

Plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının Fenton ve Elektro-Fenton prosesleri ile arıtımı

Serkan ŞAHİNKAYA*

Neveşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Neveşehir.

Makale Gönderme Tarihi: 22.02.2016

Makale Kabul Tarihi: 08.02.2017

Öz

Plastik malzemeler, günümüzde hayatımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır. Artan refah seviyesi ve gelişen endüstriyelleşme ile özellikle ambalaj olarak kullanılan plastiklerin miktarı her yıl artmaktadır. Bu atıkların, çevre dostu teknolojilerle geri dönüştürülmesi hem ekonomik hem de çevresel açıdan büyük önem arz etmektedir. Plastik kökenli ambalaj atıklarının geri dönüştürülmesinde kullanılan yıkama suyu, geri dönüşüm prosesinden çıkan temel atıktır. Ancak bu yıkama suyu, arıtıldıktan sonra procese tekrar kullanılmaktadır. Arıtma amacıyla, çöktürme havuzları kullanılmaktadır. Fakat bu fiziksel ön arıtım uygulaması, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre sağlanması gereken deşarj limitleri için yeterli olamamaktadır. Bu çalışmada literatürde örneğine rastlanmayan plastik geri kazanım tesislerinde yıkamadan kaynaklanan atıksuların Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtımı çalışılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinden olan Fenton prosesi ve onun elektrokimyasal modifikasyonu olan elektro-Fenton prosesi, yüksek oksidasyon kapasitesine sahip yöntemlerdir. Çalışma kapsamında, Fenton prosesi için pH, ferro demir (Fe^{2+}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) dozlarının optimizasyonu; elektro-Fenton prosesi için ise pH, elektriksel akım ve H_2O_2 dozunun optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her iki proses için de belirlenen optimum şartlarda, atıksudaki kirliliğin temel göstergesi olan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi için kinetik çalışmalar da yürütülmüştür. Fenton prosesi için optimum şartlar, pH = 3, $[Fe^{2+}] = 250$ mg/L ve $[H_2O_2] = 250$ mg/L olarak belirlenmiş iken; elektro-Fenton prosesi için pH = 3, elektriksel akım = 1,25 A ve $[H_2O_2] = 200$ mg/L olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenmiş olan optimum şartlarda Fenton prosesinin KOİ giderim verimi % 79,6 iken, elektro-Fenton prosesinin verimi % 81,2 olmuştur. Gerçekleştirilen kinetik çalışmada Fenton prosesinde oksidasyon reaksiyonunun, elektro-Fenton prosesine kıyasla çok daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, Fenton prosesinde ilave edilen reaktiflerin tümünün çözülmüş formda olmasından kaynaklanmıştır. Öte yandan, elektro-Fenton prosesinin H_2O_2 üretilebilir kabiliyetinden dolayı, Fenton prosesine kıyasla % 20 daha düşük dozda daha yüksek KOİ giderim verimi elde edilebilmiştir. Sonuç olarak her iki prosesin de plastik geri dönüşüm tesislerinden kaynaklanan yıkama atıksularının arıtımı için etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: KOİ; elektro-Fenton; Fenton; geri dönüşüm; plastik.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Serkan ŞAHİNKAYA. serkansahinkaya@nevsehir.edu.tr;
Tel: (384) 228 10 00 (15062)

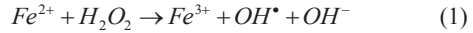
Giriş

Petrol türevi bir malzeme olan plastiğin ilk endüstriyel ölçekli üretimi 1940'lı yıllarda gerçekleştirilmiştir (Al-Salem vd., 2009). Refah seviyesindeki artış ve endüstriyel kalkınma ile birlikte plastik malzemeler, ambalajlar, elektronik eşyalar, otomotiv parçaları gibi hayatımızda yer alan hemen her türlü eşyanın üretiminde yer almaktadır. Ancak plastiğin sürekli artan kullanımı sonucunda, giderek artan miktarlarda atık olarak ortaya çıkmaktadır. Plastik türü malzemelerin doğada bozunması 1000 yıl sürdüğü tahmin edilmektedir. Bu durum, plastiğin geri kazanımının çevresel açıdan ne kadar vahim olduğunu göstermektedir. Öte yandan, 1.000 ton plastiğin geri dönüşümü ile 14.000 kWh enerjiden tasarruf edilmektedir. Böylece geri dönüşüm ile ülkemizde tasarruf edilebilecek enerjinin yıllık 4 milyon MWh olduğu tahmin edilmektedir. Böylece plastik kökenli atıkların geri kazanımı hem doğadaki atık miktarını azaltarak çevresel hem de atıkları geri kazandırarak ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Ülkemizde de özellikle plastik kökenli ambalaj atıklarının geri kazanımının gerçekleştirildiği tesislerin sayısı her geçen yıl artmaktadır. Plastik geri kazanımı ülkemizde ambalaj atığı, atık kablo geri kazanımı, elektronik atık geri kazanımı gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu çalışmada ise, polietilen bazlı ambalaj atığı geri kazanım tesisinin geri kazanım prosesinden kaynaklanan yıkama sularının, ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı çalışılmıştır.

