

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



ASİT KIRMIZISI 337 BOYAR MADDESİNİN
FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Pelin SARAÇ

Danışman

Prof. Dr. Feryal AKBAL

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Pelin SARAÇ tarafından, **Prof. Dr. Feryal AKBAL** danışmanlığında hazırlanan “**ASİT KIRMIZISI 337 BOYAR MADDESİNİN FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 5.8.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Feryal AKBAL Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği AnaBilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Semra ÇORUH Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

İmza
18/06/2022
Pelin SARAÇ

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: ASİT KIRMIZISI 337 BOYAR MADDESİNİN
FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 18 Haziran 2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 16

Tek kaynak oranı : % 3 çıkmıştır.

İmza
18/06/ 2022
Prof. Dr. Feryal AKBAL

ÖZET

ASİT KIRMIZISI 337 BOYAR MADDESİNİN FOTOKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİYLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Pelin SARAÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Haziran/2022

Danışman: Prof. Dr. Feryal AKBAL

Tez çalışmasında; boyar madde içeren sentetik atık sudan renk gideriminde fotokimyasal oksidasyon prosesinin güneş ışığı ve UV ışık altında etkinliği araştırılmıştır. Boyar madde olarak Asit Kırmızısı 337 kullanılmıştır. Fotokimyasal oksidasyon prosesinde oksidan madde olarak hidrojen peroksit ve peroksimonosülfat (PMS); katalizör madde olarak demir (II) sülfat ve potasyum ferrioksalat kullanılmıştır. Fotokimyasal oksidasyon prosesleri boyar maddenin doğal pH (5,4) değeri ve asit pH (3,0) değerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylede; optimum dozların bulunması için süre 10 dakikada sabit tutularak iki farklı katalizörün, iki farklı oksidanın ve iki farklı pH değerinin boyar madde giderim verimine etkisi kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama, boyar madde gideriminde kullanılacak uygun katalizör ve oksidan maddelerin belirlenmesi imkanını sunmuştur. Optimum sonuçlar veren oksidan ve katalizör madde dozlarında ise 2-4-6-8-10 dakika sürelerle çalışılarak zaman bazında kıyaslama yapılmıştır. Bulunan optimum katalizör dozu ve optimum süre ile farklı oksidan konsantrasyonlarında ışıksız şartlar altında deneyler tekrarlanarak fotokimyasal oksidasyona ışık kaynağının etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda; UV ışık altında renk giderimi PMS/Fe²⁺/UV prosesinde pH:5,40 değerinde 10 dakika ışınlama süresinde 1mM PMS ve 0,1mM Fe²⁺ dozlarında %98,18 olarak elde edilmiştir. Güneş ışığı altında yapılan deneylerde ise pH:3,00 değerinde 10 dakika ışınlama süresinde 1mM PMS ve 0,1mM Fe²⁺ dozlarında renk giderim verimi %98,90 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda peroksimonosülfat oksidanının ışık varlığında renk gideriminde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Işık duyarlılığı olan ferrioksalat (FeOx) kullanılarak yapılan deneylerde renk giderimi PMS/FeOx/UV çalışmasında elde edilmiş olup verim %98,18 olarak bulunmuştur. Güneş ışığı altında gerçekleştirilen çalışmada ferrioksalat ve peroksimonosülfat varlığında doğal pH (5,40) değerinde renk giderim verimi %96,39 olarak elde edilmiştir. Ferrioksalat, peroksimonosülfat ile birlikte kullanıldığında güneş ışığı ve UV ışık altında oksidasyon verimini arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Asit kırmızısı, Hidrojen peroksit, Peroksimonosülfat, Ferrioksalat, Güneş ışığı, Boyar madde, Foto-Fenton

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF ACID RED 337 DYESTUFF BY PHOTOCHEMICAL OXIDATION METHOD

Pelin SARAÇ

Ondokuz Mayıs University

Institute of Science

Department of Environmental Engineering

Master, June/2022

Supervisor: Prof. Dr. Feryal AKBAL

In this thesis, photochemical oxidation process efficiency of under sunlight and UV light for color removal from synthetic wastewater containing dyestuffs has been researched. Acid Red 337 was used as dyestuff. During photochemical oxidation process Hydrogen peroxide and peroxymonosulfate (PMS) were used as oxidants, Iron (II) sulfate and potassium ferrioxalate were used as catalysts. Photochemical oxidation processes were carried out at natural pH (5.4) and acid pH (3.0) of the dyestuff. In experiments; The effect of two different catalysts, two different oxidants and two different pH values on the dye removal efficiency was compared by keeping the time constant for 10 minutes for find the optimum doses. This comparison provided the opportunity to identify suitable catalysts and oxidants to be used in dye removal. Comparisons were made on the basis of time by working for 2-4-6-8-10 minutes at the oxidant and catalyst substance doses that gave optimum results. The effect of light source on photochemical oxidation was investigated as experiments were repeated under non-light conditions at different oxidant concentrations with the optimum catalyst dose and optimum time found. As a result of experimental studies; color removal under UV light was obtained as 98.18% in PMS/Fe²⁺/UV process, at pH 5.40 value and 10 minutes irradiation time. At the experiments under sunlight; color removal efficiency was found as 98,90% at pH: 3.00 value, 10 minutes irradiation time, doses of 1mM PMS and 0.1mM Fe²⁺. Studies have shown that peroxymonosulfate oxidant is more effective for removing color in the presence of light. In the experiments that using light sensitive ferrioxalate (FeOx); color removal was obtained in PMS/FeOx/UV operation and efficiency was found as 98.18%. In the study that under sunlight; color removal efficiency was found 96,39% in the presence of ferrioxalate and peroxymonosulfate at natural pH (5.40) value. When ferrioxalate is used together with peroxymonosulfate, oxidation efficiency increased under sunlight and UV light.

Keywords: Acid red, Hydrogenperoxide, Peroxymonosulfate, Ferrioxalate, Sunlight, Dye, Photo-Fenton

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmada, fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle boyar madde içeren atık sudan renk giderimine UV ışık ve güneş ışığının etkisi araştırılmıştır. Boyar madde giderim verimine ayrıca PMS ve H₂O₂ oksidanlarının etkisi ve ışık duyarlılığı yüksek olan ferrioksalat bileşiğinin etkisi araştırılmıştır.

Akademik eğitimimde lisans ve yüksek lisans tez dönemlerimde bana danışmanlık yapan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan bana yol gösteren, şefkatini, samimiyet ve öğreticiliğini her zaman hissettiğim, çalışmamın seyrinde araştırmalarıyla bana destek olan saygı değer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Feryal AKBAL'a teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans eğitimimde gerek bilgi, tecrübe ve yönlendirmeleriyle gerekse şefkatle ve samimiyetle yanımda olan Doç.Dr. Ayşe KULEYİN'e ve Doç.Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA'ya teşekkür ediyorum. Tez çalışmam sürecinde soru ve sorunlarımda bana zaman ayıran, her zaman desteğini hissettiğim Araş. Gör. Handan ATALAY EROĞLU'na teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca her adımında yanımda olan, desteklerini tüm kalbimde hissettiğim çok kıymetli ailem; annem Berrin SARAÇ, babam Hasan SARAÇ ve kardeşim Selin SARAÇ'a çok teşekkür ediyorum.

Pelin SARAÇ

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORUBEYANI	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. BOYAR MADDELER.....	3
2.1. Boyar Maddelerin Çeşitleri ve Özellikleri	3
2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	4
2.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	5
2.1.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	6
2.2. Boyar Madde İçeren Atık suların Çevre Üzerine Etkileri.....	8
2.3. Boyar Madde İçeren Atık suların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri	9
2.4. Boyar Madde İçeren Endüstriyel Atık su Arıtım Yöntemleri	10
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ.....	13
3.1. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri	14
3.1.1. Fenton Prosesi	14
3.1.2. Fenton-benzeri prosesler	15
3.1.3. Peroksimonosülfat oksidasyonu.....	15
3.1.4. O ₃ /H ₂ O ₂	16
3.1.5. Ozonlama	16
3.2. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri.....	17
3.2.1. Foto-Fenton prosesi	17
3.2.2. PMS / UV Oksidasyonu	18
3.2.3. Ozonun UV Fotolizi.....	18
3.2.4. UV/O ₃ /H ₂ O ₂ prosesi.....	19
3.2.5. Fotokataliz.....	19
3.3. Sonokimyasal Prosesler.....	19
3.3.1. Sono-Fenton prosesi.....	19
3.4. Elektrokimyasal Prosesler	21
3.4.1. Elektrooksidasyon.....	21
4. MATERYAL VE METOT.....	23
4.1. Deneysel Çalışmalar	23
4.1.1. UV ışık kaynağında yapılan deneyler için deney düzeneği	23
4.1.2. Güneş ışığı ile yapılan deneyler için deney düzeneği	24
4.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	24
4.2.1. Kimyasal Malzemeler	24
4.2.2. Kullanılan Cihazlar	26
4.3. Yöntem	27
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
5.1. UV Işık Altında Yapılan Deneyler	29
5.1.1. H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + UV çalışmaları	29
5.1.2. H ₂ O ₂ + FeOx + UV çalışmaları	34
5.1.3. PMS + Fe ²⁺ + UV çalışmaları	39

5.1.4. PMS + FeOx + UV çalışmaları.....	45
5.2. Güneş Işığı Altında Yapılan Deneyler	49
5.2.1. H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + Güneş ışığı çalışmaları	50
5.2.2. H ₂ O ₂ + FeOx + Güneş ışığı çalışmaları	53
5.2.3. PMS + Fe ²⁺ + Güneş ışığı çalışmaları.....	57
5.2.4. PMS + FeOx + Güneş ışığı çalışmaları.....	60
5.3. Işıksız Ortamda Yapılan Deneyler	63
5.3.1. H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ çalışmaları.....	63
5.3.2. H ₂ O ₂ + FeOx çalışmaları.....	65
5.3.3. PMS + Fe ²⁺ çalışmaları	66
5.3.4. PMS + FeOx çalışmaları.....	68
5.4. Sonuçların Genel Değerlendirilmesi ve Yorumlanması.....	69
6. SONUÇ	71
KAYNAKLAR	75
ÖZ GEÇMİŞ.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Dk : Dakika

FeO_x : Ferrioksalat

GI : Güneş ışığı

H₂O₂ : Hidrojen peroksit

H₂SO₄ : Sülfürik asit

İOP : İleri Oksidasyon Prosesi

N : Normalite (Normal)

pH : Power of Hydrogen (potansiyel hidrojen)

PMS : Potasyum peroksimonosülfat

Ppm : Part per million (milyonda bir birimi ifade eder)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Peroksimonosülfat oksidanının UV-C aktivasyonu (Omaç, 2021).....	18
Şekil 3.2. Fotokataliz oksidasyonu reaksiyon mekanizması (Eren, 2018).....	19
Şekil 3.3. Kavitasyon kabarcığının akustik oluşumu (Eren, 2018).....	20
Şekil 3.4. Elektrokoksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması (Fil vd., 2012).....	21
Şekil 4.1. UV ışık kaynağı olarak kullanılan reaktör	23
Şekil 4.2. Güneş ışığı deney düzeneği	24
Şekil 4.3. Asit kırmızısı 337 boyar maddesinin kimyasal yapısı	25
Şekil 4.4. 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan asit kırmızısı 337 boyar maddesi.....	25
Şekil 4.5. Potasyum ferrioksalat kristalize görünümü	26
Şekil 4.6. Deneyde atık suyun pH değerinin tespitinde kullanılan pH-metre	27
Şekil 4.7. Asit kırmızısı boyar maddesinin 495nm dalga boyunda absorbans grafiği	28
Şekil 5.1. UV ışık altında $H_2O_2 + Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi	31
Şekil 5.2. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{+2}$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	32
Şekil 5.3. 2-10 dakika aralığında boyar madde giderimi	33
Şekil 5.4. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{+2}$ prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi.....	34
Şekil 5.5. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerlerinde oksidan dozunun etkisi	35
Şekil 5.6. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	37
Şekil 5.7. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi.....	38
Şekil 5.8. Giriş konsantrasyonunda ve PMS dozlarının etkisinde renk giderimi sağlanan numuneler	41
Şekil 5.9. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi	41
Şekil 5.10. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	43
Şekil 5.11. Giriş konsantrasyonu ve 2-10 dakika süre aralığında renk giderimi	44
Şekil 5.12. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi	44
Şekil 5.13. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi	46
Şekil 5.14. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	48
Şekil 5.15. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi.....	49
Şekil 5.16. Nötral pH değerinde atık sudan renk giderimi.....	51
Şekil 5.17. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	51

Şekil 5.18. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	53
Şekil 5.19. Güneş ışığı altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	55
Şekil 5.20. Güneş ışığı altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi.....	56
Şekil 5.21. Güneş ışığı altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	58
Şekil 5.22. Güneş ışığı altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	59
Şekil 5.23. Güneş ışığı altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	61
Şekil 5.24. Güneş ışığı altında $PMS+FeOx$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi	62
Şekil 5.25. $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	64
Şekil 5.26. H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	66
Şekil 5.27. $PMS+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi	67
Şekil 5.28. $PMS+FeOx$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi.....	69

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Karabayır, 2011).....	4
Tablo 2.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf ve boya türüne bağlı oluşan atıksu karakteristiği (Başaran, 2020).....	9
Tablo 2.3. Boyar madde kullanılan tekstil endüstrisi atık su karakteristiği (Kadioğlu, 2020)	11
Tablo 3.1. Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Omaç, 2021) .	16
Tablo 5.1. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi	30
Tablo 5.2. UV ışın altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe^{2+} dozunun etkisi	32
Tablo 5.3. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi.....	33
Tablo 5.4. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi	35
Tablo 5.5. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde $FeOx$ dozunun etkisi	36
Tablo 5.6. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi	38
Tablo 5.7. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi	40
Tablo 5.8. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe^{2+} dozunun etkisi	42
Tablo 5.9. UV ışık altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi.....	43
Tablo 5.10. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi.....	46
Tablo 5.11. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde $FeOx$ dozunun etkisi.....	47
Tablo 5.12. UV ışık altında $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi...	49
Tablo 5.13. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi.....	50
Tablo 5.14. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe^{2+} dozunun etkisi.....	52
Tablo 5.15. Güneş ışığı altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi.....	54
Tablo 5.16. Güneş ışığı altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde $FeOx$ dozunun etkisi.....	56
Tablo 5.17. Güneş ışığı altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi.....	57
Tablo 5.18. Güneş ışığı altında $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe^{2+} dozunun etkisi.....	59
Tablo 5.19. Güneş ışığı altında $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi.....	60
Tablo 5.20. Güneş ışığı altında $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde $FeOx$ dozunun etkisi.....	62

Tablo 5.21. $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi.....	63
Tablo 5.22. H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi	65
Tablo 5.23. $PMS+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi	67
Tablo 5.24. $PMS+FeOx$ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi	68
Tablo 5.25. Genel değerlendirme ve öneriler.....	70

1. GİRİŞ

Sentetik boyar maddeler çeşitli alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan boyar maddelerin büyük kısmı tehlikeli kirleticilerdir. Boyar maddeler genel olarak bozunmaya dirençli ve çevrede uzun süreli kirlilik oluşturabilecek maddelerdir (Hernandez-Rodriguez vd., 2014).

Endüstriyel üretim sonrası oluşan boyar madde içerikli atık suların yeterli arıtmadan geçirilmeden alıcı ortamlara deşarj edilmesiyle sucul ortamlara taşınan boyar maddeler, su yüzeyinin güneş ışığı geçirgenliğini azaltarak ortamdaki yaşamsal faaliyetlerin zarar görmesine neden olabilir. Atık su deşarjları ile sucul ortamlara giren boyar maddelerin yüksek düzeyde toksisiteye sahip olmaları atık sulardan boyar madde giderimini önemli hale getirmektedir (Jia vd., 2020).

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sulardaki kirleticileri parametrelerini deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımları konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri, kompleks ve dirençli kirleticileri içeren atık sularda yüksek kirletici giderim verimi elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle boyar madde içeren atık suların yüksek verimli arıtımı ve geri kazanımında ileri oksidasyon prosesleri öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada; tekstil endüstrisinde kullanılan Asit Kırmızısı 337 boyar maddesinin atık sudan giderilmesinde foto-Fenton prosesi temeline dayalı ileri oksidasyon proseslerin veriminin araştırılması ve foto-Fenton prosesine ışık kaynağının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada foto-Fenton prosesi temel alınarak UV ışık altında $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{2+}/PMS/UV$, $FeOx/H_2O_2/UV$, $FeOx/PMS/UV$ deneyleri; güneş ışığı altında $Fe^{2+}/H_2O_2/GI$, $Fe^{2+}/PMS/GI$, $FeOx/H_2O_2/GI$, $FeOx/PMS/GI$ deneyleri yürütülmüştür. Kıyas amaçlı olarak optimum demir dozlarında oksidan madde dozlarının etkisi klasik Fenton prosesinde çalışılarak araştırılmıştır. Araştırma sonucunda Asit Kırmızısı 337 boyar maddesi özelinde tekstil

endüstri atık suları kaynaklı alıcı ortam kirlenmesinin önlenmesinde foto-oksidasyon prosesinin hızlı ve etkili sonuç vermesi beklenmektedir.

2. BOYAR MADDELER

Boya; cisimlerin yüzeylerine renk ve dayanım vermek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Boyar madde ise; tekstil materyalinin kendisinin renklendirilmesinde kullanılan ve ürüne kimyasal bağlarla bağlanan bileşiklerdir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme ile boya ile yapılan renklendirme arasında fark vardır. Boyar maddeler organik bileşiklerdir; boyalar ise genellikle anorganik yapıdadır. Boyalar uygulandıkları yüzeyde geri dönülmez değişiklikler yapmazlar. Çeşitli fiziksel yöntemlerle (kazımak vs.) yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Boyar maddeler uygulandıkları cismin yüzeyiyle kimyasal bir reaksiyona girerek uygulandıkları yüzeyin yapısını değiştirirler. Dolayısıyla boyar maddeler fiziksel değil kimyasal yöntemlerle ürün yüzeyinden uzaklaştırılabilirler.

Boyar maddeler; tekstil, kağıt ve mobilya gibi baskı prosesleri içeren endüstrilerde ayrıca gıda, kozmetik gibi çok çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyar maddeler alıcı ortamlar ve canlılar üzerinde toksik ve kanserojen özelliklere sahiptirler bu nedenle boyar madde kullanımı olan üretim proseslerinden çıkan atık suların alıcı ortama verildiğinde içerisinde boyar madde bulunmaması istenir (Salehi vd., 2012). Ürünlerin renklendirilmesi, boyama ile dayanım kazandırılması endüstrilerin boyar madde kullanım sebeplerinden başlıcalarıdır.

Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır.

Boyar maddelerin alıcı su ortamdaki varlığı, düşük derişimlerde olsa bile önemli kirletici konumundadır. Tekstil ve boyar madde üretim endüstrisinden gelen atık sular canlılar için zehirli etki gösterir. Boyar maddeler suya giren güneş ışığını absorplayarak yansıtır, sudaki canlıların fotosentezini engelleyerek yaşamsal faaliyetlerini riske eder (Atalı, 2021).

2.1. Boyar Maddelerin Çeşitleri ve Özellikleri

Tekstil endüstrisinde ürünlere renk vermek için kullanılan boyar maddeler; kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilirler (Karabayır, 2011).

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Karabayır, 2011)

Çözünürlüklerine göre	Kimyasal yapılarına göre	Boyama özelliklerine göre
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Suda çözünen boyar maddeler <ul style="list-style-type: none"> – Anyonik boyar maddeler – Katyonik boyar maddeler – Zwitter iyon karakterli boyar maddeler ➤ Suda çözünmeyen boyar maddeler 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Azo boyar maddeler ➤ Nitro ve Nitrozo boyar maddeler ➤ Polimetin boyar maddeler ➤ Arilmetan boyar maddeler ➤ Karbonil boyar maddeler ➤ Kükürt boyar maddeler 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bazık boyar maddeler ➤ Asidik boyar maddeler ➤ Direkt boyar maddeler ➤ Reaktif boyar maddeler ➤ Sülfür boyar maddeler ➤ Dispers boyar maddeler ➤ Küpe boyar maddeler ➤ Mordan boyar maddeler ➤ Metal kompleks boyar maddeler ➤ Pigment boyar maddeler

2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

2.1.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Başlangıç aşamasında, boyar maddenin sentezinde kullanılan maddeler suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan ilave edilmek suretiyle çözünürlüğü sağlanabilir. Boyar madde sentezinde asıl tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir (Sülkü, 2012).

- Anyonik suda çözünen boyar maddeler: Suda en çok sülfonik (-SO-) kısmen de karboksilik (-C-) asitlerin sodyum tuz gruplarını içerirler (-SONa ve -COONa). Renk, anyonunun mezomerisinden ileri gelir. Asit boyar maddeler ve direkt boyar maddeler bu özellikte olan boyar maddelerdir.
- Katyonik Suda Çözünen Boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazık grup, (-NH₂) gibi, asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur. Asit olarak; (HCl) gibi inorganik veya (-COOH) gibi organik asitler kullanılır.
- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Moleküller yapılarında hem asidik hem de bazık gruplar içeren ve iç tuz oluşumu gerçekleştiren boyar maddelerdir. Boyama sırasında ortamına göre bazık veya anyonik boyar madde davranışı gösterirler.

2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Endüstrilerde kullanılan bazı boyar maddeler suda çözünmeye dirençlidir, suda çözünmezler. Çözücü olarak farklı maddeler kullanılabilir. Substrat veya organik çözücü gibi maddelerle çözünebilirler. Ayrıca geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler de vardır.

2.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

2.1.2.1. Azo boyar maddeler

Tüm boyaların yaklaşık yarısından fazlası azo boyalardır, bu da azo boyar maddeleri tekstil endüstrisinde kullanılan en büyük sentetik renklendirici grubu konumuna getirmektedir. Solmaya olan mukavemeti, canlı renkler elde edilebilir olması, kolay ulaşılabilirliği azo boyar maddelerin yaygın kullanılmasına sebep olmaktadır. Tekstil, kozmetik, deri, ilaç, kağıt, boya ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar. Azo boyar maddeler, yapılarındaki kromofor grup olan azo (N=N-) grubu ile karakterize edilir. Bu tip boyalar en az bir azo grubu içerir, fakat aynı zamanda iki veya üç ama çok nadiren dört azo grubu içerebilir. Azo boyaları, önemli yapısal çeşitliliğe sahip olan karmaşık aromatik bileşiklerdir ve çevre açısından büyük sorunlara sahiptir, çünkü azo bağlantılarının indirgeyici bölünmesi, toksik ve kanserojen olarak sınıflandırılan amin oluşumundan sorumludur (Atalı, 2020).

2.1.2.2. Nitro ve nitrozo boyar maddeler

Nitro boyalar yapısında nitro grubu olan fenol, naftol veya aromatik amin türevleridir. Bu grup boyalar en eski sentetik boyalardandır. Suya ve ışığa karşı dayanıklılıkları az olduğundan tekstil sanayisinde pek kullanılmazlar. Nitro boyalar teknik sınıflandırmaya göre asidik özellikte boyalardır (Aydın, 2011).

Nitrozo Boyar maddeler o-nitrofenol ya da o-nitro naftol; fenol ve naftollerin nitrolanması ya da benzokinon ya da naftokinonun, uygun ortamda, hidroksil aminle tepkimesiyle üretilmektedirler. Kimyasal yapılarında nitro (-NO₂) grup olan bileşiklerdir. Yapısında -NO₂ grubu taşıyan fenol, naftol, ya da aromatik amin türevleri bu grupta yer alırlar. Bu grupta bulunan en yaygın olanları; o-nitrozofenol ve o-nitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir (Koçak, 2011). Nitrozo boyalar o-nitrozofenol veya o-nitrozonaftollerin türevleridir. Onlar fenol ve naftollerin nitrozilleşmesi veya uygun olarak benzokinon veya naftokinonun hidroksilaminle reaksiyonundan elde edilir.

2.1.2.3. Polimetin boyar maddeler

Yapısında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar (Koçak, 2011).

Polimetin boyaları gün ışığında fluorescent renklerin hazırlanmasında kullanılır. Bu boyalar yol işaretlerini, uçak kısımlarını, hava alanındaki diğer işaretleri renklendirmek için kullanılır (Aydın, 2011).

2.1.2.4. Arilmetan boyar maddeler

Bu grupta yer alan temel boyar madde triarilmetandır ve triarilmetandan türetilen aminotriaril metan ve oksitriarilmetan gruplarında yer alan amin ve oksijen grup sayılarına göre türetilmiş boyar maddeler bulunmaktadır (Koçak, 2011).

2.1.2.5. Karbonil boyar maddeler

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilmektedir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsun bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilmektedirler (Erkut, 2008).

