

## Yüksek Organik Madde İçeren Endüstriyel Bir Atıksuyun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Gökçe Didar DEĞERMENCI<sup>1</sup>, Yalçın Kemal BAYHAN<sup>1</sup>, Nejdet DEĞERMENCI<sup>1</sup>

**ÖZET:** Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik madde içeren endüstriyel atıksu arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yüksek organik madde içeren endüstriyel bir atıksuyun Fenton prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu tip atıksular yüksek kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) nedeniyle önemli çevresel problemlere sebep olabilirler. Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla; Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> dozu sırasıyla 4, 10 g L<sup>-1</sup> ve 1.61 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında KOİ giderim verimi %88 olarak bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Fenton prosesi, ileri oksidasyon, endüstriyel atık su arıtımı



## Investigation of Treatability of Industrial Wastewater Containing High Organic Matter by Fenton Process

**ABSTRACT:** Advanced oxidation processes (AOPs) such as Fenton process have been used successfully treatment of industrial wastewater containing toxic and non-biodegradable substances. In this study, treatability of an industrial wastewater containing high organic matter has been investigated by fenton process. This type of wastewater contained high chemical oxygen demand (COD) may be caused important environmental problems. Optimal values of parameters such as the concentration of Fe<sup>+2</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH were investigated to increase the removal of COD of a raw wastewater by Fenton process. The optimum conditions were decided to be: pH 4, the dose of 10 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1.61 g L<sup>-1</sup> for Fe<sup>+2</sup>. Under these conditions, COD removal was 88%.

**Keywords:** Fenton process, advanced oxidation, industrial wastewater treatment

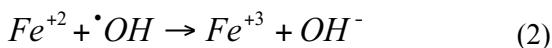
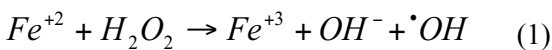
<sup>1</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gökçe Didar DEĞERMENCI, gokceydidar@hotmail.com

## GİRİŞ

Endüstriyel atıksuların etkin bir arıtımı, günümüzde temel mühendislik araştırmalarını göz önünde bulundurmanız gereken önemli bir sorundur (Metcalf and Eddy, 2002). Doğal çevreyi korumak amacıyla çıkarılan yeni yönergeler ve yasalar, atıksuların arıtımında tehlikeli bileşiklerin deşarj limitlerini giderek düşürmektedir. Etkin bir arıtma için, mühendisler bu düşük limitleri sağlayacak prosesleri geliştirmeli ve uygulamalıdır (Bianco et al., 2011). Biyolojik arıtım, genellikle düşük maliyet ve çevresel etkisinden dolayı tercih edilse de atıksularda bulunan toksik maddeler, yavaş parçalanmış organikler ve yüksek organik madde içeren atıksularda uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Bu sebeple toksik ve yüksek organik madde içeren atıksuların arıtımında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleri daha fazla tercih edilmektedir. Fenton, ileri oksidasyon prosesi olup toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin gideriminde yada bu maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir forma dönüştürülmesinde sıklıkla kullanılan bir procestir. Çevre dostu, diğer proseslere göre daha basit, düşük maliyet ve oda sıcaklığında uygulanabilir olması bu prosesin avantajlarıdır. Ancak pH ayarlama ve oluşan demir çamurunun ilave bir arıtım prosesine ihtiyaç duyması dezavantajlarıdır (Andreozzi et al., 1999; Neyens and Baeyens, 2003; Mitsika et al., 2013; Bagal and Gogate, 2014).

Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit ve  $Fe^{+2}$  tuzları karışımının doğrudan atıksuya ilave edildiği bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Bu karışım hidrojen peroksitin katalitik dekompozisyonu yoluyla hidroksil radikallerinin ortaya çıkmasına ve zararlı organik kirleticilerin daha zararsız forma dönüşmelerine ( $CO_2$ , su ve inorganik tuzlar) yol açar (Gökkuş and Çiner, 2010; Bianco et al., 2011).

Fenton reaksiyonu asidik şartlar altında  $Fe^{+2}$  iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmakta ve bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Eşitlik1-2) (Benatti and Tavares, 2012; Ay ve Kargi, 2010).



Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonları, nötralizasyon işlemi ve son olarak koagülasyon ile çöktürme işlemidir. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Birgül ve Solmaz Akal, 2007).

Bu çalışma kapsamında yüksek KOİ içeren, içerisinde anyonik yüzey aktif madde ve yağ bulunduran endüstriyel bir atıksuyun Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu,  $H_2O_2$  konsantrasyonu ve pH parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Fenton Prosesi Deneyleri

Fenton prosesi deneyleri Phipps&Bird marka dijital kontrollü Jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Bu processte pH,  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler, hacmi 500 mL olan beherlere 250 mL hacminde atıksu numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesi için uygulanan adımlar sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir.

