

# BİR İLERİ OKSİDASYON PROSESİ : FENTON PROSESİ

**Engin GÜRTEKİN, Nusret ŞEKERDAĞ**

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

Geliş Tarihi : 25.12.2006

Kabul Tarihi : 11.06.2008

## ÖZET

Atıksularda toksik ve kalıcı organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtmı yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atıksulardan toksisite ve organik yük giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton proses, diğer ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında basit ve ekonomik oluşu, kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Fenton proses, birçok farklı alanda uygulanmaktadır. Bu makalede, bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton proses incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** *Atıksu, İleri oksidasyon prosesi, Fenton proses.*

## AN ADVANCED OXIDATION PROCESS : FENTON PROCESS

### ABSTRACT

Biological wastewater treatment is not effective treatment method if raw wastewater contains toxic and refractory organics. Advanced oxidation processes are applied before or after biological treatment for the detoxification and reclamation of this kind of wastewaters. The advanced oxidation processes are based on the formation of powerful hydroxyl radicals. Among advanced oxidation processes Fenton process is one of the most promising methods. Because application of Fenton process is simple and cost effective and also reaction occurs in a short time period. Fenton process is applied for many different proposes. In this study, Fenton process was evaluated as an advanced oxidation process in wastewater treatment.

**Key Words :** *Wastewater, Advanced oxidation process, Fenton process.*

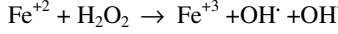
### 1. GİRİŞ

Atıksu arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Ancak, atıksuda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler vazifelerini yapamamaktadırlar. Bu tür atıksularda BOİ KOİ'den çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon

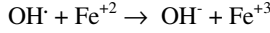
adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bunun için, özellikle biyolojik arıtmıdan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve son ürün olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O

oluştururlar (Martinez v.d., 2003; Çatalkaya v.d., 2004).

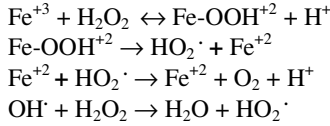
Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lerden sonrasına rastlamaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında  $Fe^{+2}$  iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil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



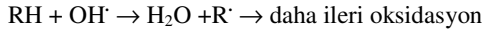
Demir iyonu,  $H_2O_2$ 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



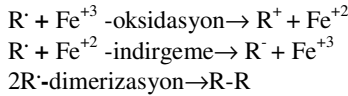
Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur.  $Fe^{+3}$  iyonunun  $H_2O_2$  ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



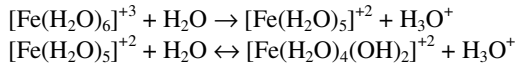
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



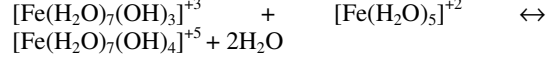
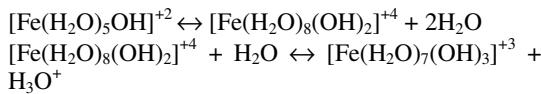
Organik serbest radikaller  $Fe^{+3}$  ile okside edilebilir,  $Fe^{+2}$  ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



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



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



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

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

Fenton proses  $H_2O_2/Fe^{+2}$  oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir.  $Fe^{+2}$  miktarının  $H_2O_2$ 'den fazla olması halinde arıtmada oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Fenton prosesin başlıca avantajları şunlardır:

- Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

## 2. FENTON PROSESİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Fenton prosesi etkileyen faktörler;  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $H_2O_2$  konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirlenmelerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

### 2. 1. pH

Fenton prosesle kirlenmelerin parçalanmasında işletme pH'ı etkin bir parametredir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000 ). Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003). Daha düşük pH'larda  $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$  oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde  $Fe^{+2}$  komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.

### 2. 2. Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

## 2. 3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirlenmelerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve Hwang, 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olmaktadır.

## 2. 4. Sıcaklık

Fenton prosesinde diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997). Sıcaklığın 10 °C'dan 40 °C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas v.d., 2001).

## 2. 5. Kirlenici Konsantrasyonu

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

## 2. 6. Tamponlayıcı Tipi

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

## 3. FENTON PROSESİN VARYASYONLARI

### 3.1. Foto-fenton Proses

Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV ışınının kombinasyonu foto-fenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirlenicinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe<sup>+2</sup>'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe<sup>+3</sup>'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses, 2004).

