

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITILMASI

Azime Aydan KUVANCI*, Nevzat BEYAZIT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu yazar e-mail: aydankuvanci@gmail.com

Endüstrilerde oluşan atık sular üretim özelliklerine göre organik madde, askıda katı madde, yüzey aktif maddeler (deterjanlar), asitler, bazlar, tat ve koku yaratan bileşikler, boyar maddeler gibi birçok farklı kirleticileri içermektedirler. Kirleticilerin toksik ve kalıcı olması durumunda biyolojik prosesler arıtılmaları için yeterli olmadıklarında ileri oksidasyon proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın amacı, bazı endüstrilerde oluşan atık suların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılmaları üzerine yapılan bilimsel çalışmaların değerlendirilmesidir. Bu kapsamda, ileri oksidasyon prosesleri olarak; ultraviyole radyasyon (O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$), ultrason enerjisi (O_3/US , H_2O_2/US), elektrik enerjisi (elektrokimyasal oksidasyon, anodik oksidasyon, elektro-fenton), katalitik ozonlama, fotokatalitik ozonlama, heterojen fotokatalizör, O_3/H_2O_2 , alkali ortamlarda O_3 , H_2O_2 /Katalizör yöntemleri ile endüstriyel atık suların arıtılması üzerine yapılan çalışmalar, özellikle arıtma verimlilikleri açısından değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk, toplam organik karbon (TOK), amonyak (NH_4), fenoller, pestisitler, fekal koliform ve toksisite kirleticilerinin yüksek verimlerle giderildiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *İleri Oksidasyon, Endüstriyel Atık su, Arıtma*

ABSTRACT

The wastewaters formed in the industries contain many different pollutants such as organic matter, suspended solids, surfactants (detergents), acids, bases, compounds that create taste and odor, and dyes, depending on their production properties. In cases where the pollutants are toxic and persistent, advanced oxidation processes are required when biological processes are not sufficient for their purification. The aim of this study is to evaluate the scientific studies on the treatment of wastewater generated in some industries by advanced oxidation processes. In this context, as advanced oxidation processes; ultraviolet radiation (O_3 / UV , H_2O_2 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$, photo-fenton ($Fe + 2 / H_2O_2 / UV$)), ultrasound energy (O_3 / US , H_2O_2 / US), electrical energy (electrochemical oxidation, anodic Studies on the treatment of industrial wastewater by oxidation, electro-fenton), catalytic ozonation, photocatalytic ozonation, heterogeneous photocatalyst, O_3 / H_2O_2 , O_3 in alkaline environments, $H_2O_2 / catalyst$ methods were evaluated especially in terms of their treatment efficiency.

As a result, when studies conducted with various advanced oxidation processes were examined, it was understood that chemical oxygen demand (COD), color, total organic carbon (TOC), ammonia (NH_4), phenols, pesticides, fecal coliform and toxicity contaminants were removed with high efficiency.

Keywords: *Advanced Oxidation, Industrial Wastewater, Treatment*

1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstrileşmenin artması ve gelişmesi ile birlikte oluşan atık sular çevre açısından tehdit oluşturmaktadır. Oluşan atık suların endüstri tesislerinde uygun arıtım metotları kullanılarak arıtılması ve çevreye zararsız hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, endüstriyel atık suların Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde öngörülen sınır değerlere uygun bir şekilde arıtılmaları gerekmektedir. Ayrıca endüstrilerde kullanılan atık suların uygun içeriklere getirilerek proseste tekrar kullanımının sağlanması çevre kirliliği, kuraklık gibi sorunların en aza indirilmesine yardımcı olacak, tesislerin mali yükünü hafifletecektir.

Endüstriyel atık su deşarjlarında sıklıkla bulunabilen organik bileşiklerin alıcı su ortamlarındaki varlığı, halk sağlığına ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu bileşikler çoğu zaman toksik, endokrin bozucu, mutajen veya genel olarak insanlar, hayvanlar ve su yaşamına yönelik potansiyel kanserojen maddelerdir. Bu maddelere ait konsantrasyon değerleri az olsa bile toksik ve zararlı olarak kabul edilir. Bu nedenle, kirlenmiş sulardan giderilmeleri yüksek önceliğe sahip olup etkili bir şekilde giderimlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bozunmaya dirençli organik bileşiklerin söz konusu olduğu bazı durumlarda biyolojik süreçler gibi geleneksel arıtım yöntemleri etkili değildir (Babuponnusami, 2013). Bu gibi durumlarda, atık suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılmasına alternatif olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP) de kullanılabilir.

