edilmiştir. Elde edilen veriler ve Eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplanan adsorplanan miktar değerleri Çizelge 5.5'te, çizilen grafik ise Şekil 5.5'te verilmiştir.

$$q = \frac{C_0 - C}{m} * V \quad (5.1)$$

**Çizelge 5.** 5.Farklı Reaksiyon sürelerinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon değerleri ve adsorplanan miktar değişimleri

		t=5 dk	t=10dk	t=30 dk	t=45 dk	t=60 dk	t=90 dk	t=120dk
20°C	Absorbans (mg/l)	3.015	2.78	2.466	2.526	2.192	2.064	1.979
	q (mg/g)	0.04095	0.0527	0.0684	0.0654	0.0821	0.0885	0.0927
30°C	Absorbans (mg/l)	2.835	2.626	2.17	2.133	1.906	1.619	1.604
	q (mg/g)	0.04995	0.0604	0.0832	0.0850	0.0964	0.1107	0.1115
40°C	Absorbans (mg/l)	2.8316	2.526	2.022	1.845	1.86	1.522	1.504
	q (mg/g)	0.05012	0.0654	0.0906	0.0994	0.0987	0.1156	0.1165
45°C	Absorbans (mg/l)	2.7314	2.167	1.917	1.77	1.822	1.509	1.438
	q (mg/g)	0.05513	0.08335	0.09585	0.1032	0.1006	0.11625	0.1198
50°C	Absorbans (mg/l)	2.6036	2.628	1.722	1.628	1.6	1.374	1.328
	q (mg/g)	0.06152	0.0603	0.1056	0.1103	0.1117	0.123	0.1253



**Şekil 5.** 5.Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun zamanla değişim grafiği

Şekil 5.5 incelendiğinde katalizör olarak kullanılan kilin adsorpladığı miktarın sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Ayrıca reaksiyon süresi arttıkça adsorplanan miktar zamana bağlı olarak artıp belli bir değerden sonra ise dengeye ulaşmaktadır. Dengeye ulaşma süresi sıcaklıkla bağlantılı değildir. Tüm sıcaklıklar için adsorplanan miktar yaklaşık 90. Dakikada dengeye ulaşmıştır.

#### **5.1.1.6. Kinetik Çalışma**

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon hızının anlaşılması için oldukça önemli bir parametredir. Deri endüstrisi atıksularının adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında kinetik parametrelerin belirlenmesi için yapılan deneyler farklı sıcaklıklarda ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda 595 nm dalga boyunda uv spektrofotometre cihazıyla okumalar yapılmış elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uygulanmıştır. Kinetik modellere ilişkin eşitlikler Eşitlik (5.2) ve Eşitlik (5.3)'de verilmiştir.

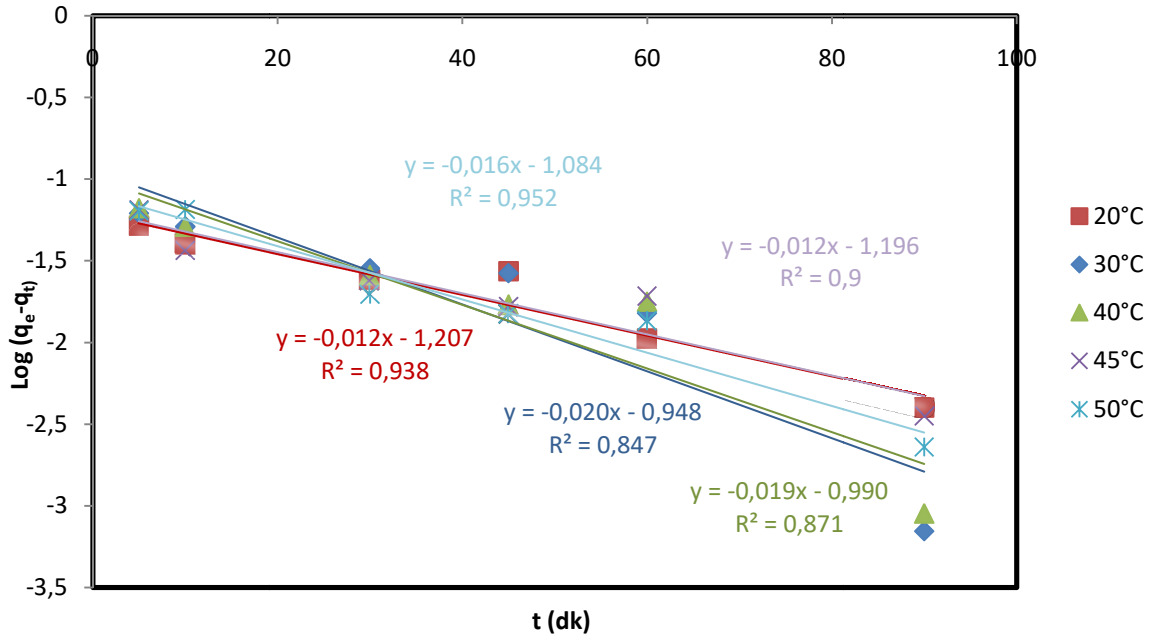
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5.2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.3)$$

Eşitliklerde verilen  $q_e$  ve  $q_t$  (mg/g) t anında adsorpsiyon kapasitesini,  $k_1$  (dk.<sup>-1</sup>) yalancı birinci derece kinetik modele ait sabit,  $k_2$  (g/ (mg.dk.)) yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabittir. Yalancı birinci derece kinetik model için Log ( $q_e - q_t$ ) değerleri t'ye karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon parametreleri bulunmuştur. Yalancı birinci derece kinetik model için elde edilen veriler Çizelge 5.6'da, veriler yardımıyla çizilen grafik ise Şekil 5.6' da verilmiştir.

**Çizelge 5. 6.Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli Belirlemek İçin Gerekli Parametreler**

	t(dk)	q <sub>t</sub>	q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub>	Log(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
20°C	5	0.04095	0.0518	-1,2857
	10	0.0527	0.0400	-1.3979
	30	0.0684	0.0243	-1.6144
	45	0.0654	0.0273	-1.5638
	60	0.0821	0.0106	-1.9747
	90	0.0885	4.2x10 <sup>-4</sup>	-2.3979
	120	0.0927	-	-
30°C	5	0.0499	0.0616	-1.2104
	10	0.0604	0.0511	-1.2916
	30	0.0832	0.0283	-1.5482
	45	0.0850	0.0265	-1.5768
	60	0.0964	0.0151	-1.8210
	90	0.1108	7.4x10 <sup>-4</sup>	-3.1549
	120	0.1115	-	-
40°C	5	0.05012	0.0664	-1,1778
	10	0.0654	0.0511	-1,2916
	30	0.0906	0.0259	-1,5867
	45	0.0994	0.0171	-1.7670
	60	0.0987	0.0178	-1.7496
	90	0.1156	9x10 <sup>-4</sup>	-3.0458
	120	0.1165	-	-
45°C	5	0.05513	0.0647	-1.1891
	10	0.08335	0.0365	-1.4377
	30	0.09585	0.0239	-1.6216
	45	0.1032	0.0166	-1.7799
	60	0.1006	0.0192	-1.7167
	90	0.11625	3.55x10 <sup>-3</sup>	-2.4497
	120	0.1198	-	-
50°C	5	0.06152	0.0638	-1.1952
	10	0.06030	0.0650	-1.1871
	30	0.1056	0.0197	-1.7055
	45	0.1103	0.0150	-1.8239
	60	0.1117	0.0136	-1.8665
	90	0.1230	2.3x10 <sup>-3</sup>	-2.6383
	120	0.1253	-	-



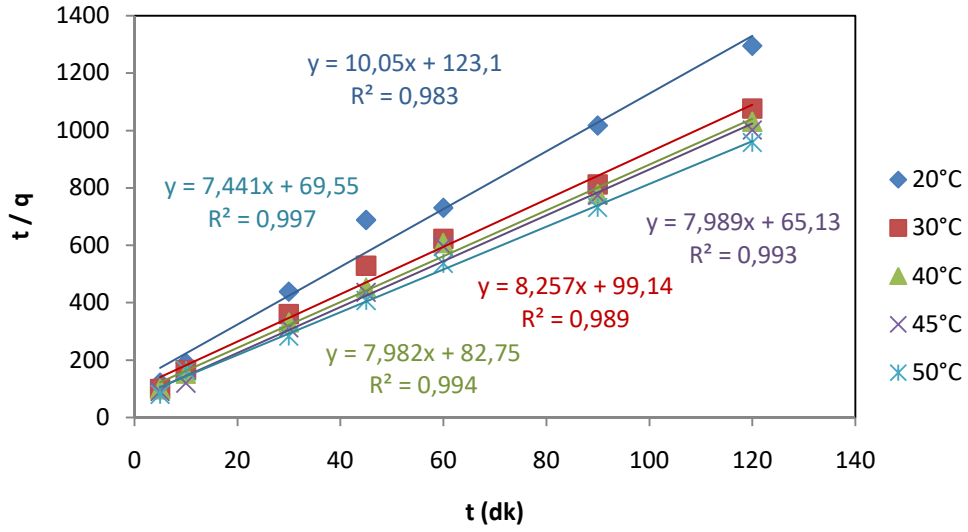
Şekil 5. 6.Yalancı Birinci Derece kinetik model için çizilen grafik

Yalancı ikinci derece kinetik model için  $t/q$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon parametreleri bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen veriler Çizelge 5.7'de, veriler yardımıyla çizilen grafik ise Şekil 5.7'de verilmiştir.

**Çizelge 5. 7.Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli Belirlemek İçin Gerekli Parametreler**

	t(dk)	q	t/q
20°C	5	0.04095	122.1001
	10	0.0527	189.7533
	30	0.0684	438.5965
	45	0.0654	688.0734
	60	0.0821	730.8160
	90	0.0885	1016.9492
	120	0.0927	1294.4984
30°C	5	0.0499	100.2004
	10	0.0604	165.5629
	30	0.0832	360.5769
	45	0.0850	529.4118
	60	0.0964	622.4066
	90	0.1108	812.2744
	120	0.1115	1076.2332
40°C	5	0.05012	99.7606
	10	0.0654	152.9052
	30	0.0906	331.1258
	45	0.0994	452.7169
	60	0.0987	607.9027
	90	0.1156	778.5467
	120	0.1165	1030.0429
45°C	5	0.05513	90.6947
	10	0.08335	119.9760
	30	0.09585	312.9890
	45	0.1032	436.0465
	60	0.1006	596.4215
	90	0.11625	774.1935
	120	0.1198	1001.6694
50°C	5	0.06152	81.2744
	10	0.06030	165.8375
	30	0.1056	284.0909
	45	0.1103	407.9782
	60	0.1117	537.1531
	90	0.1230	731.7073
	120	0.1253	957.7015





Şekil 5. 7.Yalancı İkinci Derece kinetik model için çizilen grafik

Çizilen yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece grafiklerinden elde edilen değerler kullanılarak adsorpsiyon kinetik parametreleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5. 8.Adsorpsiyon Kinetik Parametreleri

Sıcaklık (°C)	Yalancı Birinci Derece Kinetik Model			Yalancı İkinci Derece Kinetik Model		
	$K_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
20	0.02764	0.0621	0.938	0.8205	0.0995	0.983
30	0.04606	0.1127	0.847	0.6878	0.1211	0.989
40	0.04376	0.1023	0.871	0.7697	0.1253	0.994
45	0.02764	0.0637	0.900	0.9795	0.1252	0.993
50	0.03685	0.0824	0.952	0.7960	0.1344	0.997

Çizelge 5.8’de görüldüğü üzere  $r^2$  değeri yalancı ikinci derece kinetik modelde yalancı birinci derece kinetik modele göre daha yüksektir.  $r^2$  değerine bakıldığında kinetik modelin yalancı ikinci merteye hız modeline uyduğu görülmektedir. Kinetik modelin yalancı ikinci merteye kinetik modele uyması kimyasal adsorpsiyonun yanında fiziksel adsorpsiyonunda gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bu modelde hız belirleyici basamak kimyasal adsorpsiyondur. Ayrıca ikinci derece kinetik modelin gerçekleşmesi adsorplanan ile adsorban arasında elektron paylaşımı olduğunu ya da elektron değişimini

göstermektedir (Ahmed ve Dhedan., 2012). Erdoğan'ın 2017 yılında düşük maliyetli adsorbentler ile tekstil atıksuları üzerinde yaptığı deneysel çalışmalar sonucunda da adsorpsiyon ikinci derece hız modeline uymuştur.

Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışma pH=4, kil miktarı 4g, sıcaklık 30°C' de gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeline ait parametreler belirlenmiştir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için eşitlikler ve lineer halleri Eşitlik (5.4), Eşitlik (5.5) ve Eşitlik (5.6)'da, izotermelerin belirlenmesi için gerekli olan parametreler ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C}{q_m} \quad (5.4)$$

$$q = k.C^{1/n} \quad (5.5)$$

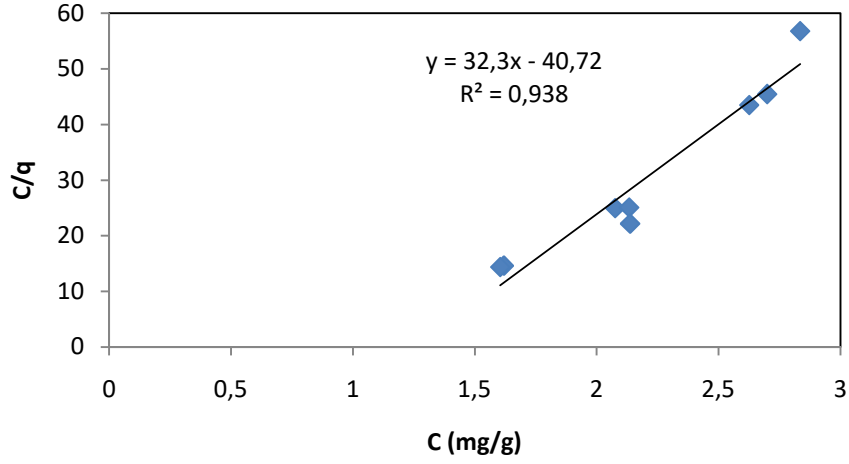
$$\ln(q) = \ln(k) + \frac{1}{n} \ln C \quad (5.6)$$

**Çizelge 5. 9.**Denge İzoterm Modelini Belirlemek İçin Gerekli Parametreler

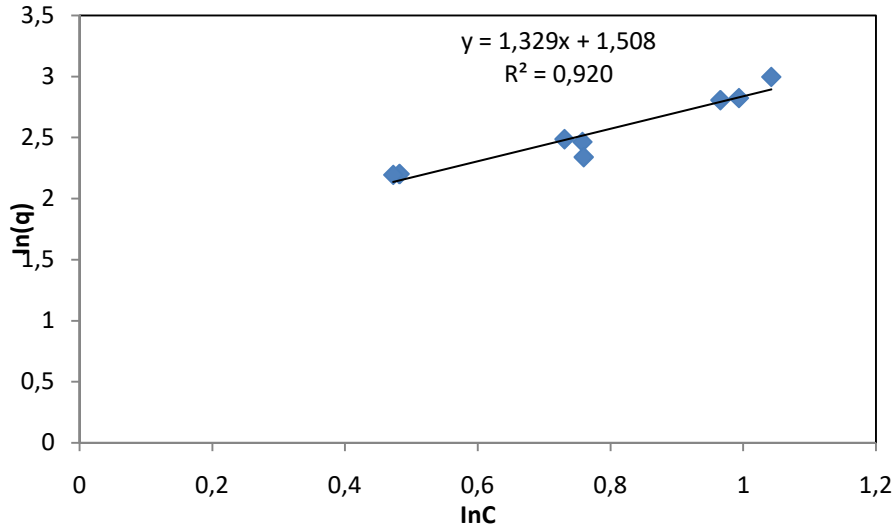
C (mg/l)	q(mg/g)	C/q	lnC	lnq
2.835	0.04995	56.7568	1.0420	2.9967
2.626	0.0604	43.4768	0.9655	2.8067
2.700	0.0594	45.4556	0.9933	2.8234
2.076	0.0832	24.9519	0.7304	2.4865
2.133	0.0851	25.0794	0.7575	2.4645
2.137	0.0964	22.1681	0.7594	2.3392
1.619	0.1107	14.6119	0.4818	2.2005
1.604	0.115	14.3857	0.4725	2.1937

Çizelge 5.9'da verilen veriler kullanılarak c/q değerine karşı c değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir izoterm modelinin grafiği elde edilir. Ve çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak langmuir izoterm modelinin parametreleri belirlenir. Ayrıca lnC değerlerine karşı lnq değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich izoterm modeli grafiği elde edilir. Grafikten elde edilen eğim ve kayma değerlerinden yararlanılarak

Freundlich izoterm modeli denge parametreleri hesaplanır. İzoterm modellerine ilişkin grafikler Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da, hesaplanan parametreler ise Çizelge 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5. 8. Langmuir İzoterm Modeline İlişkin Çizilen Grafik



Şekil 5. 9. Freundlich İzoterm Modeline İlişkin Çizilen Grafik

**Çizelge 5. 10.** Denge İzoterm Modeli Parametreleri

Langmuir İzoterm Modeli	$\underline{b}$	$\underline{q_m} \text{ (mg/g)}$	$\underline{R^2}$
	-0.7932	0.03096	0.938
Freundlich İzoterm Modeli	$\underline{n}$	$\underline{k}$	$\underline{R^2}$
	0.7524	4.518	0.920

Çizilen grafikler incelendiğinde langmuir izoterm modeli için  $r^2$  değeri 0.938 iken freundlich izoterm modeli için  $r^2$  değeri 0.920'dir.  $r^2$  değerlerine bakıldığında izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir. Denge izoterm modelinin langmuir izoterm modeline uygun olması tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

### 5.1.2. Heterojen Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma

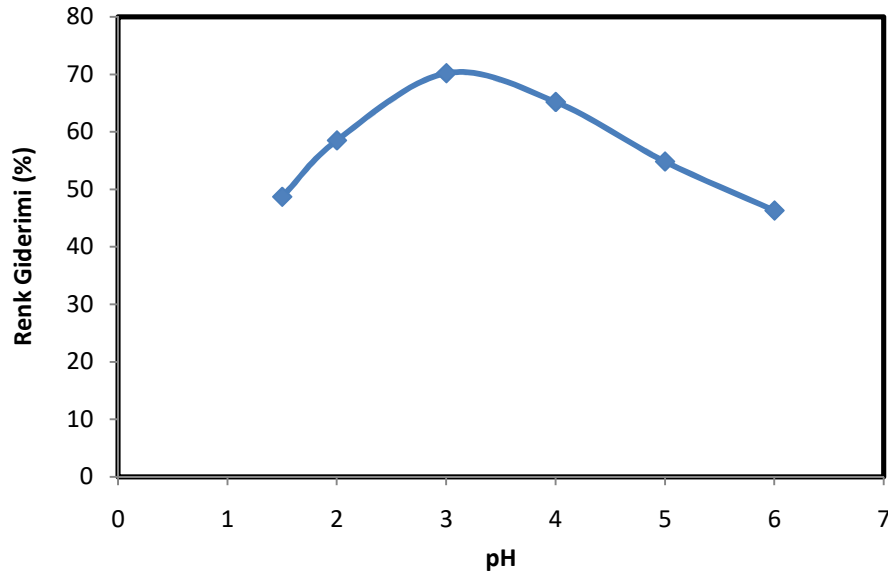
Heterojen fenton yöntemi deneyleri gerçekleştirilerek pH etkisi, kil miktarı etkisi,  $H_2O_2$  konsantrasyonu etkisi, sıcaklık etkisi, reaksiyon süresi etkisi parametreleri incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık değerlerinde farklı reaksiyon sürelerinde deneyler yapılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

#### 5.1.2.1. pH Etkisi

PH etkisini belirlemeye yönelik deneyler, sabit bir miktarda kil, sabit sıcaklık ve reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Heterojen Fenton deneylerinde  $H_2O_2$  miktarı sabit tutularak PH değerleri 1.5, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlanmıştır. Deneyler 2 saat reaksiyon süresinde kil miktarı 2 gram,  $H_2O_2$  konsantrasyonu 200 ppm, sıcaklık  $30^\circ C$  koşullarında gerçekleştirilmiştir. Heterojen Fenton deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.11, veriler yardımıyla çizilen grafik ise Şekil 5.10'da verilmiştir.

**Çizelge 5. 11.**Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

pH	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
1.5	1.967	48,6
2	1.588	58.5
3	1.452	70.2
4	1.332	65.2
5	1.732	54.8
6	2.058	46.3



**Şekil 5. 10.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiye renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi

Heterojen fenton yönteminde optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. Optimum noktada heterojen fenton yöntemindeki renk giderimi %70.2'dir. Şekil incelendiğinde optimum noktaya kadar renk giderim veriminin arttığı, optimum noktadan sonra ise azaldığı görülmektedir. Bu azalışın sebebi kildeki demir iyonu aktivitesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak Fenton proseslerde hidroksil radikallerinin verimli bir şekilde asidik koşullar altında oluştuğu ve ayrıca daha yüksek pH değerlerinde  $H_2O_2$ 'nin daha az reaktif hidroperoksil radikallerine ( $\% HO_2$ ) ayrışması nedeniyle katalizörün performansının düştüğü bildirilmektedir (Kuang vd., 2013). Oruç ve ark. atıksu arıtımı üzerine yaptıkları deneysel çalışma sonucunda optimum pH değerinin 3 olduğunu

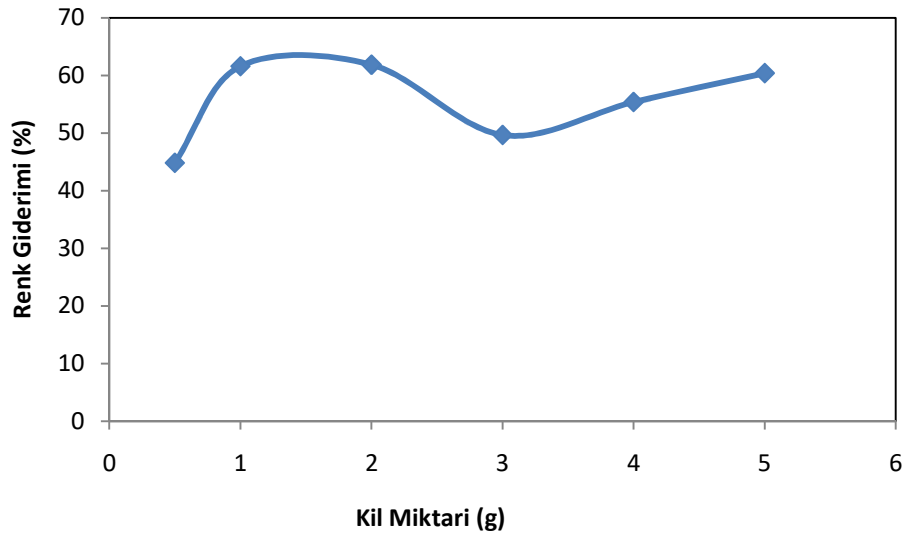
belirtmişlerdir. Elde edilen bu bilgiler deneysel verilerin literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

### **5.1.2.2. Kil Miktarı Etkisi**

Heterojen fenton yönteminde kil miktarı etkisini belirlemek için yapılan deneylerde optimum pH değerinde 200 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, 30°C sıcaklıkta iki saat reaksiyon süresi boyunca 0.5-1-2-3-4-5g kil miktarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 5.12, çizilen grafik ise Şekil 5.11’de verilmiştir.