- Fenton prosesi düşük pH'larda gerçekleştiğinden dolayı  $H_2SO_4$  ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.

- pH'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ikinci aşamada  $H_2O_2$  ilave edilmiştir.

- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ve  $H_2O_2$  ilavesinden sonra numuneler Jar testi cihazında 150 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma (HK) ve 50 rpm'de 55 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır.

- Reaksiyonların tamamlanması için 2 saat bekletildikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH'sı NaOH ile 7 – 8 aralığına getirilerek 6000 rpm de 5 dakika santrifüjlenmiştir.

- Üst fazdan numune alınarak KOİ ve  $H_2O_2$  analizleri yapılmıştır.

### Analiz Yöntemleri

Deneyde kullanılan atıksuyun pH değerleri WTW marka multiline P4 pH metre ile ölçülmüştür. KOİ ölçümleri Standart Metotlarda verilen yöntemlere göre belirlenmiştir (APHA et al., 1985). Ortamda kalan

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in KOİ ölçümüne girişim yapıp yapmadığını tespit etmek için tayin edilmesi gerekmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizi spektrofotometrik olarak 351 nm'de absorban

değerine sahip I<sub>3</sub><sup>-</sup> yöntemine göre yapılmıştır (Klassen et al., 1994). KOİ deneylerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için Eşitlik 3'ten faydalanılmıştır (Talinli and Anderson, 1992).

$$KOİ \text{ (mg/L)} = KOİ_{ölçülen} - a.b \quad (3)$$

Eşitlik 3'te bahsedilen "a" değeri numunede kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu (mg L<sup>-1</sup>), "b" değeri ise düzeltme faktörü olup 0.25 dir.

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta ve Merck markadır. Deneysel verilerin ifade

edilmesinde kullanılan giderim verimleri Eşitlik 4'te verilen bağıntı yardımı ile hesaplanmıştır.

$$Verim \text{ (\%)} = \frac{C_o - C_s}{C_o} \times 100 \quad (4)$$

Eşitlik 4'te bahsedilen "C<sub>0</sub>" değeri başlangıç KOİ konsantrasyonunu (mg L<sup>-1</sup>), "C<sub>s</sub>" değeri ise fenton prosesi sonrası çıkış KOİ (mg L<sup>-1</sup>) konsantrasyonudur.

#### Atıksu Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan yüksek KOİ'li atık su İstanbul'da şampuan ve krem üretimi yapan bir fabrikadan herhangi bir ön arıtıma tabi tutulmadan dengeleme havuzundan temin edilmiştir. Bu atık suya ait karakteristik özellikler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Atık suyun karakteristik özellikleri

Parametreler	Değerler
TKOİ (mg L <sup>-1</sup> )	13200
ÇKOİ (mg L <sup>-1</sup> )	10008
AKM (mg L <sup>-1</sup> )	1900
BOİ (mg L <sup>-1</sup> )	4000
pH	5.6
İletkenlik (µs cm <sup>-1</sup> )	2060
Anyonik Sürfaktan (mg L <sup>-1</sup> )	750
Yağ ve Gres (mg L <sup>-1</sup> )	32

## BULGULAR VE TARTIŞMA

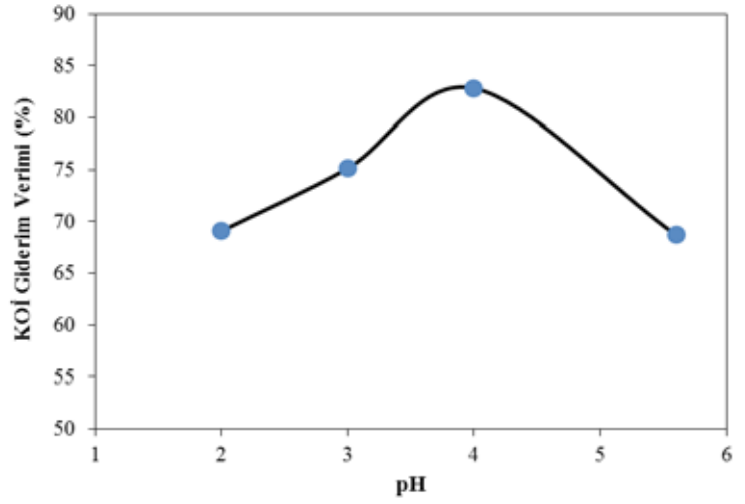
### KOİ giderim verimine pH'ın etkisi

Fenton oksidasyon prosesinde en önemli parametre pH olup 2.5 – 4 gibi dar bir aralıkta değişmektedir. Bu aralığın dışındaki pH değerlerinde daha az 'OH radikali üretildiğinden oksidasyon azalmaktadır.