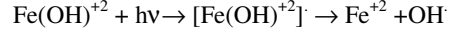
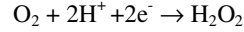


Foto-fenton reaksiyonları 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler.

### 3. 2. Elektro-fenton Proses

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir (Lin ve Chang, 2000).

Elektro-fenton yönteminde, katodik oksijen indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe<sup>+2</sup> iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) ve hidroperoksit radikali HOO<sup>·</sup> oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur.

Elektro-fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe<sup>+3</sup> iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe<sup>+2</sup> iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar.

## 4. FENTONUN KULLANIM ALANLARI

### 4. 1. Alifatik ve Aromatik Bileşiklerin Oksidasyonunda

#### 4. 1. 1. Fenol ve Türevleri

Endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirlenicilerden biridir. Endüstriyel atıksularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşikler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine pestisit, insektisit, boya, çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol, klorofenol, nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün fenton

ile oksidasyonundaki kinetikleri için birçok çalışma yapılmıştır (Barbeni v.d., 1987; Lipczynska-Kochany, 1991; Potter ve Roth, 1993; Kang v.d., 1999; Yoon v.d., 2000; Kang v.d., 2002).

Fenol, 2,4-diklorofenol organik maddelerini içeren sentetik atıksuyun ileri oksidasyon prosesleri (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton ve Foto-Fenton) ile artırılabilirliğinin incelendiği çalışmada, Fenton prosesinin fenol içeren atıksuların arıtımında oldukça etkili olduğu ve 120 dakikalık reaksiyon süresinde fenol parçalanmasının tamamen gerçekleştiği saptanmıştır. Buna karşılık fenolün tamamen parçalanabilmesi için gerekli olan süre Foto-Fenton prosesi ile 2.5-5 dakikalık reaksiyon süresine düşürülmüştür (Çokay ve Şengül, 2006).

#### 4. 1. 2. Patlayıcılar

2,4,6-Trinitrofenol (PA), amonyum pikronitrat (AP), 2,4-dinitrotoluen (DNT), methyl-2,4,6-trinitrofenilnitramin (Tetrit), and 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) I. Dünya savaşında kullanıldılar ve heterosiklik nitramin (heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, RDX ve oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin, HMX) ise II. Dünya savaşından sonra geliştirildiler (Liou v.d., 2003). Bu patlayıcılar, suda ve karada yaşayan organizmalara toksik etki göstermektedir (Zoh ve Stenstrom, 2002). Fenton proses, patlayıcıların oksidasyonunda iyi bir yöntem olarak gözükmektedir. 2,4-dinitrotoluen (DNT), 2,4,6-Trinitrofenol (PA), amonyum pikronitrat (AP), 2, 4, 6-trinitrotoluen (TNT), methyl-2,4,6-trinitrofenilnitramin (Tetrit), heksahidro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazin (RDX), oktahidro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazosin (HMX) gibi patlayıcıların Fenton prosesle okside edilebilirliğinin araştırıldığı çalışmada, parçalanma oranı sırasıyla % 93, % 88, % 81, % 36, % 29, % 18 ve % 6 olarak bulunmuştur (Liou v.d., 2003).

#### 4. 1. 3. Anilin

Anilin ve türevleri; petrol, kağıt, kömür ve kimya endüstrilerinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bu aromatik aminler toksik olup, kanla reaksiyona girerek hemoglobini methomoglobine çevirmektedir (Brillas v.d., 1998). Fenton proses, anilinin parçalanmasında da kullanılmış ve parçalanma yolu bulunmuştur. Fenton prosesle anilinin parçalanma veriminin çalışma şartlarına bağlı olarak % 18 ile % 85.9 arasında olduğu bulunmuştur (Anotai v.d., 2006).