**Çizelge 5. 12.**Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atıksuyunda değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

Kil Miktarı (g)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
0.5	2.115	44.83
1	1.473	61.58
2	1.463	61.84
3	1.930	49.66
4	1.711	55.37
5	1.519	60.38



**Şekil 5. 11.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiyle arıtımında renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi

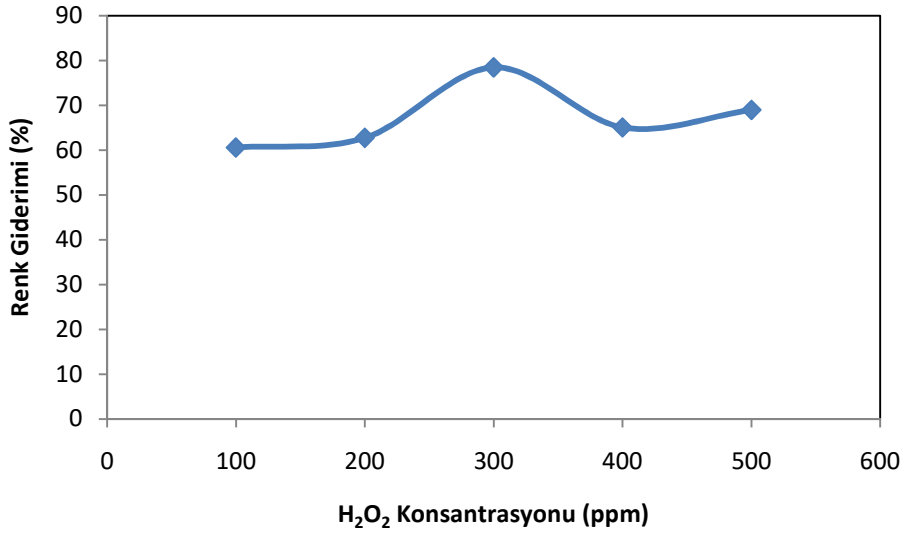
Çizilen grafik incelendiğinde heterojen Fenton yönteminde daha düşük kil miktarlarında daha iyi renk giderimi sağlanmıştır. Bu nedenle heterojen Fenton yönteminde optimum kil miktarı 2 gram olarak seçilmiştir. Heterojen Fenton'da, 2 gram kil miktarında maksimum renk giderimi % 61.84'tür. Kil miktarı arttığında renk giderimi artacaktır. Çünkü  $Fe^{+2}$  iyonları kirletici maddeleri daha küçük moleküllere indirgeyerek uzaklaştıran OH radikali üreten hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek giderim verimini artırır. Ancak optimum noktadan sonra bir miktar azalış olmuştur. Bu azalışın sebebi  $Fe^{+2}$  ve OH rekombinasyonuna yol açan reaksiyondan kaynaklanmaktadır (Ertugay ve Acar., 2017).

### **5.1.2.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarı Etkisi**

Heterojen fenton deneylerini gerçekleştirmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi kullanılır. Hidrojenperoksit konsantrasyonunu belirlemek için yapılan deneyler optimum pH değerinde optimum kil miktarında gerçekleştirilmiştir. 30°C'de iki saat boyunca yapılan deneylerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm olarak ayarlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.13'de çizilen grafik ise Şekil 5.12'de verilmiştir.

**Çizelge 5. 13.**Heterojen fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

H2O2 Miktarı (g)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
100	1.512	60.56
200	1.429	62.73
300	0.827	78.42
400	1.340	65.04
500	1.191	68.94



**Şekil 5. 12.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yöntemiyle renk giderim veriminin değişen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 5.12 incelendiğinde, renk giderim verimi 300 ppm'ye kadar artmıştır. 300 ppm'den sonra renk giderime azalmıştır. 300 ppm'deki renk giderime % 78.42' dir. Dolayısıyla, hidrojen peroksit konsantrasyonu deri endüstrisi atık suları için 300 ppm konsantrasyonunda optimumdur. Hidrojen peroksit hidroksil radikallerinin kaynağı olduğundan, organik bileşiklerin bozunmasında önemli bir rol oynar. Ortamdaki hidrojen peroksit konsantrasyonu arttığında, arıtma verimliliği artar. Ancak ortamda aşırı hidrojen peroksit varlığı, ortamdaki hidroksil radikalleri ile reaksiyona neden olur ve oksidasyon reaksiyonunu inhibe ederek verimin azalmasına neden olur (Cu ve ark., 2012).

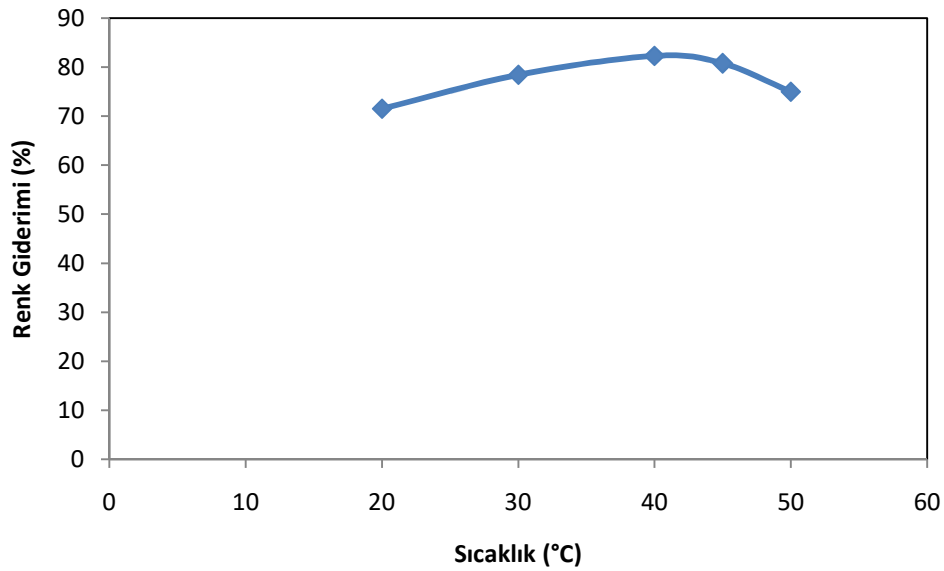
#### **5.1.2.4. Sıcaklık Etkisi**

Sıcaklık fenton proseslerde katalitik oksidasyon reaksiyon oranlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Heterojen fenton yönteminde sıcaklık etkisini belirlemek için yapılan deneyler optimum noktalar olarak belirlenen değerlerde gerçekleştirilmiştir. pH değeri 4, kil miktarı 2g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ise 300 ppm'de iki saat reaksiyon süresi boyunca deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık 20 – 30 - 40 – 45 – 50 °C olarak ayarlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.14'te çizilen grafik ise Şekil 5.13'te verilmiştir.



**Çizelge 5. 14.**Deri Endüstrisi Atıksuyunda heterojen fenton yöntemiyle arıtımda değişen sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
20	1.0925	71.50
30	0.8270	78.42
40	0.6795	82.28
45	0.7385	80.74
50	0.9595	74.98



**Şekil 5. 13.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yönteminde renk giderim veriminin değişen sıcaklık ile değişimi

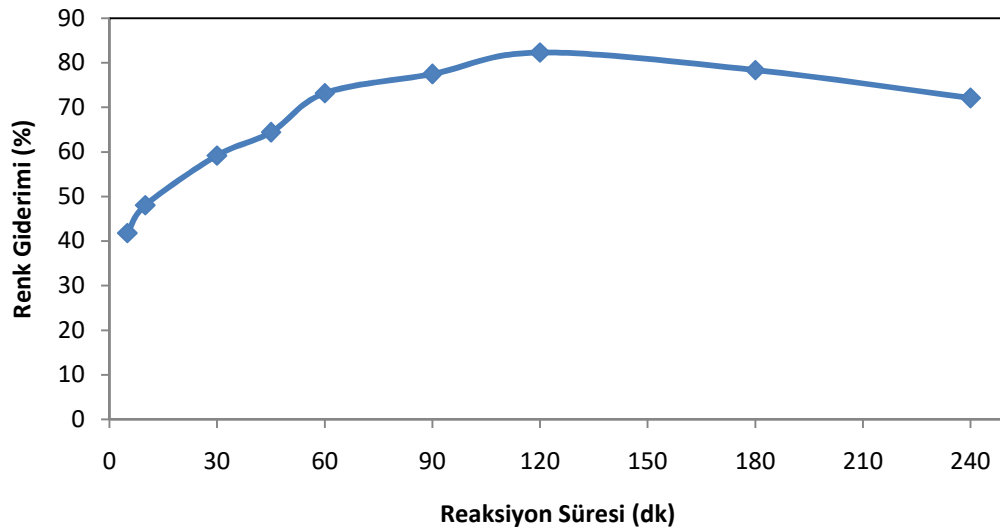
Sıcaklık etkisi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen grafik incelendiğinde maksimum renk gideriminin 40 °C’de % 82.28 olduğu görülmektedir. Literatür çalışması sonucunda sıcaklık değerlerinin 20 – 40 °C’de olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle heterojen fenton yönteminde renk gideriminde sıcaklık etkisi için optimum sıcaklık değeri 40 °C olarak belirlenmiştir. Optimum noktaya kadar sıcaklık arttıkça renk giderim verimi de artmaktadır. Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmalarda sıcaklığın 288K’den 308 K’e yükseldikçe arttığını gözlemlemişlerdir.

### 5.1.2.5. Reaksiyon Süresi Etkisi

Heterojen fenton yönteminde reaksiyon süresi etkisini belirlemek için yapılan deneyler pH=4, kil miktarı=2 g ve 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 5 – 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 90 – 120 – 180 - 240 dk reaksiyon süreleri için ayrı ayrı deneyler yapılarak elde edilen veriler Çizelge 5.15’de, elde edilen grafik ise Şekil 5.14’te verilmiştir.

**Çizelge 5. 15.**Deri Endüstrisi Atıksuyunda heterojen fenton yönteminde farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Zaman (dk)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi(%)
5	2.230	41.81
10	1.993	48.06
30	1.556	59,21
45	1.447	64,43
60	1.049	73.17
90	0.864	77.46
120	0.680	82.28
180	0.831	78.33
240	1.071	72.06



**Şekil 5. 14.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun heterojen fenton yönteminde renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi

Reaksiyon süresinin renk giderimi üzerine etkisi incelendiğinde optimum nokta renk gideriminin maksimum olduğu 120. Dakika olarak seçilmiştir. Bu dakikada maksimum renk giderimi % 82.28'dir. Grafik incelendiğinde renk gideriminin reaksiyon süresi arttıkça arttığı ve optimum noktadan sonra ise azalma olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresi fenton proseslerde önemli parametrelerden biridir. Literatüre bakıldığında çeşitli çalışmalar yapılmış ve farklı reaksiyon süreleri bildirilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda fenton prosesler için optimum reaksiyon süresi 30 dakika ile 3 sat arasında değişmiştir (Tengrui vd., 2007).

#### **5.1.2.6. Kinetik Çalışma**

Deri endüstrisi atıksularının arıtımında kinetik parametrelerin belirlenmesi için yapılan deneyler optimum noktalarda (pH=4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu=300 ppm, farklı sıcaklık ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda 595 nm dalga boyunda uv spektrofotometre cihazıyla okumalar yapılmış elde edilen veriler sıfırıncı derece, birinci derece, ikinci derece kinetik model ve BMG (Behnajady Modirshahla Ghanbery) kinetik modeline uygulanmıştır. Kinetik modellere ilişkin eşitlikler ve Lineer halleri Eşitlik (5.7)-(5.13)'te verilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 5.16'da veriler yardımıyla çizilen grafikler ise Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir.