Optimum pH değer aralığının üzerinde alkalinite tarafından H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması, oluşan demir hidroksit komplekslerinin formasyonu ve 'OH radikallerinin süpürülmesi ile oksidasyon yeteneği düşmektedir (Singh and Tang, 2013). Düşük pH'larda ise [Fe<sup>+2</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+2</sup> oluşumu meydana geldiğinden daha

az hidroksil radikali üretilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Fenton oksidasyonu sırasında Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemli olup pH'a bağlıdır. Öncelikle optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2 – 5.6 aralığında, sabit Fe<sup>+2</sup> (1.29 g L<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 g L<sup>-1</sup>) ve sıcaklıkta (T=25°C) fenton prosesi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %83 ile pH 4'te elde edilmiştir. Daha düşük ve yüksek pH değerlerinde proses veriminde azalmalar gözlenmiştir. En düşük giderim verimi ise %68 ile atıksuyun kendi pH değeri olan 5.6'da elde edilmiştir.

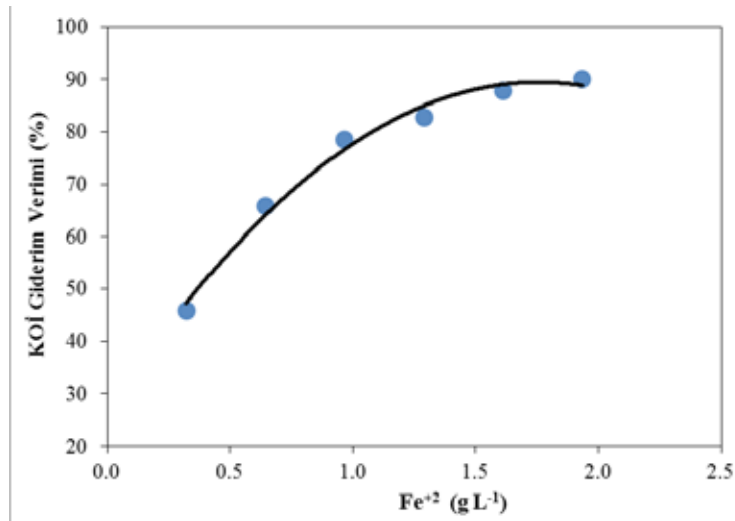


Şekil 1. Başlangıç pH değerinin KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L<sup>-1</sup>)

### KOİ giderim verimine Fe<sup>+2</sup> dozajının etkisi

Fe<sup>+2</sup> iyonunun yokluğunda ortamda •OH radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton oksidasyonuna dayalı etkin bir giderim gerçekleşmemektedir. Fe<sup>+2</sup> dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 0.32 ile 1.93 g L<sup>-1</sup> Fe<sup>+2</sup> arasında değişen konsantrasyonlarda, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 10 g L<sup>-1</sup>, pH 4 ve sıcaklık 25°C sabit tutularak fenton prosesi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim verimi Fe<sup>+2</sup> dozajına bağlı

olarak %46 – 90 arasında değişmekte olup ortamdaki Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu arttıkça giderim verimlerinin de arttığı görülmektedir. Fe<sup>+2</sup> dozajı 1.61 g L<sup>-1</sup> den 1.93 g L<sup>-1</sup> ye çıkarıldığında KOİ giderim verimi %88'den %90 ulaşmıştır. Fakat maliyetin göz önünde bulundurulması halinde Fe<sup>+2</sup> dozajı 1.61 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu ile yüksek KOİ (99 g L<sup>-1</sup>) içeriğine sahip ilaç sanayi atıksularının arıtımında optimum Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 4 g L<sup>-1</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 50 g L<sup>-1</sup> de optimum KOİ gideriminin (%75) sağlanacağı bulunmuştur (Keriş, 2008).

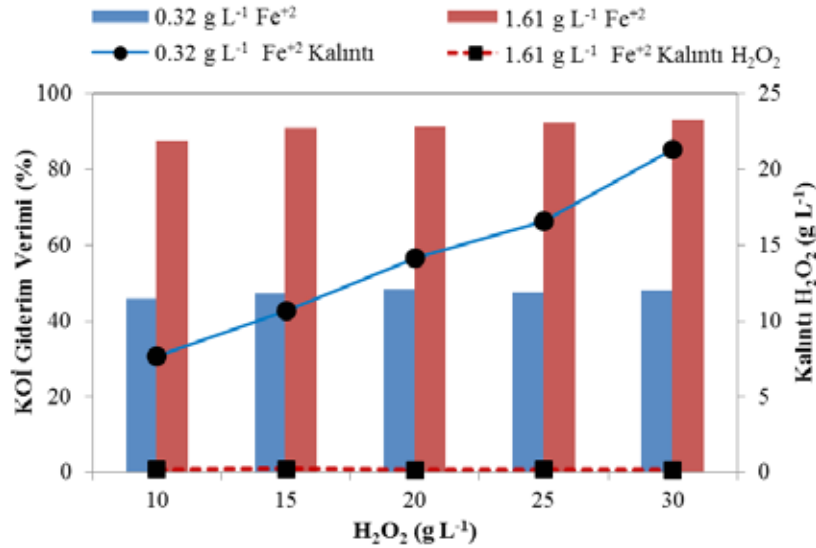


Şekil 2. Farklı Fe<sup>+2</sup> dozajının KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L<sup>-1</sup>, pH=4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 g L<sup>-1</sup>, T=25°C)