2.1.2.6. Kükürt boyar maddeler

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar (Erkut, 2008).

2.1.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

2.1.3.1. Bazik boyar maddeler

Bazik boyalar suda çözünür ve çözeltilerde renkli katyonlar üretir; bu katyonlar elektrostatik olarak negatif bir yük ile alt tabakalara çekilir (Atal, 2020). Bazik boyar maddeler parlak ve canlı renk vermelerine rağmen yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Ali-Zada, 2019).

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşınır. Pozitif yük taşıyıcı olarak azot veya kükürt atomu içerirler. Başlıca poliakrilonitril boyanmasında kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında

kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir, boyar madde katyonu elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturur (Aydın, 2011).

2.1.3.2. Asidik boyar maddeler

Grubun belirleyici özelliği, sülfonatlı grupların varlığıdır, bu gruplar suda çözünürlüğü sağlar. Yüne bağlanma, kısmen bu sülfonat grupları ile yün lifi üzerindeki amonyum 5 grupları arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelir (Atalı, 2020). Moleküllerinde bir veya birden fazla SO₃H sülfonik asit grubu veya COOH karboksilik asit grubu içermektedirler (Ali-Zada, 2019).

2.1.3.3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler ile selülozik lifin boyanmasında bir ön işlem gerektirmeden doğrudan boyama yapılabilmektedir. Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır (Kırbaç, 2010).

Kolay uygulanabilir olması ve ucuz olması direkt boyar maddelerin kullanımının yaygın olmasına neden olmaktadır (Bahadır, 2012).

2.1.3.4. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddelerin tercih edilme sebebi uygun şartlarda lif molekülleriyle reaksiyona girebilmesi, liflere kovalent bağlarla bağlanabilmesi ve renk stabilitesinin yüksek olmasıdır. Difüzyon mekanizmasıyla boyama yapmazlar, boya içinde reaktif grup bulunur ve bu grup lif moleküllerine kovalentle bağlanır boyama işlemi bu şekilde gerçekleşir (Tanyıldızı, 2016).

2.1.3.5. Sülfür boyar maddeler

Bu kategoride bulunan boyar maddeler asıl selülozik elyaf ile sentetik elyaf karışımlarının ve selülozik malzemelerin boyanmasında tekstil endüstrisinde kullanılırlar. Sentetik boyar maddeler arasında en koyu renk aralığına sahip boyar maddelerdir. Ayrıca kullanım kolaylığı, ucuz olması, iyi düzeyde yıkama ve uygulandığı yüzeyde ışığa karşı dayanım sağlaması sülfür boyar maddelerin kullanımını yaygınlaştırmaktadır. (Benkhaya vd., 2017).

2.1.3.6. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grupları içeren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Dörtkol, 2014).

Dispers boyar maddeler genellikle polyester liflerin boyanmasında daha çok tercih edilen boyar maddelerdir. Dispers boyar maddeler su içerisinde tam olarak çözünmezler, polyesterin boyanması esnasında banyoda süspansiyon hâlinde bulunurlar. (Bozdoğan, 1984).

2.1.3.7. Küpe boyar maddeler

Küpe boyar maddeler, bünyesinde karbonil grup ihtiva eden ve suda çözünmeyen maddelerdir. İndirgenme reaksiyonu ile suda çözünür hale getirilirler ve indirgenmiş halinde elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyon ile tekrar çözünmez hale getirilirler, indirgenme için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Sodyumditiyonit), oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. (Taner, 2006). Küpe boyar maddeleri genellikle pamuk boyamacılığında kullanılırlar.

2.1.3.8. Mordan boyar maddeler

Metal iyonları ile çözünmeyen renkli yapılar oluşturduğundan dolayı bazı asit boyar maddelerin renk dayanımı arttırmak için kullanılırlar. Çoğunlukla metal tuzlarıdır, çok çeşitli metalik tuzlardan oluşan mordan boyar maddeler mevcuttur (Raval vd., 2017).

2.1.3.9. Metal kompleks boyar maddeler

Bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması temeline dayalı boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak, Co, Cr, Cu, Ni elementlerinin iyonları tercih edilir (Yılmaz, 2018).

2.1.3.10. Pigment boyar maddeler

Pigment boyar maddeler genellikle anorganik ve organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Bu boyar maddeler genellikle mangan (Mn), cobalt (Co) ve bakır gibi (Cu) elementleri de içermektedirler. Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir (Erkut, 2008).

2.2. Boyar Madde İçeren Atık suların Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk, atık sularda belirlenmiş ilk kirlenici parametredir ve alıcı ortamlara (nehirlere, denizlere, karaya) deşarj edilmeden önce atık sudan kesinlikle uzaklaştırılması gerekir. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden olduklarından ışığın suyun içine girişini engelleyerek sudaki doğal dengeyi bozarlar.

Bunun sonucunda fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Boyar maddeler; görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı atık sularla alıcı ortama verilmeden önce mutlaka sudaki rengin giderilmesi gereklidir (Aytepe, 2015).

Sucul ortamlar için toksik özelliğe sahip olan boyar maddeleri içeren atık sular muhakkak uygun ve etkili bir arıtmadan geçirildikten sonra alıcı ortama deşarj edilmelidir.

2.3. Boyar Madde İçeren Atık suların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

Başta tekstil endüstrisi olmak üzere, gıda, deri, kağıt endüstrilerinde boyar maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yoğun su tüketimi de olan bu sektörlerde oluşan atık suyun çevre için zararlı etki oluşturmayacak şekilde arıtılması önemlidir. Renk, yüksek düzeyde boyar madde kullanımı olan endüstrilerde oluşan atık sular için en önemli kalite parametresi olarak sayılabilir (Doumic vd., 2015).

Boyar maddeler yüksek düzeyde renklendirme kapasitesine sahiptirler. Karmaşık kimyasal yapıları sebebiyle bozunumu oldukça zor olan boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması oldukça önemlidir.

Tablo 2.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf ve boya türüne bağlı oluşan atık su karakteristiği (Başaran, 2020)

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk (ADMI)	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	400	240	315	14	2028	5.1
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif-Kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers (Yüksek ısı)	Poliyester	1245	198	360	76	1700	10.2

2.4. Boyar Madde İçeren Endüstriyel Atık su Arıtım Yöntemleri

Arıtma prosesi seçiminde, çeşitli faktörler dikkate alınmak durumundadır. Bu faktörlerin başlıcaları; arıtılan kirleticiler, deşarj standartları, yaklaşık alan ihtiyacı, hidrolik gereklilikler, çamur uzaklaştırma, enerji ihtiyacı ve sistem maliyeti olarak sıralanabilir (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2013). Arıtma basamakları atık suyun yapısına bağlı olarak birden fazla prosesin kombinasyonu olarak planlanabilir.

Mevcut atık su arıtım yöntemleri özellikle renk içeren endüstriyel atık su arıtımında yetersiz kalabilmektedir. En yaygın ve temel prosesler olan fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri boyar madde içeren atık sularda yetersiz kalmaktadır (Carneiro vd., 2007). Bu durum endüstrileri, etkili ileri arıtım yöntemlerine yöneltmiştir.

Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atık suların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemleri oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir (TÜBİTAK, 2013). Atık suların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde, nütrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir.

İklim değişikliği ile bağlantılı olarak ortaya çıkan su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, atık suların deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtıldıktan sonra geri kazanılması ve endüstrilerde tekrar kullanımının sağlanması gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır.

Endüstriyel atık suların özellikleri kısaca şöyle özetlenebilir. Organik madde miktarı, çözünmüş tuzlar, zehirli maddeler, renk ve bulanıklık, askıda katı maddeler, sıcaklık, pH, nütrient maddeler, yağ ve gres, radyoaktif maddeler, yüzey aktif maddeler (deterjanlar), fenol ve fenol türevleri, bakteriyolojik kirleticiler, tat ve koku yaratan bileşikler, tarım ilaçları, asitler ve bazlar, petrol ve petrol türevleri ve diğer bozunmayan atıklar. Endüstrinin üretim özelliğine göre seçilecek en önemli parametreler her endüstri için farklıdır.

Tekstil, kağıt, deri, boya gibi endüstrilerde üretim esnasında çeşitli aşamalarda boyar maddelerden kaynaklı renk ve karmaşık kimyasallardan oluşan atık sular açığa çıkmaktadır. Bu nedenle atık sularında yoğun miktarda boyar madde ve kimyasal

madde bulunan endüstrilerin atık sularını alıcı ortama deşarj etmeden önce kabul edilebilir seviyede arıtım yapmaları gerekmektedir (Babaei vd., 2017).

Tablo 2.3. Boyar madde kullanılan tekstil endüstrisi atık su karakteristiği (Kadioğlu, 2020)

PARAMETRELER	BİRİMLER	DEĞERLER
Renk	Pt.Co./ADMI	50-2500
pH	-	6-10
Sıcaklık	°C	35-45
KOİ	mg/L	150-12000
BOİ	mg/L	80-6000
Toplam kjeldahl azotu	mg/L	70-80
Yağ ve Gres	mg/L	5-5500
Toplam alkalilik (CaCO ₃)	mg/L	17 -22

Boyar madde içeren endüstriyel atık suların arıtım yöntemleri aşığıda sıralanmıştır;

→Fizikokimyasal Arıtım

- Koagölasyon ve Flokölasyon
- İyon Değiştirme
- Adsorpsiyon
- Membran Proses

→Biyolojik Arıtım

- Aerobik Arıtım
- Anaerobik arıtım

→İleri Arıtım Prosesleri

- Kimyasal Oksidasyon

- Fotokimyasal oksidasyon
- Elektrokimyasal oksidasyon
- Sonokimyasal oksidasyon

Atık suların arıtımında; oluşan atık suyun karakteristiği ve alıcı ortam göz önüne alınarak deşarj parametreleri belirlenir ve arıtma prosesi bu parametreler esas alınarak planlanır.

3. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sularındaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Kılıç ve Kestioglu, 2008).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH•) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali (OH•), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetini ve sistem alan gereksinimini azaltır. Ayrıca OH• radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır.

Homojen İOP'nde ultrases, UV oksidasyonu, Fenton oksidasyonu gibi prosesler ortamda bir katalizör olmadan kullanılırken, heterojen İOP, TiO₂, ZnO ve sıfır değerlikli demir gibi heterojen bir katalizör varlığında UV oksidasyonu, ultrases, elektrokimyasal proseslerin kullanılmasını esas alır (Eren, 2018).

En yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon prosesleri içerisinde;

→Kimyasal oksidasyon prosesleri

- Fenton
- Peroksimonosülfat oksidasyonu
- Fenton benzeri
- Ozon-H₂O₂
- Ozonlama

→Fotokimyasal oksidasyon prosesleri

- Foto-Fenton
- PMS-UV
- UV-Ozon
- UV- H₂O₂

- Foto-katalitik oksidasyon

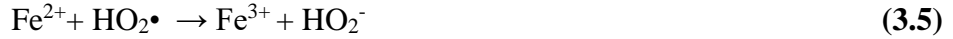
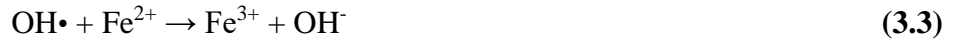
→Sonokimyasal prosesi

→Elektrokimyasal prosesler

3.1. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri

3.1.1. Fenton Prosesi

Bu proses, homojen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda gerçekleşir. Fenton reaktifi ile OH⁻ radikallerinin üretimi, Fe²⁺ tuzlarına H₂O₂ eklenmesiyle meydana gelir. Oluşan OH⁻ radikalleri atık suda kirletici giderimi sağlar. Fenton prosesinin temel amacı toksik etkinin giderilmesi, biyolojik bozulmanın arttırılması, renk ve koku gideriminin sağlanmasıdır (Eren, 2018).



Katalitik döngüde Fe²⁺ yeniden oluşmaktadır. Sistemde H₂O₂ olduğu sürede Fe²⁺ ve Fe³⁺ arasında sürekli bir döngü olacaktır. Oluşan OH⁻ radikalleri atık su içindeki organik maddeyi CO₂ ve su gibi son ürünlere kadar parçalar.

Fenton prosesine etki eden faktörler;

- pH: Fenton işlemi ile renk giderimi sadece asidik şartlarda (pH 2-5) yapılabilir. En iyi pH değeri 3,5'tir.
- Demir konsantrasyonu: Belirli bir miktarda demir konsantrasyonu H₂O₂ üretimini artırırken fazla dozda kullanılan demir Fenton proste üretilen oksidanların parçalanmasını hızlandırarak proses verimini düşürür (Kocakaplan vd., 2014).
- H₂O₂ (oksidan madde) konsantrasyonu: Etkili renk giderimi için en uygun H₂O₂ konsantrasyonunun tespiti önemlidir. Düşük H₂O₂

konsantrasyonlarında yeterli OH• üretilmeyeceğinden, renk giderimi verimsiz olacaktır. Yüksek H₂O₂ konsantrasyonlarında ise üretilen OH• ile reaksiyona girerek renk giderimi için gerekli olan radikalleri tüketerek, renk giderim verimini düşüreceklerdir.

- Sıcaklık: Düşük sıcaklıklarda hızlı renk giderimi için yüksek dozda demir iyonuna ihtiyaç duyulur, yüksek demir ilavesi çamur oluşumuna neden olur. Fenton prosesinin etkili renk giderim verimi sağlanması için optimum sıcaklık değerinde olması istenir (TÜBİTAK, 2013).

3.1.2. Fenton-benzeri prosesler

H₂O₂ bozunması dışardan Fe³⁺ gibi bir geçiş metali iyonu oluşturacak kaynak eklendiğinde hız kazanır ve bu durumda oluşan reaksiyon Fenton-benzeri reaksiyon olarak bilinir (Eren, 2018).



Bu reaksiyon sırasında Fe²⁺ oluşur ve katalitik reaksiyon mekanizması ortamdaki yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali konsantrasyonu artırır.

3.1.3. Peroksimonosülfat oksidasyonu

Peroksimonosülfat (PMS); Okson ticari adı ile birçok alanda yaygın olarak kullanılan güçlü bir oksidan olarak bilinir. PMS'nin H₂O₂'ye göre daha kuvvetli bir oksidan olduğu ve organik sentezde kullanıldığı durumlarda, H₂O₂'den ve persülfattan çok daha etkili olduğu belirtilmektedir. PMS'nin kararlılığı ve yüksek oksidasyon potansiyeli, tek başına PMS'nin organik kirleticileri oksitleyebileceğini göstermektedir. Hidrojen peroksit ve persülfat gibi, peroksimonosülfat da Fe (II) ve Co (II) dahil olmak üzere geçiş metalleri ile aktive edilebilir. Peroksimonosülfat ısı veya UV aktivasyonu ile sülfat radikali ve hidroksil radikallerini oluşturur. Peroksimonosülfat geçiş metalleri ile tepkimeye girdiği zaman hidroksil radikali oluşur ve geçiş metali yükseltgenir (Anipsitakis vd., 2003).



Peroksimonosülfat zor parçalanan organik kirleticilerin bozunmasında etkili olan sülfat radikalinin oluşmasına sebep olur. Peroksimonosülfat güçlü bir

oksitleyicidir bunun sebebi de sülfat radikallerinin hidroksil radikallerine göre oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasıdır (Elele, 2021).

3.1.4. O₃/H₂O₂

H₂O₂/O₃ prosesinde H₂O₂, OH• radikali oluşumunu geliştirmek amacıyla ozonla birleşir. Ozonun H₂O₂ ile reaksiyonu, OH• radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları başlatır. Konjüge baz olan H₂O₂ (HO₂⁻ ; pKa = 11.8), hidroksil radikali oluşumu ile ozonun parçalanmasını sağlamaktadır (Yalabık, 2010).



3.1.5. Ozonlama

Ozonun yüksek kimyasal enerjisi, onun parçalanabilirliğinin bir sonucudur. Ozonun parçalanması, pH, sıcaklık, ortamdaki organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Ozonlama ile oksidasyonun her ne kadar ana amacı dezenfeksiyon olsa da ozonlama biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşiklerin arıtımında ve endüstriyel atık suların ön oksidasyonu amacı ile de kullanılmaktadır.

Ozon çözeltilerde, suda çözünmüş olan organik bileşiklerle moleküler halde doğrudan ya da hidroksil radikali gibi (OH) serbest radikallerle dolaylı olarak reaksiyona girmektedir. Bu farklı reaksiyonlar, farklı oksidasyon ürünleri oluşturmaktadır ve farklı tipte kinetiklerle kontrol edilmektedirler. Doğrudan ozonlama pH<4'te, pH 4-9 aralığında her iki mekanizma, pH>9'un üzerindeki pH değerlerinde ise radikal oluşumu ile oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir (Yalabık, 2010).

Tablo 3.1. Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Omaç, 2021)

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (V)
Peroksimonosülfat (HSO ₅ ⁻)	1,82
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,80
Hidroksil radikali (OH•)	2,8
Sülfat radikali (SO ₄ ⁻)	2,5-3,1
Ozon (O ₃)	2,1

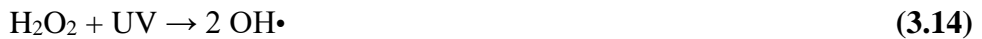
3.2. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Fotokimyasal İOP'de, UV türü ışık kullanılmaktadır. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük, $\lambda=100-390$ nm dalga boyu aralığındadır. Güneş radyasyonu ile gerçekleştirilen fotokimyasal proseslerin çoğunda UV veya UV'ye yakın güneş ışığı kullanılmaktadır. Fakat bazı fotokimyasal prosesler 500 nm'ye kadar olan ışığı absorbe edebilmektedirler. Foto-Fenton heterojen fotokatalitik prosesleri ise 580 nm'ye kadar ışığı kullanabilmektedirler.

H₂O₂/O₃ ve UV kombinasyonları ile gerçekleştirilen homojen oksidasyon prosesleri atık sulardan kirletici giderimi için oldukça tercih edilen yöntemlerdir. Foto oksidasyon yöntemlerinin boyar madde içeren atık sularda özellikle renk giderimi amacıyla kullanılması son dönemlerde üzerinde çalışılan konulardandır (Alaton ve Balcıoğlu, 2001).

3.2.1. Foto-Fenton prosesi

Işık varlığında gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV veya güneş ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Bu yöntemde OH•, Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonuyla oluşmaktadır (Yalabık, 2010).



Fenton reaksiyonunda (karanlıkta) Fe²⁺'nin Fe³⁺ e tam dönüşmesinden sonra radikal üretimi yavaşlar. UV varlığında ise, Fe³⁺ fotolitik olarak kullanılarak yeniden Fe²⁺ iyonlarını oluşturarak ortamda daha fazla radikal oluşturmak mümkündür. Sonuç olarak; foto-Fenton proses, Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır.

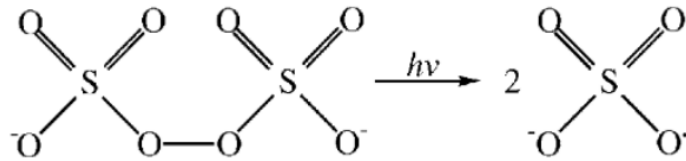
Foto-Fenton prosesini etkileyen faktörler;

- pH
- Oksidan konsantrasyonu,
- Işık akısı,
- Reaksiyon süresi,
- Katalizör konsantrasyonu.

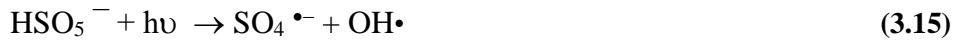
Foto-Fenton prosesine en çok etkileyen parametrelerden biri pH değeridir. Çözeltinin pH'ı hidroksil radikalının üretim hızını ve konsantrasyonunu doğrudan etkiler (Selvam vd., 2005).

3.2.2. PMS / UV Oksidasyonu

UV ışını birçok kimyasal oksidasyon proseslerinin temelini oluşturmaktadır. Su ve atık sularındaki organik kirleticileri gidermek için peroksimonosülfat oksidantı UV-C ışınıyla aktive edilmektedir.



Şekil 3.1. Peroksimonosülfat oksidantının UV-C aktivasyonu (Omaç, 2021)



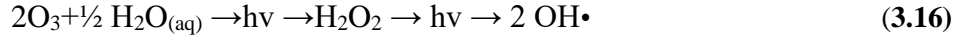
Peroksimonosülfatın UV aktivasyonu hem sülfat hem hidroksil radikali oluşmaktadır (Omaç, 2021).

Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinin, hidroksil radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinden birçok üstünlüğü bulunmaktadır. Sülfat radikalının oksidasyon potansiyeli, hidroksil radikalının oksidasyon potansiyelinden daha yüksektir. Sülfat radikali geniş bir pH 2.0-8.0 aralığında organik kirleticilerle reaksiyona girmektedir (Peng and Tang, 2021).

3.2.3. Ozonun UV Fotolizi

UV ışık spektrumunda fotonlar; su varlığında ozonu, oksijen ve hidrojen peroksit'e parçalamaktadır. Ardından H₂O₂, UV ışığı ya da ozonla reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Organik moleküllerin oksidasyonu, hidroksil radikalleri ile reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşir. Genelde kullanılan dalga boyu ozonun maksimum absorban veriminin olduğu 254 nm'dir. Ozon, organik kirleticiler üzerinde yüksek bozunum kabiliyetine sahiptir bu sebeple ileri arıtım için tercih edilebilmektedir (Yang vd., 2020).

O₃/UV proseslerinin kombinasyonun kullanıldığı sistemlerde, sadece ozon ve UV'nin kullanıldığı koşullardan daha fazla giderim verimi elde edilmektedir.

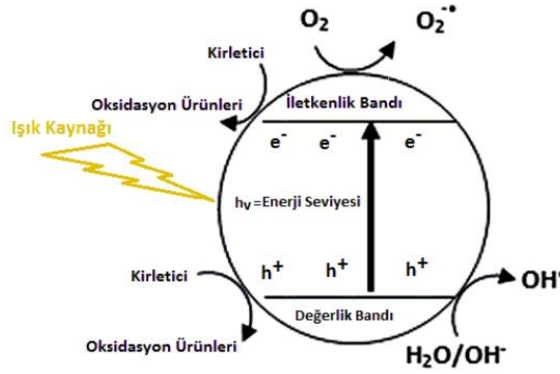


3.2.4. UV/O₃/H₂O₂ prosesi

UV/O₃ prosesine H₂O₂ ilavesi, hidroksil radikali oluşum hızında artışa neden olarak, ozonun parçalanmasını hızını arttırmaktadır. Bu proses önemli derecede TOK giderimi sağlayan çok güçlü bir yöntemdir. Bu proses, UV/O₃ ve O₃/H₂O₂ bu ikili sistemlerin bir kombinasyonudur.

3.2.5. Fotokataliz

Organik ve inorganik bileşiklerin arıtılmasında kullanılan etkili bir yöntemdir. Kirleticiler bu sistemde etkin bir ışınlama kaynağı ile (UV, güneş, ultrases vs.) iyi bir katalizör kullanılarak (TiO₂, ZnO, sıfır değerlikli demir, bakır bileşikleri) son ürünler Karbondioksit ve suya kadar parçalanabilirler. TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir (Karim vd., 2022).



Şekil 3.2. Fotokataliz oksidasyonu reaksiyon mekanizması (Eren, 2018)

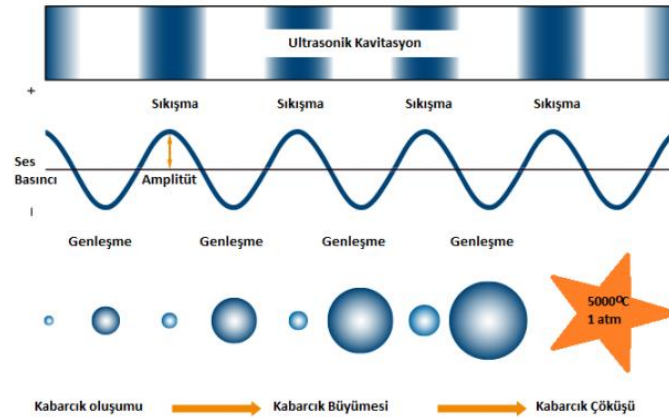
3.3. Sonokimyasal Prosesler

3.3.1. Sono-Fenton prosesi

Sudaki kimyasal kirleticilerin bozunmasında hızlı ve etkili bir oksidasyon yöntemidir.