**Çizelge 5. 16.**Farklı reaksiyon sürelerinde kinetik çalışma için elde edilen veriler

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Absorbans(mg/l)
20°C	5	1.967
	10	1.845
	30	1.369
	45	1.312
	60	0.938
	90	0.758
	120	0.752
30°C	5	1.831
	10	1.658
	30	1.135
	45	1.276
	60	0.817
	90	0.888
	120	0.858
40°C	5	2.230
	10	1.993
	30	1.556
	45	1.447
	60	1.049
	90	0.864
	120	0.680
45°C	5	1.215
	10	1.019
	30	0.679
	45	0.593
	60	0.621
	90	0.560
	120	0.561
50°C	5	0.895
	10	0.815
	30	0.759
	45	0.462
	60	0.473
	90	0.343
	120	0.293

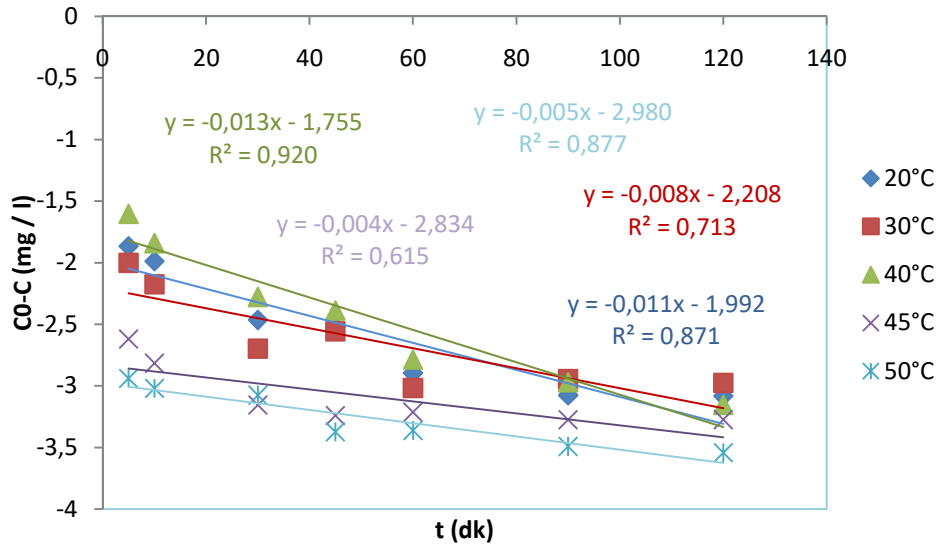
✓ Sıfıncı Derece Kinetik Model

Sıfıncı derece kinetik model için Eşitlik ve lineer hali;

$$r=dC/dt=k \quad (5.7)$$

$$C-C_0=-k_0t \quad (5.8)$$

Deneyisel çalışma sonucu elde edilen veriler kullanılarak C-C<sub>0</sub> değeri hesaplanarak t'ye karşı grafiğe geçirilerek sıfıncı merteye için tepkime hız sabiti hesaplanır.



Şekil 5. 15.Sıfıncı Derece Kinetik Model için çizilen grafik

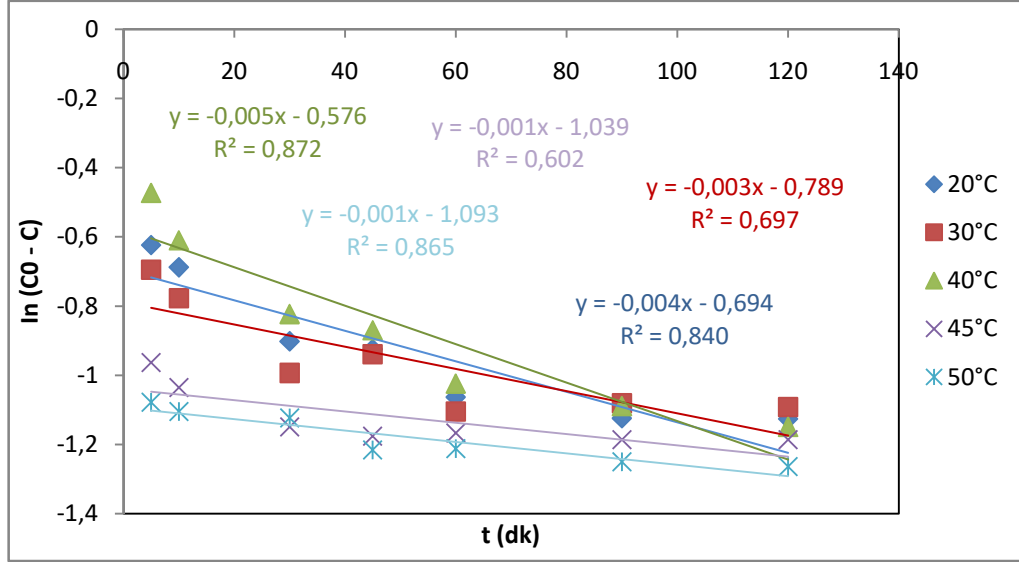
✓ Birinci Derece Kinetik Model

Birinci derece kinetik model için eşitlik ve lineer hali;

$$r=dC/dt=kC \quad (5.9)$$

$$\ln(C-C_0)=-k_1t \quad (5.10)$$

Birinci merteye kinetik modelinde hız sabitini belirlemek için  $\ln(C-C_0)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilir.



Şekil 5. 16.Birinci Derece Kinetik Model için çizilen grafik

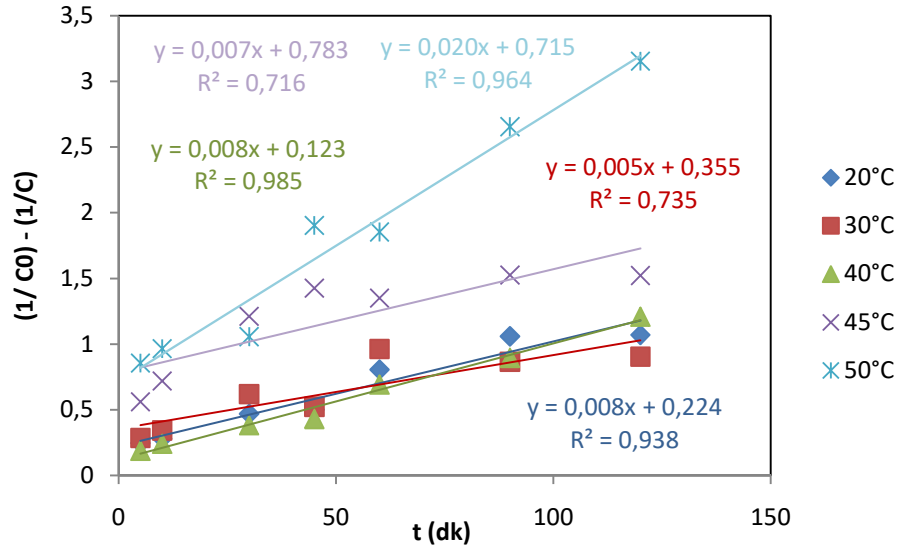
#### ✓ İkinci Derece Kinetik Model

İkinci derece kinetik model için Eşitlik ve lineer halı;

$$r=dC/dt=kC^2 \quad (5.11)$$

$$(1/C)-(1/C_0)=-k_2t \quad (5.12)$$

İkinci derece kinetik modelinde tepkime hız sabitini bulmak için  $(1/C) - (1/C_0)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilir.



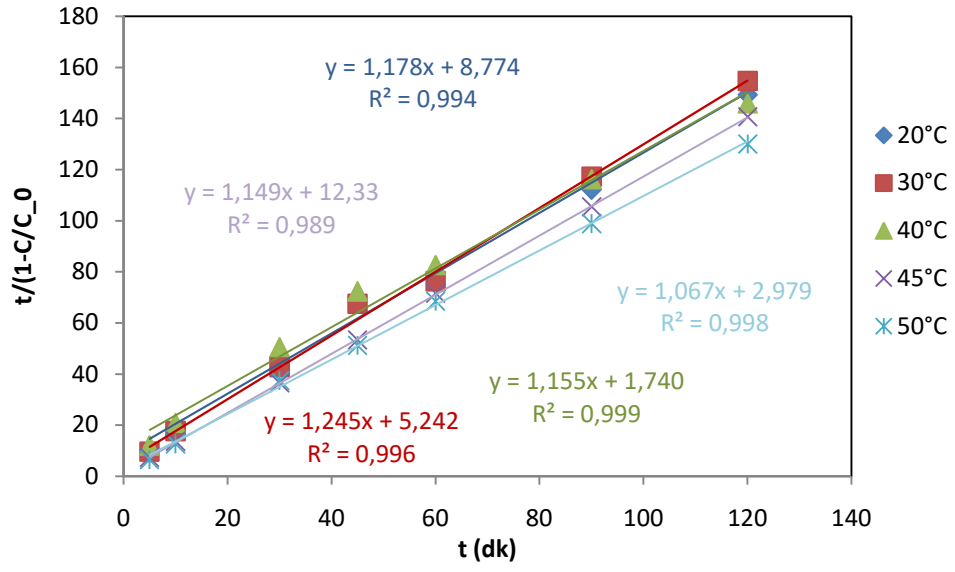
Şekil 5. 17. İkinci Derece Kinetik Model için çizilen grafik

✓ BMG Kinetik Modeli

BMG modeli kinetiğinin lineer eşitliği;

$$\frac{t}{1-\frac{C}{C_0}} = m + bt \quad (5.13)$$

BMG modelinin kinetik parametrelerini belirlemek için  $\frac{t}{1-\frac{C}{C_0}}$  değerleri t'ye karşı grafiğe geçirilir. Eşitlikte verilen m ve b değerleri oksidasyon kapasitesi ve reaksiyon kinetiği ile ilgili boyutsuz sabitlerdir.



Şekil 5. 18.BMG Kinetik Model için çizilen grafik

Kinetik modellerin çizilen grafikleri yardımıyla tepkime hız sabitleri belirlenmiş olup Çizelge 5.17'de verilmiştir.



**Çizelge 5. 17.Kinetik Çalışma Sonucu Elde Edilen Sonuçlar**

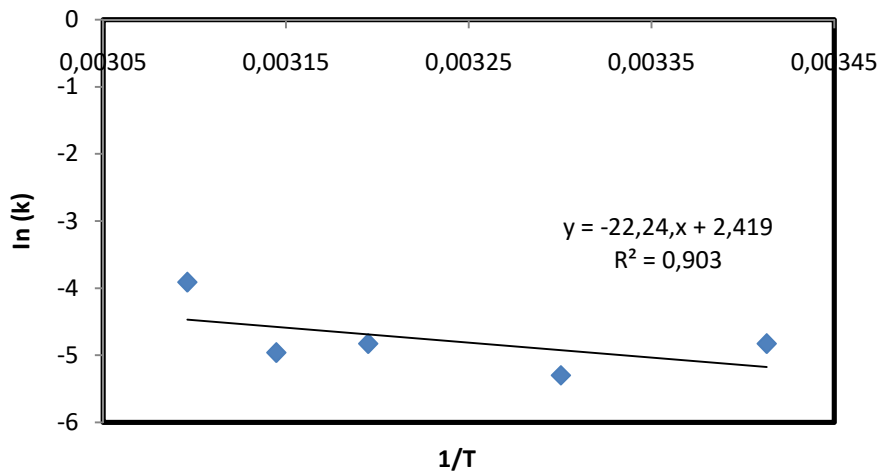
Sıcaklık (°C)	Sıfırncı Derece Kinetik Model	Birinci Derece Kinetik Model	İkinci Derece Kinetik Model	BMG Modeli Kinetik Modeli
20°C	$K_0=0,011$	$K_1=0,004$	$K_2=0,008$	$m=8.774$ $b=1.178$
	$R^2 = 0,871$	$R^2 = 0,840$	$R^2 = 0,938$	$R^2 = 0,994$
30°C	$K_0=0,008$	$K_1=0,003$	$K_2=0,005$	$m=5.242$ $b=1.245$
	$R^2 = 0,713$	$R^2 = 0,697$	$R^2 = 0,735$	$R^2 = 0,996$
40°C	$K_0=0,013$	$K_1=0,005$	$K_2=0,008$	$m=1.740$ $b=1.155$
	$R^2 = 0,920$	$R^2 = 0,872$	$R^2 = 0,985$	$R^2 = 0,999$
45°C	$K_0=0,004$	$K_1=0,001$	$K_2=0,007$	$m=12.33$ $b=1.149$
	$R^2 = 0,615$	$R^2 = 0,602$	$R^2 = 0,716$	$R^2 = 0,989$
50°C	$K_0=0,005$	$K_1=0,001$	$K_2=0,020$	$m=2.979$ $b=1.067$
	$R^2 = 0,877$	$R^2 = 0,865$	$R^2 = 0,964$	$R^2 = 0,998$

Heterojen fenton yöntemiyle deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında yapılan deneyler sonucunda elde edilen kinetik sabitler incelendiğinde en iyi kinetik modelin BMG kinetik model olduğu görülmektedir. BMG modelinde  $R^2$  değeri 0.999'dur. BMG modeliyle hesaplanan  $1/b$  değeri teorik kirletici arıtımının maksimum değerini vermektedir. Bu modelde deri endüstrisi atıksuları için maksimum oksidasyon kapasitesini belirtmektedir. Buna göre en iyi arıtım 40 °C'de meydana gelmiştir. Bu da sıcaklığın etkisini belirlerken bulduğumuz optimum noktanın doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Ayrıca sıfırncı, birinci ve ikinci kinetik model verilerini incelendiğinde tüm sıcaklıklarda  $R^2$  değerlerinin ikinci derece kinetik modelde daha yüksek olduğu görülmektedir. Deri endüstrisi atıksularının heterojen fenton yöntemiyle arıtımında ikinci derece kinetik modelden elde edilen hız sabiti değerlerini kullanarak aktivasyon enerjisini belirleyebiliriz. Buna göre aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğinden bulunur.