Bu çalışmada ileri oksidasyon prosesleri olarak; ultraviyole radyasyon (O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$), ultrason enerjisi (O_3/US , H_2O_2/US), elektrik enerjisi (elektrokimyasal oksidasyon, anodik oksidasyon, elektro-fenton), katalitik ozonlama, fotokatalitik ozonlama, heterojen fotokatalizör, O_3/H_2O_2 , alkali ortamlarda O_3, H_2O_2 /katalizör yöntemleri ile endüstriyel atık suların arıtılması üzerine yapılan çalışmalar, özellikle arıtma verimlilikleri açısından incelenmiştir.

2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri; uygun konsantrasyon, oda sıcaklığı ve normal basınçta hidroksil radikali ($OH^\bullet$) oluşumuna dayanan atık su arıtma yöntemleridir (Babuponnusami, 2013). Hidroksil radikali ($OH^\bullet$), organik kirletici maddeleri hızla karbondioksit ve suya okside eder ve kirleticileri etkili bir şekilde bozabilir (Wen-Shiuh Kuo, 2012). 2.8 V redoks potansiyeline sahip hidroksil radikalleri oldukça reaktiftir dolayısıyla kısa ömürlüdür (Jing, 2012).

O_3/UV

Ozon suda ayrıışan güçlü bir oksidan olup daha güçlü bir oksitleyici madde olan hidroksil radikallerini oluşturur. Su ve atık su arıtımında kompleks organik kirleticilerin oksidasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle atık su arıtımındaki biyolojik proseslerde ozonlaşma uygulanabilir. UV genellikle su ve atık su dezenfeksiyonunda kullanılır ancak kirleticilerin giderilmesinde tek başına yeterli verime sahip değildir (Jing, 2012).

Ozonun UV radyasyonu ($h\nu$) ile birlikte kullanılmasıyla atık suda hidrojen peroksit oluşur. Ayrıca ozonun UV ışınlarıyla tepkimeye girmesiyle hidroksil radikalleri meydana gelir. Peyton ve Glaze, Ozon/UV oksidasyonu sırasında H_2O_2 meydana geldiğini ve bu tepkimelerden sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/ H_2O_2 oksidasyon yöntemine benzer şekilde geliştiğinden bahsetmektedirler. O_3/UV prosesi esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



H₂O₂ / UV

Hidrojen peroksit, 200 ila 300 nm arasında değişen dalga boylarında absorbe edilen UV radyasyonları ile fotolize edilebilir, bu da H₂O₂ molekülünde bulunan O – O bağının kesilmesini sağlar ve OH• radikallerinin oluşumuna yol açar (Oturkan, 2014). UV radyasyonu (hν) hidrojen peroksitin fotolizi için kullanıldığında aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşir.



O₃/ H₂O₂ / UV

Bir O₃/UV işleminde hidrojen peroksit kullanıldığında, ozonun ayrışmasını hızlanır ve OH• radikallerinin oluşumunu artır (Arslan, 2001). Bu işlemde iki reaktif kullanıldığından maliyet yüksek olabilir. Daha düşük bir UV akışı ve hidrojen peroksit eklenmesi ile maliyet düşürülebilir. Bu prosese ait reaksiyon aşağıda verilmiştir.



FOTO-FENTON (Fe⁺²/ H₂O₂ / UV)

Literatürde bildirilen çalışmalar, fenton reaksiyonunun, görünür ve ultraviyole ışın ile kombinasyonunun, organik kirleticilerin daha iyi bozunmasının sağladığını göstermektedir. Doğrudan H₂O₂ fotolizi, organik bileşiklerin bozunması için kullanılabilen hidroksil radikalleri üretmektedir. Bununla birlikte, radyasyonu güçlü bir şekilde emen demir komplekslerinin varlığında, bu reaksiyon organik kirleticilerin foto-bozunmasına katkıda bulunabilecektir. Foto-fenton işleminde, hidroksi- Fe⁺³ kompleksleri daha fazla çözünür ve Fe (OH)⁺² daha fotoaktif olduğunda pH 3.0'da daha iyi performans sunabilmektedir (Dantas, 2003).