Ultrases, insanın duyma sınırının üstünde (>20 kHz) herhangi bir ses frekansı olarak tanımlanır. Ancak, 20 kHz ve 100 MHz arasındaki ses iki bölgeye ayrılır: Güç

ultrasesi ve Tanı ultrasesi. 20 kHz-100 kHz aralığındaki güç ultrasesi, düşük frekanslarda kavitasyon kabarcıkları oluşturur. Bu aralıktaki ultrases genellikle temizleme, kesme, kaynakçılık gibi alanlarda ve son yıllarda da sonokimya alanında uygulanmaktadır. Ultrasesin bir İOP olarak kullanımı son yıllarda en ilgi çekici araştırma konulardan biri haline gelmiştir. Ultrasesin kimyasal etkisi “kavitasyon” olayına dayanır. Akustik kavitasyon kısaca bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıkların, çok küçük zaman aralıklarında, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanır. Sonokimyada elde edilen bu olağan üstü kimyasal değişimlerin ve dönüşümlerin altında yatan sebep ise bu kabarcıkların çöküşüyle oluşan enerjidir. Kavitasyon kabarcıkları ultrasonik dalgalardan gelen enerjiyi etkili bir şekilde absorplamaktadırlar. Kabarcık aşırı büyüdüğünde artık enerjiyi absorplayamaz ve çevreleyen sıvı kabarcığın içine dolarak, kabarcığın şiddetle patlamasına sebep olur (Eren, 2018; Yalabık, 2010).



Şekil 3.3. Kavitasyon kabarcığının akustik oluşumu (Eren, 2018)

Sonikasyon prosesinde ürün oluşumunu etkileyecek çeşitli faktörler mevcuttur: Frekans, ışınlama şiddeti, çözülmüş gazların varlığı, uygulanan dış basınç, çözücünün fiziksel özellikleri, reaksiyon ortamının sıcaklığı gibi.

Sonikasyon prosesi ayrıca çeşitli İOP ile de kombinlenebilmektedir: O₃, O₃/UV, TiO₂/UV, Fenton, Fe³⁺/UV proseslerinin sonikasyon prosesleriyle modifiye edilmiş uygulamaları mevcuttur.

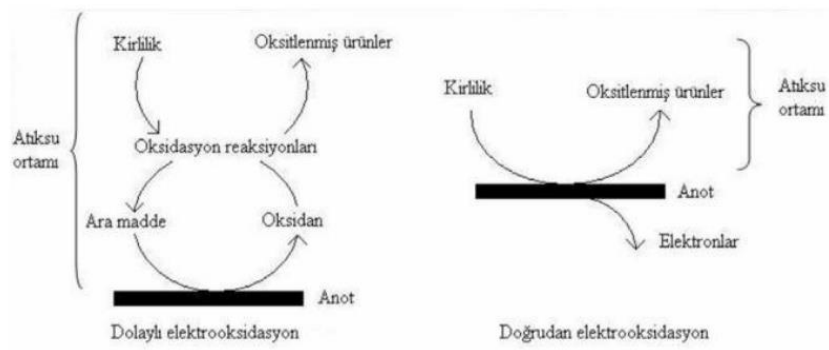
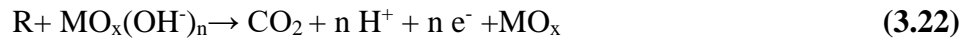
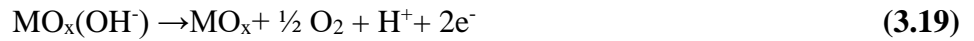
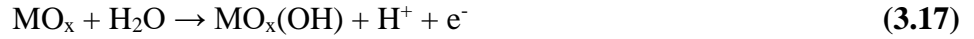
3.4. Elektrokimyasal Prosesler

3.4.1. Elektrooksidasyon

Bu proses temelinde inert özellik gösteren metal elektrotların kullanıldığı reaktörde organik maddelerin dolaylı veya doğrudan oksitlenmesine dayanır (Akarsu vd., 2014).

Doğrudan anodik proseste kirleticiler ilk önce anot yüzeyine adsorbe olurlar ve daha sonra anot yüzeyinden elektron transferi gerçekleşir. Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlıdır. Dolaylı elektrooksidasyon süresince organik maddelerin oksidasyonunda etkili olan klor, hipoklorit, hidrojen peroksit ve ozon gibi ajanlar anodik olarak üretilebilir (Vardar, 2006).

Metal yüzeyinde gerçekleşen elektrooksidasyon reaksiyonları genel olarak şu şekilde gerçekleşmektedir:



Şekil 3.4. Elektrooksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması (Fil vd., 2012)

Araştırmalar Fenton reaksiyonunun tamamen organik kirletici maddeleri mineralize edemediği sonucunu çıkarmıştır. Ayrıca, bu yöntemin en büyük dezavantajı demir ve kirletici moleküllerin topaklanmasından kaynaklanan çamur oluşumudur. Ultraviyole (UV) radyasyonu, görünür ışık veya her ikisinin kombinasyonu kullanıldığında, işlem foto-Fenton olarak adlandırılır. Foto-Fenton işleminin çeşitli avantajları vardır; özellikle degradasyon oranının artması önemli bir avantajdır. Ek olarak, hidroksil radikalleri güneş enerjisi kullanılarak üretilebilir. Alternatif enerji kaynaklarını test eden çalışmalar, ışık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılan foto-Fenton işleminin ekonomik bir alternatif olabileceğini düşündürmektedir (Chacon vd., 2006).

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneysel Çalışmalar

Deneyler; güneş ışığı altında, güneş ışığı benzeri UV lamba altında ve ışısız ortamda gerçekleştirilmiştir. Fotokimyasal oksidasyon ile ticari ismi Telon Kırmızısı FRL olan Asit Kırmızısı 337 boyar maddesi kullanılarak oluşturulan 100 ppm başlangıç konsantrasyonlu atık sudan renk giderimi üzerine çalışılmıştır.

Güneş ışığında yapılan deneyler; 41.36°N, 36.18°E (41°21'54.3780", 36°11'4.4808") koordinatlarında yer alan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarında Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar gerçekleştirilirken deney düzeneğinin direkt güneş ışınlarını alabileceği şekilde bir konumlandırma yapılmıştır, düzenek ile güneş ışınları arasında cam ve benzeri engel bulunmamaktadır. Çalışmalar öğle saatlerinde 12.00-13.30 aralığında gerçekleştirildi. Çalışmalarda standardizasyon amacıyla saat ve konum sabit tutularak çalışıldı.

4.1.1. UV ışık kaynağında yapılan deneyler için deney düzeneği

Deneysel çalışmalar; kapalı metal bir reaktör içerisinde, UV ışık kaynağı olarak OSRAM 300W Ultra-Vitalux lamba altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan UV ışık güneş ışığına en yakın dalga boyunda ışık vermektedir.



Şekil 4.1. UV ışık kaynağı olarak kullanılan reaktör

4.1.2. Güneş ışığı ile yapılan deneyler için deney düzeneği

Çalışmada, numunelerin güneş ışınlarını daha iyi alabilmesi için cam tüpler kullanılmıştır. Deney düzeneğinin zemini alüminyum folyo ile kaplanarak güneş ışınlarının yansıtıcılığı artırılmıştır. Cam tüplerin oturtulduğu zemin güneşten faydalanmayı arttıracak şekilde eğimli tasarlanmıştır.



Şekil 4.2. Güneş ışığı deney düzeneği

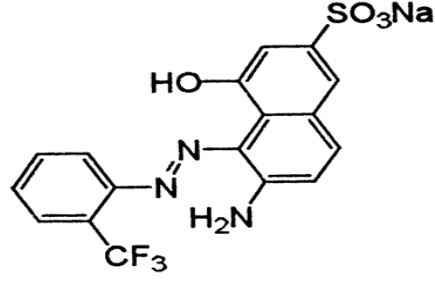
4.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

4.2.1. Kimyasal Malzemeler

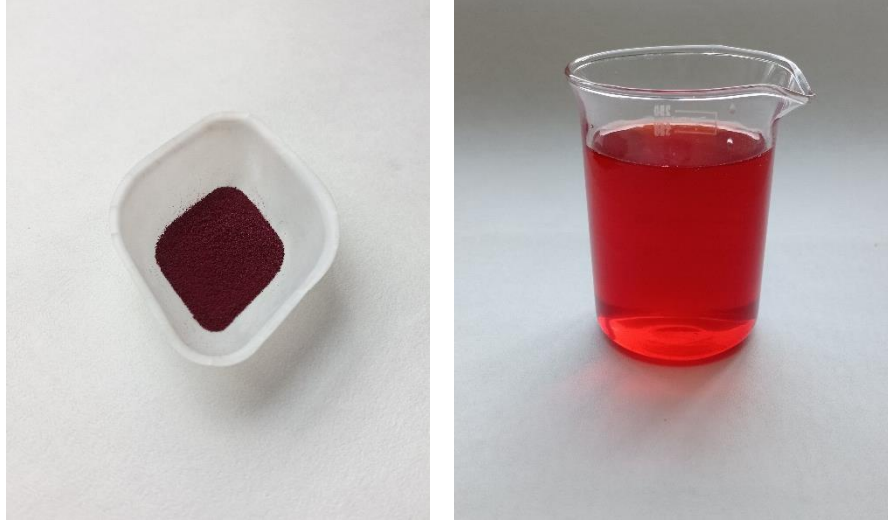
Asit Kırmızısı 337: Boyar madde olarak kullanılmıştır. (Kullanım miktarı 0.1 g/1000mL)

Asit kırmızısı boyar maddesinin;

Ticari adı	: Telon Kırmızısı FRL
Moleküler ağırlığı (MW)	: 433.34 g/mol
Kapalı formülü	: C ₁₇ H ₁₁ F ₃ N ₃ NaO ₄ S
CAS numarası	: 67786-14-6



Şekil 4.3. Asit kırmızısı 337 boyar maddesinin kimyasal yapısı



Şekil 4.4. 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan asit kırmızısı 337 boyar maddesi

Ferrioksalat (FeOX) : FeCl_3 ve $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bileşikleri ile hazırlanmıştır.

Demir (Fe^{2+}) : Demir kaynağı olarak demir (II) sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bileşiği kullanılmıştır (M: 278,02 g/mol).

Potasyum peroksimonosülfat (PMS) : $\text{HKO}_5\text{S} \cdot 0.5\text{HKO}_4\text{S} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O}_4\text{S}$ (MW:307,38g).

Hidrojen peroksit (H_2O_2) : %35 yoğunlukta.

Kireç : Kalsiyumhidroksit (H_2CaO_2).

Sülfürikasit (H_2SO_4) : Deneyde pH değerinin asit düzeye getirilmesi amacıyla kullanılmıştır (M: 98,08 g/mol).



Şekil 4.5. Potasyum ferrioksalat kristalize görünümü

Potasyum ferrioksalat bileşiğinin hazır olarak ticari satışı olmaması sebebiyle laboratuvar şartlarında tez çalışması için hazırlanmıştır. Potasyum ferrioksalat bileşiğinin hazırlanması; FeCl_3 sulu çözeltisi ile potasyumoksalatın ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) sulu çözeltilerinin ısıtıcı etkisinde karıştırılması ile elde edilmiştir. Karıştırma işlemi başta ısı verilerek ardından oda sıcaklığında yapılmıştır. Karışım daha sonra buz banyosunda kristalize edilerek katı fazın ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan katı faz nem tutucuda kurutularak toz haline getirilmiştir. Deneyde sulu çözelti halinde kullanılmıştır.

- Karışım: 12,10 g FeCl_3 ile hazırlanan çözelti ve 27,2 g potasyum oksalat ile hazırlanan çözeltinin karıştırılması ile elde edilmiştir.

4.2.2. Kullanılan Cihazlar

UV-VIS spektrofotometre (HACH LANGE DR600): Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyon değerini okumak için kullanılmıştır.

Analitik terazi (Radwag AS 220.R2): Deneyde kullanılan katı maddelerin hassas tartımında kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı (MTOPS MS300 HS): Boyar maddenin saf su içerisinde çözünmesi işleminde kullanılmıştır.

Lamba (OSRAM 300W ULTRA-VITALUX): Fotooksidasyonda UV ışık etkisinin incelenmesinde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan OSRAM marka 300W lamba güneş ışığı simülatörü olarak kullanılabilen, güneş ışığına yakın dalga boyunda ışık vermektedir.

Santrifüj Cihazı (SIGMA 3-16P): Çözelti içinde bulunan katı partiküllerin merkezkaç kuvveti ile çözülden ayrıştırılmasında kullanılmıştır.

Etüv (BINDER ED115): Cam malzemelerin kurumasında kurutulmasında kullanılmıştır.

Thermo Scientific-Orion Star A215: pH ölçer olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Deneyde atık suyun pH değerinin tespitinde kullanılan pH-metre

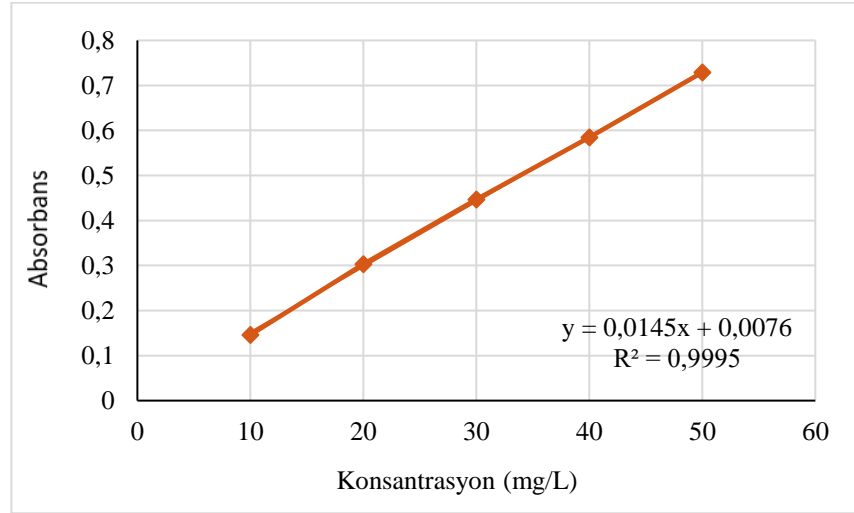
4.3. Yöntem

DeneySEL çalışmalar; güneş ışığı, güneş ışığına benzer UV lamba ve kıyas amaçlı ışısız ortamlarda yapılmıştır. Deneylerde Asit Kırmızısı 337 boyar maddesi kullanılmıştır. Boyar madde ile hazırlanan yapay atık sudan renk giderimi için foto-Fenton prosesi uygulanmıştır. Prosesin seyrinde oksidan madde, katalizör madde, pH değeri ve sürenin etkilerini görmek amacıyla farklı kombinasyonlar üzerinde çalışılmıştır.

Saf su ile çözdürülen boyar maddenin derişimi 100ppm olacak şekilde ayarlanmış ve deneyler 50ml ve 100ml'lik cam kaplarla yapılmıştır. 100ppm konsantrasyonundaki boyar maddenin 495nm dalga boyunda absorbans değeri 1,414 olarak ölçülmüştür. Çalışmalarda; oksidan madde olarak peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Katalizör madde olarak; Fe^{2+} ve ferrioksalat ($FeOx$) kullanılmıştır. Deneyler boyar maddenin doğal pH (5.40) değeri ve asit pH (3.00) değerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir pH- oksidan madde- katalizör madde kombinasyonu farklı sürelerde tekrarlanarak foto-Fenton prosesine sürenin etkisi de

incelenmiştir. Sentetik boyar madde çözeltisi 6N sülfürik asit kullanılarak asit pH değerine getirilmiştir. Deney sonrası kireç ilavesi yapılarak pH yükseltiyle reaksiyon durdurulmuştur.

Deneyler için belirlenen süre tamamlandığında kireç ilavesi yapılan numuneler santrifüj cihazında 9000 rpm devirde 12 dakika santrifüjlenmiştir. Ardından cam pipetle çekilerek spektrofotometre cihazında 495 nm dalga boyunda renk taraması yapılmıştır.



Şekil 4.7. Asit kırmızısı boyar maddesinin 495nm dalga boyunda absorbans grafiği

Boyar madde giderim veriminin hesaplanması;

Çalışmalarda elde edilen boyar madde giderim verimi Denklem 4.1’de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

C_0 : Boyar madde içeren atık suyun başlangıç konsantrasyonunu (mg/L)

C : t anında atık su içerisindeki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. UV Işık Altında Yapılan Deneyler

Çalışmalar güneş ışığına benzer dalga boyunda ışık veren solar lamba altında kapalı ve kontrollü reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. 100ppm derişiminde 100mL numune ile çalışılmıştır.

Kullanılan sentetik boyar madde içeren atık su Asit Kırmızısı 337 boyar maddesinin, 1000 mL saf su içerisine 0,1 gram tartılıp eklenmesiyle hazırlanmıştır. Boyar madde çözeltilisinin doğal pH değeri 5,40 seviyesindedir. Fenton oksidasyonu için istenen asidik değer H_2SO_4 ilavesi ile sağlanmıştır.

5.1.1. $H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$ çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları; UV ışık altında, oksidan olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında ve demir iyonu (Fe^{2+}) katalizörlüğünde boyar maddenin doğal pH değerinde (5.40) ve asit pH değerinde (3.00) gerçekleştirilmiştir.

Fenton proste kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir parametredir (Kang ve Hwang, 2000). Bu çalışmalarda sentetik atık sudan boyar maddenin renk giderim verimine oksidan madde dozu, katalizör madde dozu, pH değerinin ve sürenin etkisi incelenmiştir. Oksidan dozu, katalizör dozu ve pH etkisi çalışmalarında süre 10 dakika sabit iken, belirlenen optimum doz miktarları için zamanın renk giderim verimine etkisinin incelenmesinde süreler 2-4-6-8-10 dakika olarak seçilmiştir.

5.1.1.1. $H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$ prosesine oksidan dozunun etkisi

Foto-oksidasyon prosesinde yer alan H_2O_2 oksidanının renk giderim verimine olan etkisini incelemek amacıyla; demir iyonu dozu ve süre sabit tutularak 0,1mM-0,2mM-0,4mM-0,6mM-0,8mM-1mM değerlerinde oksidan madde kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda yapılan absorbans okuması ile renk giderim verimi değerlendirilmiştir.

Hidrojen peroksit konsantrasyonu, organik bileşiklerin oksidasyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Demir iyonunun katalizörlüğünde hidrojen peroksit bozunmaya uğrayarak hidroksil radikalleri oluşturur. Ortama hidrojen peroksit eklenmesiyle mineralizasyon miktarında iyileşme olduğu bilinmektedir (Soares vd., 2015).

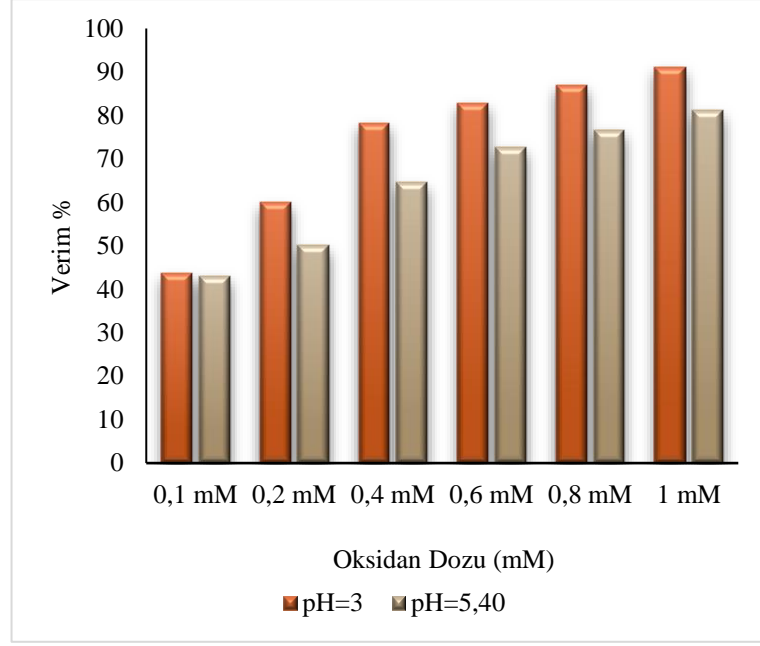
Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması genellikle kirleticilerin parçalanma hızını arttırmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Çalışmada oksidan dozu arttırılarak renk giderimine etkisi incelenmiştir. Oksidan maddenin temelde kirleticinin parçalanma hızını etkilemesi üzerinden bakıldığında en iyi renk giderim verimi oksidan dozunun en yüksek olduğu değerde olması beklenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları asit pH (3,00) değerleri Tablo 5.1.'de verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere asit pH değerinde oksidan değeri 0,2mM'den 0,4mM'e çıktığında bile verimde önemli bir fark görülmüştür. En iyi renk giderim verimi %91,08 ile 1mM dozajında olmuştur. Oksidan dozunun kirletici gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi

Fe ²⁺ =0,1 mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Oksidan Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	56,372	43,63	56,993	43,01
0,2 mM	40,028	59,97	49,959	50,04
0,4 mM	21,752	78,25	35,476	64,52
0,6 mM	17,131	82,87	27,269	72,73
0,8 mM	12,993	87,01	23,407	76,59
1 mM	8,924	91,08	18,855	81,15

Oksidan dozunun, boyar maddenin doğal pH değerindeki renk giderim verimine etkisi incelenmiş ve sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Sonuçlarda görüldüğü üzere oksidan dozunda artış olsa da doğal pH değerinde renk giderim veriminde önemli bir sıçrama görülmemiştir.



Şekil 5.1. UV ışık altında $H_2O_2 + Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Boyar madde içeren atık sudan renk giderimi için UV ışık altında yürütülen çalışmada iki pH değerinde oksidan dozu kıyaslanmıştır. Çalışma analizinde boyar madde içeren atık suyun her iki pH değerinde de en iyi renk gideriminin 1mM H_2O_2 dozunda olduğu görülmüştür. Sentetik atık suyun asit pH (3,00) değerinde %91,08; doğal pH (5,40) değerinde %81,15 renk giderim verimi elde edilmiştir. Verime oksidan dozunun önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

5.1.1.1. $H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$ prosesine demir dozunun etkisi

Ultraviyole ışık altında gerçekleşen foto-oksidasyon prosesine katalizör madde olarak kullanılan demir iyonu dozunun etkisi incelenmiştir.

Demir iyonu hidrojen peroksitin ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşumunu sağlar. Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla boyar maddenin parçalanma hızı artar. Ancak, belli bir konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Hidrojen peroksit oksidanından yüksek düzeyde verim alabilmek için doğru ve yeterli dozda demir iyonu kullanımı önemlidir.

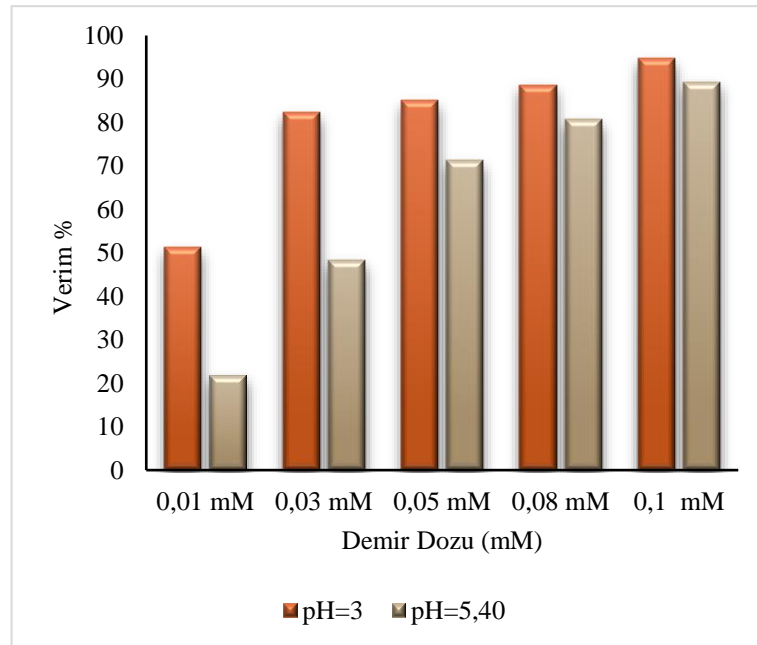
Boyar maddenin doğal pH ve asit pH değerlerinde en iyi renk giderim verimini sağlayan optimum katalizör dozunun bulunması için demir iyonunun 0,01mM ile 0,1mM aralığındaki dozları kullanılmıştır.

Boyar madde içeren atık sudan renk gideriminde asit pH (3,00) değerinde genel olarak giderim verimi %50'nin üzerindedir. En iyi giderim verimi 0,1mM Fe²⁺ dozunda elde edilmiştir. 0,1 mM dozunda kullanılan Fe²⁺ ile %94,70 renk giderim verimi sağlanmıştır. Demir dozunun etkisi etkin bir şekilde kendini göstermiştir.