### KOİ giderim verimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajının etkisi

Fenton prosesinde en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi amacıyla farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında pH, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ve sıcaklık sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Literatürde Fenton oksidasyonunda atıksuların ihtiyaç duyduğu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı KOİ değerlerine göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı 2.12 olarak verilmiştir (Bautista et al., 2007; Altıkat, 2012). 10 – 30 g L<sup>-1</sup> arasında 5 farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları 0.32 ve 1.61 g L<sup>-1</sup>, pH 4 ve sıcaklıkta 25°C’de sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Elde edilen

sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı arttıkça KOİ gideriminde fazla bir artış gözlenmemiştir. Düşük Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda giderim verimleri %46 ile %48 arasında değişmekte olup kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 7.5 g L<sup>-1</sup> den 21.3 g L<sup>-1</sup> ye kadar artış göstermiştir. Yüksek Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda ise giderim verimleri %88 ile %93 arasında değişmek olup kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0.2 g L<sup>-1</sup> nin altında kalmıştır. Hem düşük hemde yüksek Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında giderim verimini arttırmak amacıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu arttırmak çok etkili değildir. Bu sebeple optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu olarak 10 g L<sup>-1</sup> seçilmiştir.



Şekil 3. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarının KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L<sup>-1</sup>, pH=4, Fe<sup>+2</sup>=0.32 ve 1.61 g L<sup>-1</sup>, T=25°C)

### SONUÇLAR

Yüksek KOİ içeren endüstriyel bir atıksuyun Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada ham atıksuya uygulanan fenton prosesi sonucunda optimum pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> miktarları belirlenmiştir.

Öncelikle optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2 – 5.6 aralığında, sabit Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve sıcaklıkta fenton prosesi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda en yüksek KOİ giderim verimi pH 4’te %83 olarak bulunmuştur.

Fe<sup>+2</sup> dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı Fe<sup>+2</sup> (0.32 – 1.93 g L<sup>-1</sup>) konsantrasyonlarında sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH ve sıcaklıkta fenton prosesi uygulanmış olup KOİ giderim verimi

Fe<sup>+2</sup> dozajının artmasına bağlı olarak %46’dan %90’a kadar artmıştır. Fenton prosesinde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi amacıyla 10 – 30 g L<sup>-1</sup> arasında 5 farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında yüksek Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda (1.61 g L<sup>-1</sup>), pH 4’te sıcaklık 25°C’de yapılan deneyler sonucunda giderim verimleri %88 ile %93 arasında değişmektedir.

Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla yapılan bu çalışmada; Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri sırasıyla 1.61 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup> ve 4 olarak belirlenmiş olup %88 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyon prosesinde yüksek KOİ içeren atıksularda uygulanabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Altıkat, A., 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Andreozi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1): 51-59.
- Anonymus, 1985. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, Washington DC, USA.
- Ay, F., Kargı, F., 2010. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3): 622-627.
- Bagal, M.V., Gogate, P.R., 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(1): 1-14.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2): 128-134.
- Benatti, C.T., Tavares, C.R.G., 2012. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention Environmental and Analytical Update. Puzyn, D.T. (ed), p. 247, In Tech.
- Bianco, B., De Michelis, I., Veglio, F., 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): 1733-1738.
- Birgül, A., Solmaz Akal, S.K., 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması. *Ekoloji*, 15(62): 72-80.
- Gökkuş, Ö., Çiner, F., 2010. Dispers sarı 119 ve dispers kırmızı 167 içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk ve KOİ giderimlerinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(1): 49-55.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008. Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3): 229-236.
- Keriş, Ü.D., 2008. Yüksek KOİ içeriğine sahip ilaç sanayi atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C.E., 1994. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Determination by the I<sup>3</sup> Method and by KMnO<sub>4</sub> Titration. *Analytical Chemistry*, 66(18): 2921-2925.
- Metcalf and Eddy, 2002. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill.
- Mitsika, E.E., Christophoridis, C., Fytianos, K., 2013. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. *Chemosphere*, 93(9): 1818-1825.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): 33-50.
- Singh, S.K., Tang, W.Z., 2013. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 33(1): 81-88.
- Talinli, İ., Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standart COD test. *Water Research*, 26(1): 107-110.