O₃/US

Son yıllarda atık su arıtımında ultrason enerjisinin de kullanımına başlanmıştır. Yüksek sıcaklıklar ve basınçlarla kaviteasyona dayanan sulu çözeltilerin sonolizi, oldukça reaktif hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açar (Naddeo, 2012). Ozon ve ultrason enerjisinin atık sudaki reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



H₂O₂ / US

Ultrason ve H₂O₂'yi birleştirerek, ultrason sırasında oluşan kavitasyon kabarcıklarının gaz fazında serbest radikal oluşumunu sağlamak mümkün olabilmektedir. Hidrojen peroksit (H₂O₂), seyreltilmiş sulu bir çözeltiye tek başına ultrason uygulanmasıyla da üretilmesine rağmen, bu miktar az olabilir. Bu nedenle, parçalanacak maddenin oksidasyon sürecini hızlandırmak için ayrıca eklenmesiyle en iyi sonucu alınacağı düşünülmektedir (Golmohammadi, 2016).



ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON

Elektrokimyasal oksidasyon, oksijenin çözücünden (su) oksitlenecek ürüne aktarılan dolaylı ve / veya doğrudan anodik reaksiyonlar yoluyla üretilir. Bu işlemin temel özelliği, çevresel dekontaminasyon için bir vektör olarak elektrik enerjisini kullanmasıdır. Bu tip oksidasyonda, bozunacak bileşik, elektrokimyasal olarak yerinde üretilen oksidanlara reaksiyona girer. Elektrokimyasal reaksiyonun verimliliği büyük ölçüde anotun kimliğine bağlıdır. Ti / PbO₂, Ti / SnO₂-Sb ve Ti / BDD gibi oksijen için yüksek potansiyele sahip elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyonun, yüksek akım verimliliği ile organik kirleticilerin ve bunların ara ürünlerinin tamamen giderimi sağlanabilmektedir (Medel, 2012).

Anot:



Katot:



ANODİK OKSİDASYON

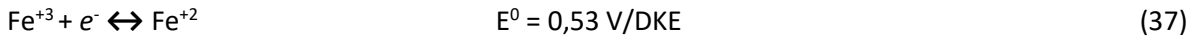
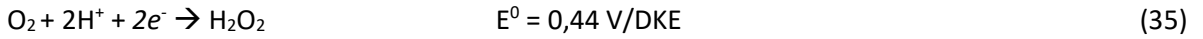
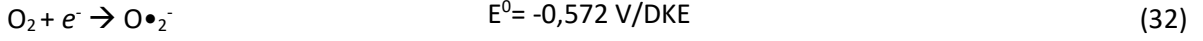
Su moleküllerinin oksidasyonu, anotta üretilen hidroksil radikalleri atık suda bulunan bileşiklerin bozunması sağlanabilir. Yüksek iletkenliğe sahip titanyum, platin vb. gibi metaller anot olarak kullanılabilir. Anot yüzeyine (M) doğrudan elektron transferiyle su okside olarak hidroksil radikalleri ve yan ürünler aşağıda verilen denklemlerdeki gibi oluşur (Moreira, 2016).



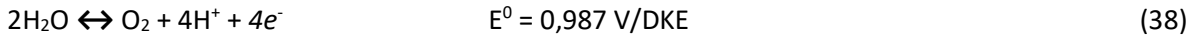
ELEKTRO - FENTON

Son yıllarda araştırmacılar asidik ortamda elektrokimyasal olarak hidrojen peroksit üretebilmişlerdir. Bu yöntemde elektro fenton adı verilmiştir. Bu yöntemde katottaki oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi önemli olup genellikle katot malzemesine bağlı olabilir. Karbon bazlı elektrot kullanımı hidrojen peroksit üretiminde yüksek verim sağlayabilir (Poyatos, 2009). Bu yöntemde hidrojen peroksit yerinde ve sürekli üretilebilir. Oksijene doyurulmuş suda Fe^{+2} katotta üretilebilir. Katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Katot



Anot



KATALİTİK OZONLAMA

Katalitik ozonlama homojen ve heterojen olarak iki başlıkta incelenebilmektedir. Homojende metal iyonlarının katalitik aktivitesi kullanılır. Fe, Ni, Co, Ag, Zn, Mn, Cu, Cd, Cr gibi metaller kullanılabilir. Çözeltide bulunan iyonlar, hidrojen peroksit oluşumunu hızlandırır ve ozon ayrışma reaksiyonları başlar. Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 gibi metal oksitlerin kullanımı ile gerçekleşen heterojen katalitik ozonlama da, bu katalizörler yardımıyla ozon hidroksil radikallerine ayrışabilir. Sıklıkla kullanılan Fe^{+2} katalizörü ile oluşan reaksiyon ekte verilmiştir.