Tablo 5.2. UV ışın altında H₂O₂+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe²⁺ dozunun etkisi

H ₂ O ₂ =1 mM t=10 dk				
Demir Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	48,855	51,15	78,166	21,83
0,03 mM	17,717	82,28	51,821	48,18
0,05 mM	14,993	85,01	28,786	71,21
0,08 mM	11,407	88,59	19,338	80,66
0,1 mM	8,303	94,70	10,648	89,35

Çalışmada, boyar maddenin doğal pH (5,40) değerinde ise giderim verimi üzerinde Fe²⁺ 'nin düşük dozlarında giderim veriminin az olduğu görülmüştür. En iyi giderim verimi 0,1mM dozunda %89,35 olarak görülmüştür. Demir dozunun artmasına rağmen renk giderim veriminde ciddi bir artış olmaması ise pH değerine bağlanmıştır.



Şekil 5.2. UV ışık altında H₂O₂+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

İki pH değerindeki demir dozları kıyaslandığında her ikisinde de demir dozunun artmasıyla renk giderimi artmıştır ancak en önemli sonuç pH'a göre bakıldığında elde edilmiştir. Asidik pH değerinde demir dozunun düşük değerinde bile verimin yüksek

olduğu görülmüştür bunun nedeni ise Fenton prosesinin en iyi çalışma aralığının asidik değerlerinde olmasıdır.

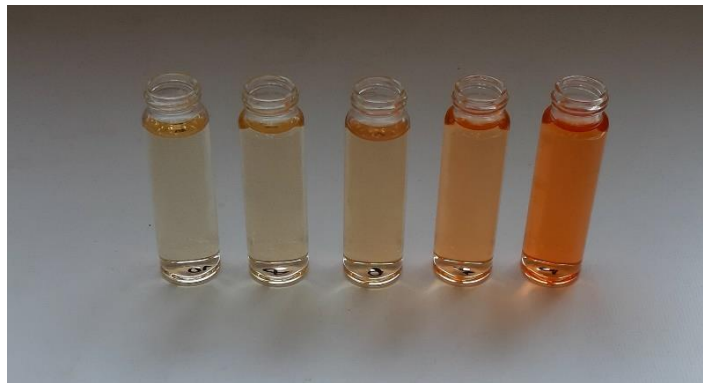
Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla en ideal pH değeri 3 olarak bulunmuştur. Daha düşük pH değerlerinde $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. $\text{pH}>4$ olması halinde Fe^{2+} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır (Neyens ve Baeyens, 2003).

5.1.1.2. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$ prosesine süre etkisi

Oksidan ve katalizör maddelerin boyar maddeye temas süresi renk giderim verimini doğrusal olarak arttırmaktadır. 10 dakika süre ile gerçekleştirilen oksidasyon prosesinde renk giderim verimi %94,32 düzeyine çıkmıştır. Verimlerde gelişen artış ise süreler arasında hızlı gerçekleşmiştir. Asit pH değerinde düşük temas süresinde dahi %50'nin üzerinde renk giderim verimi sağlanmıştır.

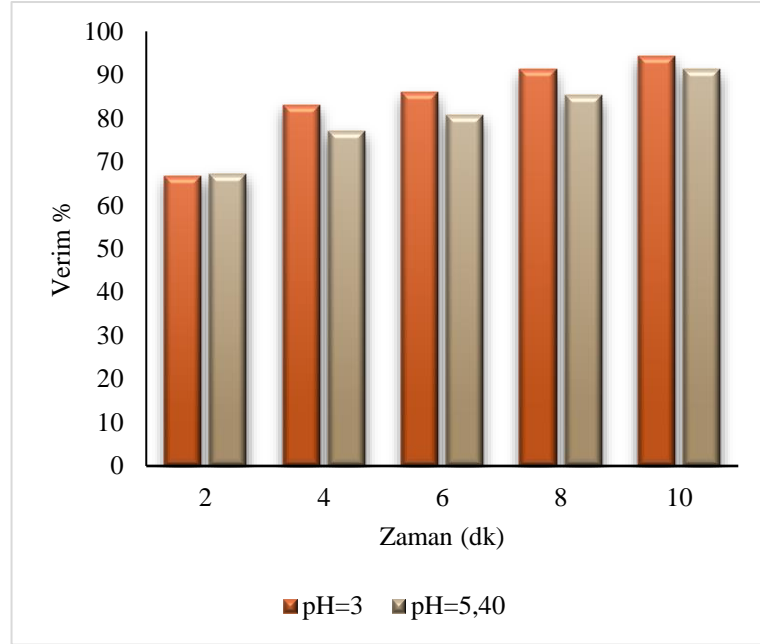
Tablo 5.3. UV ışık altında $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi

Süre (dk)	$\text{pH}=3,0$		$\text{pH}=5,40$	
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
2	33,270	66,73	32,786	67,21
4	16,993	83,01	22,924	77,08
6	14,097	85,90	19,269	80,73
8	8,717	91,28	14,717	85,28
10	5,683	94,32	8,717	91,28



Şekil 5.3. 2-10 dakika aralığında boyar madde giderimi

Boyar maddenin doğal pH değerinde sürenin verime etkisi yavaş gelişmiş ancak 10 dakika temas süresinde %91,28 seviyesine ulaşmıştır. Verim değerleri Tablo 5.3'da verilmiştir. Reaksiyon süresinin en kısa tutulduğu durumda dahi %50 üzerinde verim elde edilmiştir.



Şekil 5.4. UV ışık altında $H_2O_2+Fe^{+2}$ prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi

Proses sürenin etkisinin incelendiği çalışmada sürenin haricinde pH'ın etkisi de incelenmiştir. Süre belirgin bir verim artışına sebep olmuştur ancak pH da bu durum üzerinde önemli etki oluşturmuştur. pH oksidasyon prosesinde en önemli etkenlerden biridir. Boyar maddenin doğal ve asit pH değerlerindeki süreye bağlı verimler kıyaslandığında ise asidik pH değerinde sürenin etkisi daha belirgin ve hızlı gelişmiştir.

5.1.2. $H_2O_2 + FeOx + UV$ çalışmaları

Bu bölümde foto-Fenton reaksiyonu hidrojen peroksit ile ferrioksalat kullanılarak UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Boyar madde içeren sentetik atık sudan renk giderim verimine; oksidan madde dozu, katalizör madde dozu ve optimum dozlarda süre etkisi incelenmiştir. Çalışma atık suyun iki pH değerinde gerçekleştirilmiş ve reaksiyon verimi üzerinde pH değerinin etkisi de incelenmiştir.

5.1.2.1. $H_2O_2 + FeOx + UV$ prosesine oksidan dozunun etkisi

Fenton prosesinde oksidan dozuna bağlı olarak gelişen renk giderimindeki artış H_2O_2 'in ilavesi ile hidroksil radikallerinin artması sayesinde gerçekleşmektedir.

Ancak H_2O_2 'nin yüksek dozlarında renk gideriminde bir azalma meydana gelmektedir, bunun nedeni yüksek dozda H_2O_2 'in hidroksil radikallerinin ayrışmasıdır (Gökkuş, 2006).

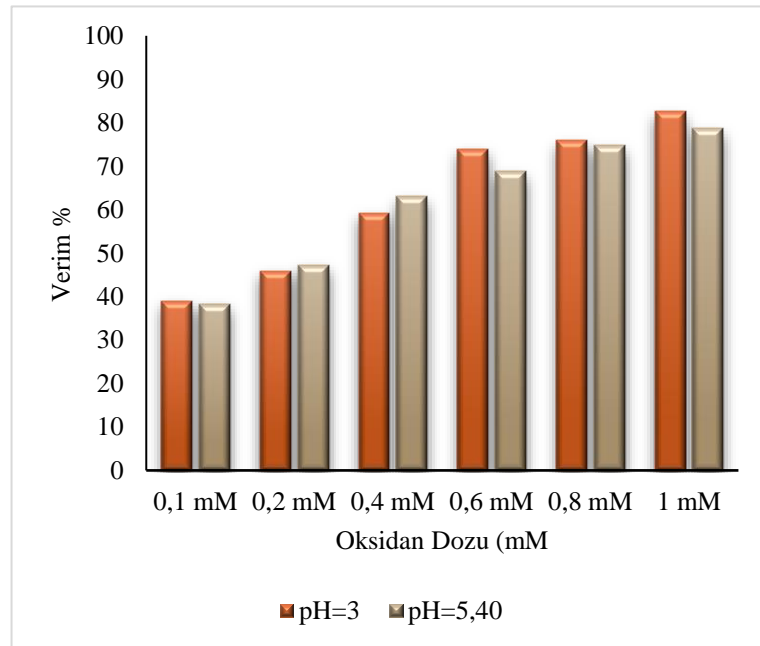
Deneyde $H_2O_2/FeOx/UV$ prosesinin iki pH değerinde oksidan dozunun etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışma ile ilgili veriler tablo 5.4'te verilmiştir.

Hidrojen peroksitin 0,1 mM dozunda kullanımı ile 1mM dozunda kullanımı arasında önemli bir fark görülmüştür. Oksidan dozunun renk giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu deneysel çalışma ile de gözlemlenmiştir.

Tablo 5.4. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde H_2O_2 dozunun etkisi

FeOx =0,1 mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	61,062	38,94	61,752	38,25
0,2 mM	54,166	45,83	52,786	47,21
0,4 mM	40,786	59,21	36,993	63,01
0,6 mM	26,097	73,90	31,20	68,80
0,8 mM	24,165	75,84	25,338	74,66
1 mM	17,407	82,59	21,270	78,73

Boyar maddenin doğal pH değerinde yapılan deneysel çalışmalarda oksidanın yüksek dozlarında dahi yüksek düzeyde renk giderim verimi elde edilememiştir. Oksidanın renk bozunumunu sağlayabilmesi için doğal pH yeterli olmamıştır.



Şekil 5.5. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerlerinde oksidan dozunun etkisi

Deneyde elde edilen veriler kıyaslandığında; asit pH ile boyar maddenin doğal pH değeri arasında önemli bir fark görülmemekle birlikte asit pH değerinde renk giderim verimi daha yüksek olarak görülmüştür. pH:3 değerinde 1mM H₂O₂ ve 0,1 mM FeOx reaksiyonunda %82,59 değerinde renk giderim verimi sağlanmıştır. Ancak boyar maddenin doğal pH değerinde aynı dozlarda kullanılan oksidan madde ile renk giderim verimi %78,73 düzeyinde kalmıştır.

5.1.2.2. H₂O₂ + FeOx + UV prosesine demir dozunun etkisi

Bileşiklerin fotobozunumu için demir kaynağı olarak ferrioksalat kullanımı kuvvetli olarak tavsiye edilir. Ferrioksalat kullanılan fotoliz işleminde sürekli olarak Fe (II) üretimi devam eder ve oksalat ile kompleks oluşturur. Bu durum ferrioksalatın foto-oksidasyon reaksiyonları için iyi bir demir iyonu kaynağı olduğunu gösterir (Nogueira vd., 2005).

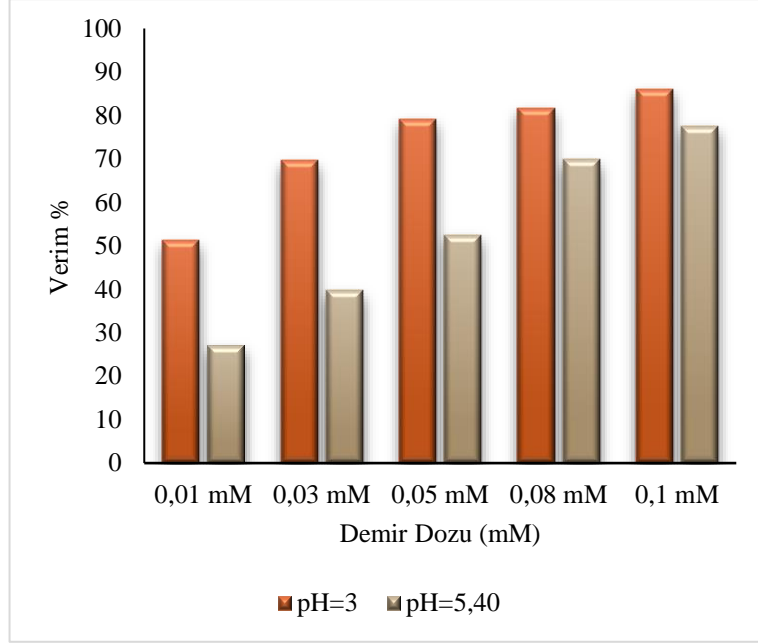
Hidrojen peroksit ile ferrioksalatın UV altında foto-oksidasyonu deneyinde, demir kaynağı olarak kullanılan ferrioksalat bileşiğinin 0,01-0,1mM dozları arasındaki renk giderim verimi incelenmiştir. Bu çalışma sabit temas süresi ve sabit oksidan dozu ile gerçekleştirilmiştir.

Asit pH:3 değerinde demir kaynağı olarak kullanılan ferrioksalatın 0,1mM altındaki dozlarda önemli sapmalar görülmemiştir. En iyi renk giderimi kullanılan yüksek doz olan 0,1mM değerinde görülmüştür.

Tablo 5.5. UV ışık altında H₂O₂+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde FeOx dozunun etkisi

H ₂ O ₂ =1 mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Demir Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	48,717	51,28	72,993	27,01
0,03 mM	30,441	69,56	60,303	39,70
0,05 mM	20,855	79,15	47,545	52,46
0,08 mM	18,303	81,70	30,096	69,90
0,1 mM	13,890	86,11	22,441	77,56

Deneyin doğal pH:5,40 değerinde gerçekleştirildiği çalışmada ferrioksalatın düşük dozlarında renk giderim verimi %50 seviyesinin altında kalmıştır. Deneyin sonuçları Tablo 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.6. UV ışık altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Doğal ve asit pH değerlerinde yapılan ve kıyaslanan çalışmada ferrioksalatın renk giderim verimine etkisinin pH ile ilişkili olduğu görülmüştür. Doğal pH değerinde ferrioksalatın kullanılan en yüksek değeri dahi iyi seviyede sonuç vermezken en düşük değer olan 0,01mM değerleri kıyaslandığında asit pH değerinde %51,28 renk giderimi elde edilirken doğal pH değerinde %27,012'lik renk giderim verimi elde edilmiştir.

Duomic vd. (2005), UV radyasyonu altında gerçekleştirilen çalışmalarda farklı pH'larda ferrioksalat performansını incelemiştir. Ferrioksalatın pH:4 değerine kadar verimli çalışabildiği görülmüştür. Ferrioksalatın en verimli pH değer aralığı 2,8 ile 4,8 olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, reaksiyon ortamına oksalik asit eklenerek bu pH aralığının genişletilebileceği görülmüştür.

5.1.2.3. $H_2O_2 + FeOx + UV$ prosesine süre etkisi

Bu çalışma, asit pH değerinde oksidan ve katalizör madde dozları optimum olarak bulunan değerlerde sabit tutularak reaksiyon süresinin renk giderim verimini incelemek üzerine yapılmıştır.

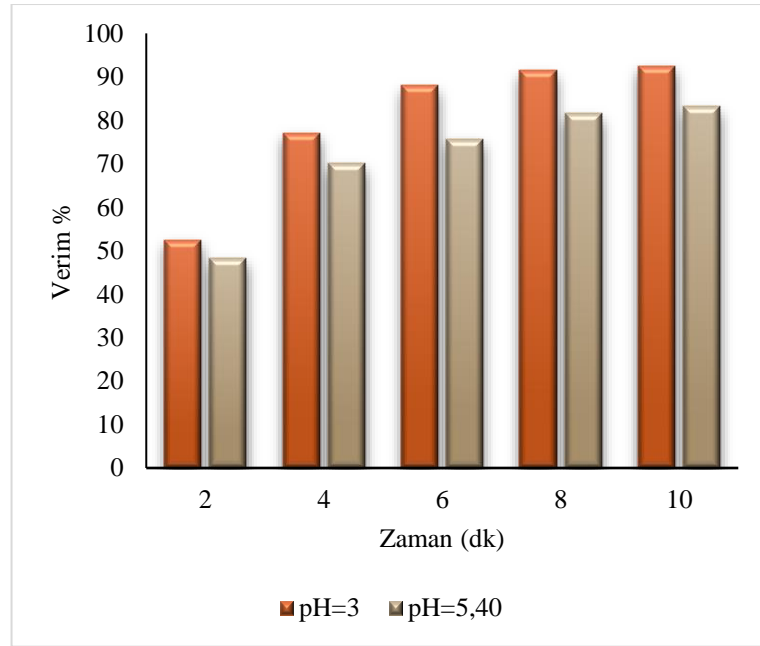
Kullanılan hidrojen peroksit dozu 1mM, ferrioksalat dozu 0,1mM olarak kullanılmıştır. Deney süresi 2-10 dakika aralığında belirlenmiştir. Deney sonucunda boyar madde gideriminin zamana bağlı olarak artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. En verimli temas süresi %92,52 verim ile 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.6. UV ışık altında H₂O₂+FeO_x prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi

Süre (dk)	pH=3,0		pH=5,40	
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
2	47,545	52,46	51,821	48,18
4	22,949	77,08	29,959	70,04
6	11,959	88,04	24,303	75,70
8	8,579	91,42	18,441	81,56
10	7,476	92,52	16,855	83,15

Oksidan ve katalizör sabit tutularak boyar maddenin doğal pH değerinde yapılan deneyde en yüksek renk giderim verimi 10. dakikada %83,15 değerinde ölçülmüştür.

Genel anlamda verimde sürenin artmasıyla önemli bir artış görülmemiştir. Bu durumun sebebi olarak ferrioksalatın asit pH değerinde daha aktif olması gösterilebilir.



Şekil 5.7. UV ışık altında H₂O₂+FeO_x prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi

Foto-Fenton yönteminde ışık ile temas süresi kirletici madde giderimi üzerinde olumlu etki yaratmaktadır. Bu deneyde 2-10 dakika arasında çalışılmıştır. Reaksiyon süresinin uzamasıyla renk giderim veriminde de artış görülmüştür. Ancak temas süresi tek başına renk giderim veriminde hızlandırıcı bir etkiye sahip değildir. Özellikle pH değerinin reaksiyonun verimini doğrudan etkilediği görülmüştür. Aynı oksidan ve katalizör dozunda 6.dakikada pH:3 değerinde verim %88,04 iken pH:5,40 değerinde verim %75,70 değerinde ölçülmüştür; en uzun temas süresi olan 10.dakikada ise pH:3

değerinde %92,52, pH:5,40 değerinde %83,15 renk giderim verimi ölçülmüştür. Reaksiyon verimine süre ile birlikte pH değerinin de önemli etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

5.1.3. PMS + Fe²⁺ + UV çalışmaları

Bu foto-Fenton çalışmalarında oksidan kaynağı olarak peroksimonosülfat kullanılmıştır. Peroksimonosülfat çalışmalarda iki farklı demir kaynağı ve iki farklı pH değeri ile reaksiyona tabii tutulmuştur. Böylece peroksimonosülfatın UV ışık altında boyar madde içeren atık sudan renk gideriminde farklı demir kaynakları ve farklı pH değerleri ile gösterdiği giderim verimi geniş bir alanda incelenebilmiştir.

PMS/UV-C prosesinde ise PMS'nin UV ışığı ile aktive edilmesi ile bir SO₄^{•-} ve HO• oluşmakta ve bu iki radikalın aynı anda oluşumu H₂O₂/UV-C ve persülfat/UV-C proseslerinin oksidasyon potansiyelini tek bir proste birleştirmektedir. Bu durumda PMS'nin UV ışığı altında aktive edilmesi ile bir daha güçlü radikallerin oluştuğu sonucuna varmışlardır (Yazıcı vd., 2012).



Anipsitakis And Dionysiou (2003), Yapılan çalışmada geleneksel Fenton Reaktifi [Fe (II) / H₂O₂] ile kobalt/peroksimonosülfat (Co/PMS) reaktifini karşılaştırmıştır. Fenton Reaktifi asidik pH'ta kobalt/peroksimonosülfattan daha yüksek bozunma verimliliği göstermiş, ancak daha yüksek pH'da (nötr) kobalt/peroksimonosülfatın çok daha etkili olduğu kanıtlanmıştır. Co/PMS'nin geleneksel Fenton Reaktifi ile karşılaştırıldığında daha verimli olması sülfat radikallerinin hidroksil radikallerinden daha güçlü oksidanlar olması, geçiş metali-oksident eşleşmesi ve oluşan radikallerin oksitleme gücüne bağlanmıştır.

5.1.3.1. PMS + Fe²⁺ + UV prosesine oksidan dozunun etkisi

Sülfat radikalının oksidasyon potansiyeli, hidroksil radikalının oksidasyon potansiyelinden daha yüksektir. Sülfat radikali geniş bir pH 2.0-8.0 aralığında organik kirleticilerle reaksiyona girmektedir. Sülfat radikalının hidroksil radikaline göre daha kararlı bir yapıya sahip olması ve yarılanma ömrünün uzun olması sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerini hidroksil radikali oluşumuna dayalı prosesleri karşısında üstün kılmaktadır (Omaç, 2021).

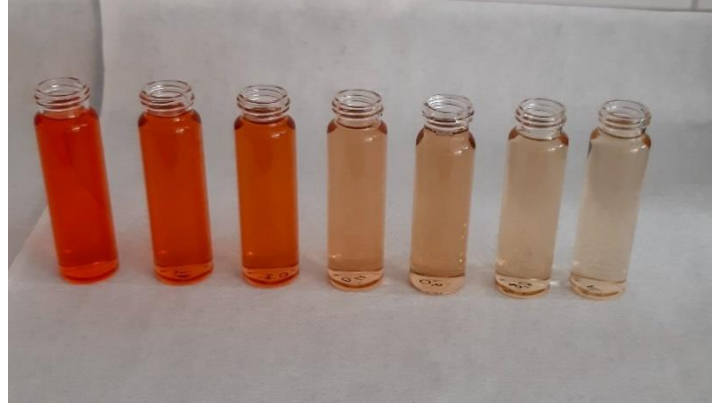
Deneyde PMS oksidanının 0,1-1 mM dozları arasında çalışılmış ve renk giderim verimine PMS dozunun etkisi incelenmiştir. Tablo 5.13'te görüldüğü üzere 0,1 mM dozunda kullanılan PMS ile renk giderim verimi %46,59 iken 1 mM PMS dozunda verim %96,25 seviyesine çıkmıştır. Bu durum göstermektedir ki UV ışık altında gerçekleşen foto-oksidasyon reaksiyonunda PMS oksidanının dozu olumlu etki yaratmaktadır.

Tablo 5.7. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

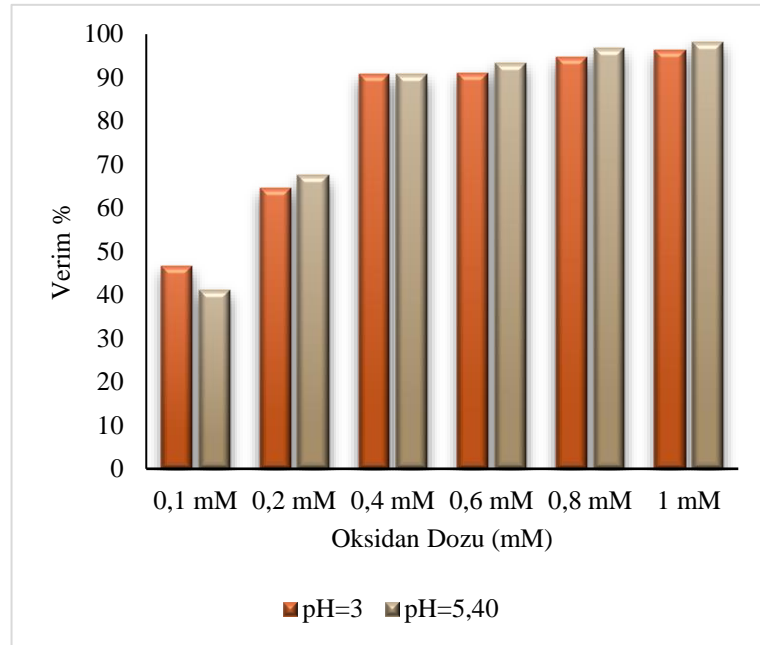
Fe ²⁺ =0,1 mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	53,407	46,59	58,855	41,15
0,2 mM	35,545	64,46	32,510	67,49
0,4 mM	9,269	90,73	9,270	90,73
0,6 mM	8,924	91,08	6,579	93,42
0,8 mM	5,338	94,66	3,340	96,66
1 mM	3,752	96,25	1,821	98,18

PMS oksidanının boyar maddenin doğal pH değerinde kullanıldığında renk giderim veriminde de etkili olduğu görülmüştür. Deney sonuçları Tablo 5.7'de verilmiştir. Oksidan dozunun en düşük değerinden yani 0,1mM'dan ortalama bir değer olan 0,4mM değerine çıktığında dahi arıtım veriminde büyük bir sıçrama yaşandığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlarda %98,18'lik renk giderim verimi elde edilmiştir.