#### 4. 1. 4. Karbon Tetraklorid

Karbon tetraklorid, ticari ve askeri uygulamalarda geniş bir kullanıma sahip olup, perklorlanmış

biyolojik parçalanmaya dirençli bir kirleticidir. Karbon tetraklorid, solvent, pestisit, soğutucu ve aerosol sevkedici olarak geniş bir kullanıma sahiptir. Karbon tetraklorid gibi okside olmuş bileşiklerin parçalanması oksidasyondan ziyade indirgemeyle ilerler. Dolayısıyla, karbon tetraklorid, hidroksil radikalleriyle reaksiyona girmemektedir. Yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonu kullanarak Fenton prosesin modifiye edilmesi sonucu süperoksit radikal anyon (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hidroperoksit (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) veya her ikisi gibi OH olmayan indirgeyici türlerle karbon tetrakloridin indirgenebileceği gösterilmiştir. Modifiye edilmiş Fenton prosesle karbon tetrakloridin % 50'sinin parçalandığı bulunmuştur (Teel ve Watts, 2002).

#### 4. 1. 5. Metil Tert-butil Eter (MTBE)

Metil tert-butil eter, 1979'dan beri Amerika'da kurşun yerine oktan artırıcı olarak kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yakıt oksijenleştiricisidir (%85) (Johnson v.d., 2000). MTBE'nin yaygın kullanımı problemdir. Kötü tat ve renk 0.02 mg/l'nin altında tespit edilebilmektedir. MTBE, adsorblanması zor, kimyasal ve biyolojik olarak stabil ve suda çok çözünebilir özelliklere sahiptir. Bu nedenle, MTBE çevrede çok dirençlidir (Xu v.d., 2004). Fenton proses ile MTBE'nin % 90-99 parçalandığı bulunmuştur (Xu v.d., 2004; Burbano v.d., 2005).

#### 4. 2. Endüstride

##### 4. 2. 1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi atıksuları, proseste kullanılan çok değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak başta yüksek organik madde ile renk parametreleri olmak üzere çok değişken kirleticileri içermektedirler. Alıcı ortama verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca prosesler adsorbsiyon, iyon değişimi, membran prosesler, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme ve biyolojik arıtım yöntemleri olarak sıralanabilir. Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan klasik yöntemler (biyolojik arıtma, fiziksel-kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon ve aktif karbon adsorbsiyon)) boyaların düşük moleküler ağırlığa sahip olması ve suda yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı pek etkili

değillerdir. Ayrıca bu yöntemlerde arıtmadan ziyade boyaların başka bir faza taşınım söz konusudur.

Fenton gibi ileri oksidasyon yöntemleri tekstil atıksularının arıtımında son zamanlarda önem kazanmıştır. Fenton prosesinde oluşan hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır. Fenton prosesinde oksidasyon ve koagülasyon birlikte meydana geldiğinden koagülasyon-flokülasyon prosese göre daha az çamur üretilmektedir.

Fenton proses; reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boya gibi farklı tipte boya çeşitleri içeren tekstil atıksularının renk ve KOİ gideriminde etkili bir yöntemdir (Lin ve Peng, 1995).

Poliester ve asetat fiber boyama çıkışından KOİ ve renk giderimi bakımından çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile kimyasal arıtma metodlarının karşılaştırıldığı çalışmada, Fenton prosesle optimum şartlar altında KOİ giderme verimi % 96 ve renk giderimi % 94 olarak bulunmuştur (Azbar et al., 2004). Fenton ve Foto-Fenton proses ile Reactive Black 5 (RB5)'in oksidasyon yolu ile renk gideriminin incelendiği çalışmada sırasıyla % 97.5 ve % 98.1 renk giderim verimi elde edilirken, Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimi sırasıyla % 21.6 ve % 46.4 olarak bulunmuştur (Lucas ve Peres, 2006).

#### 4. 2. 2. Afyon Alkoloidleri Endüstrisi

Sınırlı sayıdaki afyon ve alkoloid fabrikalarının çoğunluğu gelişmekte olan ülkeler içerisinde kurulmuş olup, bu proseslerde oluşan atık suların karakterizasyonu, arıtımı ve uzaklaştırılması hakkında literatürde detaylı bilgi bulunmamaktadır. Afyon alkoloidleri endüstrisi atık sularında kimyasal koagülasyon KOİ ve renk giderimi açısından yeterli verim sağlamamaktadır. Laboratuvar ölçekli havasız çamur reaktör + havalı ardışık kesikli reaktör sistemlerinde iki kademeli biyolojik olarak arıtılmış, yüksek KOİ, TKN, koyu renk ve biyolojik parçalanamayan organik kirleticilere Fenton oksidasyonu prosesinin uygulanmasıyla optimum şartlarda % 90 KOİ ve % 95 renk giderme verimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu prosesi çıkış suları KOİ ve renk açısından alıcı ortam deşarj standartlarını sağlamıştır (Aydın ve Sarıkaya, 2002).