FOTOKATALİTİK OZONLAMA

Fotokatalitik ozonlamada sıklıkla TiO_2 kullanılmaktadır (Poyatos, 2009). Fotokataliz prosesinin temelinde bulunan hidroksil radikali üretme potansiyeline ilave olarak, O_2^- (süperoksit) oluşurken diğer yandan H^+ iyonu iletim bandı elektronlarını yakalayarak hidrojen oluşturmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri ve O_2^- yüksek oksidasyon potansiyelleri ile organik maddeleri bozundurarak mineralize etmektedir. Katalizör olarak TiO_2 'nin kullanımıyla oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



HETEROJEN FOTOKATALİZÖR

Fotokatalitik ozonlamaya benzer olarak bu proseste de katalizör olarak genellikle TiO_2 kullanılabilir. Hidroksil radikallerinin UV ile birleşerek daha hızlı oluşması ve e^-/h^+ üretim sürecine daha fazla sayıda oksitleyici tür oluşması mümkündür. Katalizör olarak TiO_2 'nin kullanımıyla oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



O₃ / H₂O₂

O₃ / H₂O₂ işleminde oksijenin oksidasyona katkısı çok daha yüksektir. Ozonla birlikte yüksek doz sağlanır ve reaksiyonda oksijen yerinde üretilebilir (Naumczyk, 2012). Hidrojen peroksit kısmen hidroperoksit anyonuna (HO₂⁻) ayrışır ve ozonla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri dahil bir dizi zincir reaksiyonuna yol açar (Poyatos, 2009).



ALKALİ ORTAMLARDA O₃

Ozon, sulu bir ortamda kararsız olup hidroksil serbest radikallerinin oluşumunu içeren karmaşık bir mekanizma tarafından kendiliğinden ayrışır. Bileşiğin bozunması, ozonun etkisinin yanı sıra alkali ortamda üretilen radikaller aracılığıyla gerçekleşir. Böylelikle pH yükseldiğinde ozonlamada OH radikallerinin üretim hızı da aşağıdaki reaksiyonlardan dolayı artar (Poyatos,2009).



H₂O₂ / KATALİZÖR (FENTON)

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fenton, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit (H₂O₂) ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik maddeleri okside etmekte ve reaktif organik radikaller oluşabilmektedir. Fenton yöntemi ile arıtılmak istenilen bileşiklerin giderimi genel olarak aşağıda verilen zincir reaksiyonları gerçekleşir.



Fenton proseslerinde demir ve hidrojen peroksitin ucuz olması, prosesin basit olması gibi avantajlar bulunabilmektedir. Fe⁺², Fe⁺³, H₂O₂ konsantrasyonu, pH, sıcaklık, organik ve inorganik kirletici miktarları proses verimini tayin etmektedir (Gürtekin,2008).

3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDA İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİNİN KULLANIMI

Jing ve Cao (2012), A2/O (anaerobik/anoksik ve oksik) prosesi kullanılan bir atık su arıtma tesisinden alınan atık su üzerinde, UV, UV/O₃ ve bu proseslerin biyolojik hava filtresi (BAF) ile kombinasyonlarını kullanarak KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) giderimini incelemişlerdir. O₃'ün tek başına kullanılması UV'nin tek başına kullanılmasından daha çok verim sağlamıştır. O₃/UV prosesinde farklı dozajlarda ozon sisteme verilmiş olup 2 – 8 mg/L aralığında KOI gideriminin yüksek olduğu tespit edilmiştir. 8 mg/L üzerinde ozon dozajı verildiğinde KOI giderim verimlerinde çok az değişiklik gerçekleşmiştir. Bu da suda O₃/UV oksidasyonu ile bozunması zor olan organik kirleticilerin suda mevcut olduğunu ancak ozon dozajının artmasının daha fazla KOI giderimi sağlayamayacağını göstermektedir. BAF'ın tek başına kullanımı, giriş suyundaki organik bileşiklerin parçalanabilirliğinin düşük olması nedeniyle yeterli KOI giderimi sağlayamamıştır. 30 dakikalık deneyler sonucunda O₃, O₃/UV, O₃/BAF, O₃/UV/BAF yöntemleriyle sırasıyla %25, %45, %33-44, %61 verim elde edilmiştir. A2/O prosesi sonrasında organik maddelerin çoğu bozunur ve biyolojik olarak ayrıştırılabilirlik azalır. O₃/UV oksidasyonu ile BAF'ın birleşimi, düşük seviyelerdeki biyolojik olarak ayrıştırılabilir atık suların giderimi

için uygun olabilir. Bu birleşimin kısmi organik kirleticileri temizleyerek, atık suyun biyolojik olarak çözünebilirliğini de verimli bir şekilde iyileştirebileceği görülmüştür.