Şensoy (2021), Tekstil endüstrisi atık suyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderimi çalışılmıştır. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde UV₂₅₄ gideriminde önemli bir değişim görülmemektedir. Çalışmanın ilk 1,5 saat oksidasyon süresinde tüm pH değerlerinde UV₂₅₄ giderimi artarak %90'nın üzerine çıkmış olup, 1,5-2,5 saat oksidasyon süresinde UV₂₅₄ gideriminde önemli bir değişim olmamıştır. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %92,0, %92,1, %93,7, %92,1 ve %93,3 UV₂₅₄ giderimi elde edilmiştir.



Şekil 5.8. Giriş konsantrasyonunda ve PMS dozlarının etkisinde renk giderimi sağlanan numuneler



Şekil 5.9. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Çalışmada PMS oksidanının atık suyun her iki pH değerinde de etkili olduğu görülmüştür. Buradan PMS oksidanının geniş pH aralığında iyi bir artırım sağlayabileceği sonucuna varılabilmektedir.

5.1.3.2. PMS + Fe²⁺ + UV prosesine demir dozunun etkisi

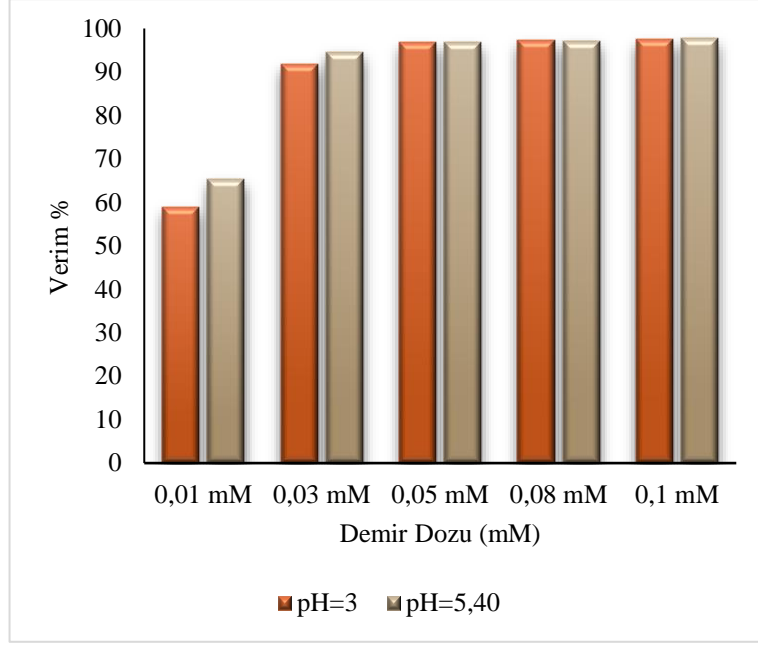
Deney; oksidan olarak kullanılan peroksimonosülfat dozu 1mM değerinde sabit tutularak, 10 dakika temas süresinde farklı demir dozları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesinde demir iyonu artırım verimini olumlu yönde etkileyecek şekilde önemli bir role sahiptir. Ancak yüksek dozlarda demir çökelerek Fenton prosesini olumsuz etkiler.

Çalışmada en düşük demir dozu olarak 0,01mM en yüksek doz olarak 0,1mM kullanılmıştır. Deneyde elde edilen sonuçlar Tablo 5.8’de verilmiştir. PMS oksidan etkisinde Fe²⁺’nin düşük dozlarında bile önemli verim elde edilmiştir. 0,01mM demir dozunda %58,87 olarak renk giderim verimi elde edilirken bu değer 0,03mM dozunda %91,70 seviyesine çıkmıştır. Bu önemli sıçramanın nedeni PMS’nin etkili bir oksidan olmasından kaynaklıdır. Demirin en yüksek dozu olarak kullanılan 0,1mM dozunda ise %97,49 verim elde edilmiştir. En yüksek renk giderim verimi olarak kayda geçmiştir.

Tablo 5.8. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe⁺² dozunun etkisi

PMS =1 mM t=10 dk				
Demir Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	41,131	58,87	34,717	65,28
0,03 mM	8,303	91,70	5,407	94,59
0,05 mM	3,200	96,80	3,200	96,80
0,08 mM	2,786	97,21	2,855	97,15
0,1 mM	2,510	97,49	2,234	97,77

UV ışık altında gerçekleştirilen foto-Fenton deneyinde sentetik atık suyun doğal pH değerinde demir dozlarının etkisi incelenmiştir. Demirin en düşük dozunda dahi %65,28’lik renk giderim verimi sağlanmıştır. Bu verim demir iyonunun en yüksek dozu olan 0,1mM değerinde ise %97,77 seviyesine ulaşmıştır. Demirin düşük dozlarında da yüksek renk giderim verimi sağlanması demir iyonunun PMS varlığında renk gideriminde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

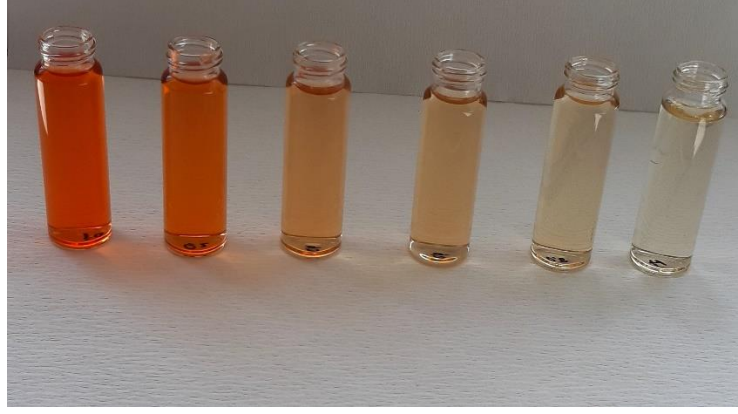
5.1.3.3. PMS + Fe²⁺ + UV prosesine süre etkisi

Babaei vd. (2017), bu çalışmada boyar madde içeren atık suyun arıtımında UV-Fenton prosesine peroksimonosülfat, persülfat ve hidrojen peroksit oksidanlarının aktivasyon düzeyleri karşılaştırılmıştır. Kullanılan DR16 boyasının uzaklaştırılmasında PMS oksidanının etkinliğinin belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmüştür. 60 dakikalık süre içerisinde PMS kirletici gideriminde tam verim sağlarken diğer oksidanların daha uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyulduğu sonucu elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonrasında PMS/Fe²⁺/UV prosesinde optimum oksidan ve demir dozları belirlenmiştir. Belirlenen optimum dozlar; oksidan madde PMS:1 mM ve demir (Fe²⁺): 0,1 mM. Bu değerler için iki farklı pH değerinde 2-4-6-8-10 dakika süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da verilmiştir.

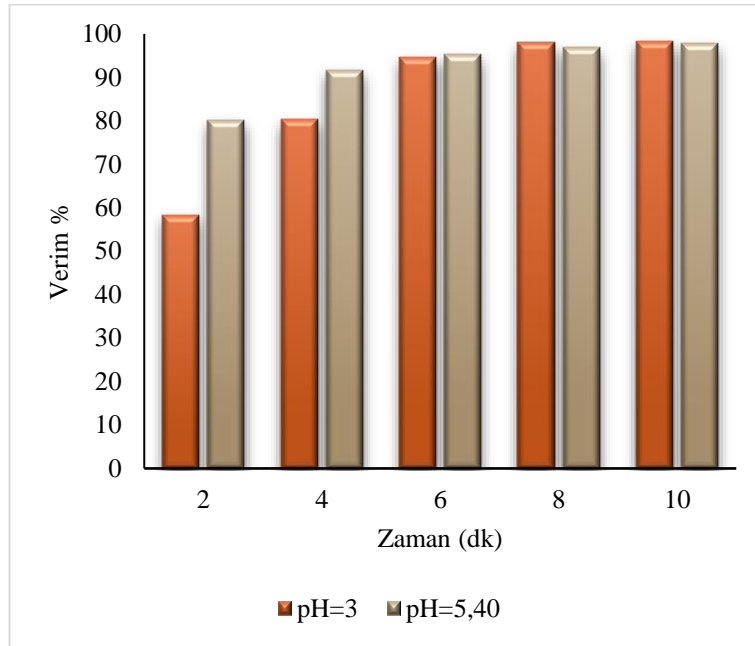
Tablo 5.9. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi

PMS =1 mM Fe ²⁺ =0,1mM				
Süre (dk)	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
2	41,752	58,25	19,821	80,18
4	19,683	80,32	8,372	91,63
6	5,270	94,73	4,786	95,21
8	1,960	98,04	3,200	96,80
10	1,683	98,32	2,303	97,70



Şekil 5.11. Giriş konsantrasyonu ve 2-10 dakika süre aralığında renk giderimi

Optimum zamanın tespiti için yapılan deneyde; pH:3 değerinde 10.dakikada %98,32 seviyesinde renk giderim verimi elde edilmiştir. Aynı süre ve şartlarda pH:5,40 değerinde %97,70 olarak renk giderim verimi elde edilmiştir. Oksidasyon verimine sürenin önemli bir etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12. UV ışık altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi

Deneylerde elde edilen renk giderim verimleri ışığında; her iki pH değerinde de temas süresinin artması renk giderim veriminde artışa neden olmuştur sonucuna varılabilmektedir. PMS ile pH:5,40 değerinde iki dakikalık temas süresinde %80 seviyesinde bir renk giderim verimi sağlanmıştır. Aynı temas süresinde pH:3 değerinde %58 seviyesinde kalmıştır. pH:3 değerinde yapılan çalışmada ise renk giderim verimi 4.dakikadan itibaren hızlı bir artışa göstermiştir. Çalışmanın

10.dakikasında; pH:3 değerinde %98,32, pH:5,40 değerinde %97,70 verim elde edilmiştir. Geniş pH aralığında etkili olan PMS oksidanın kısa temas süresinde de önemli düzeyde arıtım verimi gösterdiği bununla beraber etkinliğinin zamanla arttığı sonucuna varılabilmektedir.

5.1.4. PMS + FeOx + UV çalışmaları

Bu çalışmada peroksimonosülfat oksidanının yanında demir kaynağı olarak ferrioksalat katalizörü kullanılmıştır. UV ışık altında gerçekleştirilen foto-Fenton oksidasyonu için renk giderim verimine oksidan dozunun, katalizör dozunun, süre düzeyinin etkisi incelenmiştir. Tüm çalışmalar atık suyun iki farklı pH değerinde gerçekleştirilerek reaksiyona pH değerinin etkisi de incelenmiştir.

5.1.4.1. PMS + FeOx + UV prosesine oksidan dozunun etkisi

Shu ve diğ. (2016), UV ışını ile aktive edilmiş peroksimonosülfat sisteminde Acid Blue 113 boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. Reaksiyon süresi, başlangıç boyarmadde derişimi, pH ve peroksimonosülfat derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Peroksimonosülfat derişiminin artması ile boyarmadde ve TOK giderim hızları artarken başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile boyarmadde giderim hızında azalma görülmüştür. pH'ın giderim hızına önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

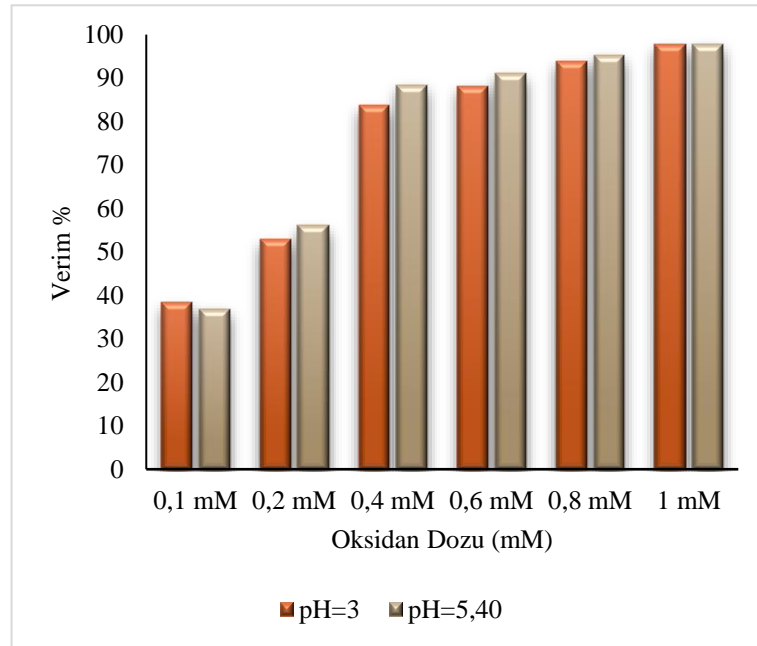
Deneyde UV ışık altında ferrioksalat dozu 0,1 mM dozunda sabit tutularak 10 dakika temas süresinde atık suyun asit pH ve doğal pH değerleri kullanılmıştır.

İlk olarak asit pH değerinde yapılan çalışmalarda düşük oksidan dozunda renk giderim veriminde önemli bir etki görülmemiştir. Peroksimonosülfatın 0,1 mM dozundaki renk giderim verimi %38,39 seviyesinde olmaktadır oksidan dozunda meydana gelen artış ile renk giderim veriminde de artış gözlemlenmiştir. PMS dozunun 0,6 mM'a yükselmesiyle renk giderim verimi %88,18 seviyesine ulaşırken 1 mM dozunda ise %97,70 ile en yüksek renk giderim verimi ölçülmüştür.

Tablo 5.10. UV ışık altında PMS+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

FeO _x =0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	61,614	38,39	63,200	36,80
0,2 mM	47,131	52,87	43,959	56,04
0,4 mM	16,234	83,77	11,545	88,46
0,6 mM	11,821	88,18	8,924	91,08
0,8 mM	6,097	93,90	4,717	95,28
1 mM	2,303	97,70	2,166	97,83

Peroksimonosülfatın; 0,1 mM dozunda verim %36,80 0,4 mM dozunda elde edilen renk giderim verimi %88,46 ve 1 mM dozunda elde edilen renk giderim verimi %97,83 olarak bulunmuştur. Oksidan dozunun artmasıyla renk giderim veriminde de önemli düzeyde artış görülmüştür. PMS+FeOx+UV reaksiyonunda sentetik atık suyun doğal pH değerinde yapılan çalışmada oksidan maddenin düşük dozları renk gideriminde etkili olmazken doz arttıkça renk giderim veriminde de artış görüldüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.13. UV ışık altında PMS+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Her iki pH değerinde yapılan çalışmalarda yakın sonuçlar elde edilmiştir. PMS oksidanının geniş pH aralığında etkinliği bilinmektedir. Bu durum deney sonuçlarında da görülmektedir. İki pH değerinde de %95'in üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonucunda 1 mM peroksimonosülfat dozunda en iyi renk giderim verimi elde edileceği sonucuna varılmıştır.

5.1.4.2. PMS + FeO_x+ UV prosesine demir dozu etkisi

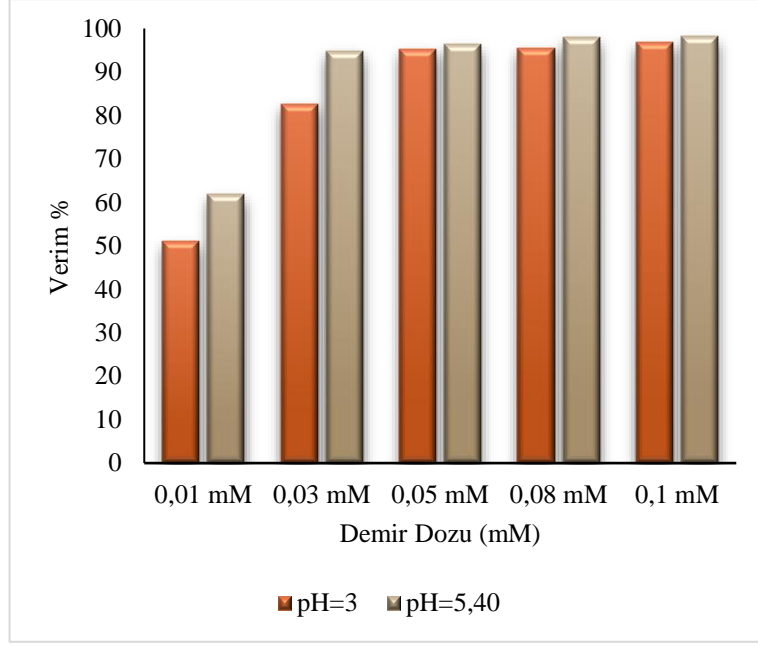
Peroksimonosülfat varlığında gerçekleşen deneylerde oksidasyon verimine demir dozunun etkisi incelenmiştir. Demir dozunun aynı zamanda farklı pH değerleri ile olan verimi üzerinde de çalışılmıştır.

Sentetik atık suyun asit pH değerinde demirin en düşük dozu olan 0,01 mM'da renk giderim verimi %50,94, verimin sıçrama yaptığı değer ise 0,05 mM ve %95,28 renk giderim verimi olarak bulunmuştur. En yüksek renk giderim verimi ise %96,80 ile 0,1 mM dozunda gerçekleşmiştir.

Tablo 5.11. UV ışık altında PMS+FeO_x prosesine asit ve doğal pH değerinde FeO_x dozunun etkisi

PMS =1mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Demir Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	49,062	50,94	38,166	61,83
0,03 mM	17,407	82,59	05,131	94,87
0,05 mM	4,717	95,28	03,683	96,32
0,08 mM	4,510	95,49	02,028	97,97
0,1 mM	3,200	96,80	01,821	98,18

Ferrioksalat ve peroksimonosülfatın kullanıldığı foto-Fenton prosesinde ferrioksalatın ortalama dozlarında dahi renk giderim veriminde önemli verim elde edildiği görülmektedir. Demirin en düşük dozu olan %0,01 mM değerinde renk giderim %61,83 seviyesinde iken demir dozunun 0,05 mM değerine çıkarılmasıyla renk giderim verimi %96,32 seviyesine ulaşmaktadır. En yüksek verim ise demirin kullanılan en yüksek dozunda yani 0,1 mM değerinde %98,18 olarak elde edilmiştir. Buradan; Oksidasyonda katalizör görevi üstlenen demir iyonunun kaynağı olan ferrioksalatın peroksimonosülfat ile düşük dozlarda da reaksiyon veriminin yüksek olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.14. UV ışık altında PMS+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Deney sonucunda her iki pH değerinde de özellikle 0,05 mM ferrioksalat dozundan itibaren yüksek düzeyde renk giderim verimi elde edilmiştir. pH değerinin önemli bir etkiye sahip olmadığı, peroksimonosülfatın her iki pH değerinde de yakın verim sonuçları verdiği görülmüştür.

5.1.4.3. PMS + FeOx+ UV prosesine sürenin etkisi

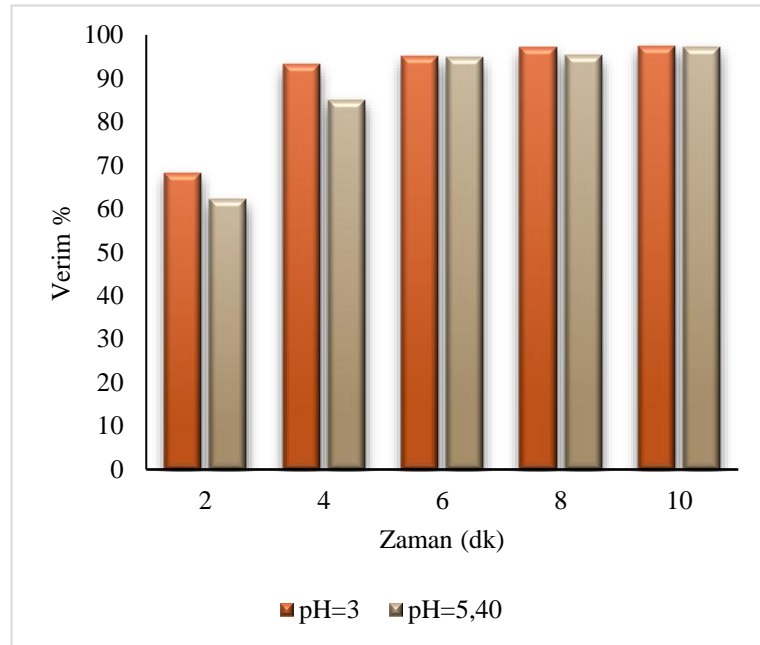
Çalışmada 2 dakika ile başlayan temas süresi 10 dakikaya kadar uzatılmış ver sürenin renk giderimine olan etkisi incelenmiştir. Peroksimonosülfat ve ferrioksalat dozları optimum olarak belirlenen sırasıyla 1 mM ve 0,1 mM'da sabit tutulmuştur.

Deneyin asit pH değerinde gerçekleştirilmesinde 2.dakikada %68,18'lik verim elde edilirken süre 4 dakikaya çıkarıldığında verim %93,21 seviyesine çıkmıştır. En yüksek verim ise 10 dakika temas süresinde %97,49 olarak ölçülmüştür. Bu çalışma ile pH:3 değerinde sürenin arttırılmasıyla oksidasyon veriminde hızlı bir gelişme olduğu görülmüştür.

Tablo 5.12. UV ışık altında PMS+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde süre etkisi

PMS =1mM FeO _x =0,1mM				
Süre (dk)	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
2	31,821	68,18	37,890	62,11
4	06,786	93,21	15,062	84,94
6	04,924	95,08	05,269	94,73
8	02,993	97,01	04,717	95,28
10	02,510	97,49	02,786	97,21

Doğal pH değerinde yapılan deneylerde 2.dakikada %62,11 olarak verim alınırken, 6.dakikada verim %94,73 seviyesine ulaşmıştır. Deneyin 10.dakikasında ise verim %97,21 ile en yüksek değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.15. UV ışık altında PMS+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde süre etkisi

Çalışmada hem doğal pH hem asit pH değerinde özellikle 6.dakikadan itibaren yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ancak 2 ve 4. dakikalarda asit pH değerinde yapılan çalışmalarda doğal pH değerindeki verime oranla daha yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir. Buradan sürenin yanı sıra oksidasyon verimine pH değerinin de önemli etkisi olduğu sonucuna varılabilir.

5.2. Güneş Işığı Altında Yapılan Deneyler

Deneyler güneş ışığı etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyde 50 mL hacimli cam tüpler kullanılmıştır. 100 ppm konsantrasyon boyar madde içeren sentetik atık su ile yapılan deneylerde katalizör madde olarak demir (II) sülfat ve ferrioksalat olmak üzere iki demir kaynağı kullanılmıştır. Oksidan madde olarak hidrojen peroksit ve

peroksimonosulfat kullanılmıştır. Atık suyun hem asit pH değerinde hem de doğal pH değerinde çalışılarak geniş bir kıyas imkanı oluşturulmuştur.

5.2.1. H₂O₂ + Fe²⁺ + Güneş ışığı çalışmaları

Güneş ışığı etkisi altında hidrojen peroksit ve demir (II) sülfat kullanılarak gerçekleştirilen foto-Fenton prosesine demir ve oksidan dozlarının etkileri araştırılmıştır. Demir ve oksidan dozlarının farklı pH değerlerindeki oksidasyon verimi incelenerek prosese olan etkisi değerlendirilmiştir. Tek başına demir veya oksidan dozunun artırılması yeterli midir, süreç pH'a bağlı mıdır araştırılmış sonuçlar kıyaslanmıştır.

5.2.1.1. H₂O₂ + Fe²⁺ + Güneş ışığı prosesine oksidan dozu etkisi

Fenton reaksiyonlarında hidrojen peroksit önemli bir role sahiptir. Hidrojen peroksit dozu arttıkça kirletici giderim verimi de belli bir düzeyde artış gösterir. Hidrojen peroksitin bozunması foto-oksidasyon prosesinde demir iyonları tarafından kontrol edilir (Selvam vd., 2005).

Yapılan deneyde 10 dakika temas süresi ve demir iyonu dozu sabit tutularak farklı oksidan dozlarında renk giderim verimi incelenmiştir. En düşük hidrojen peroksit dozunda 0,1 mM %61,7 verim elde edilirken en yüksek oksidan dozunda 1 mM %95,98 artırım verimi elde edilmiştir. Verimde ilk sıçrama oksidanın 0,3 mM dozunda gerçekleşmiştir verim bu değerde %80,39 seviyesine çıkmıştır. Dozun artmasıyla oksidasyon veriminde artış görülmüştür.