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.1)$$

Arrhenius Eşitliğinde  $E_a$  aktivasyon enerjisini,  $A_0$  frekans faktörünü,  $R$  ideal gaz sabitini (8,314 j/mol K ) ve  $T$  (K) mutlak sıcaklık değerini göstermektedir. Arrhenius denkleminde göre ikinci derece kinetik modelden elde edilen verileri kullanarak  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln k$  grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi değeri bulunur. Çizilen grafik Şekil 5.19 'da verilmiştir.



**Şekil 5. 19.** Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak aktivasyon enerjisini belirlemek için çizilen grafik

Grafikten elde edilen denkleme göre aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 135.51 KJ/mol, frekans faktörü olan  $A_0$  ise  $0.014 \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanır. Bir tepkimenin başlaması için gerekli olan en düşük enerji aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır ve genellikle bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi 60-250 kJ/mol arasında değişmektedir. Bayhan ve Değermenci kozmetik atıksularının fenton prosesleriyle arıtımının kinetiğini inceledileri çalışmalarında aktivasyon enerji değerini 117.7 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

### 5.1.3. Sono Fenton Yöntemi Deneysel Bulguları Ve Tartışma

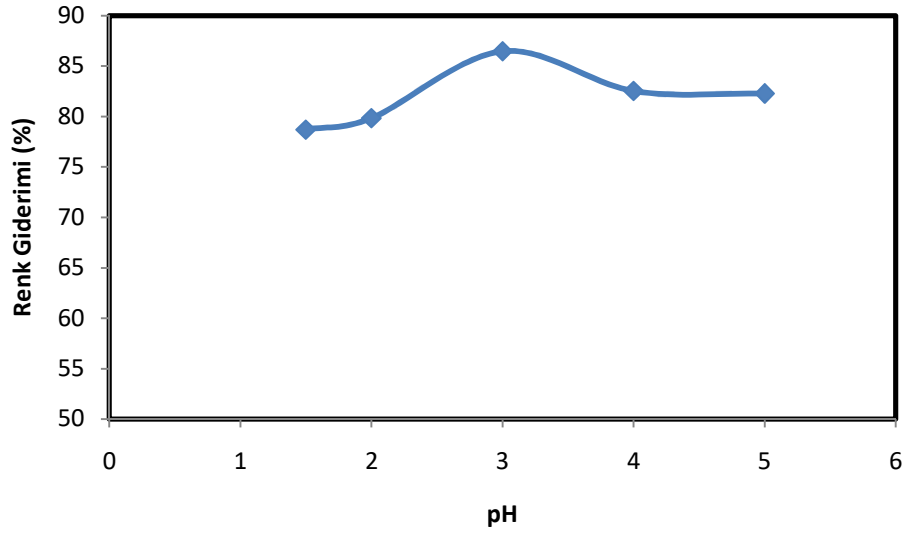
Sono fenton yöntemi deneyleri gerçekleştirilerek pH etkisi, kil miktarı etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu etkisi, reaksiyon süresi etkisi parametreleri incelenmiştir.

#### 5.1.3.1. pH Etkisi

Sono fenton yönteminde pH etkisini belirlemek için yapılan deneylerde 100 ml atıksu bir beher içerisine alınarak pH değerleri 1.5-2-3-4-5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Beher içerisine literatür araştırması sonucu elde edilen bilgiler ışığında 2g kil ve 200 ppm derişiminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi konularak iki saat reaksiyon süresi boyunca deneyler yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5.18’de çizilen grafik ise Şekil 5.20’de verilmiştir.

**Çizelge 5. 18.**Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen pH değerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

pH	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
1.5	0.817	78.69
2	0.519	79.83
3	0.773	86.46
4	0.670	82.52
5	0.657	82.26



**Şekil 5. 20.** Deri Endüstrisi Atıksuyunun Sono fenton yöntemiye renk giderim veriminin farklı pH değerleri ile değişimi

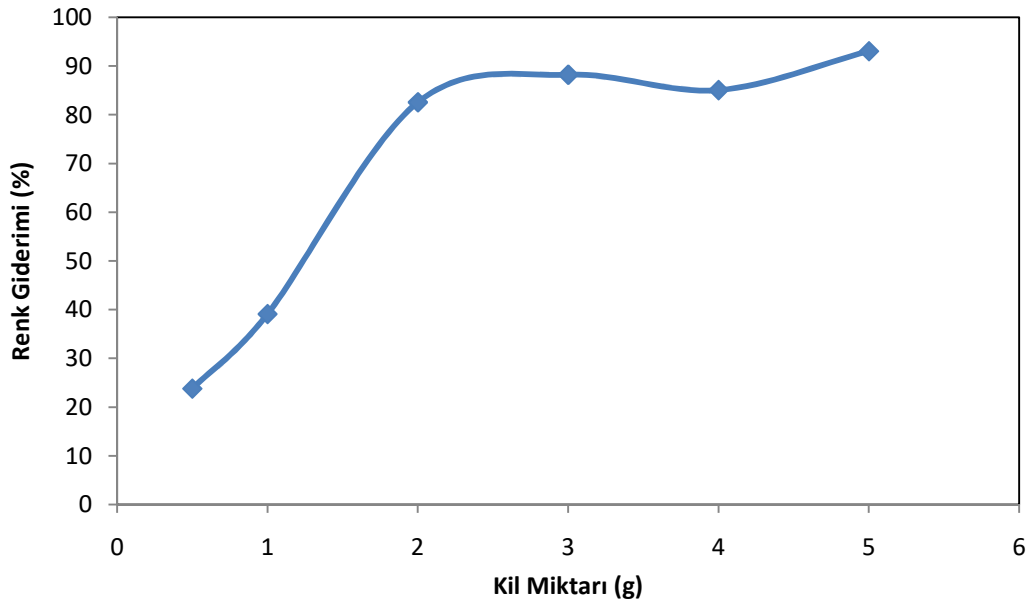
Sono fenton yönteminde deneysel çalışma sonucu elde edilen grafik incelendiğinde maksimum renk giderim veriminin pH = değerinde 86.46 olduğu görülmüştür. Maksimum değere bakıldığında optimum nokta pH=3 değeri olarak belirlenmiştir. Optimum noktadan sonra pH etkisinde azalma gözlenmiştir. Ancak pH=4 değerinden sonra pH etkisinin renk giderimi üzerine etkisi incelendiğinde bir denge değerine ulaştığı görülmektedir. Hassani ve ark. manyetit minerali kullanarak yaptıkları 120 dakikalık deneysel çalışma sonucunda pH=3 değerinde maksimum renk giderimi elde etmişlerdir. Yapılan literatür araştırması sonucunda fenton prosesleri için optimum pH aralığı genellikle 2.5-3.5 aralığında değiştiği görülmüştür (Hassan ve Hameed., 2011). pH=3 değerinde maksimum renk giderimi elde edilmesi bu pH değerinde hidrojen peroksitin sono fenton prosesyle etili bir şekilde parçalanarak OH<sup>-</sup> radikallerinin atıksu içerisinde bulunan kirlilikleri yok edilmesinden sorumlu olduğunu göstermiştir (Weng vd., 2013).

### 5.1.3.2. Kil Miktarı Etkisi

Sono fenton yönteminde kil miktarı etkisini belirlemek için yapılan deneyler optimum pH değerinde, 200 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, 30 °C sıcaklıkta iki saat reaksiyon süresi boyunca 0.5 – 1 – 2 – 3 – 4 – 5 g kil miktarında sono fenton cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 5.19, çizilen grafik ise Şekil 5.21’de verilmiştir.

**Çizelge 5. 19.**Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atıksuyunda değişen katalizör miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

Kil Miktarı (g)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
0.5	2.921	23.81
1	2.334	39.12
2	0.668	82.58
3	0.451	88.24
4	0.572	85.08
5	0.266	93.06



**Şekil 5. 21.**Sono fenton yöntemiyle Deri Endüstrisi Atıksuyunun renk giderim veriminin değişen kil miktarı ile değişimi

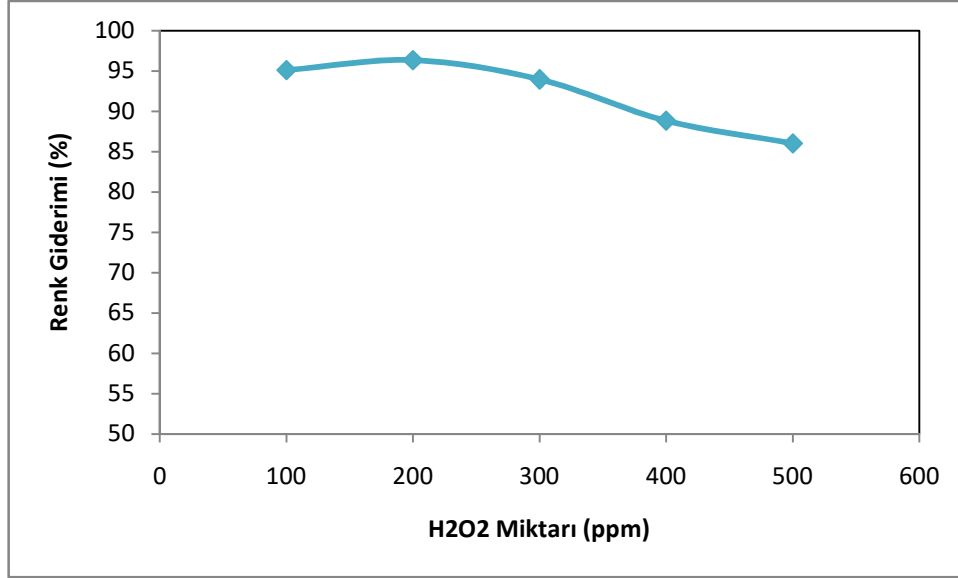
Sono fenton deneyleri sonucunda elde edilen grafik incelendiğinde 2 g kil miktarı değerinden sonra renk giderim veriminin dengeye geldiği görülmektedir. Bu nedenle dengeye geldiği değer olan 2 g kil miktarı optimum nokta olarak belirlenmiştir. Optimum noktada elde edilen verim % 82.58'dir. Grafik incelendiğinde 5g kil miktarında % 93.06 renk giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. Renk giderim yüzdesi 5 g kil miktarında daha yüksek olmasına rağmen optimum nokta olarak seçilmemiştir. Çünkü katalizör miktarının artması maliyeti de beraberinde arttırmaktadır. Deneysel ortama kil miktarı ilavesi yapılması ortamda bulunan  $Fe^{+2}$  iyonunu arttıracaktır. Sono fenton yönteminde oluşan kaviteasyon baloncuklarının çökmesi sırasında üretilen OH radikalleri  $H_2O_2$  oluşturmak için birleşirler. Ortamda bulunan  $Fe^{+2}$  iyonu oluşan  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek OH radikalini oluşturacaktır. Bu nedenle  $Fe^{+2}$  atıksu içerisinde bulunan kirliliklerin bozunmasını arttırır ( Sundaraman vd., 2009).

### **5.1.3.3. $H_2O_2$ Miktarı Etkisi**

Sono fenton deneylerinde  $H_2O_2$  konsantrasyonu oksidasyon verimliliğini arttırmak ve işletim maliyetini azaltmak için oldukça önemlidir.  $H_2O_2$  konsantrasyonunu belirlemek için farklı derişimlerde  $H_2O_2$  çözeltileri (100-200-300-400-500 ppm) hazırlanarak deneyler yapılmıştır. 250 ml'lik bir beherin içerisine 100 ml atıksu konularak optimum pH değerinde pH ayarlaması yapıp daha sonra optimum değer olan 2 g kil ilave edilmiştir. Hazırlanan farklı konsantrasyondaki  $H_2O_2$  çözeltileri behere aktarılarak 2 saat boyunca oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilir. Gerçekleşen deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.20'de, çizilen grafik ise Şekil 5.22'de verilmiştir.