#### 4. 2. 3. Kağıt Endüstrisi

Kağıt endüstrisi, çevreye çok miktarda gaz, sıvı ve katı atık deşarj eder. Kağıt endüstrisinde en büyük problem, büyük hacimde atıksu oluşmasıdır. Kağıt endüstrisinin farklı kademelerinde üretilen 250

kimyasaldan daha fazlası çıkışta tespit edilmiştir. Bu kirleticilerin bazıları ağaç işleme sonucu doğal olarak meydana gelir (tannin, lignin, reçine asitleri, v.s.). Diğer bir kısmı üretim aşamasında oluşan bileşiklerdir (klorlu ligninler, fenol, dioksinler v.s.) (Tambosi v.d., 2006). Fenton prosesin kağıt endüstrisi çıkış suyundaki uygulamasından olumlu neticeler elde edilmiştir (Perez v.d., 2002). Biyolojik olarak ön arıtmadan geçirilmiş kağıt endüstrisi atıksularının fenton proses ile oksidasyonu sonucunda % 83 KOİ ve % 95 renk giderim verimi elde edilmiştir (Sevimli, 2005).

#### 4. 2. 4. Zeytinyağı Endüstrisi

Bu endüstride, önemli miktarda atıksu oluşmaktadır. Zeytinyağı endüstrisi, belli bir sezonda üretim yapmakla birlikte oluşan atıksu yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahiptir. Bu nedenle, atıksuyun uzaklaştırılması ve idaresi oldukça zordur. Ayrıca, atıksuda bazı bileşiklerin şelatlaştırıcı özelliklere sahip olması bazı toksik ağır metallerin tutulmasına katkıda bulunabilir ve bu mevcut atıksu problemini daha karmaşık hale getirmektedir. Fenton proses, zeytinyağı endüstrisi atıksuyunda kullanılmış ve prosesin maliyeti tespit edilmiştir (Rivas v.d., 2001). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtımı için elektro-fenton yönteminin ön arıtım kademesi olarak kullanıldığı çalışmada KOİ'de % 68 azalma elde edilmiştir (Khoufi v.d., 2006).

Bu endüstrilerin yanında; Fenton proses, fotoğraf, fermentasyon gibi birçok endüstride kullanılmıştır (Lunar v.d., 2000; Rivas v.d., 2003).

#### 4. 3. Dezenfeksiyonda

Su temini ve atıksu arıtımında kullanılan yaygın bir prostestir. Klorlama en çok kullanılan dezenfeksiyon yöntemidir. Bununla beraber, klor kullanımıyla ilgili ciddi güvenlik ve büyük ekolojik riskler bulunmaktadır. Ozon, ultraviyole, ClO<sub>2</sub> gibi diğer uygulamalar daha pahalı olup klorlama kadar kullanışlı değillerdir. Alternatif bir dezenfektan olan Fenton yönteminde oluşan hidroksil radikalleri hücre bileşenlerinin salınımına ve hücre yüzeyinin deformasyonuna neden olmaktadır. Fenton proses ile yapılan dezenfeksiyon çalışmasında, % 99.8 bakteri giderme verimi elde edilmiştir (Diao v.d., 2004).

#### 4. 4. Pestisit Oksidasyonunda

Pestisitler suda doğal olarak güç parçalanmış bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikim yapar ve toksik etkilere neden olurken, diğer bir kısmı ise canlı bünyesinde mutajenik ve kanserojen etki yaparlar. Pestisit kirliliğinin başlıca kaynakları, tarım endüstrileri ve

pestisit imal eden tesislerin atıksularıdır. Fenton prosesin pestisit parçalanmasında kullanımı yaygın olmayıp, büyük ölçekli uygulamalar bulunmamaktadır. Fenton proses, triazin herbisit, kloroasetanilit herbisit, klorofenoksiasetat herbisit ve metil parathion parçalanmasında değerlendirilmiştir. Tam parçalanma yaklaşık olarak 30 dakika içinde tamamlanmaktadır (Chiron v.d., 2000).