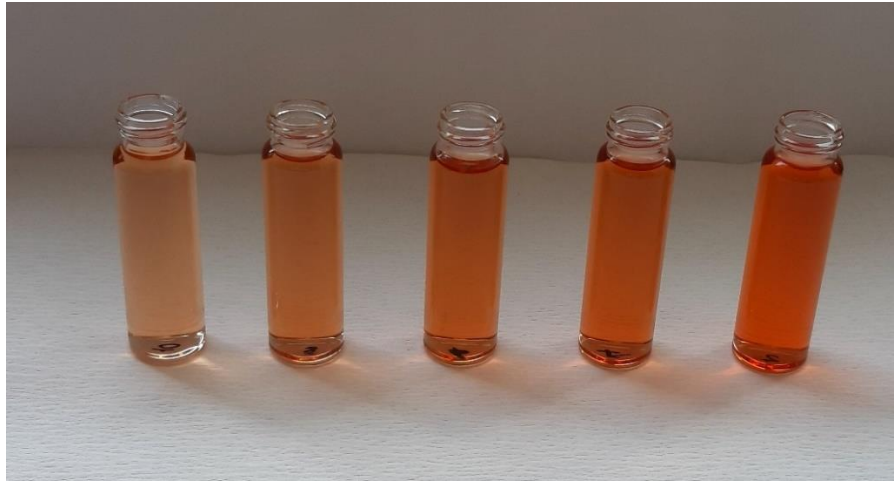
Tablo 5.13. Güneş ışığı altında H₂O₂+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde H₂O₂ dozunun etkisi

Fe ²⁺ =0,1mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Oksidan Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	38,30	61,70	53,82	46,18
0,3 mM	19,61	80,39	36,78	63,22
0,5 mM	11,47	88,53	26,64	73,36
0,8 mM	06,44	93,56	18,03	81,97
1 mM	04,02	95,98	16,09	83,91

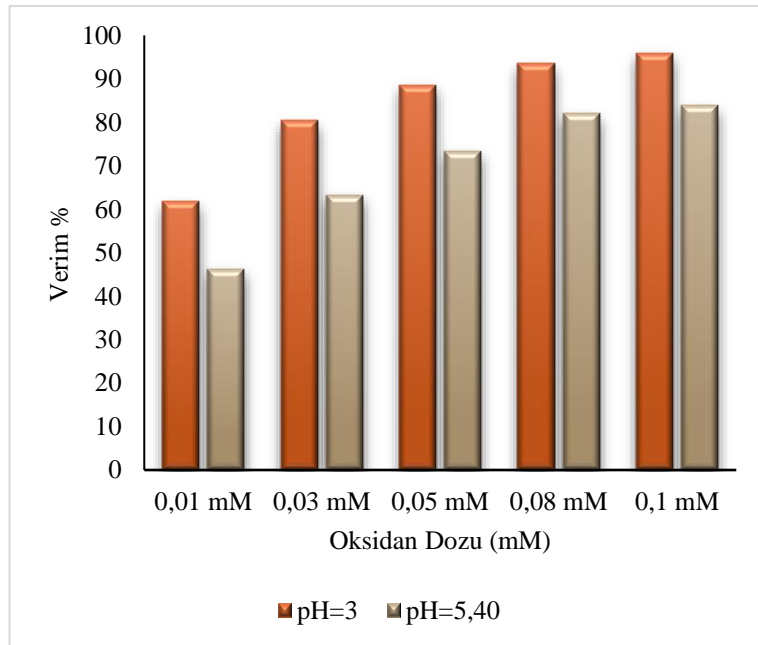
Nurbaş ve Berberoğlu (2019), 0,12 mM derişimindeki Asit Brown 349 boya çözeltilisinin Fenton oksidasyon prosesi ile artırımını incelenmiştir. Optimum pH değerinin tayin edilebilmesi için pH 1,5 – 4 aralığında sabit Fe²⁺ ve H₂O₂, boyar madde derişimi = 0,12 mM, sıcaklık 30°C ve karıştırma hızı 250 rpm'de numunelere Fenton

oksidasyon prosesi uygulanmıştır. %99,5 boyar madde giderim verimi optimum pH=2 değerinde varılmıştır.

Boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilen deneyde oksidan dozunun artmasıyla renk giderim veriminde de artış meydana gelmiştir. En düşük oksidan dozunda arıtma verimi %46,18 olarak bulunmuş, en yüksek oksidan dozunda ise verim %83,91'e ulaşmıştır. Deney seyrinde oksidan madde dozajında yapılan artış ile renk gideriminde de artış görülmüştür.



Şekil 5.16. Nötral pH değerinde atık sudan renk giderimi



Şekil 5.17. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirilen deneylerde, oksidan dozunun artmasıyla her iki pH değerinde de boyar madde içeren sentetik atık suyun renk

giderim veriminde artış meydana gelmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken kısım hidrojen peroksitin asit pH aralığında daha iyi reaksiyon verimi göstermesidir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında pH:3 değerinde 1 mM H₂O₂ dozunda verim %95,98 iken pH:5,40 değerinde 1 mM H₂O₂ dozunda verim %83,91 seviyesinde bulunmuştur. Oksidan dozunun artışı reaksiyon verimini arttırmış ancak asit pH koşulunda verim artışı daha hızlı ve yüksek seviyelerde gerçekleşmiştir.

5.2.1.2. H₂O₂ + Fe²⁺ + Güneş ışığı prosesine demir dozu etkisi

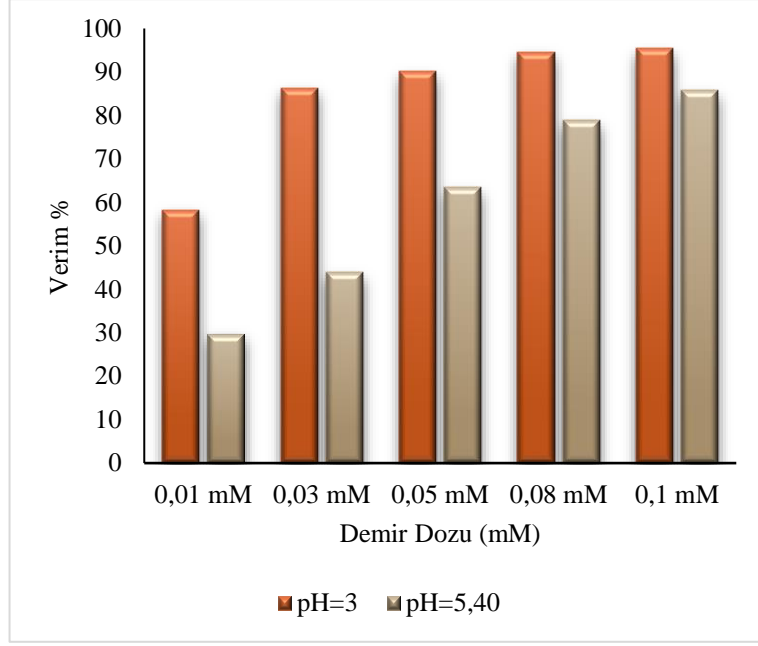
Demir iyonu dozu, genel olarak oksidasyonu arttırıcı etkidedir. Ancak demirin yüksek konsantrasyonda olması atık su içerisindeki çözünmüş katı madde miktarını arttıracığından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle demir iyonunun optimum dozajda olması istenir (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

Yapılan deneyde demir iyonunun farklı dozlarda renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar demirin en düşük dozu olan 0,01 mM değerinde %58,25, orta değerde yani 0,05 mM'da %90,18 ve en yüksek doz olan 0,1 mM değerinde %95,36 olarak bulunmuştur. Buradan asit pH koşulunda demir dozunun artmasıyla renk giderim veriminde artış olduğu sonucu çıkarılabilmektedir.

Tablo 5.14. Güneş ışığı altında H₂O₂+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe²⁺ dozunun etkisi

H ₂ O ₂ =1mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Demir Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	41,75	58,25	70,30	29,70
0,03 mM	13,75	86,25	56,23	43,77
0,05 mM	09,82	90,18	36,58	63,42
0,08 mM	05,406	94,59	21,20	78,80
0,1 mM	04,64	95,36	14,23	85,77

Boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilen deneyde; demir dozuna bağlı olarak renk giderim veriminde artış görülmüştür ancak genel anlamda yüksek bir arıtım verimi elde edilememiştir. Fenton prosesinin en iyi çalıştığı aralığın asit pH düzeyinde olmasının bu durumun temel sebebi olduğu düşünülmektedir. Demirin en düşük dozu olan 0,01 mM değerinde verim %29,7, en yüksek doz değerinde 0,1 mM'da ise verim %85,77'dir. Verimde artış doza bağlı olarak gelişmiştir.



Şekil 5.18. Güneş ışığı altında $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Deney temelinde demir dozunun proses verimine etkisi incelenmiş olsa da prosese ve demir dozunun meydana getirdiği verim değişimine pH değerinin etkisi de incelenmiştir. Alınan sonuçlara bakıldığında; asit pH koşulunda yapılan deney sonuçlarında verim daha yüksek seviyededir. Kullanılan en düşük demir dozunda 0,01 mM değerinde aynı oksidan dozunda pH:3 koşulunda %58,25 verim alınırken, pH:5,40 koşulunda verim %29,7 seviyesinde kalmıştır. Benzer şekilde en yüksek demir dozunda ise pH:3 koşulunda %95,36 verim alınırken pH:5,40 koşulunda %85,77 verim elde edilmiştir. Her iki pH değerinde de demir dozu arttıkça renk giderim verimi artmıştır ancak artış miktarına pH değerinin de önemli bir etkisi olmaktadır.

5.2.2. $H_2O_2 + FeOx +$ Güneş ışığı çalışmaları

Ferrioksalat varlığında güneş ışığı altında yapılan deneylerde proses verimine ferrioksalat ve hidrojen peroksit dozlarının etkisi incelenmiştir. Çalışmaların iki farklı pH değerinde gerçekleştirilmesiyle ferrioksalatın, deneyin pH değerine bağımlı değişimi de gözlemlenmiştir.

Güneş ışığı altında gerçekleştirilen foto-Fenton prosesinde ferrioksalat kullanımı dirençli kirleticilerin bozunmasını kolaylaştırmaktadır. Ferrioksalat oksidanının kullanıldığı oksidasyon prosesinde güneşin 580 nm dalga boyuna kadar geniş bir aralıkta kirletici bozunumuna olanak sağlar (Chauhan vd., 2021).

5.2.2.1. H₂O₂ + FeO_x + Güneş ışığı prosesine oksidan dozu etkisi

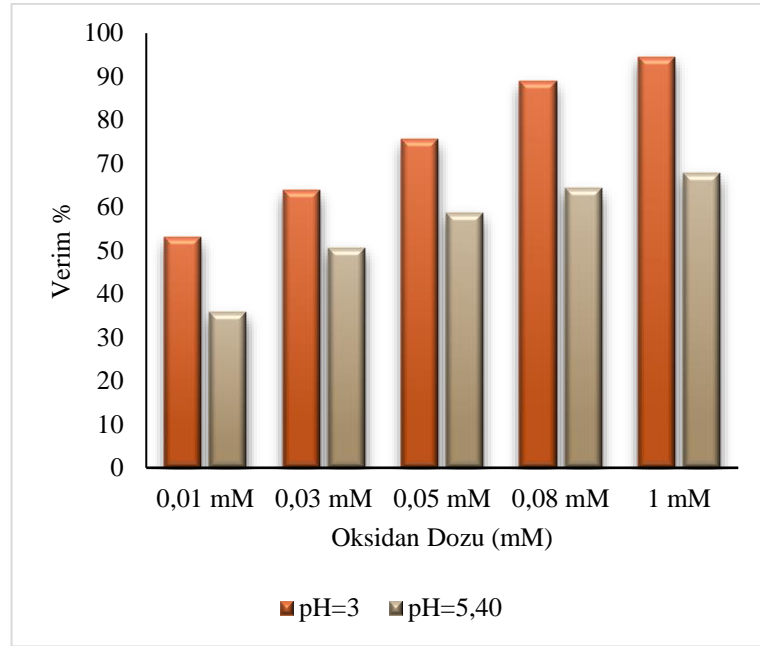
Güneş ışığı altında ferrioksalat katalizörlüğünde yürütülen deneyde oksidan madde dozunun renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda; en düşük oksidan dozu olan 0,1 mM'da %53,01, en yüksek oksidan madde dozu olan 1 mM'da %94,53 olarak renk giderim verimine ulaşılmıştır. Deney sürecinde verimde ani bir sıçrama olmamakla beraber oksidan dozunun arttırılmasıyla verimde artış olduğu görülmüştür.

En iyi boyar madde giderim verimi sonucuna oksidan maddenin kullanılan en yüksek dozunda ulaşılmıştır.

Tablo 5.15. Güneş ışığı altında H₂O₂+FeO_x prosesine asit ve doğal pH değerinde H₂O₂ dozunun etkisi

FeO _x =0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	46,99	53,01	64,30	35,70
0,3 mM	36,23	63,77	49,41	50,59
0,5 mM	24,44	75,56	41,34	58,66
0,8 mM	11,13	88,87	35,75	64,25
1 mM	05,47	94,53	32,37	67,63

Deneyin boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilmesiyle elde edilen veriler oksidanın düşük dozu olan 0,1 mM'da %35,7, oksidanın yüksek dozu olan 1 mM'da %67,63 olarak elde edilmiştir. Oksidan madde dozunun artmasıyla renk giderim veriminde artış görülmüştür ancak sonuçlara bakıldığında boyar madde gideriminde önemli bir etki elde edilememiştir. Güneş ışığı oksidasyon için yeterli etkiyi göstermemiştir.



Şekil 5.19. Güneş ışığı altında H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 ve demirin kararsız olmasından dolayı atık suların boyar madde giderim verimleri düşmektedir (TÜBİTAK, 2013).

Yapılan deneyde oksidan madde dozunun artırılmasıyla boyar madde giderim veriminde her iki pH değerinde de artış görülmüştür. Asit pH değerinde doğal pH değerine nispeten daha yüksek verim elde edilmiştir. Hidrojen peroksit oksidanının asit pH aralığında (2-4) etkili olduğu bilgisinden hareketle pH:3 değerinde reaksiyonun oksidan dozunun artmasıyla düşük dozlara göre yüksek verim elde edilmesi buna karşın doğal pH değerinde iyi bir verim elde edilememesi açıklanabilir.

5.2.2.2. $H_2O_2 + FeOx +$ Güneş ışığı prosesine demir dozu etkisi

Çalışmada oksidan dozu 1 mM'da sabit tutularak demir dozunun oksidasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Asit pH değerinde yapılan güneş etkili foto-Fenton prosesinde en düşük dozda: 0,01 mM kullanılan ferrioksalat ile %59,84'lük verim elde edilmiştir. Ferrioksalat dozunun artmasıyla verimde de artış meydana gelmiş ve en yüksek demir dozunda verim %93,08 olarak ölçülmüştür.

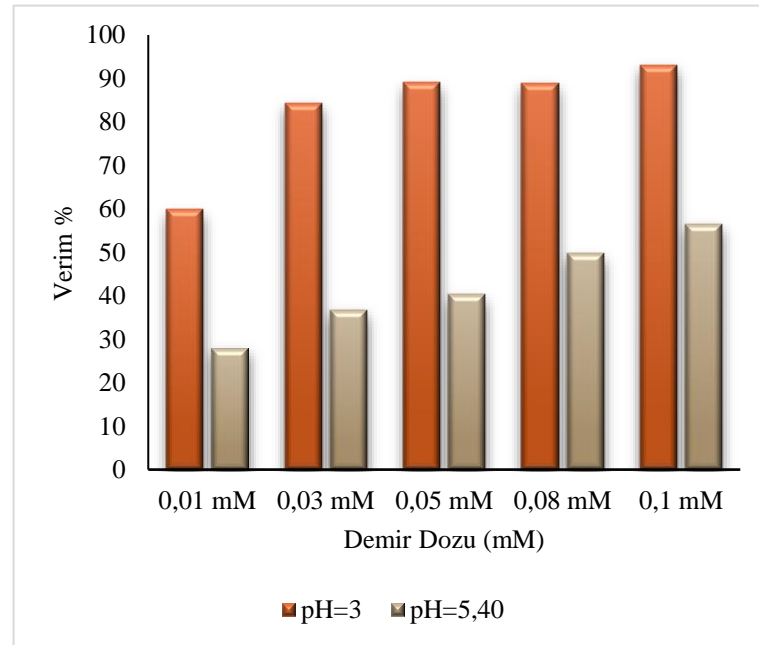
Doumic vd. (2015), Farklı ferrioksalat konsantrasyonları kullanılarak (20-60mg/L) hazırlanan simüle edilmiş pamuklu tekstil atık sularının $H_2O_2/FeOx/GI$ prosesi ile arıtımı çalışmıştır. Ferrioksalat konsantrasyonunun 20mg/L'den 40mg/L'ye çıkmasıyla renk gideriminde önemli bir fark görülmüş ancak 40mg/L

konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında önemli bir fark görülmemiştir. Ferrioksalat konsantrasyonunun artması ortamda bulunan H₂O₂ oksidanının hızla tüketilmesine neden olmuştur. Çalışmada ferrioksalatın 40mg/L konsantrasyonunun renk giderim veriminde yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.16. Güneş ışığı altında H₂O₂+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde FeOx dozunun etkisi

H ₂ O ₂ =1mM t=10 dk				
Demir Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	40,16	59,84	72,02	27,98
0,03 mM	15,68	84,32	63,20	36,80
0,05 mM	10,92	89,07	59,75	40,25
0,08 mM	11,06	88,94	50,37	49,63
0,1 mM	06,92	93,08	43,54	56,46

Boyar maddenin doğal pH değerinde yapılan çalışmada ferrioksalat dozunun artmasıyla giderim veriminde artış olmuştur ama bu artış renk gideriminde etkili bir sonuç vermemiştir. En düşük dozda %27,98 olarak en yüksek dozda ise %56,46 olarak boyar madde giderim verimi alınmıştır. Bu değerler renk gideriminde istenilen düzeyden uzak kalmıştır.



Şekil 5.20. Güneş ışığı altında H₂O₂+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Hidrojen peroksit ile ferrioksalatın güneş ışığı altında foto-Fenton reaksiyonunda demir dozunun etkisi iki farklı pH değerinde kıyaslanmıştır. Elde edilen veriler ışığında; ferrioksalat dozunun verimde olumlu etkiye sahip olduğu ancak nötral

pH değerinde etkili olamadığı sonucuna varılmıştır. Asit pH değerinde 0,1 mM FeOx dozunda verim %93,08'e ulaşırken doğal pH değerinde 0,1 mM FeOx dozunda %56,46 verim ile yetersiz kalmıştır. Asit koşulların bu reaksiyon için uygun ortamı oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Hidrojen peroksitin stabilize olması, kalıntı oluşturmaması ve yüksek düzeyde oksidasyon sağlaması için pH değeri 3'ün üzerinde olmaması gerekir (Ahn vd.,1999).

5.2.3. PMS + Fe²⁺ + Güneş ışığı çalışmaları

Çalışma, peroksimonosülfat oksidanı ile demir (II) sülfat katalizörlüğünde güneş ışığı altında gerçekleşmiştir. Deneyde renk giderim verimine oksidan dozu, demir dozu ve bu dozlarda pH etkisi kıyaslanmıştır.

5.2.3.1. PMS + Fe²⁺ + Güneş ışığı prosesine oksidan dozu etkisi

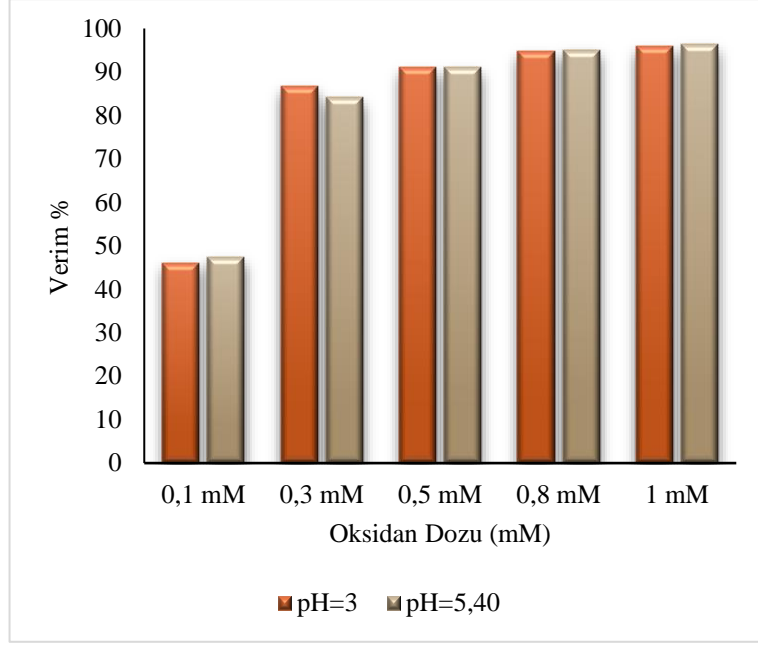
Peroksimonosülfatın demir varlığında 0,1 mM – 1 mM dozları arasında renk giderim verimine olan etkisi kıyaslanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre; oksidanın 0,1 mM dozunda verim %46,11 seviyesindeyken 0,3 mM dozunda verimde sıçrama yaparak %86,66 seviyesine ulaşmış en yüksek verim ise 1 mM dozunda %95,90 olarak elde edilmiştir. Oksidan dozunun artırılmasıyla oksidasyon veriminde hızlı ve etkili bir artış olduğu görülmüştür.

Tablo 5.17. Güneş ışığı altında PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

Fe ²⁺ =0,1mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Oksidan Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	53,889	46,11	52,71	47,29
0,3 mM	13,330	86,66	15,89	84,11
0,5 mM	08,990	91,01	08,99	91,01
0,8 mM	05,268	94,73	04,92	95,08
1 mM	04,096	95,90	03,68	96,32

Boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilen oksidasyon prosesinde oksidan maddenin düşük dozunda verim %47,29 iken oksidan dozu arttırıldığında verim de artmakta ve en yüksek değere 1 mM peroksimonosülfat değerinde % 96,32 ile ulaşmaktadır. Oksidanın 0,3 mM ortalama değerinde %84,11'lik renk giderim verimi elde edilmiş olup verimdeki artış hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir.



Şekil 5.21. Güneş ışığı altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Peroksimonosülfat oksidanının geniş pH aralığında etkili olarak çalıştığı bilinmektedir. Bu bilgi ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde oksidan dozunun renk giderim verimi üzerindeki etkisinin her iki pH değerinde de paralel ilerlemesi anlamlı olmaktadır. Peroksimonosülfatın en düşük dozdaki verimi renk giderimi için yeterli bulunmazken orta ve yüksek dozlardaki renk giderim verimleri peroksimonosülfatın güneş ışığı altında ortalama dozlarda da etkili olabildiğini göstermektedir.

5.2.3.2. PMS + Fe²⁺ + Güneş ışığı prosesine demir dozu etkisi

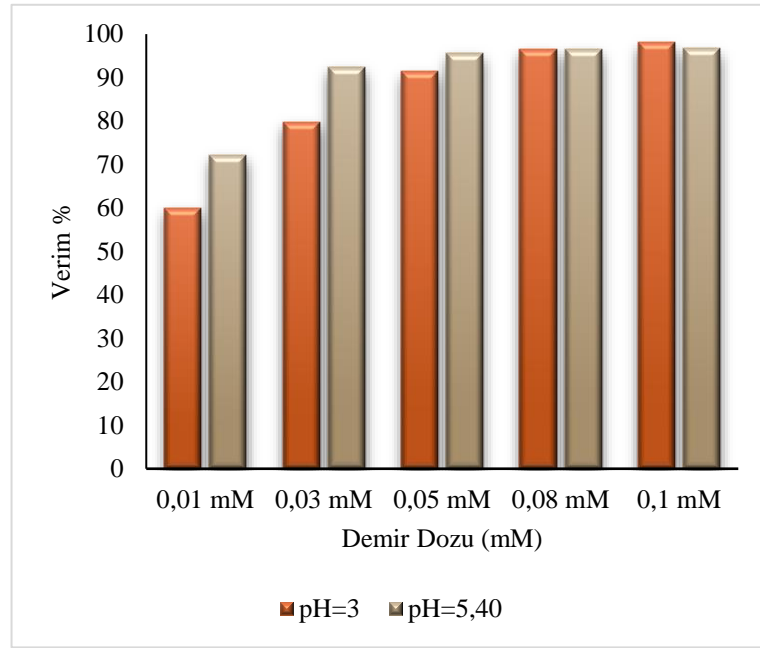
Demir, oksidasyon prosesinde önemli etkiye sahip bir katalizördür. PMS aktive edici olarak kullanılan demir iyonları, reaksiyona kademeli olarak eklendiğinde oksidasyon verimini arttırmaktadır (Xiao vd., 2020).

Deneyde demir dozu 0,01 mM ile 0,1 mM aralığında kullanılmıştır. Sentetik atık suyun asit pH değerinde gerçekleştirilen deneyde alınan verim değerleri ise sırasıyla %59,98 ile %98,04 arasındadır. Sonuçlar, demir dozunun artırılmasıyla oksidasyon veriminin de artacağını desteklemektedir.