Plastik ambalaj atıklarının geri dönüşümü, atıkların tesise kabulü, geri dönüştürmeye uygun olan atıkların kırılması ve ince çapak haline getirilmesi, çapakların yıkanması, susuzlaştırılması ve eritilerek granül ham madde haline getirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Atık plastiklerin geri dönüşürülmesinde, atıksu, plastik çapaklarının yıkanmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür atıksularda başlıca kirletici parametreler ise, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile askıda katı

madde ve renktir. Ülkemizde bu tür atıksular, geri kazanım tesisinin içinde bulunan bir çökeltme havuzunda durultulduktan sonra yıkama amacıyla tekrar kullanılmaktadır. Böylece daha az su harcayarak çevre dostu bir geri kazanım faaliyeti gerçekleştirilmektedir. Tekrar tekrar kullanılan yıkama suyu bir süre sonra yıkama için kullanılamayacak derecede kirlenmekte ve yıkama suyunun tazelenmesi gerekmektedir. Bu durumda yıkama suyu ya Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ndeki (2004) limit değerleri sağlayacak derecede arıtılarak deşarj edilmeli ya da bir başka arıtma tesisine gönderilerek arıtılmalıdır. Bu çalışma da yıkama atıklarının bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtımı çalışılmıştır.

İyi bilinen ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesi, uygulaması basit, kalifiye eleman gerektirmeyen, ucuz ve etkili bir prostestir. Asidik şartlarda ferro demir (Fe^{2+}) ile hidrojen peroksidin (H_2O_2) reaksiyonuna dayanan bu proste, bilinin en güçlü ikinci oksidant radikal olan hidrosil (OH^\bullet) üretilmektedir (Eşitlik 1-2) (Bergendahl ve Thies, 2004; Gogate ve Pandit, 2004; Lei vd., 2010). Seçici olmayan OH^\bullet radikali, organik ve inorganik kökenli yapıları kolayca oksitleyebilmektedir. Bu üstünlükleri ile Fenton prosesi özellikle endüstriyel atıksularının arıtımında kolaylıkla kullanılabilen ve atıksu deşarj limitlerini sağlayabilen bir ileri oksidasyon prosesidir.



Fenton prosesinin elektrokimyasal yöntemlerle birlikte uygulanması, elektro-Fenton prosesini geliştirmiştir. Fenton prosesinin bu modifikasyonu, özellikle çok kirli endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla kullanılabilceği deneysel olarak kanıtlanmıştır. Elektro-Fenton prosesinde, H_2O_2 'nin reaksiyon ortamında yerinde üretilebilme ve Fe^{+3} 'nın Fe^{2+} 'ye katot üzerinde rejenerasyonu gerçekleştirilmektedir (Şahinkaya, 2013). Bu

nedenlerle, klasik Fenton prosesine kıyasla oksidasyon potansiyeli daha fazladır ve çok kirli endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla kullanılabilir. Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile plastik geri kazanım tesislerinin yıkama atıksularının arıtımını konu alan bu çalışma, özgün bir değer içermektedir. Bu kapsamda, çalışmanın amacı, plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtılması ve arıtım verimine etki eden işletme parametrelerinin optimizasyonlarının yapılarak, etkinliklerinin belirlenmesidir. Ayrıca belirlenen optimum şartlarda, her iki proses için de kinetik bir çalışma da gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), hedef parametre olarak seçilmiştir.