Fenitrothion, diazinon ve profenofos gibi organik fosforlu pestisitlerin ileri oksidasyon prosesleriyle parçalanabilirliğinin incelendiği çalışmada, Fenton prosesle sırasıyla TOK giderimi % 54.1, % 12.9 ve % 50.3 olarak elde edilmiştir (Badawy v.d., 2006).

#### 4. 5. Çamur Şartlandırma

Klasik aktif çamur proses büyük miktarda çamur üretmektedir. Çamur arıtma maliyeti, toplam atıksu arıtma maliyetinin % 35-50'sine denk gelmektedir. Bu nedenle, üretilen çamur miktarının azaltılması ve çamur suyunun alınması en önemli konulardır. Isıl arıtma, kimyasal oksidasyon, termokimyasal arıtma ve mekanik parçalanma gibi yöntemler üretilen çamur miktarının azaltılması ve çamurun suyunun alınması amacıyla yaygın olarak kullanılan bazı çamur şartlandırma prosesleridir. Fenton ile yapılan ön oksidasyon sonucu, filtre kekinin kuru ve organik katı muhtevasında % 20 azalma, çamur hacminde % 30 azalma ve çamur kekinin kuru katı muhtevasında % 30 artış elde edilmiştir (Neyens ve Baeyens, 2003).

#### 4. 6. Katı Atık Sızıntı Suyu Arıtımında

Sızıntı suyunun bileşimi; katı atık muhtevası, pH, redoks potansiyeli, iklim şartları ve depo yaşına göre farklılıklar gösterir. Sızıntı suları, organik ve inorganik iyonlar ile metaller dışında mikro kirleticileri de içerebilmektedir. Depo yaşı, sızıntı suyu karakterini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Depo yaşı arttıkça biyolojik ayrışma tamamlandığından kolay ayrışabilen organik maddelerin oranı düşer. Bu sebeple genç depo alanlarındaki sızıntı sularında  $BOİ/KOİ > 0.5$  iken yaşlı depo alanlarındaki sızıntı sularında  $BOİ/KOİ < 0.2$ 'dir (Öztürk, 1999). Katı atık sızıntı suyunda bulunan kalıcı organiklerin biyolojik yöntemlerle giderilmesi mümkün olmadığından dolayı ön veya son arıtım kademesi olarak ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmaktadır. 1990'dan beri Fenton proses ile katı atık sızıntı sularının arıtımı konusu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Fenton proses kullanarak sızıntı suyunda organiklerin giderilmesi sızıntı suyu karakteristiklerine bağlıdır.

Katı atık sızıntı suyunun arıtımında Fenton prosesin bir ön arıtma kademesi olarak kullanıldığı çalışmada % 60 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Lopez v.d., 2004). Koagülasyonla ön arıtılmış katı atık sızıntı suyuna Fenton benzeri prosesin uygulanmasıyla % 80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Rivas v.d., 2004).

## 5. SONUÇLAR

Ülkeler geliştikçe sanayileşme artmakta ve buna paralel olarak oluşan atık ve atık suların karakteri de daha kompleks bir yapıya dönüşmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik bileşiklere sahip bu atık ve atık suların alıcı ortama deşarjı çevresel açıdan birçok risk oluşturmaktadır. Gelişmişlik düzeyine bağlı olarak insanların daha temiz bir çevre yönünde duyarlılığı da artmaktadır. Bu nedenle, kompleks yapıdaki atık ve atık suların arıtımı için daha ileri arıtma yöntemlerinin veya biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin birlikte kullanılması zorunlu hale gelmektedir.

Yüksek organik yüke ve kalıcı, biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik özelliklere sahip atık suların; organik madde, koku ve renk giderimi için biyolojik arıtmadan önce veya sonra ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. Fenton proses, bir ileri oksidasyon prosesi olup diğer oksidasyon proseslerine göre basit, ekonomik ve kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Fenton proses, sahip olduğu bu avantajlardan dolayı birçok alanda uygulanmakta olup, gelecekte de daha farklı alanlarda kullanılacağı ve tercih edilen bir yöntem olacağı görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Alaton, İ. A. ve Gürses, F. 2004. Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi. (1), 11-16.