Hansson ve ark. (2012), İsveç’de bulunan ahşap zemin endüstrisinden kaynaklanan atık suda fenton ve foto-fenton oksidasyon süreçlerini kullanarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderimi üzerinde çalışmışlardır. Bu proseslerde katalizör olarak nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) kullanılmıştır. Ayrıca H_2O_2 /KOİ ve H_2O_2 /nZVI oranının arıtma verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fenton proste, KOİ ve TOK için en yüksek giderim yüksek H_2O_2 /KOİ (5: 1) ve düşük H_2O_2 /nZVI (2: 1) oranları ile elde edilmiştir. Bu da daha yüksek hidrojen peroksit ve katalizör konsantrasyonlarının daha yüksek miktarda KOİ ve TOK’u oksitleyebildiğini göstermektedir. Fenton proste en yüksek verim KOİ ve TOK için sırasıyla %77 ve %50 olmuştur. Foto-fenton prosesinde, en yüksek giderim H_2O_2 /KOİ oranı 5:1 ve H_2O_2 /nZVI 2:1’de elde edilmiştir ve KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla %80 ve %60 olmuştur. UV ile fenton prosesin birleştirilmesinde mineralizasyonda önemli bir artış olduğu görülmüştür.

Dantas ve ark. (2003), deri endüstrisi kaynaklı, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) oranının %18 olduğu, yüksek miktarda klorür, amonyak azotu, askıda katı madde vb. içeren atık suyun KOİ ve amonyak değerlerinin fenton ve foto-fenton oksidasyonu ile arıtımı üzerinde çalışmışlardır. Daha önceki yapılan çalışmalar deri endüstrisi atık sularının sadece hidrojen peroksit ve demir sülfat ile giderilemediğini göstermiştir. Foto-fenton reaksiyonları güneş ışıması ile elde edilmiştir. Muhtemel UV ışıması eksikliği nedeniyle fenton ve foto-fenton prosesleri arasında önemli ölçüde bir fark gözlenmemiştir. Her iki reaksiyonda da ilk 20 dakikada bozunma hızı, sonrasına göre daha hızlı olmuştur. Tüm süreç 240 dakika sürmüş olup fenton ve foto-fenton ile KOİ ve amonyak gideriminde sırasıyla yaklaşık %90, %80 verim elde edildiği görülmüştür. Ayrıca fenton ve foto-fenton sonrası yüksek KOİ giderimine rağmen, Artemia Salina canlısı ile yapılan deneyde akut toksisitenin yüksek olduğu görülmüştür.

Sreeja P. H. ve Sosamony K. J. (2016), tekstil endüstrisi atık suyuna benzer karakterizasyonda hazırlanan sentetik atık su için homojen ve heterojen foto-fenton prosesi kullanarak KOİ ve renk giderim verimlerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Foto-fenton sürecini etkileyen faktörler olarak pH, katalizör dozajı, H_2O_2 dozajı ve UV gücü dikkate alınmıştır. Optimum şartlar, pH 3, katalizör dozajı 10 mg/L, H_2O_2 dozajı 150 mM ve UV gücü 16 W olarak değerlendirildiğinde KOİ ve renk giderimi homojen proste sırasıyla %47 ve %82, heterojen proste % 62 ve %85 olduğu görülmüştür. Bu da heterojen foto-fenton prosesinde KOİ ve renk gideriminin homojen foto-fenton prosesine göre daha verimli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, heterojen proste homojen prosese göre daha az çamur oluştuğu görülmüş olup bu prosesin tekstil atık sularının arıtımında verimli bir proses olabileceği düşünülmektedir.

Naddeo ve ark. (2012), ilaç endüstrisi atık sularında bulunan bir çeşit ağrı kesici olan diklofenak (DFC) gideriminde ultrason (US), ozon (O_3) ve bunların kombinasyonlarını (US/ O_3) incelemişlerdir. Ozonlama testleri farklı sürelerde (5,10, 20 ve 40 dakika) ve iki farklı ozon akışında (2,4 ve 3,1 g/sa) yapılmıştır. Ozon ile yapılan analizlerde giderim verimi %30 civarında olurken, sonoliz analizlerinde DFC’nin %55’den fazlasının bozunduğu ve US/ O_3 ile bu verimin arttığı görülmüştür. Sonuçlar, ultrason enerjisinin ozona göre daha etkili olduğunu, ozon ve ultrason enerjinin birlikte uygulanmasının sinerjik bir etki sağladığını gösterebilmektedir.