Literatürde plastik geri dönüşüm tesislerinin atıksularının ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı üzerine yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile plastik geri kazanım tesislerinin yıkama atıksularının arıtımını konu alan bu çalışma, özgün bir değer içermektedir. Bu kapsamda, çalışmanın amacı, plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile arıtılması ve arıtım verimine etki eden işletme parametrelerinin optimizasyonlarının yapılarak, etkinliklerinin belirlenmesidir. Ayrıca belirlenen optimum şartlarda, her iki proses için de kinetik bir çalışma da gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), hedef parametre olarak seçilmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmada kullanılan atıksu, Nevşehir ilindeki bir plastik geri dönüşüm tesisinin atıksu arıtma ünitesinin girişinden alınmıştır. Plastik geri dönüşüm tesisi yıkama atık suyunun karakteristiği Tablo 1'de sunulmuştur. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik derecede saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan atıksuyun temel karakteristiği.

Parametre	Değer
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	665 mg/L
Askıda katı madde (AKM)	120 mg/L
Yağ - gres	18 mg/L
Renk	115 pt-Co
pH	8,2

Oksidasyon Prosesleri

Fenton prosesine ait deneyler, 500 ml atıksu içeren pyrex cam beherlerde, Mtops marka altılı

jar testi cihazında 120 rpm'lik sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesinde gerçekleştirilen deneyler için ilk aşamada atık suyun pH'ını 0,1 ve 1 N H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak istenen asidik şartlara ayarlanmıştır. Atıksu pH'ının istenen değere ayarlanmasından sonra, önce istenen konsantrasyonu sağlayacak kadar Fe²⁺ dozlaması ve akabinde de H₂O₂ dozlaması yapılmıştır. H₂O₂ dozlaması ile birlikte 1 saatlik oksidasyon aşamasının başladığı kabul edilmiştir. Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra, reaksiyon ortamının pH'ı 0,1 ve 1 N'lik NaOH çözeltileri kullanılarak yaklaşık 7,5'a ayarlanmıştır. pH'ın yükseltilmesiyle oluşan demir hidroksit (Fe(OH)₃) floklarının çökeltilmesi için, karıştırma durdurulmuş ve 30 dakika süre ile çökelmeye bırakılmıştır. Sonrasında üstteki duru fazdan numuneler pipetle alınmıştır.

Elektro-Fenton prosesinin deneyleri, GoodWill marka, ayarlanabilir DC güç kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında, reaksiyon ortamı manyetik karıştırıcıyla, 120 rpm hızında karıştırılmıştır. Elektro-Fenton deneylerinde de 500 ml atıksu kullanılmıştır. Gerçek atıksu ile yapılan deneyler, oda sıcaklığında ve pyrex-cam beherlerde yürütülmüştür. Deneylerde 90 mm x 20 mm x 3 mm ebatlarında demir elektrotlar, anot ve katot olarak kullanılmıştır. Deneylerde, anot ve katot plakalar arasındaki mesafe, 30 mm olarak ayarlanmış ve 70 mm kadar atıksuya daldırılmışlardır. Deneylerden önce atıksu pH'ı istenen değere ayarlanmış, elektrotlar suya daldırılmış, istenen dozda H₂O₂ atıksuya dozlanmış ve güç kaynağı çalıştırılarak istenen güçte akım elektrotlara verilmiştir. Güç kaynağının çalıştırılmasıyla, bir saatlik reaksiyon süresinin başladığı kabul edilmiştir. Bu sürenin sonunda, akım kesilmiş, reaksiyon karışımının pH'ı yaklaşık 7,5'a ayarlanmış ve 30 dakika süre ile oluşan Fe(OH)₃ floklarının çökmesi için karıştırma durdurularak durgun şartlarda bekletilmiştir. Çökme süresinin sonunda, numune üst duru fazdan pipetle alınmıştır. Elektro-Fenton deneylerinden sonra, kullanılan her demir elektrot, önce üzerlerindeki kalıntı yağ ve gresi gidermek için aseton ile

yıkanmış ve sonra, üzerlerindeki kalıntı kirleticilerin giderilmesi için 100 ml HCl çözeltisi (% 35) ve 200 ml hekzametilen tetramin çözeltisi (% 2,8) karışımına 5 dakika süre ile bırakılmıştır (Koby vd., 2005). Temizlenen elektrotlar, ultra saf su ile yıkanmış, kurulandıktan sonra da 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan elektrotlar, desikatörde sabit tartıma getirildikten sonra tartılarak, her bir deneydeki demirin çözünmesinden kaynaklanan ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