Anotai, J., Lu, M.C. and Chewprecha, P. 2006. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-fenton processes. Water Research. (9), 1841-1847.

Aydın, A.F. ve Sarıkaya, H.Z. 2002. Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstri atıksularının fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, İTÜ Dergisi. 1 (1).

- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioğlu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 55, 35-43.
- Badawy, M.I., Ghaly, M.Y. and Gad-Allah, T.A. 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*. 194, 166-175.
- Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., Borgarello, E. and Serpone, N. 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). *Chemosphere*. 16, 2225-2237.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. and Leal, A.I. 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research* 35, 1338-1343.
- Bidga, R.J. 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91 (12), 62-66.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X. and Casadi, J. 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 16 (1), 31-42.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T. and Richardson, T.L. 2005. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*. 39, 107-118.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A. and Garcia-Calvo, E. 2000. Pesticide chemical oxidation: State-of-the art. *Water Research*. (2), 366-377.
- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U. ve Şengül, F. 2004. Fenol'ün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*. (3), 31-41.
- Çokay, E. ve Şengül, F. 2006. Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. *DEÜ., Fen ve Mühendislik Dergisi*. (2), 1-9.
- Diao, H.F., Li, X.Y., Gu, J.D., Shi, H.C. and Xie, Z.M. 2004. Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction, *Process Biochemistry*. 39, 1421-1426.
- Johnson, R., Pankow, J.F., Bender, D.A., Price, C.V. and Zogorski, J.S. 2000. MTBE-To what extent will past releases contaminate community water supply wells? *Environmental Science and Technology*. (9), 210-217.
- Kang, N., Lee, D.S. and Yoon, J. 2002. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*. 47, 915-924.
- Kang, S.F., Wang, T.H. and Lin, Y.H. 1999. Decolourization and degradation of 2,4-dinitrophenol by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health A*. 34, 935-950.
- Kang, Y.W. and Hwang, K. 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research*. (10), 2786-2790.
- Khoufi, S., Aloui, F. and Sayadi, S. 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion *Water Research*. (10) 2007-2016.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. and Yoon, J. 2004. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*. (9), 2110-2118.
- Lin, S.H. and Chang, C.C. 2000. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*. (17), 4243-4249.
- Lin, S.H. and Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*. 2050-2056.
- Lin, S.H. and Peng, C.F. 1995. Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health A*. 30. 89-101.
- Liou, M.J., Lu, M.C. and Chen, J.N. 2003. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Research*. (13), 3172-3179.
- Lipczynska-Kochany, E. 1991. Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere*. 22, 529-536.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A. and Pinto, A.C. 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*. 54, 1005-1010.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71, 236-244.

- Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. and Nickel, U. 2000. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Research*. (6), 1791-1802.
- Martinez, N.S.S, Fernandez, J.F., Segura, X.F. and Ferrer, A.S. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials B101*. 315-322.
- Neyens, E. and Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. B98 33-50.
- Öztürk, İ. 1999. Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları. 320 s. Su Vakfı Yayınları.
- Perez, M., Torrades, F., Hortal, J.A., Domenech, X. and Peral, J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and foto-fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. (1), 63-74.
- Potter, F.J. and Roth, J.A. 1993. Oxidation of chlorinated phenols using fenton reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. (2), 151-170.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Carvalho, F., Acedo, B. and Gimeno, O. 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. (1-2), 95-102.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Alvarez, P. 2003. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines. *Journal of Hazardous Materials*. (2-3), 277-290.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (4), 1873-1880.
- Sevimli, M.F. 2005. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes. *Ozone: Science & Engineering*. (1), 37-43.
- Tambosi, J.L., Di Domenico, M. and Schirmer, W.N. 2006. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (8), 1426-1432.
- Teel, A.M. and Watts, R. 2002. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B94*. 179-189.
- Xu, X.R., Zhao, Z.Y. and Li, X.Y. 2004. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere*. (1), 73-79.
- Yoon, J., Kim, S., Lee, D.S. and Huh, J. 2000. Characteristics of *p*-chlorophenol degradation by photo Fenton oxidation. *Water Science and Technology*. (3/4), 219-224.
- Zoh, K.D. and Stenstrom, M.K. 2002. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *Water Research*. (5), 1331-1341.