Tablo 5.18. Güneş ışığı altında PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde Fe²⁺ dozunun etkisi

PMS=1mM t=10 dk				
Demir Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	40,020	59,98	27,13	72,13
0,03 mM	20,230	79,77	07,54	92,46
0,05 mM	08,650	91,35	04,30	95,70
0,08 mM	03,406	96,59	03,48	96,52
0,1 mM	01,958	98,04	03,30	96,70

Boyar maddenin nötral pH değerinde gerçekleştirilen deneyde en düşük demir dozunun dahi renk gideriminde %72,13'lük bir değere sahip olduğu görülmüştür. Demir dozunun 0,03 mM seviyesine yükseltilmesiyle renk giderimi %92,46 seviyesine çıkmaktadır. Nötral pH değerinde renk gideriminde yüksek değerlere ulaşılması güneş ışığının aktivasyonu olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.



Şekil 5.22. Güneş ışığı altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Deneyde her iki pH değerinde de en düşük dozlarda dahi %50 üzerinde renk giderim verimi sağlanmıştır. Demirin 0,1 mM dozunun her iki pH değerinde de en yüksek artırım verimleri elde edilmiştir. Asit pH değerinde nötral pH değerine göre öne çıkan bir verim alınmıştır.

5.2.4. PMS + FeOx + Güneş ışığı çalışmaları

Ferrioksalat ışığa duyarlı kompleks bir bileşik olması sebebiyle güneşin etkili spektrumunu 580 nm'ye kadar genişletebilmektedir. Işığa duyarlı ferrioksalat ile oksidasyon verimliliği arttırılır. Ayrıca çalışılan pH değerlerinde geniş bir aralığa izin veren peroksimonosülfat ile oksidasyon verimi arttırılabilir (Hernandez vd., 2022).

Güneş ışığı altında katalizör olarak ışığa duyarlılığı yüksek ferrioksalat, oksidan olarak ise peroksimonosülfat kullanılmıştır. Oksidan ve katalizör kaynaklarının farklı pH değerlerinde farklı dozları kıyaslanarak optimum doz aranmıştır.

5.2.4.1. PMS + FeOx + Güneş ışığı prosesine oksidan dozu etkisi

Peroksimonosülfatın 0,1 mM ile 1 mM arası dozları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ferrioksalat dozu 0,1 mM değerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresi 10 dakikada sabittir.

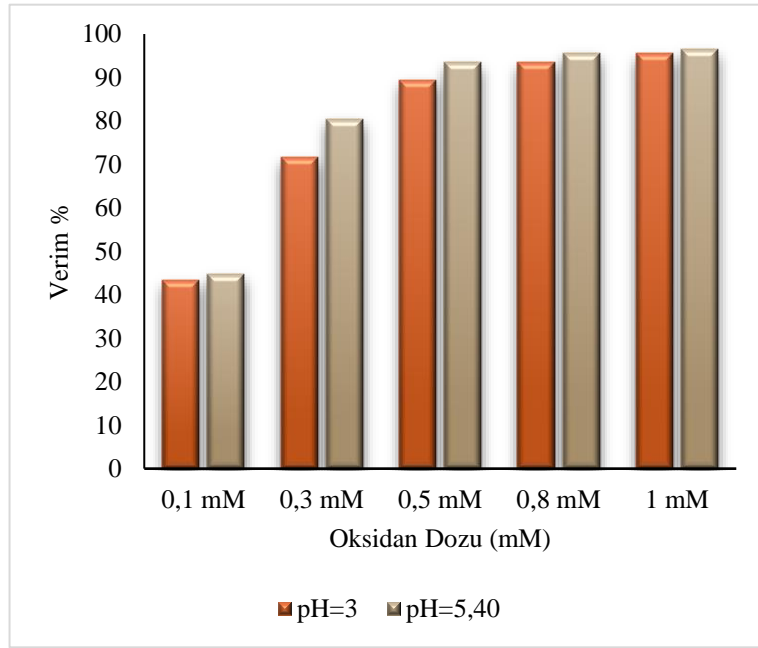
Selvam vd. (2005), Foto-Fenton prosesinde ferrioksalat konsantrasyonunun 0,05mmol'den 0,15mmol'e yükseltilmesi ile renk giderimi 5 dakika temas süresinde %63,52'den %80,52'ye yükselmiştir. Ferrioksalatın güneş ışınlarını absorblama yeteneğinin Fe^{2+} 'den daha yüksek olması sebebiyle ferrioksalat dozunun artması güneş ışınlarının absorplanmasını arttıracaktır. Ferrioksalatın foto-bozunumunun ilk adımının Fe^{2+} üretimi olduğu düşünülmektedir bu durumda ferrioksalat dozunun artması ile ortamda Fe^{2+} üretimi artacaktır sonucuna varılmıştır.

Elde edilen veriler incelendiğinde; oksidanın en düşük dozunda verim %43,21, en yüksek dozunda ise %95,56 olarak verim sağlanmıştır. Oksidan dozuna karşılık alınan renk giderim veriminde sıçrama peroksimonosülfatın 0,5 mM dozunda %89,42 ile elde edilmiştir.

Tablo 5.19. Güneş ışığı altında PMS+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

FeO _x =0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	56,786	43,21	55,34	44,66
0,3 mM	28,370	71,63	19,61	80,39
0,5 mM	10,579	89,42	06,58	93,42
0,8 mM	06,579	93,42	04,37	95,63
1 mM	04,440	95,56	03,61	96,39

Nötral pH değerinde de etkili arıtım verimi sağlayabilen peroksimonosülfatın, kullanılan boyar maddenin doğal pH değerinde etkili renk giderim verimi sağladığı görülmektedir. Bu deneyde alınan sonuçlar; 0,1 mM dozunda %44,66, 0,5mM dozunda %93,42 ve 1 mM dozunda %96,39 olarak en düşük sıçrama noktası ve en yüksek verim değerleri olarak bulunmuştur. Oksidan dozunun artırılması belirli bir seviyeden sonra reaksiyon veriminde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte ortalama dozlarda dahi verimi etkilemektedir.



Şekil 5.23. Güneş ışığı altında PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Geniş pH aralığında etkili olan peroksimonosülfat, atık suyun hem asit pH değerinde hem doğal pH değerinde etkili olmuştur. Düşük dozlarda verimde önemli bir gelişim olmazken oksidan dozunun artırılmasıyla renk gideriminde gözlenen artış PMS'nin oksidasyon üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Peroksimonosülfatın en yüksek değeri olan 1 mM dozunda kullanımı ile her iki pH değerinde de %95 üzerinde renk giderim verimi sağlanmıştır.

5.2.4.2. PMS + FeOx + Güneş ışığı prosesine demir dozu etkisi

Demir kaynağı olarak ferrioksalat kullanımı özellikle güneş ışığı altında oksidasyon verimine önemli derecede etkiye sahiptir (Silva vd., 2007).

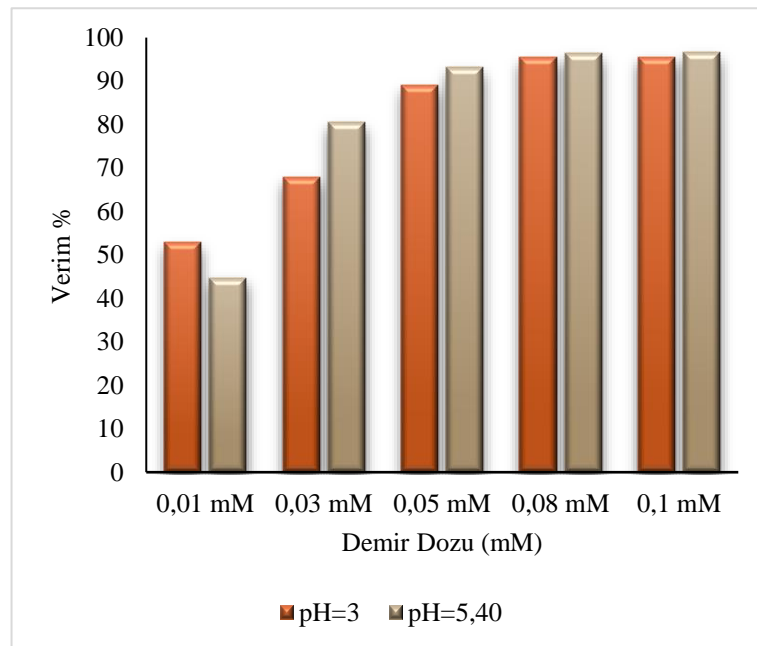
Işığa duyarlı yapıda olan ferrioksalat bileşiğinin demir kaynağı olarak kullanılması, güneş ışığı altında gerçekleştirilen foto-Fenton prosesinde verim artırıcı etki yapmaktadır.

Oksidan dozu ve süre sabit tutularak demir dozunun renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar pH:3 değerinde demirin en düşük dozu olan 0,01 mM değerinde %52,94, ortalama doz olan 0,05 mM değerinde %88,94, en yüksek doz olan 0,1 mM değerinde ise %95,56 renk giderim verimi elde edildiğini göstermektedir. Demir dozunda doz arttırımı verimde de artış meydana getirmiştir.

Tablo 5.20. Güneş ışığı altında PMS+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde FeOx dozunun etkisi

PMS=1mM t=10 dk				
Demir Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,01 mM	47,06	52,94	55,34	44,66
0,03 mM	32,23	67,77	19,61	80,39
0,05 mM	11,06	88,94	06,86	93,14
0,08 mM	04,58	95,40	03,68	96,32
0,1 mM	04,44	95,56	03,40	96,60

Doğal pH değerinde demir dozunun oksidasyona etkisi incelendiğinde, demirin en düşük dozunda renk gideriminde etkili olmadığı görülmüştür. Demir dozunun arttırılmasıyla renk gideriminde de önemli miktarda artış görülmüştür. En yüksek renk giderim verimi ise demirin en yüksek doz değeri olan 0,1 mM'da ölçülmüştür. 0,01 mM değerinde %44,66 olan verimin 0,03 mM değerinde %80,39 seviyesine ulaşması ferrioksalatın güneş ışığı ile aktivasyonunun artmasına bağlanmıştır.



Şekil 5.24. Güneş ışığı altında PMS+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde demir dozunun etkisi

Güneş ışığı altında gerçekleştirilen deneylerde, güneş ışığında aktivasyonu artan ferrioksalat dozunun boyar madde renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Atık suyun hem nötral pH değerinde hem de asit pH değerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen veriler kıyaslanmıştır. Düşük demir dozlarında önemli bir renk giderimi sağlanamazken demir dozunun ortalama değeri olan 0,05 mM değerinde her iki pH değerinde de belirgin bir verim artışı yaşanmıştır. Her iki pH değeri için de en yüksek renk giderim verimi 0,1 mM ferrioksalat dozunda sağlanmış ve pH:3 için %95,56, pH:5,40 için %96,6 olarak renk giderim verimi elde edilmiştir. Demir dozunun renk bozunumunda etkili bir faktör olduğu görülmüştür.

5.3. Işıksız Ortamda Yapılan Deneyler

Işıksız ortamda gerçekleştirilen deneyler UV ve güneş ışığı çalışmalarına kıyas olması amacıyla yapılmıştır. Reaksiyonların tam anlamıyla ışıksız ortamda gerçekleşmesi amacıyla kullanılan cam tüple alüminyum film ile kaplanmıştır böylece ışık etkisi olmadan sadece Fenton proses incelenmiştir. Deneylerde oksidan olarak hidrojen peroksit ve peroksimonosülfat, katalizör madde olarak demir (II) sülfat ve ferrioksalat kullanılmıştır. Deneyler aynı zamanda asidik ve nötral pH değerlerinde yapılmış ve kıyaslanmıştır.

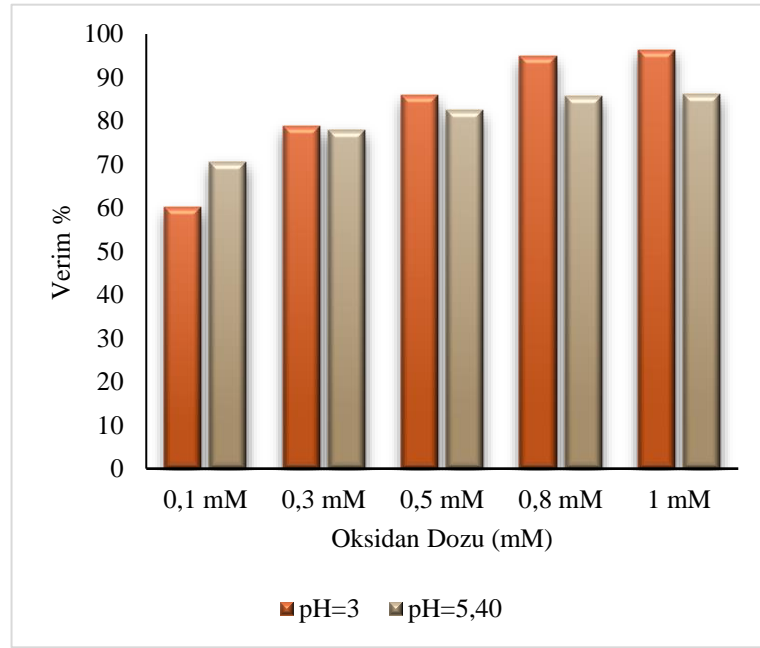
5.3.1. H₂O₂ + Fe²⁺ çalışmaları

Hidrojen peroksit ile demir (II) iyonunun birlikte kullanıldığı Fenton prosesinde oksidan dozuna bağlı olarak boyar madde renk giderim verimi araştırılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler oksidanın en düşük dozu olan 0,1 mM değerinde verim %60,05, en yüksek oksidan dozu 1 mM'da ise verim %96,32 olarak bulunmuştur. Oksidan dozunda gerçekleşen doz artışıyla birlikte renk giderim veriminde de artış paralel olarak gerçekleşmiştir. Hidrojen peroksitin 0,8 ve 1 mM değerlerinde yüksek renk giderim verimleri elde edilmiş olup en iyi sonuç 1 mM dozunda alınmıştır.

Tablo 5.21. H₂O₂+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde H₂O₂ dozunun etkisi

Fe ²⁺ =0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	39,95	60,05	29,40	70,60
0,3 mM	21,20	78,80	22,09	77,91
0,5 mM	14,16	85,84	17,54	82,46
0,8 mM	05,20	94,80	14,23	85,77
1 mM	03,68	96,32	13,82	86,18

Hidrojen peroksit ve demir (II) iyonu ile boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilen deneyde oksidan madde dozu arttıkça renk gideriminde artış meydana gelmiştir. Renk giderimi oksidan maddenin en yüksek dozu olan 1 mM değerinde %86,18 ölçülmüştür. En düşük oksidan dozundan en yüksek oksidan dozuna doğru doz arttıkça renk gideriminde de artış olmuştur ancak verim %90'ın üzerine çıkmayı başaramamıştır. En düşük oksidan değerinde elde edilen %70,6'lık renk giderim veriminden itibaren verimdeki artış hızı yavaş gerçekleşmiştir.



Şekil 5.25. $H_2O_2+Fe^{2+}$ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Dokuzoğlu vd., (2008), Fenton deneyleri değişik $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları (30, 75 ve 150 mg/L) için değişik pH aralığında (2-6) gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında asidik koşulların sağlanması kirleticilerin parçalanabilirliğini önemli ölçüde arttırmaktadır; genellikle optimum pH= 3 olarak literatüre geçmiştir. Nötral ve alkali şartlarda hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin azaldığı bilinmektedir. Hem $FeSO_4$ hem de H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın renk giderimini arttırdığı görülmektedir. Genellikle demir iyonlarının artması ile oksidasyon hızı artmaktadır, ancak H_2O_2 konsantrasyonunun kirleticilerin parçalanmalarına olan etkisi daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır

Deneyin her iki pH değerinde de renk giderim verimleri %50'nin üzerinde sonuçlar vermiştir. Fenton prosesinin asit pH şartta daha etkili olmasının bir sonucu olarak pH:3 değerinde gerçekleşen deneyde renk giderim verimi doğal pH değerinde

elde edilen verime oranla yüksektir. Bu durum oksidan madde olarak kullanılan hidrojen peroksitin asit pH değerinde aktivasyonunun yüksek olması ile açıklanabilir

5.3.2. H₂O₂ + FeOx çalışmaları

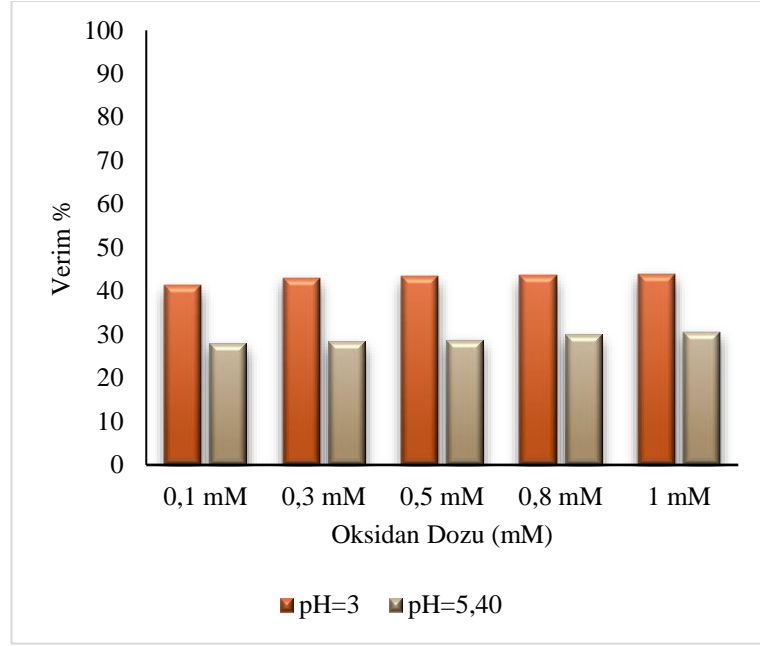
Işıksız ortam şartlarında gerçekleştirilen deneyde katalizör madde olarak ferrioksalat, oksidan madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Atık suyun doğal ve asit pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin renk giderim verimine oksidan madde dozunun etkisi incelenmiştir.

Ferrioksalat katalizörlüğünde hidrojen peroksit oksidanının farklı dozlarının renk giderim verimine olan etkisi incelendiğinde; en düşük oksidan dozu ile en yüksek oksidan dozu arasında renk gideriminde önemli bir verim farkı olmadığı görülmüştür. Hidrojen peroksitin 0,1 mM dozunda verim %41,36, 1 mM dozunda verim %43,98 olarak bulunmuştur. Bu durumun temel sebebi olarak ferrioksalat bileşiği aktivasyonunun ışığa duyarlı olması olarak kabul edilebilir.

Tablo 5.22. H₂O₂+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde H₂O₂ dozunun etkisi

FeOx=0,1mM t=10 dk				
	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
Oksidan Dozu	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	58,64	41,36	72,02	27,98
0,3 mM	56,99	43,01	71,68	28,32
0,5 mM	56,58	43,42	71,20	28,80
0,8 mM	56,44	43,56	70,02	29,98
1 mM	56,02	43,98	69,41	30,59

Ferrioksalat dozu sabit tutularak yapılan deneyde oksidan dozunun artmasıyla renk giderim veriminde artış görülmüştür. Elde edilen verimler oldukça düşüktür. Oksidanın 0,1 mM dozunda verim %27,98 olarak bulunurken en yüksek oksidan dozunda 1mM verim %30,59 olarak bulunmuştur. Verim değerlerinin bu kadar düşük olmasında hidrojen peroksitin nötral pH değerinde etkili olmaması etkilidir.



Şekil 5.26. H_2O_2+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Ferrioksalat ve hidrojen peroksitin iki farklı pH değerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verim kıyaslandığında her iki pH değerinde de renk gideriminde önemli bir verim elde edilememiştir. Asit pH değerinde, nötral pH değerine göre nispeten daha iyi verim değerleri elde edilmiştir. Hidrojen peroksitin aktivasyonunun daha iyi olduğu asit pH değerinde verimin düşük olmasında ferrioksalatın ışık varlığında aktive olması etkiliyken, nötral pH değerinde hem ferrioksalatın ışık kaynağı olmamasından kaynaklı olarak aktivasyonu hem de oksidan madde olan hidrojen peroksitin aktivasyonu düşüktür. Tüm bu sebeplerden dolayı hidrojen peroksit ve ferrioksalatın ışıksız ortamda oluşturduğu Fenton prosesi renk giderimi açısından etkili olmamaktadır. Işığın bu sürece olan etkisinin önemi görülmektedir.

5.3.3. PMS + Fe^{2+} çalışmaları

Peroksimonosülfat dozunun ışıksız ortamda gerçekleştirilen Fenton reaksiyonuna etkisinin değerlendirildiği deneyde demir (II) sülfat dozu sabit tutulmuştur.

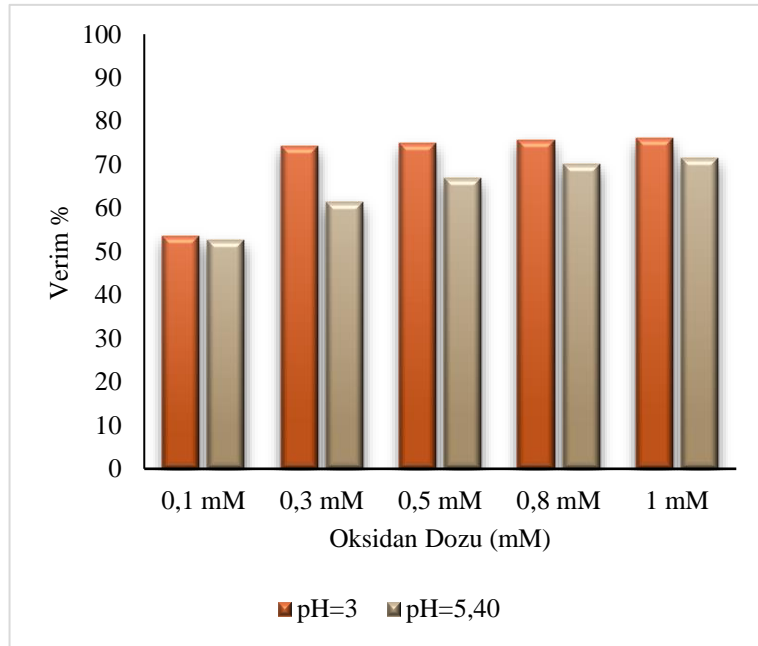
Oksidanın en düşük dozu olan 0,1 mM değerinde verim %53,56, en yüksek doz olan 1 mM değerinde %75,98 verim elde edilmiştir. Deneyde oksidan dozunun artışı

ile renk giderim veriminde de artış meydana gelmiştir ancak bu artış yavaş gerçekleşmiş ve dar bir aralıkta sınırlı kalmıştır.

Tablo 5.23. PMS+Fe²⁺ prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

Fe ²⁺ =0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	46,44	53,56	47,41	52,59
0,3 mM	25,75	74,25	38,65	61,35
0,5 mM	25,2	74,80	33,06	66,94
0,8 mM	24,03	75,70	29,89	70,11
1 mM	24,02	75,98	28,44	71,56

Boyar maddenin doğal pH değerinde yapılan çalışmada oksidan dozunun renk giderim verimine etkisinin düşük miktarda olduğu görülmüştür. En düşük oksidan dozunda verim %52,59, en yüksek oksidan değerinde verim %71,56 değerinde bulunmuştur. Oksidan dozunun artırılmasıyla verimde artış sağlanmış ancak bu artış düşük değerde kalmıştır. Oksidan dozu tek başına verimi arttırmakta yetersiz kalmıştır.



Şekil 5.27. PMS+Fe²⁺ prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Işıksız ortamda gerçekleştirilen deneyde her iki pH değerinde de renk giderim verimi %80'in altında kalmıştır. Çalışmada asit pH değerinde arıtma verimi doğal pH değerine göre yüksektir. Fenton prosesi için pH değerinin en az ışık kadar önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir.