**Çizelge 5. 20.** Sono fenton yöntemiyle arıtılan deri endüstrisi atık suyunda değişen  $H_2O_2$  miktarının renk giderim verimi üzerine etkisi

H2O2 Miktarı (g)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi (%)
100	0.188	95.10
200	0.140	96.35
300	0.236	93.94
400	0.428	88.84
500	0.536	86.03



**Şekil 5. 22.**Sono fenton yönteminde deri endüstrisi Atıksuyunun renk giderim veriminin değişen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 5.22 incelendiğinde, renk giderim verimi 200 ppm'ye kadar artmıştır. 200 ppm'den sonra renk giderimi azalmıştır. 200 ppm'deki renk giderimi % 96.35'dir. Dolayısıyla, hidrojen peroksit konsantrasyonu sono fenton yöntemiyle arıtım yapıldığında deri endüstrisi atık suları için 200 ppm konsantrasyonunda optimumdur. Kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sistemde üretilen OH • radikallerinin ana kaynağı olduğundan, sistemdeki sınırlı miktarı verimin düşmesine neden olacaktır. Diğer yandan ortamda aşırı hidrojen peroksit konsantrasyonu olduğunda, hidrojen peroksit hidroksil radikalleri ile reaksiyona girer. Bu nedenle, renk giderim verimliliği azalır. Bu nedenle 500 ppm değerinde renk giderim verimi en azdır (Şahinkaya, 2013).

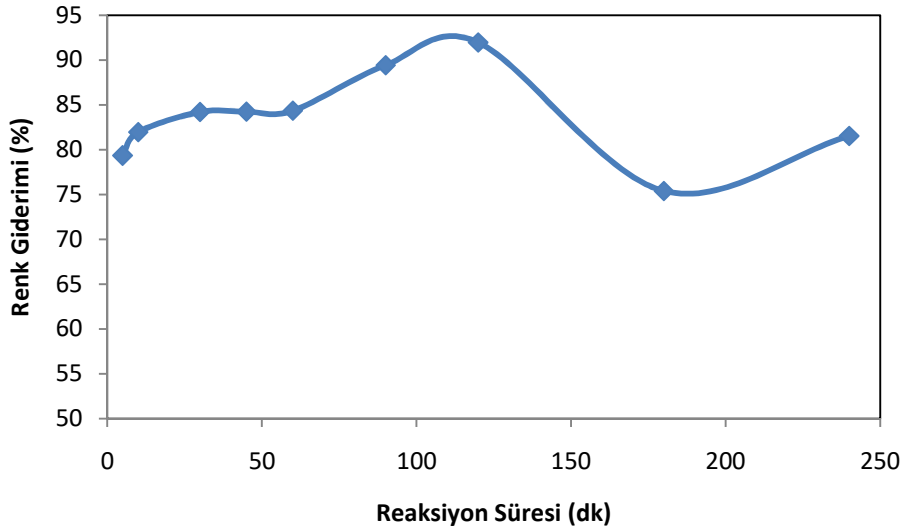
#### **5.1.3.4. Reaksiyon Süresi Etkisi**

Sono fenton yöntemi için reaksiyon süresi etkisini belirlemek için yapılan deneyler optimum noktalar olarak belirlenen değerler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre 100 ml deri endüstrisi atıksuyunun pH değeri önce 2 değerine ayarlanmıştır. Daha sonra 2 g kil katalizör olarak atıksu numunesine ilave edilmiştir. 200 ppm derişiminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi hazırlanarak numuneye eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Farklı reaksiyon sürelerinde (5-10-15-30-45-60-90-120-180-240 dk) deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.21’de, veriler yardımıyla elde edilen grafik ise Şekil 5.23 te verilmiştir.

**Çizelge 5. 21.**Deri Endüstrisi Atıksuyunda sono fenton yönteminde farklı reaksiyon sürelerinin renk giderim verimi üzerine etkisi

Zaman (dk)	Absorbans(mg/l)	Renk Giderimi(%)
5	0.792	79.34
10	0.691	81.98
30	0.605	84.22
45	0.604	84.25
60	0.600	84.35
90	0.367	89.43
120	0.308	91.97
180	0.943	75.40
240	0.708	81.53



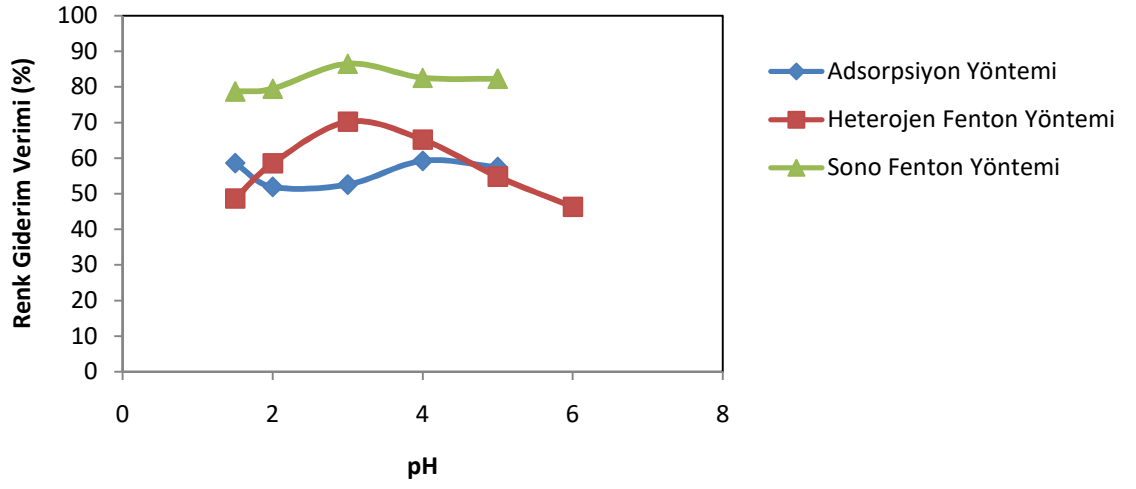


**Şekil 5. 23.**Deri Endüstrisi Atıksuyunun sono fenton yöntemiyle renk giderim veriminin farklı reaksiyon süreleri ile değişimi

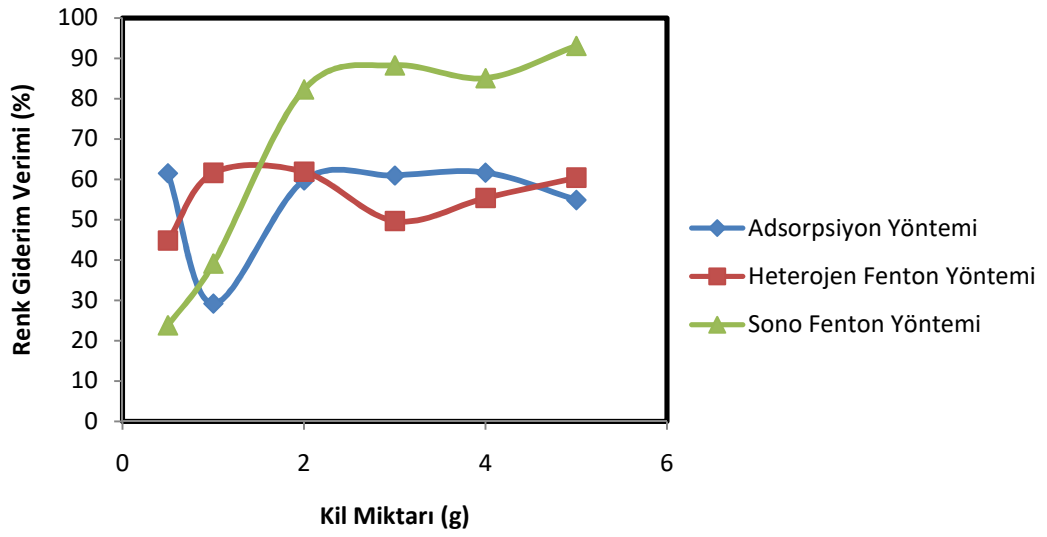
Reaksiyon süresinin renk giderimi üzerine etkisi incelendiğinde optimum nokta renk gideriminin maksimum olduğu 120. Dakika olarak seçilmiştir. Bu dakikada maksimum renk giderimi % 91.97'dir. Grafik incelendiğinde renk gideriminin optimum reaksiyon süresine kadar arttığı optimum noktadan sonra azaldığı görülmektedir. Hassani ve ark. yaptıkları çalışmada literatür araştırması sonucunda reaksiyon süresini 120 dakika olarak belirlemişler ve tüm çalışmalarını bu sürede gerçekleştirmişlerdir.

#### **5.1.4.Adsorpsiyon, Heterojen Fenton ve Sono Fenton Yöntemlerinin Karşılaştırılması**

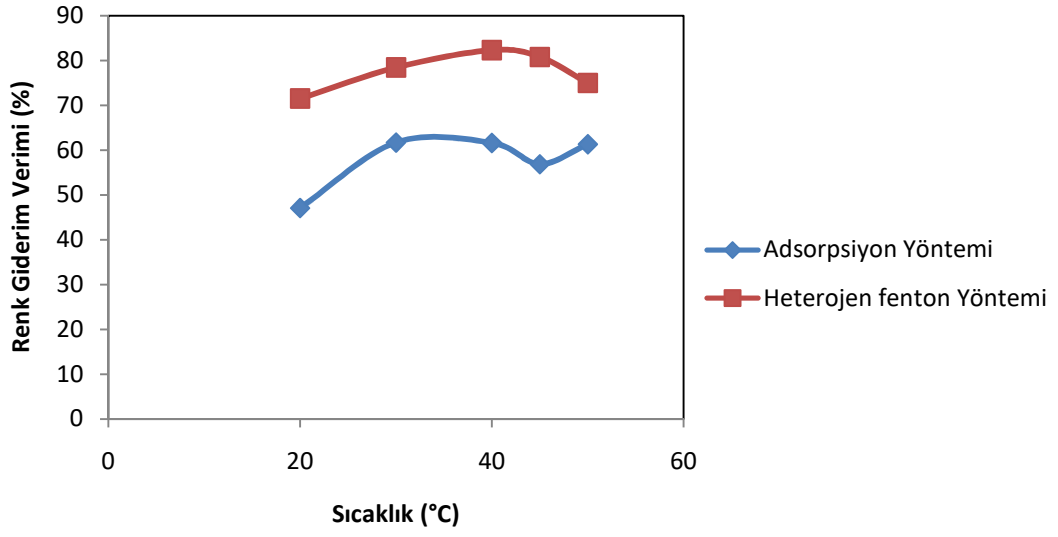
Deri endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan adsorpsiyon, heterojen fenton ve sonofenton yöntemini karşılaştırmak amacıyla yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler kullanılarak grafikler çizilmiş, çizilen grafikler Şekil 5.24, Şekil 5.25, Şekil 5.26, Şekil 5.27, ve Şekil 5.28' de verilmiştir.