Analizler

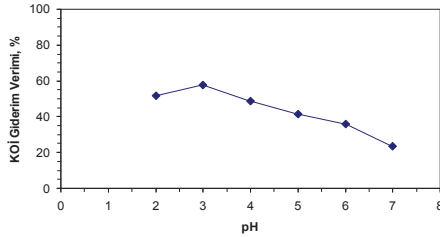
Fenton ve elektro-Fenton prosesleri ile oksidasyon deneylerinin sonunda pipetle alınan numuneler, içinde mangan oksit (MnO_2) bulunan erlenlerde 5 dakika süre ile bekletilmiştir. Bunun nedeni kalıntı hidrojen peroksitin, KOİ sonuçlarına pozitif girişim yapmasını önlemektir (Azbar vd., 2004; Kiril Mert vd., 2010). KOİ ölçümlerinden önce numuneler, $Fe(OH)_3$ flokları ile MnO_2 kalıntılarının giderilmesi için membran filtre kağıdından süzülmuştür. KOİ ölçümlerinde bu süzüntü kullanılmıştır. Analizler, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (2005).

Bulgular ve Tartışma

Fenton Prosesi

Reaksiyon ortamının pH'ı, Fenton prosesinde optimize edilmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir. Çünkü ortam pH'ı, katalizör vazifesi gören demirin türünü değiştirerek üretilen OH^\bullet radikali miktarını, yani sürecin oksidasyon potansiyelini doğrudan etkilemektedir (Gogate ve Pandit, 2004). Fenton prosesi ile KOİ gideriminde ortam pH'ın etkisi, pH 2 – 7 aralığında, 200 mg/l'lik sabit Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Şekil 1'de gösterildiği gibi, en yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. Ortam pH'ının 3'den 2'ye düşmesi verimin % 57,8'den % 51,9'a düşmesine neden olmuştur. Bu düşüş, (1) kuvvetli asidik şartlarda H^+ iyonunun radikal süpürücü etkisi, (2) H^+ iyonunun H_2O_2 ile reaksiyona girerek, $H_3O_2^+$ olarak stabilize etmesi ve (3) $pH < 3$ 'de Fe^{3+} 'nın $Fe(OH)^{2+}$

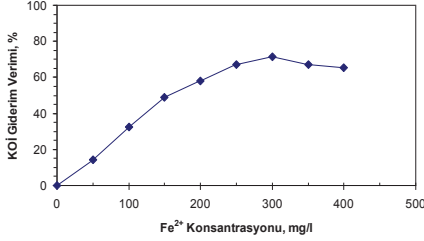
olarak daha yavaş reaksiyona giren bir yapıya dönüştürülmesinden kaynaklanmıştır (Özdemir vd., 2010). Reaksiyonun başlangıç pH'ı 3'ün üstüne yükseltildiğinde ise, Şekil 1'de gösterildiği gibi verim sürekli azalmıştır. Bunun nedeni ise, $pH > 4$ olduğu zaman, reaksiyon ortamında ferro demirin, ferik hidroksil bileşiklerine dönüşmesidir (Güçlü vd., 2013). Deneysel çalışmanın sonucunda optimum başlangıç pH'ı, maksimum verimin de elde edildiği pH 3 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, Fenton prosesi ile ilgili literatürdeki çalışmalar ile örtüşmektedir.



Şekil 1. pH'ın Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

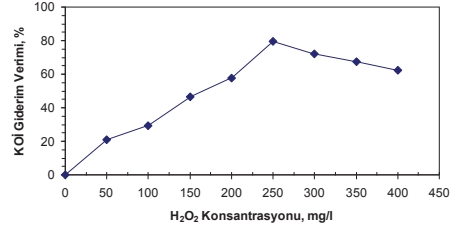
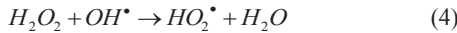
Katalizör ferro demir (Fe^{2+}) dozunun optimizasyonu, Fenton prosesi için bir başka önemli husustur. Çünkü reaksiyon ortamında Fe^{2+} dozunun yetersiz olması oksidasyon veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Aşırı miktarda kullanılması ise hem radikal süpürücü etki yaparak reaksiyon veriminin düşmesine neden olmakta, hem de tehlikeli atık sınıfına giren kimyasal arıtma çamurunun oluşumunu arttırmaktadır (Özdemir vd., 2011). Ferro demir optimizasyonu, pH 3'de 200 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda, 50 – 400 mg/L Fe^{2+} konsantrasyon aralığında denenmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, artan demir miktarı ile Eşitlik 1 ve 2'ye uygun olarak 300 mg/L Fe^{2+} konsantrasyonuna kadar, artan demir dozu ile KOİ giderim verimi yükselmiştir (Walling, 1975). 300 mg/L konsantrasyonunda % 71,4 KOİ giderimi ile maksimum verim elde edilmiştir. Daha yüksek demir konsantrasyonlarında ise, Eşitlik 3'te gösterildiği gibi, fazla demirin radikal süpürücü etkisinden dolayı verim düşmüştür (Walling,