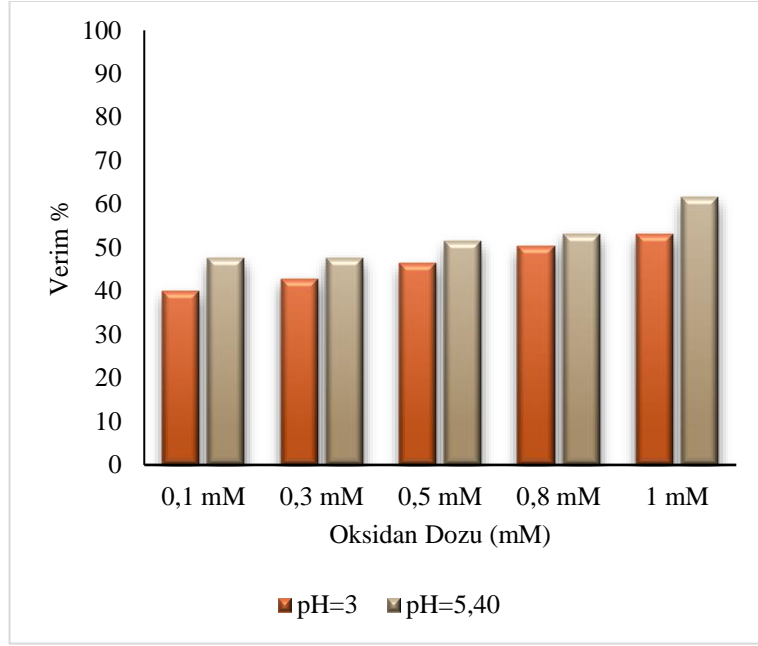
5.3.4. PMS + FeOx çalışmaları

Ferrioksalat ve peroksimonosülfat bileşikleri ile yapılan deney sonucunda renk giderim veriminde önemli bir sonuca ulaşılamamıştır. Verim oksidanın en yüksek dozu olan 1 mM değerinde %53,15 seviyesinde kalmıştır. Işık varlığında aktive olan ferrioksalat katalizörlüğünde oksidan dozunun arttırılmasının verim için yeterli olmadığı görülmektedir.

Tablo 5.24. PMS+FeOx prosesine asit ve doğal pH değerinde PMS dozunun etkisi

FeOx=0,1mM t=10 dk				
Oksidan Dozu	pH=3,0	pH=3,0	pH=5,40	pH=5,40
	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %	Konsantrasyon (mg/L)	Verim %
0,1 mM	59,96	40,04	52,51	47,49
0,3 mM	57,20	42,80	52,37	47,63
0,5 mM	53,61	46,39	48,65	51,35
0,8 mM	49,68	50,32	46,92	53,08
1 mM	46,85	53,15	38,44	61,56

Boyar madde içeren sentetik atık suyun doğal pH değerinde gerçekleştirilen deneyde, peroksimonosülfat oksidanının farklı dozlarda renk giderim verimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre oksidan dozunun en yüksek olduğu değerde yani 1 mM'da renk giderim verimi %61,56 olarak bulunmuştur. Oksidan dozunun artmasına rağmen renk gideriminde önemli bir verim elde edilememesinin nedeni net bir ışık kaynağının olmaması ve ferrioksalatın ışık kaynağı varlığında etkili olması olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.28. PMS+FeOx prosesine iki farklı pH değerinde oksidan dozunun etkisi

Işıksız ortamda gerçekleştirilen deneyde peroksimonosülfat dozlarının iki farklı pH değerinde sonuçları kıyaslandığında, doğal pH değerinde alınan verim değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak peroksimonosülfat oksidanının geniş pH aralığında etkin olması gösterilebilir.

5.4. Sonuçların Genel Değerlendirilmesi ve Yorumlanması

Deneyler; kullanılan oksidan ve katalizör madde türlerinin etkinliği, foto-oksidadasyon prosesine etki eden ışık kaynağı, atık suyun pH değeri ve reaksiyon süresi gibi foto-Fenton ve Fenton proseslerini etkileyen önemli parametrelerin kıyaslanmasına olanak sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.25.'te değerlendirilmiştir.

Tablo 5.25. Genel değerlendirme ve öneriler

Deneysel Parametre	Değerlendirme
Işık Kaynağı UV & Güneş Işığı	Güneş ışığı altında elde edilen oksidasyon verimi, boyar madde gideriminde güneş ışınlarının etkili olduğunu göstermiştir. Atık sulardan renk gideriminde ışık kaynağı olarak güneşin kullanımı hem ekolojik hem ekonomik olarak daha sürdürülebilir olarak değerlendirilmiştir.
Oksidan Türü H ₂ O ₂ & PMS	Deneysel çalışmalarda geniş pH değerinde etkili olması, küçük dozlarda yüksek verim elde edilmesi oksidan madde olarak Potasyum Peroksimonosülfatın fotokimyasal oksidasyon ile boyar madde gideriminde kullanımının avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır.
Katalizör Türü Fe ²⁺ , FeOx	Işığa duyarlılığının yüksek olması ve elde edilebilirliği sebebiyle Ferrioksalat bileşiğinin fotokimyasal oksidasyonda verimli ve sürdürülebilir sonuçlar alınmasında etkili olacağı sonucuna varılmıştır.
pH 3,00-5,40	Çalışmada asit pH (3,00) değerinde renk giderim veriminin en yüksek seviyeye ulaştığı sonucu elde edilmiştir.
Süre 2-10 dk	10 dakika reaksiyon süresi boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için yeterli ve yüksek düzeyde verime ulaşılan süre olarak kaydedilmiştir.

6. SONUÇ

Bu çalışmada; tekstil boyar maddesi olan Asit Kırmızısı 337 ile hazırlanan 100 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip sentetik atık sudan renk gideriminde foto-Fenton prosesine oksidan ve katalizör türünün etkisi iki farklı pH değerinde kıyaslanarak incelenmiştir. Katalizör madde olarak demir (II) sülfat ve ferrioksalat; oksidan madde olarak peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar, güneş ışığı ve UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Kontrol deneyi olarak ışısız ortamda optimum demir dozu kullanılarak oksidan dozunun etkisi incelenmiştir.

➤ UV ışık altında yapılan deneyler

- $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ çalışmasında; renk giderim verimleri kıyaslandığında en iyi verim %94,70 ile pH:3,0 değerinde 1mM H_2O_2 ve 0,2 mM Fe^{2+} dozlarında 10 dakika temas süresinde elde edilmiştir. Aynı çalışmada boyar maddenin doğal pH değerinde 1mM H_2O_2 ve 0,1mM Fe^{2+} dozların renk giderim verimi %89,35 bulunmuştur. Buradan, UV ışık altında gerçekleştirilen foto-Fenton reaksiyonunun boyar madde gideriminde pH değerinin önemli bir etken olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Asit pH değerinde oksidasyon verimi daha yüksektir.

- $H_2O_2/FeOx/UV$ çalışmasında; farklı dozlar ve sürelerde alınan verimler karşılaştırıldığında en yüksek verim %92,52 ile pH:3,0 1mM H_2O_2 ve 0,1mM FeOx varlığında elde edilmiştir. Aynı deneyin boyar maddenin doğal pH değerinde gerçekleştirilmesiyle renk giderim verimi %83,15 olarak bulunmuştur. Işığa duyarlı bir demir kaynağı olan ferrioksalat renk gideriminde doğal pH değerinde etkili olamamıştır.

- $PMS/Fe^{2+}/UV$ çalışmasında; pH:3,0 değerinde 1mM PMS, 0,1mM Fe^{2+} dozlarında en yüksek renk giderim verimine %98,32 ile ulaşılmıştır. Doğal pH:5,40 değerinde 1mM PMS ve 0,1mM Fe^{2+} dozlarında boyar madde renk giderim verimi %97,70 olarak elde edilmiştir. Peroksimonosülfat oksidanının geniş pH aralığında etkili olduğu gözlenmiştir.

- $PMS/FeOx/UV$ çalışmasında; boyar maddenin asit pH:3,0 değerinde en yüksek renk giderim verimi %97,70 ile 1mM PMS ve 0,1mM FeOx dozlarında alınmıştır. Doğal pH:5,40 değerinde yapılan deneyde 1mM PMS ve 0,1mM FeOx dozlarında verim %98,18 olarak bulunmuştur. Boyar madde gideriminde peroksimonosülfatın

geniş pH aralığında etkili olmasının yanı sıra hazırlanan ferrioksalatın ışığa karşı duyarlı olması, ışığın ferrioksalatın aktivasyonunu artırması önemli bir etki oluşturmuştur.

➤ Güneş ışığı altında yapılan deneyler

- $H_2O_2/Fe^{2+}/GI$ çalışmasında; asit pH:3,0 değerinde belirlenen optimum dozlar olan 1mM H_2O_2 ve 0,1mM Fe^{2+} ile en yüksek renk giderim verimi %95,98 olarak elde edilmiştir. Doğal pH:5,40 değerinde ise optimum dozlarda 1mM H_2O_2 0,1mM Fe^{2+} varlığında verim %85,91 olarak bulunmuştur. Foto-Fenton oksidasyonunda asit pH değerinin daha etkili olduğu güneş ışığının verime olumlu etki ettiği görülmüştür.

- $H_2O_2/FeOx/GI$ çalışmasında; asit pH ve optimum dozlar olan 1mM H_2O_2 0,1mM FeOx varlığında boyar madde giderim verimi %93,08 seviyesinde bulunmuştur. Doğal pH değerinde ve 1mM H_2O_2 0,1mM FeOx varlığında ise verim %56,46 olarak bulunmuştur. Nötral pH değerinde elde edilen verim hidrojen peroksitin asit pH aralığı dışında aktivasyonunun düşük olmasıyla açıklanabilirken ışık aktivasyonu yüksek ferrioksalatın güneş ışığında giderim veriminin düşük olması güneş ışınlarının yeterli olmaması ile açıklanabilir.

- PMS/ Fe^{2+}/GI çalışmasında; asit pH:3,0 değerinde ve 1mM PMS 0,1mM Fe^{2+} dozlarında boyar madde giderim verimi %98,04 olarak elde edilmiştir. Doğal pH değerinde, 1mM PMS 0,1mM Fe^{2+} dozlarında boyar madde giderim verimi %96,7 olarak bulunmuştur. Her iki pH değerinde de aynı optimum dozlarda yakın verim elde edilmesi peroksimonosülfatın etkisini göstermektedir.

- PMS/FeOx/GI çalışmasında; asit pH değerinde ve 1mM PMS 0,1mM FeOx optimum dozları ile güneş ışığı altında yapılan deneyde %95,56 boyar madde giderim verimi elde edilmiştir. Doğal pH koşulunda ve optimum dozlar olan 1mM PMS 0,1mM FeOx varlığında ise boyar madde giderim verimi %96,6 olarak elde edilmiştir.

➤ Işıksız ortamda yapılan deneyler

- H_2O_2/Fe^{2+} çalışmasında; ışıksız ortamda, asit pH:3,0 değerinde optimum dozlarda (1mM H_2O_2 0,1mM Fe^{2+}) boyar madde giderimi %96,32 olarak elde edilmiştir. Doğal pH değerinde, optimum dozlarda %86,18 boyar madde giderim verimi elde edilmiştir.

- H₂O₂/FeOx çalışmasında; asit pH değerinde ve optimum dozlarda (1mM H₂O₂ 0,1mM FeOx) boyar madde giderim verimi %43,98'dir. Doğal pH değerinde, aynı optimum dozlar kullanılarak yapılan çalışmada alınan boyar madde giderim verimi %30,59 seviyesindedir. Işık kaynağı olmayan klasik Fenton prosesinde ferrioksalatın etkili bir katalizör madde olmadığı sonucuna varılabilmektedir.

- PMS/Fe²⁺ çalışmasında; asit pH:3,0 değerinde, optimum oksidan ve katalizör dozlarında (1mM PMS 0,1mM Fe²⁺) boyar madde giderim verimi %75,98 olarak bulunmuştur. Doğal pH:5,40 değerinde aynı optimum doz değerlerinde ise %71,56 boyar madde giderim verimi elde edilmiştir.

- PMS/FeOx deneyinde; asit pH değerinde optimum dozlarda (1mM PMS ve 0,1mM FeOx) boyar madde giderim verimi %53,15 olarak bulunmuştur. Doğal pH değerinde aynı optimum dozlarda ise boyar madde giderimi %61,56 olarak bulunmuştur.

Araştırmalarda güneş ışığı ve UV ışık altında fotokimyasal oksidasyonu etkileyen faktörler karşılaştırılarak incelenmiştir. Fotokimyasal oksidasyonda, geniş pH aralığında etkili olmasıyla peroksimonosülfatın hidrojen peroksit oranla daha yüksek verim sağladığı sonucuna varılmıştır. Işık aktivasyonu yüksek olan ve tez çalışması için hazırlanan Ferrioksalatın (FeOx) literatürde belirtildiği gibi hem güneş hem UV ışık altında oksidasyonu olumlu etkilediği özellikle boyar maddenin nötral pH değerinde peroksimonosülfat ile birlikte kullanıldığında yüksek verim elde edilebildiği görülmüştür. Hidrojen peroksit oksidantı asit pH değerinde renk gideriminde oldukça etkili olurken, doğal pH değerinde renk giderim verimi düşük kalmıştır. Peroksimonosülfatın geniş pH aralığında kullanılan her iki katalizör kaynağında da boyar madde gideriminde önemli etki göstermiştir.

Bu çalışma sonucunda;

- ✓ Güneş ışığı ve UV ışık altında gerçekleştirilen fotokimyasal oksidasyon ile boyar madde gideriminde peroksimonosülfat (PMS) oksidanının hem asit hem nötral pH değerlerinde etkili olduğu görülmüştür.
- ✓ Katalizör madde olarak demir (II) sülfat ile ferrioksalat kıyaslandığında bariz bir fark görülememiştir ancak ışığa duyarlılığı sebebiyle ferrioksalatın daha tercih edilebilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- ✓ Işık aktivasyonunda her iki demir kaynağı da katalizör olarak etkili olmuştur.

- ✓ Fotokimyasal oksidasyon prosesinde ışık kaynağı olarak, güneş ışığı kullanılmasının ekonomik ve çevresel olarak daha sürdürülebilir ve verimli olduğu düşünülmektedir. Boyar madde içeren atık sulardan renk parametresinin giderilmesinde güneş ışığı aktivasyonunda fotokimyasal oksidasyonun etkili olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahn, D.H. Chang, W.S. Yoon, T.I. (1999). "Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process". *Process Biochemistry*, V.34, P.429–439.
- Akarsu C., Taner F., Ayol A. (2014), "Sızıntı suyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılması". *Academic Platform Journal of Engineering and Science*.
- Alaton Arslan, İ. ve Balcıoğlu Akmehmet, I. (2001), Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, Institute of Environmental Sciences, Bogaziçi University, 80815 Bebek-Istanbul, Turkey Received 21 February 2001; received in revised form 12 March 2001; accepted 10 April 2001.
- Ali-Zada, Z. (2019). "Dispers boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Anipsitakis, G.P. Dionysiou, D.D. (2003). "Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt". *Environ Sci Technol*. 2003 Oct 15;37(20):4790-7. doi: 10.1021/es0263792.
- Atalı, Ş.G. (2020). "Boyar maddelerin granüler titanyum dioksit kullanılarak fotokatalitik gideriminin incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü. Ocak, 2020.
- Aydın, G. (2011). "Yeni tetrakisazo boyar maddelerin sentezi ve elektrolit spektrumlarının incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aytepe, Y. (2015). "Foto-katalitik ve foto-Fenton prosesleriyle boyar madde içeren sulu çözeltilerde renk ve KOİ gideriminin incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bahardır, E.B. (2012). "Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atık sularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Babaei, A.A. Kakavandi, B. Rafiee, M. Kalantarhormizi, F. Purkaram, I. Ahmadi, E. and Esmaeili, S. (2017). "Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton, and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C)". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V.56, 25 December 2017, P.163-174.
- Babuponnusami, A. Muthukumar, K. (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. V.2 (2014), P.557–572.
- Başaran, E. (2020). "Dinamik membran biyoreaktör kullanılarak tekstil endüstrisi atıksuyunda boya giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Benkhaya, S. El Harfi, S. and El Harfi, A. (2017). "Classifications, properties and applications of textile dyes: A review". *Applied Journal of Environmental Engineering Science*. V. 3(3), P.311-320.

- Bozdoğan, A. (1984). "Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginın Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi". Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 15-20.
- Brillas, E. (2020). "A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV-light, sunlight and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies". *Chemosphere*. V. 250, P.126198.
- Carneiro, P.A. Nogueira, R.F.P. and Zanoni, M.V.B. (2007). "Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation". *Dyes and Pigments*. V.74, P. 127-132.
- Chacon, J. M. Leal, M. T. Sanchez, M. and Bandala, E. R. (2006). "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process". *Dyes and pigments*. 69, 144-150.
- Chauhan, R. Dinesh, G.K. Alawa, B. and Chakma, S. (2021). "A critical analysis of sono-hybrid advanced oxidation process of ferrioxalate system for degradation of recalcitrant pollutants". *Chemosphere* 277(2021) 130324.
- Dhatshanamurthi, P. Shanthi, M. and Swaminathan, M. (2017). "Anefficient pilot scale solar treatment method for dye industry effluent using nano-ZnO". *Journal of Water Process Engineering*. V.16, P.28-34.
- Doumic, L.I. Soares, P.A. Ayude, M.A. Cassanello, M. Boaventura, R.A.R. and Vilar, V.J.P. (2015). "Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater". *Chemical Engineering Journal*. 277, 86–96.
- Dokuzoğlu, Z. Alkan, U. ve Yentürk, A. (2008). "Reaktif boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyonu". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 13, Sayı 2, 2008.
- Dörtkol, M. (2014). "Doğal ve modifiye kil ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Elele, A. (2021). "Atık aktif çamurun persülfat oksidasyonu ile kimyasal dezentegrasyonu". Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi-fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eren, Z. (2018). "Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi". *Academic Platform Journal of Engineering and Science*. 6/3, 153-163.
- Eren, Z. (2018). "Su Kaynaklarında İleri Oksidasyon Prosesi (İOP) İle Ötrafikasyon Kontrolü". *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, 2018; 8(2): 243-253.
- Erkut, E. (2008). "Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fil, B.A. Boncukcuoğlu, R. Yılmaz, A.E. ve Bayar, S. (2012). "Antep fıstığı işleme atık sularının elektrooksidasyon yöntemiyle ön arıtım çalışmaları". *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.* 2(2): 29-36, 2012.
- Ghaly, M. Y. Farah, J. Y. and Fathy, A. M. (2007). "Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation". *Desalination*, 217, 74–84.
- Gökkuş, Ö. (2006). "Dispers Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularında Renk Giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.

- Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008). "Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi". Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. Mühendislik Bilimleri Dergisi. 14:3, 229-236.
- Hernandez-Rodriguez, M.J. Fernandez-Rodriguez, C. Dona-Rodriguez, J.M. Gonzalez-Diaz, O.M. Zerbani, D. and Pena, J.P. (2014). "Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant". Journal of Environmental Chemical Engineering, 2/1, 163-171.
- Hernandez, I. L. Castillo-Suarez, L.A. Ibanez, J.G. Vasquez-Medrano, R. Lopez-Rebollar, B.M. Santoyo-Tepole, F. Teutli-Sequeira Ivan, E.A. and Martínez-Cienfuegos, G. (2022). "Degradation of commercial paraquat in a solar-Fenton pilot lagoon using iron oxalate as a chelating agent: Hydro-thermal analysis with CFD". Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. V.429, 113914.
- Jia, L. Liu, W. Cao, J. Wu, Z. and Yang, C. (2020). "Modified multi-wall carbon nanotubes assisted from fractionation for effective removal of acid orange 7 from the dyestuff wastewater". Journal of Environmental Management. V.262, 15 May 2020, 110260.
- Kadıoğlu, E. N. (2020). "Tekstil endüstrisi atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımı". Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kang, Y.W. and Hwang, K. (2000). "Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process". Water Research. (10), 2786-2790.
- Karabayır, E. (2011). "Tekstil boyar maddelerinin elektrokoagülasyon ile arıtımı". Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karim, A. V. Krishnan, S. and Shrivastav, A. (2022). "An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability". Journal of the Indian Chemical Society. 99, 100480.
- Kılıç, M. Y., Kesitoğlu, K. (2008). "Endüstriyel Atık suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması". Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi. Cilt 13, Sayı 1.
- Kırbaç, E. (2010). "Endüstriyel atıklarda boya maddelerinin elektrokoagülasyonla uzaklaştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kocakaplan, N. Ertugay, N. ve Malkoç, E. (2014). "Fenton ve Fenton-Benzeri ileri oksidasyon yöntemleri ile Acid Yellow 36 boyar maddesinin giderimi". Araştırma Makalesi / Research Article Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech. 4(1): 41-48.
- Lee, J. Singh, B.K. Hafeez, M.A. Oh, K. And Um, W. (2022). "Comparative study of PMS oxidation with Fenton oxidation as an advanced oxidation process for Co-EDTA decomplexation". Chemosphere 300 (2022). 134494.
- Neyens, E. and Baeyens, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". Journal of Hazardous Materials. B:98 33-50.
- Nogueira, R.F.P. Silva, M.R.A.. Trovo, A.G. (2005). "Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds". Solar Energy. 79 , 384-392.
- Nurbaş, M. Berberoğlu, T. (2019). "Asit Brown 349 boyar maddesinin Fenton oksidasyon yöntemiyle Giderimi". Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi 27(3), 252-257, 2019.

- Omaç, F. (2021). "Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile organik bileşiklerin giderimi". Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Orman ve Su İşleri Bakanlığı (2013). "Su Yönetimi Genel Müdürlüğü; Atık Su Arıtma Tesisleri Tasarım Rehberi".
- Peng, Y. and Tang, H. (2021). "Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review". Chemical Engineering Journal, 414, 128800.
- Raval, N.P. Shah, P.U. and Shah, N.K. (2017). "Malachite green "A Cationic Dye" And Its Removal From Aqueous Solution By Adsorption". Applied Water Science. 7, 3407-3445.
- Salehi, M. Hashemipour, H. Mirzaee, M. (2012). "Experimental Study Of Influencing Factors And Kinetics In Catalytic Removal Of Methylene Blue With TiO₂ Nanopowder". American Journal of Environmental Engineering. 2(1), 1-7.
- Selvam, K. Muruganandham, M. and Swaminathan, M. (2005). "Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light". Solar Energy Materials & Solar Cells. 89, 61-74.
- Shu, H. Y., Chang,, M. C., & Huang, S. W. (2016). "Decolorization and mineralization of azo dye Acid Blue 113 by the UV/Oxone process and optimization of operating parameters. Desalination and Water Treatment". 57 (17), 7951-7962.
- Silva, M.R.A. Trovó, A.G. Nogueira, R.F.P. (2007). "Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process". Journal of Hazardous Materials. V.146, P.508-513.
- Soares, P. A. Batalha, M., Souza, S.M., Boaventura, A.R. Vilar, V.J. (2015). "Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater". Journal of Environmental Management. V.152, P.120-131.
- Sülkü, A. S. (2012). "Atık sulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şensoy, Ö. (2021). "Tekstil endüstrisi atıksularının sülfat radikali-bazlı oksidasyon yöntemleriyle arıtımı". Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Taner, T. (2006). "Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar İle C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi". Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 4-11.
- Tanyıldızı, A. (2016). "Tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik degradasyon ile giderimi". Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tian, Y. Jia, N. Zhou, L. Lei, J. Wang, L. Zhang, J. Liu, Y. (2022). "Photo-Fenton-like degradation of antibiotics by inverse opal WO₃ co-catalytic Fe²⁺/PMS, Fe²⁺/H₂O₂ and Fe²⁺/PDS processes: A comparative study". Chemosphere, 288 (2022), 132627.
- TÜBİTAK (2013). "Boyar Madde İçeren Atık Su Arıtma Tesislerin İşletilmesine Yönelik El Kitabı". 109G083 Nolu KAMAG Projesi El Kitabı. Ankara.
- Yalabık, A.B. (2010). "K-Asit'in foto-fenton ileri oksidasyonunun modellenmesi,optimizasyonu ve toksisitesinin incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak.

- Yang, S. Song, Y. Chang, F. and Wang, K. (2020). "Evaluation of chemistry and key reactor parameters for industrial water treatment applications of the UV/O₃ process". *Environmental Research*. 188, 109660.
- Yazıcı, Ç.B. Şekeroğlu, İ. Duygan, R.E. İmren, C. Hancı Ölmez, T. (2012). "Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi". *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü* Cilt:22, Sayı:1, 37-47 Mayıs 2012.
- Yılmaz, D. (2018). "Tekstil boyar maddelerinin elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonu". Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Vardar, B. (2006). "Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2006.
- Xiao, S. Cheng, M. Zhong, H. Liu, Z. Liu, Y. Yang, X. and Liang, Q. (2020). "Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review". *Chemical Engineering Journal*. V.384, 123265.

ÖZ GEÇMİŞ

Pelin SARAÇ, Samsun Ladik Çok Programlı Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. 2018 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programına girdi. Orta seviyede İngilizce bilmektedir.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0002-1565-2007

Yayınlar:

1. Saraç, P. Akbal, F. (2020). "Boyar maddelerin güneş ışığı ile fotokimyasal oksidasyonunun incelenmesi". 3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, (Poster Sunumu, Özet Bildiri Kitabı) 665.