Mousanejad ve ark. (2020), atık suda bulunan, tarım sektöründe herbisit ve petrol endüstrisinde vinil aromatik polimerasyonda kullanılan, suda çözünmeyen, toksik ve kanserojen bir bileşik olan DNBP (2-Sec-butyl-4,6 dinitrofenol) ve toplam organik karbon (TOK) giderimini ultrason (US), Ozon (O_3), US/ O_3 ve bu proseslerin TiO_2 katalizörlüğündeki deneyler ile incelemişlerdir. 9 dakikalık US, O_3 ve US/ O_3 prosesleriyle yapılan deneylerde DNBP giderimi sırasıyla %1,3, %70,9 ve %97,3 olmuştur. 45 dakikalık US, O_3 ve US/ O_3 prosesleriyle yapılan deneylerde TOK giderimi sırasıyla %1,5, %31,6 ve %57,2 olmuştur. TiO_2 ’nin katalizörlüğünde yapılan 9 dakikalık US, O_3 ve US/ O_3 prosesleriyle

yapılan deneylerde sırasıyla %4, %73,1 ve %98,99 DNBP giderim verimleri elde edilmiştir. $US/O_3/TiO_2$ kombinasyonu ile yapılan giderimde 60 dakikanın sonunda %69,1'luk KOI giderimi elde edilmiş olup bu giderim atık sudaki organik kirletici giderimini doğrulamıştır. O_3 'ün tek başına kullanılması US 'ün tek başına kullanılmasından daha etkili olmuştur. Ancak TiO_2 katalizörlüğünde US/O_3 prosesinde en yüksek DNBP giderimi elde edilmiştir ve bu prosesin petrokimya endüstrisi atık suyunda DNBP giderimi için uygun olabileceği görülmüştür.

Hwang ve ark. (2010), aromatik bileşikler arasında bulunan bisfenol A (BPA) ve halojenli alifatik birleşikler arasında yer alan kloroformun US , UVC , US/H_2O_2 ve UV/H_2O_2 prosesleri ile giderimini incelemişlerdir. En yüksek hidroksil radikali verimi kısa dalgalı ultraviyole radyasyon (200-280nm) kullanıldığında elde edilmiştir. BPA'nın bozunma sırası $UVC/H_2O_2 > UVC > US/H_2O_2 > H_2O_2 > US$ ve kloroformun bozunma sırası $US/H_2O_2 > US > UVC/H_2O_2 > H_2O_2 > UVC$ şeklinde olmuştur.

Medel ve ark. (2012), hidrokarbon endüstrisi atık suyunda bor katkılı elmas elektrotlar (BDD) kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon işlemleri ile fenol, toplam organik karbon ve renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Anot olarak bor katkılı elmas kullanılırken katot olarak titanyum kullanılmıştır. Asidik pH değerinde (pH:1) fenol ve TOK giderimi sırasıyla %40, %99,5 olmuştur. pH 14 değerinde renk giderimi gözlenmemiş olup pH 7 ve pH 1'de çözeltinin rengi tamamen giderilmiştir. Ayrıca TiO_2 ile modifiye edilmiş karbon fiber kullanarak fotoelektro-fenton deneyi yapılmış ve %25,7 lik TOK giderimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış olup BDD kullanılarak yapılan deneylerden daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. BDD'nin asidik koşullarda fenolün elektro-oksidasyonunda bir anot olarak kullanılması, fotoelektro-fenton sisteminin aksine, ara maddelerin gideriminde en iyi alternatif olarak bulunmuştur. Bu da rafinerilerden kaynaklı atık suların arıtımında elektro-oksidasyonun kullanılabileceğini göstermektedir.

Huanga ve ark. (2007), reaktif siyah b boyasının fenton, foto-fenton ve elektro-fenton kullanılarak giderimi üzerinde çalışmışlardır. Anot, IrO_2/RuO_2 ile kaplanmış bir titanyum çubuk ve katot paslanmaz çelik bir ağ olarak kullanılmıştır. Foto-fenton ve fenton giderim verimlerinin fenton prosese göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Fenton sürecinde %93, foto-fenton sürecinde %98 giderim sağlanmıştır.