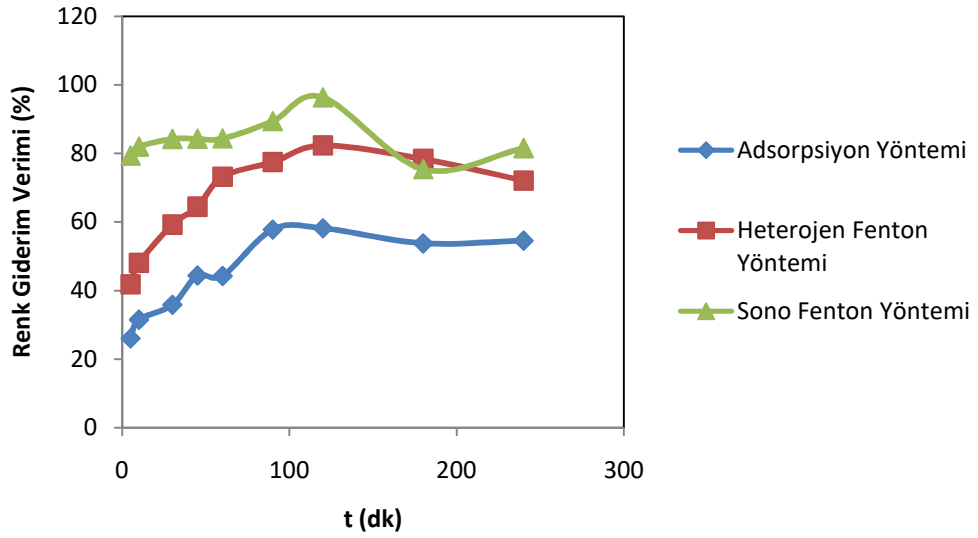
Şekil 5. 24. Renk giderim verimine pH değerinin Etkisi



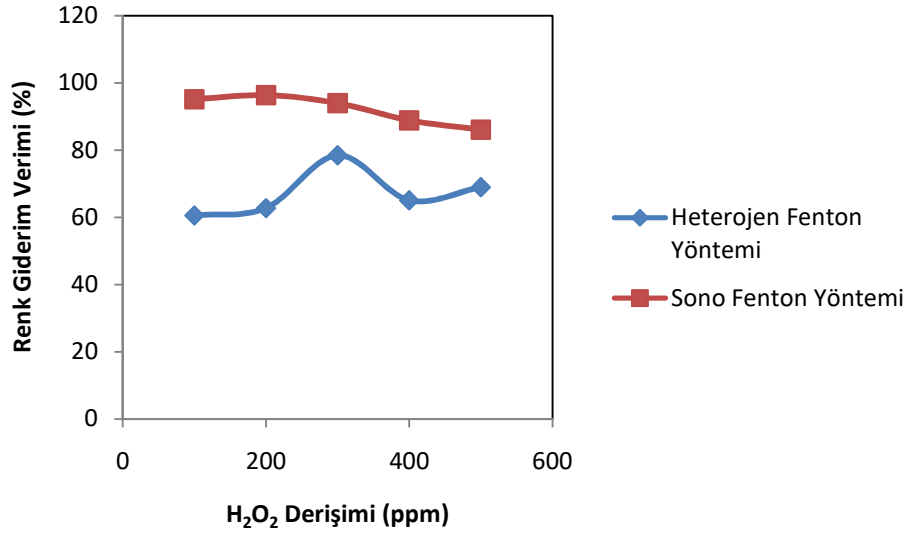
Şekil 5. 25. Renk giderim verimine kil miktarının etkisi



Şekil 5. 26. Renk Giderim verimine sıcaklığın etkisi



Şekil 5. 27. Renk Giderim verimine sürenin etkisi



**Şekil 5. 28.** Renk Giderim verimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi

Deneysel çalışma sonucunda deri endüstrisi atıksularının arıtımı için uygulanan üç yöntem karşılaştırıldığında her üç yöntemde asidik şartlarda gerçekleşirken reaksiyon süresi üç yöntem içinde aynıdır. Sono fenton ve heterojen fenton proseslerinde 2 g katalizör kullanılırken, adsorpsiyon yönteminde 4 gram adsorban kullanılmıştır. Renk giderim verimine bakıldığında adsorpsiyon yönteminde daha az renk giderimi elde edilmiştir. Sono fenton yöntemi deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Heterojen fenton yönteminde yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklık 40°C olarak belirlenirken, adsorpsiyon yönteminde optimum sıcaklık ise 30°C olarak belirlenmiştir. Şekil 5.26 incelendiğinde heterojen fenton yönteminde renk gideriminin adsorpsiyon yöntemine göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Heterojen fenton ve sono fenton deneyleri gerçekleştirilirken hidrojen peroksit kullanılmıştır. İki yöntem içinde hidrojen peroksit derişimi etkisi Şekil 5. 28'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde heterojen fenton yönteminde optimum hidrojen peroksit derişiminin 300 ppm, sono fenton yönteminde ise 200 ppm olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksit derişiminin yüksek olması heterojen fenton yöntemi için önemli bir dezavantajdır. Ayrıca heterojen fenton yönteminde renk giderimi sono fenton yöntemine göre daha düşüktür.

## 6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Deri endüstrisi atıksularının arıtımı amacıyla yapılan deneysel çalışmada deri endüstrisi atıksularına heterojen fenton, sonofenton ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanmıştır. Uygulanan yöntemler sonucunda deri endüstrisi atıksularının renk giderim verimleri belirlenmiştir. Ayrıca yapılan bu çalışmada arıtım sonucunda renk giderim verimine etki eden parametreler incelenerek optimum noktalar belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksuları geçmiş zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalarda genellikle biyolojik arıtım yöntemiyle arıtılmıştır. Ancak biyolojik arıtım daha uzun sürelerde ve daha az verimle arıtım sağladığından dolayı özellikle son zamanlarda deri endüstrisi atıksuları ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılmaya başlanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde oluşan OH<sup>-</sup> Radikalini arttırmak için katalizör eklenerek yapılan arıtım daha verimli hale getirilmektedir. Özellikle bu çalışmada ucuz ve kolay bulunabilir yapıya sahip olan kil minerali adsorban ve katalizör olarak kullanılmıştır.

Literatür incelendiğinde deri endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında genellikle elektrofenton yöntemi ve biyolojik arıtım yönteminin kullanıldığı görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada heterojen fenton, sono fenton ve adsorpsiyon yöntemleri ile deri endüstrisi atıksularıda renk giderim verimi araştırılmıştır.

Çizelge 6.1'de deri endüstrisi atıksularında heterojen fenton, adsorpsiyon ve sonofenton yöntemi için belirlenen optimum noktalar ve renk giderim verimleri verilmiştir.

**Çizelge 6. 1.** Deri endüstrisi atıksuyu için yapılan deneysel çalışma sonucu belirlenen optimum noktalar

Arıtım Yöntemi	Belirlenen Optimum Noktalar					Renk Giderim Verimi (%)
	pH	Kil Miktarı (g)	H2O2 Miktarı (ppm)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	
Adsorpsiyon Yöntemi	4	4	-	30	120	58.16
Heterojen Fenton Yöntemi	3	2	300	40	120	82.28
Sono Fenton Yöntemi	3	2	200	-	120	96,35

Belirlenen optimum noktalara ve renk giderim verimine bakıldığında yapılan deneysel çalışma sonucu deri endüstrisi atıksuları için en iyi renk giderim veriminin sono fenton yöntemiyle arıtım sağlandığında gerçekleştiği görülmüştür. Ses dalgalarının kullanıldığı sonofenton yönteminde az miktarda katalizör ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak yüksek verim elde edilmiştir.

Katalizörde bulunan demir iyonunun derişiminin yüksek olması daha fazla yüzey alanı sağladığından çamur oluşumu artabilir.

Adsorpsiyon yönteminde diğer yöntemlere göre daha az renk giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca daha fazla adsorban madde kullanılmıştır. Kullanılan adsorban maddenin fazla olması ekonomik koşullar için uygun değildir.

Heterojen fenton yönteminde ise adsorpsiyon yöntemine göre daha yüksek renk giderim verimi elde edilirken, sono fenton yöntemine göre daha az renk giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca sono fenton yöntemine kıyasla daha fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisine ihtiyaç duyarken daha yüksek sıcaklıklarda maksimum renk giderimi elde edilmiştir. Sıcaklığın yüksek olması ve daha fazla katalizöre ihtiyaç duyulması ekonomik açıdan dezavantajlı bir durumdur.

Oldukça asidik koşullarda gerçekleşen sono fenton yönteminde ise ses dalgalarının etkisiyle oldukça yüksek renk giderim verimi elde edilirken oda sıcaklığında arıtım sağlanmaktadır. Ayrıca sono fenton yönteminde daha az katalizör ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi kullanılması deri endüstrisi atıksularının arıtılması için uygun olan alternatif bir yöntemdir. Ancak bu yöntemin düşük pH değerinde gerçekleşmesi korozyon gibi problemlere yol açabilir.

Genel olarak değerlendirecek olursak ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen fenton ve sono fenton yönteminin ilk yatırım ve işletme maliyeti adsorpsiyon yöntemine ve diğer arıtım yöntemlerine göre daha yüksektir. Ancak ileri oksidasyon yöntemleri daha az alana ihtiyaç duydukları için daha yüksek verim elde edilir. Bu nedenle deri endüstrisi atıksularının arıtımı için ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı adsorpsiyon ve diğer

proseslerin kullanımı açısından daha uygundur. Özellikle ileri oksidasyon prosesleri diğer proseslerle (membran prosesler, biyolojik arıtım vb.) birleştirilerek önemli ölçüde su arıtımı sağlanabilir.

Sonuç olarak deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında sono fenton yönteminin kullanılması oldukça yenilikçi ve yüksek verim sağlayan alternatif bir yöntemdir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmed, M. J., Dhedan, S.K., 2012, Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons, Fluid Phase Equilibria, Vol. 317, p.9–14.
- Aline, C.C., Pena, A.B., Caroline, B., Agustini, A.B., Luciane, F., Trierweiler, A.C., Mariliz Gutierrez, A., 2020, Influence of Period Light On Cultivation of Microalgae Consortium For The Treatment of Tannery Wastewaters From Leather Finishing Stage, Journal of Cleaner Production, p.263.
- Artioli, Y., 2008, Adsorption, Ecological Processes Adsorption, p.60-65.
- Aşçı, Y., 2006, Toprak ve Toprak Bileşenlerine Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid Biyosümfaktarla Bu İyonların Geri Kazanılmasının İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, Eskişehir, s.32-34.
- Balcı, B., Erkurt, F.E., Turan, E.S., 2017, Halk Sağlığı İçin Tehdit Oluşturan Fenolün Sulardan Düşük Maliyetli Bir Aktif Karbon ile Giderimi, Turk Hijyen Deneysel Biyoloji Dergisi, 74(EK-1),s. 49 – 54.
- Baxendale, J.H., Wilson, J.A., 1957, The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, Trans. Faraday Soc, 53, p.344–356.
- Bayhan, Y.K., Değermenci, G.D., 2017, Kozmetik Atıksularından Fenton Prosesiyle Organik Madde Gideriminin ve Kinetiğinin İncelenmesi, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32:1, s.181-188.
- Behzad, H., Susana, R.C., Mohammad, A.A., Mohammad, A., Inderjee, T.T., Shilpi, A., 2015, Kinetics and Thermodynamics of Enhanced Adsorption of The Dye AR 18 Using Activated Carbons Prepared From Walnut And Poplar Woods, J Mol Liq, 208, p.99- 105.
- Bidga, R.J., 1995, Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment, Chemical Engineering Progress, 91 (12), p.62-66.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R., Ross, L., 1985, A.B. Reactivity of HO<sub>2</sub> /O<sub>2</sub> Radicals in Aqueous Solution., J. Phys. Chem. Ref, 14, p.1041–1100.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Birgöl, A., 2006, Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s.109.
- Cédat, B., De Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., Tutundjan, R., 2016, Are UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process Efficient to Treat Estrogens in Waters? Chemical and Biological Assessment at Pilot Scale, *Water Res*, 100, P.357–366.
- Correa, E.M.C., Franco, M.F.A., Gonzalez, C.F., 2019, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, Department of Organic & Inorganic Chemistry, University of Extremadura, P.51.
- Dabrowski. A., 2001, Adsorption from Theory to Practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 93, p.135-224.
- Drijvers, D., Langenhove, H.V., Beckers, M., 1999, Decomposition of Phenol and Trichloroethylene by the Ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CWO Process, *Water Res.*, 33, P.1187–1194.
- Dua, Z., Tiana, W., Qiaoa, K., Zhaoa, J., Wang, L., Xiea W., Chua, M., Song, T., 2020, Improved Chlorine and Chromium Ion Removal From Leather Processing Wastewater by Biocharcoal-Based Capacitive Deionization, *Separation and Purification Technology*, p.233.
- Ekici H., 2007, Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, s.74.
- Erdoğan, F.O., 2017, Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil boyasının Adsorpsiyonu, *AKU J. Sci. Eng.*, 17, s.889-898.
- Eren, Z., 2018, Su Kaynaklarında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile Ötrofikasyon Kontrolü, *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8,2, s.243-253.
- Ertugay, N., Acar,F.N., 2017, Removal of COD and Color from Direct Blue 71 Azo Dye Wastewater by Fenton's Oxidation; Kinetic Study, *Arabian Journal Of Chemistry*, 10, p.1158-1163.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Fırat B., 2007, Atıksulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, s.134.
- Fischbacher, A., Sonntag, J.V., Sonntag, C.V., Schmidt, T.C., 2013, The •OH Radical Yield in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> (peroxone) Reaction, Environmental Science Technology, 47, p.9959–9964.
- Francony, A., Petrier, C., 1996, Sonochemical Degradation of Carbon Tetrachloride in Aqueous Solution at Two Frequencies: 20 kHz and 500 kHz, Ultrason. Sonochem., p.77-82.
- Gallard, H., De Laat, J., 2000, Kinetic Modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Reactions in Dilute Aqueous Solution Using Atrazine As a Model Organic Compound, Water Res, 34, p.3107–3116.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Irradiation. Ozone Sci. Eng., 9, p.335–352
- Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J., 2007, Photolysis of Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors, Environmental Science Technology, 41, p.7486–7490.
- Göde, JN., Souza, DH., Trevisan, V., Skoronski, E., 2019, Application of the Fenton and Fenton-like Processes in the Landfill Leachate Tertiary Treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, p.103.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir İleri Oksidasyon Prosesi:Fenton Prosesi, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Elazığ , s.229-234.
- Hassan, H., Hameed, B.H., 2011, Fe–Clay as Effective Heterogeneous Fenton Catalyst for the Decolorization of Reactive Blue 4, Chem. Eng. J., 171, p. 912–918.
- Hassani, A., Karaca, C., Karaca, S., Khataee, A., Açıışlı, O., Yılmaz, B., 2017, Enhanced Removal of Basic Violet 10 by Heterogeneous Sono-Fenton Process Using Magnetite Nanoparticles, Ultrasonics Sonochemistry, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.036>