Dilcan (2019), Flubendiamide, Imidacloprid ve Clothianidin pestisitlerinin UVA ve UVA/ TiO_2 prosesleri ile giderimlerini incelemiştir. UVA prosesinde Flubendiamide'in %28, Imidacloprid'in %26 oranında giderildiği, Clothianidin gideriminin sağlanmadığı görülmüştür. UVA prosesine oksijen eklendiğinde Flubendiamide giderimi %63, Imidacloprid giderimi %74'e yükselmiştir. Clothianidin giderimi için UVA/ TiO_2 prosesine oksijen ilave edilmiş ve %69 giderim verimi elde edilmiştir. Clothianidin gideriminde UVC kullanımında %100 verim elde edilmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda farklı yapılarıdaki pestisitlere benzer proseslerin uygulanmasında yüksek verim elde edilebileceği gözlemlenmiştir.

Park ve ark. (2006), canlı çiftlik hayvanlarından kaynaklı atık suların fenton ve foto-fenton prosesleri ile arıtılarak, KOI, renk ve fekal koliformun giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Fenton oksidasyonunda optimum koşullar; pH 4, süre 60 dakika, Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 0,33, hidrojen peroksit konsantrasyonu 0,2 M, demir tuzu konsantrasyonu 0,066 M olarak bulunmuştur. Belirlenen bu optimum koşullarda KOI, renk ve fekal koliform giderim verimleri sırasıyla %70, %85 ve %96 olmuştur. Foto-fenton oksidasyonunda optimum koşullar; pH 5, süre 80 dakika, hidrojen peroksit konsantrasyonu 0,1 M, demir tuzu konsantrasyonu 0,01 M olarak bulunmuştur. Belirlenen bu optimum koşullarda KOI, renk ve fekal koliform giderim verimleri sırasıyla %79, %70 ve %99,4 olmuştur. Yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip hayvancılık prosesleri kaynaklı atık suların arıtımında fenton ve foto-fenton proseslerinin kullanımı arıtımına yeni bir yaklaşım getirmek açısından önem kazandırmaktadır. Askıda katı madde konsantrasyonunun yüksek olması durumunda ışığın foto-fenton reaksiyonunda atık suya nüfuz etmesi azalacağından, düşük askıda katı madde konsantrasyonunda fenton ve foto-fenton prosesleri çiftlik hayvanları kaynaklı atık suların arıtılmasında alternatif olabilecektir.

İleri ve Karaer (2011), pamuklu tekstil üretiminden kaynaklı atık suda fenton prosesini uygulayarak KOI, renk giderimi yaparak, daha sonra arıtılmış ve arıtılmamış suda toksisite deneyi gerçekleştirmişlerdir. Toksisite deneylerinde dafnia magna (su piresi) canlısı kullanılmıştır. Yapılan fenton deneyinde KOI ve renk giderimi sırasıyla %72 ve %98 olmuştur. Atık suyun %50 ve fenton deneyi çıkış suyunun %80 seyreltilmesiyle toksik etkinin ortamdaki giderildiği görülmüştür. Toksisitenin kaynağının yüksek miktarda KOI ve renk değerleri olduğu tespit edilmiştir. Bu da fenton prosesinin toksisite gideriminde kullanılabileceğini göstermektedir.

4. SONUÇ

Ülkelerin gelişmesi ve sanayi devrimi sonrası endüstrileşmenin artmasıyla atık ve atık suların karakterizasyonu giderek kompleks bir hale gelmektedir. Endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık suların uygun şekilde arıtılarak deşarj edilmesi büyük önem gerektirmektedir. Bu nedenle geleneksel arıtım metotlarının yanı sıra alternatif metotların da geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda ileri oksidasyon proseslerinden alınan yüksek verimlerin sonucunda geleneksel arıtım metotlarına alternatif olabileceği görülmektedir. Bu çalışmada, ileri oksidasyon prosesleri üzerine yapılan literatür çalışmaları detaylı bir şekilde incelenmiş ve farklı endüstriyel atık sulardan alınan verimler ortaya konulmuştur.

Yapılan literatür taraması sonucunda ileri oksidasyon proseslerinin avantajları aşağıda verildiği gibi sıralanabilir.

- Organik maddeler yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmektedir.
- Geleneksel arıtmaya göre daha kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları avantaj sağlamaktadır.
- KOI, renk, TOK, fekal koliform, fenoller, amonyak, pestisitler, toksisite gibi farklı yapılarıdaki kirletici maddelerin etkin ve yüksek verimde giderimlerini sağlamaktadır.
- Klasik arıtım metodları ile karşılaştırıldığında ileri oksidasyon proseslerinde çamur oluşumu, çamur bertaraf sorunları ve maliyetleri daha azdır.
- Biyolojik arıtım yöntemlerine göre daha kısa sürede gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, atık suda bulunan kirletici miktarları giderilmesiyle, atık su deşarj kriterlerinin sağlanması mümkün olabilecektir.
- Ayrıca arıtım sonucu çıkış suyunun endüstri tesislerinde yeniden kullanımının tercih edilmesi durumunda işletme su maliyeti düşürülebilecektir.

Sonuç olarak, ilerleyen yıllarda su kaynaklarının azalması ve kirlenmesi dikkate alındığında endüstrilerden kaynaklanan atık su miktarının artması, kirletici yükünün fazla olması tüketimi ve çevre kirliliğini daha da arttıracaktır. Bu nedenle ileri oksidasyon prosesleri atık suların verimli bir şekilde arıtılmasına yardımcı olarak, sürdürülebilir, geri kazanımı mümkün deşarj edilebilir sular oluşumunu sağlayabilecektir.

5. KAYNAKLAR

- Naumczyk, J., Prokurat, I., & Marcinowski, P., 2012, Landfill leachates treatment by/UV,/, modified Fenton, and modified photo-Fenton methods. *International Journal of Photoenergy*.
- Gürtekin, E., & Şekerdağ, N., 2008, Color removal from textile wastewater with fenton process. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 216-226.
- Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F., 2010, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1), 187-204.
- Medel, A., Bustos, E., Esquivel, K., Godínez, L. A., & Meas, Y., 2012, Electrochemical incineration of phenolic compounds from the hydrocarbon industry using boron-doped diamond electrodes. *International Journal of Photoenergy*.
- Golmohammadi, S., Ahmadpour, M., Mohammadi, A., Alinejad, A., Mirzaei, N., Ghaderpoori, M., & Ghaderpoori, A., 2016, Removal of blue cat 41 dye from aqueous solutions with ZnO nanoparticles in combination with US and US-H₂O₂ advanced oxidation processes. *Environmental Health Engineering and Management Journal*.
- Arslan, I., & Balcioglu, I. A., 2001, Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 76(1), 53-60.
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J., 2014, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
- Kuo, W. S., & Chen, W. Y., 2012, Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous Suspension Assisted by Fresnel Lens. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Jing, Z., & Cao, S., 2012, Combined application of UV photolysis and ozonation with biological aerating filter in tertiary wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Hansson, H., Kaczala, F., Marques, M., & Hogland, W., 2012, Photo-Fenton and Fenton oxidation of recalcitrant industrial wastewater using nanoscale zero-valent iron. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Dantas, T. L. P., José, H. J., & Moreira, R. F. P. M., 2003, Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. *Acta Scientiarum Technology*, 25(1), 91-95.
- Sreeja, P. H., & Sosamony, K. J., 2016, A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment. *Procedia Technology*, 24, 217-223.

Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D., & Belgiorno, V., 2012, Degradation of antibiotics in wastewater during sonolysis, ozonation, and their simultaneous application: operating conditions effects and processes evaluation. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

Mousanejad, T., & Vahid, B., 2020, Ultrasound Enhanced Activity of Catalytic Ozonation for Degradation of 2-sec-butyl-4, 6-dinitrophenol in Aqueous Solution and Wastewater. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), 223-233.

Hwang, A., Cui, M., Cho, E., Park, B., & Khim, J., 2010, 1Pa-39 Degradations of organic pollutants by US/H₂O₂ and UVC/H₂O₂ processes. In *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics* (Vol. 31, pp. 93-94). Institute for Ultrasonic Electronics.

Medel, A., Bustos, E., Esquivel, K., Godínez, L. A., & Meas, Y., 2012, Electrochemical incineration of phenolic compounds from the hydrocarbon industry using boron-doped diamond electrodes. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

Huang, Y. H., Huang, Y. F., Chang, P. S., & Chen, C. Y., 2008, Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 655-662.

Dilcan, G. E., 2019, İleri oksidasyon prosesleri ile insektisit giderimi (Master's thesis, Bursa Uludağ Üniversitesi).

Park, J. H., Cho, I. H., & Chang, S. W., 2006, Comparison of Fenton and photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41(2), 109-120.

İLERİ, S., & KARAER, F., 2011, Tekstil İşletmesi Atık sularında Fenton Prosesi ile Akut Toksisite Giderimi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 16(2), 1-10.

Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J., 2017, Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.