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ho, Y., McKay, G., 1999, Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, P. 451–465.
- Homem, V., Santos, L., 2011, Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices—A review. *J. Environ. Manag.*, 92, P. 2304–2347.
- Huang W., 2012, Homogeneous and Heterogeneous Fenton and Photo-Fenton Processes : Impact of Iron Complexing Agent Ethylenediamine-N,N'-Disuccinic acid (EDDS), *Université Blaise Pascal*, p.2241.
- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E., Okada, M., 1998, Comparison of Ozonation and AOPs Combined With Biodegradation for Removal of THM Precursors in , Treated Sewage Effluents, *Water Science Technology*, 38, p.179–186.
- Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L., Chen, L., 2008, Aqueous Photolysis of Tetracycline and Toxicity of Photolytic Products to Luminescent Bacteria, *Chemosphere*, 73, p. 377–382.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Orhon, D., 1993, The Treatability Of Chromium Tannery Wastes, *Wat. Sci. Tech.*, 28(2), p.97-105.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000, Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Res.*, 34, p.2786–2790.
- Karabay, S., 2008, Waste Management İn Leather Industry, M.Sc.Thesis, *Dokuz Eylül Üniversitesi*, p.54-69.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005, Destruction of Cresols by Fenton Oxidation Process, *Water Res.*, 39, p.3062–3072.
- Kaya, Ş., 2018, İleri Oksidasyon Prosesleri İle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, s.3-7.
- Kılıç, M., Kestioglu, K., 2008, Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13.1, s.67-73.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kitiş, M., Yiğit, N., Köseoğlu, H., Bekaroğlu, Ş., 2009, Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri- Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notu, s.27-29.
- Komminenı, S., Zeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M., 2008, Advanced Oxidation Process, In National Water Research Institute, 3.1, p.111-208.
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2013, Heterogeneous Fenton-Like Oxidation of Monochlorobenzene Using Green Synthesis of Iron Nanoparticles, J. Colloid Interface Science, 410, p.67–73.
- Kumar, V., Majumdar, C., Roy, P., 2008, Effects of Endocrine Disrupting Chemicals From Leather Industry Effluents on Male Reproductive System, J. Steroid Biochem. Mol. Biol., 111, p.208–216.
- Kuppusamy, S., Jayaraman, N., Jagannathan, M., Kadarkarai, M., Aruliah, R., 2017, Electrochemical Decolorization and Biodegradation of Tannery Effluent For Reduction of Chemical Oxygen Demand and Hexavalent Chromium, J. Water Process Engineering, 20, p.22–28.
- Küçükpelvan, H., Yarımtepe, C.T., Öz, N.A., 2017, Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3,1, s.59-96 .
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 1999, Characteristics of p-chlorophenol Oxidation by Fentons Reagent, Water Res., 33, p.2110–2118.
- Iaconi, C.D., Moro, G.D., Sanctis, M.D., Rossetti, S., 2010, A Chemically Enhanced Biological Process for Lowering Operative Costs and Solid Residues of Industrial Recalcitrant Wastewater Treatment, Water Res., 44, p.3635–3644.
- Lasindrang, M., Suwarno, H., Tandjung, S.D., Kamiso, H.N., 2015, Adsorption Pollution Leather Tanning Industry Wastewater by Chitosan Coated Coconut Shell Active Charcoal, Agriculture and Agricultural Science Procedia, p.241 – 247.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993, Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev, 93, p.671–698.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., Eiki, K., 2007, Recent Trends in the Decomposition of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons by Ultrasound Irradiation and Fenton's Reagent, *J. Mater. Cycles Waste Manage*, 9, p.47–55.
- Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, H.G., 1999, Operating Characteristics and Kinetics Studies of Surfactant Wastewater Treatment by Fenton Oxidation, *Water Res.*, 33, p.1735–1741.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997, Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater, *Water Res.*, 31, p.2050–2056.
- Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G., Zhang, W., 2017, Enhanced Catalytic Degradation of Methylene Blue by Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphene Oxide Via Heterogeneous Photo-Fenton Reactions, *Appl. Catal.*, 206, p.642–652.
- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, GE., Orhon, D., 2013, Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review, *Science of the Total Environment*, 461-463, p.265-281.
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., Datta, S., 2010, Treatment of Leather Industry Wastewater by Aerobic Biological and Fenton Oxidation Process, *J. Hazard. Mater.*, 180, p.204–211.
- Mason, T.J., Cordemans, E.D., 1996, Ultrasonic Intensification of Chemical Processing and Related Operations: a Review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 74, p.511–516.
- Medellin-Castillo, N.A., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., MendezDíaz, J.D., 2013, Removal of Diethyl Phthalate from Water Solution by Adsorption, Photo-Oxidation, Ozonation and Advanced Oxidation Process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/Activated Carbon), *Sci. Total Environm*. 442, p.26–35.
- Mhemeed, A.H., 2018, A General Overview on the Adsorption, *Indian Journal Of Natural Sciences*, 9, p.976-997.
- Munir, H.M.S., Feroze, N., Ikhlaq, A., Kazmi, M., Javed, F., Mukhtar, H., 2019, Removal of Colour and COD from Paper and Pulp Industry Wastewater by Ozone and Combined Ozone/UV Process, *Desalin, Water Treatment*, 137, p.154–161.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Munter, R., 2001, Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, p.59–80.
- Nesheiwat, F.K., Swanson, A.G., 2000, Clean Contaminated Sites Using Fenton's Reagent, Chem. Eng. Prog., 96, p.61–66.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A Review of Classic Fenton's Peroxidation As an Advanced Oxidation Technique, J. Hazard. Mater, 98, p.33–50.
- Nidheesh, P.V., 2015, Heterogeneous Fenton Catalysts for the Abatement of Organic Pollutants from Aqueous Solution: A Review, RSC Advances, 5(51), p. 40552-40577.
- Nikravan, A., 2015, Amoxicillin and Ampicillin Removal from Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Processes, M.Sc. thesis, Hacettepe University, p.123.
- Niveditha, S.V., Gandhimatha, R., 2020, Flyash Augmented Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a Heterogeneous Catalyst for Degradation of Stabilized Landfill Leachate in Fenton Process, Chemosphere, p.242.
- Oruç, Z., Ergüt, M., Uzunoğlu, D., Özer, A., 2019, Green Synthesis of Biomass-Derived Activated Carbon/Fe-Zn Bimetallic Nanoparticles from Lemon (Citrus limon (L.) Burm. f.) Wastes for Heterogeneous Fenton-like Decolorization of Reactive Red 2, [Journal of Environmental Chemical Engineering](#) 7, p.10.
- Papic, S., Vujevic, D., Koprivanac, N., Sinko, D., 2009, Decolourization and Mineralization of Commercial Reactive Dyes by Using Homogeneous and Heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, J. Hazard. Mater, 164, p.1137–1145.
- Parsons, S., 2004, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, p.46.
- Pouran, S.R., Abdul Aziz, A.R., Wan Daud, W.M.A., 2015, Review on the Main Advances in Photo-Fenton Oxidation System for Recalcitrant Wastewaters, J. Ind. Eng. Chem., p.114.
- Qian, X.F., Fuku, K., Kuwahara, Y., Kamegawa, T., Mori, K., Yamashita, H., 2014. Design and Functionalization of Photocatalytic Systems Within Mesoporous Silica, ChemSusChem 7, p.1528–1536.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P., 2001, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's Reagent, *Water Res.*, 35, p.387–396.
- Ryan, C.C., Tan, D.T., Arnold, W.A., 2011, Direct and Indirect Photolysis of Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Wastewater Treatment Plant Effluent, *Water Res.*, 45, p.1280–1286.
- Sawalha, H., Alsharabaty, R., Sarsour, S., Al-Jabari, M., 2019, Wastewater from Leather Tanning and Processing in Palestine: Characterization and Management Aspects, *J. Environ. Manag.* 251, 109596 <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.109596>
- Schnelle, K. B., Brown, C.A., 2001, Adsorption for HAP and VOC Control Air Pollution Control Technology Handbook (Handbook Series for Mechanical Engineering, p.1–29.
- Serpone, N., Terzian, R., Hisdaka, H., Pelizetti, E., 1994, Ultrasonic Induced Dehalogenation and Oxidation of 2-, 3-, and 4-Chlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. Similarities With Irradiated Semiconductor Particulates, *J. Phys. Chem.*, 98, p.2634–2640.
- Soon, A.N., Hameed, B.H., 2011, Heterogeneous Catalysis Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process, *Journal of Desalination*, 269, p.1-16.
- Sundaraman, T.R., Ramamurthi, V., Partha, N., 2009, Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal With PhotoFenton and SonoFenton Process, *Mod. Appl. Sci.* 3, p.15–22.
- Susick, K.S., Doktycz, S.J., Flint, E.B., 1990, On the Origin of Sonoluminescence and Sonochemistry, *Ultrasonics*, 28, p.280–290.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., 2001, A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dye by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton reagent, *Water Res.*, 35, p.2129–2136.
- Şahinkaya, S., 2013, COD and Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Ultrasound Assisted Electro-Fenton Oxidation Process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p.601 – 605.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tengrui, L., Al-Harbawi, A., Jun, Z., Bo, L.M., 2007, The Effect and Its Influence Factors of the Fenton Process on the Old Landfill Leachate, *Journal of Applied Sciences*, vol.7, p.724–727.
- Töre, G., Kuru, N., Çokgör, U., Orhon, D., 2004, Çorlu Deri Organize Sanayi Bölgesi Üretim Profili ve Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirlik Esaslı Karakterizasyonu, *University of Trakya, SKKD 14(2)*, s.16-22.
- Üstün, G., 2003, Bursa Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularının Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması, *Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, s.101.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. ve Saint, C., 2009, Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials, *Chemical Engineering Journal*, 148, p.354- 364.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A., 2003, Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products, *Chemosphere*, 52, p.1225–1232.
- Wang, J., Xu, L., 2011, Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, p.251-325.
- Wang, L., Jun, L., Jin, Y., Chen, M., Luo, J., Zhu, X., Zhang, Y., 2019, Study on the Removal of Chromium(III) from Leather Waste by a Two-Step Method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79. p.172–180.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Chang, C.K., Liu, N., 2013, Decolourization of Direct Blue 15 by Fenton/Ultrasonic Process Using a Zero-Valent Iron Aggregate Catalyst, *Ultrason. Sonochem.* 20, p.970-977.
- Xia, M., Long, M.C., Yang, Y.D., 2011, A highly Active Bimetallic Oxides Catalyst Supported on Al-Containing MCM-41 for Fenton Oxidation of Phenol Solution, *Appl. Catal.*, 110, p.118–125.
- Xu, X.R., Li, X.Y., Li, X.Z., Li, H.B., 2009, Degradation of Melatonin by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes, *Sep. Purif. Technology*, 68, p.261–266.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Yalabık, A., 2010, K-asitin Foto-Fenton İleri Oksidasyonunun Modellenmesi, Optimizasyonu ve Toksisitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, s.127.

Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., 2005, Optimization of Fenton Process for The Treatment of Landfill Leachate, Journal of Hazardous Materials, 125(1-3), p.166-174.