1975). Demir konsantrasyonunun çalışıldığı bu deneylerde optimum doz ise % 66,9'luk verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.



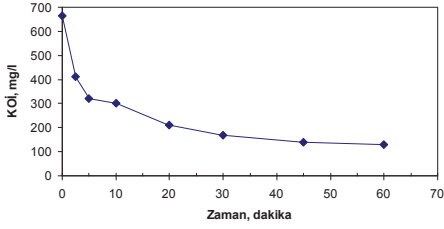
Şekil 2. Fe^{2+} konsantrasyonunun Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

Hidrojen peroksit, Fenton reaksiyonu sonucunda üretilen ve oksidasyonu gerçekleştiren OH^{\bullet} radikallerinin esas kaynağıdır. Ancak aşırı miktarda kullanılması hem arıtma maliyetini arttırmakta hem de oksidasyonu gerçekleştiren OH^{\bullet} radikallerinin süpürülmesine neden olduğu için, optimize edilmesi gerekmektedir (Özdemir vd., 2010). Çalışma kapsamında H_2O_2 optimizasyonu, optimum pH olarak belirlenen pH 3'te ve optimize edilmiş demir konsantrasyonunda (250 mg/L), 0 – 400 mg/L aralığında incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, Şekil 3'te sunulmuştur. 250 mg/L H_2O_2 konsantrasyonuna kadar artan H_2O_2 dozu ile KOİ giderim verimi, Eşitlik 1 ve 2'ye uygun olarak sürekli yükselmiştir. Daha yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında ise, Eşitlik 4'te gösterildiği gibi, fazla H_2O_2 'in süpürücü etkisinden dolayı KOİ giderim verimi düşmüştür (Chamarro vd., 2001; Bergendahl ve Thies, 2004). Böylece optimum H_2O_2 konsantrasyonu, % 79,7 verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.

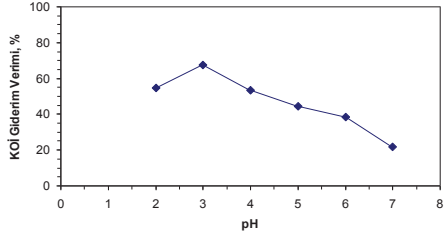


Şekil 3. H_2O_2 konsantrasyonunun Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

Fenton prosesi için optimum şartlar, pH 3, $[Fe^{2+}] = 250$ mg/L ve $[H_2O_2] = 250$ mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, zamana bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun değişimi oda sıcaklığında çalışılmış ve deneysel sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere, ilk 5 dakikada Eşitlik 1'e uygun olarak Fe^{2+} ile H_2O_2 'nin reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda, KOİ'nin % 52'si giderilmiştir. Bir saatlik reaksiyon sürede % 80 verim elde edilirken; ilk 5 dakikada bu kadar yüksek bir giderim verimi elde edilmesinin nedeni, reaksiyon bileşenleri olan Fe^{2+} ve H_2O_2 'nin ortamda bol bulunmasıdır (Özdemir vd., 2010; Güçlü vd., 2013). Reaksiyon bileşenlerinin ortamda azalması sonucunda, Şekil 4'ten de anlaşılacağı üzere KOİ giderim hızı da azalmıştır. Böylece KOİ gideriminin iki aşamada gerçekleşmiştir: ilk 5 dakikadaki hızlı oksidasyon aşaması ve kalan 55 dakikadaki yavaş oksidasyon aşaması. Bu sonuç literatürdeki Fenton prosesi üzerine yapılmış çalışmalarla örtüşmektedir (Özdemir vd., 2010; Özdemir vd., 2011; Güçlü vd., 2013). Elde edilen bu deneysel veriler sıfırın, birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetikleri ile denemiş, ve sonuçta Fenton prosesi ile KOİ gideriminin ikinci derece kinetiğe uyduğu görülmüştür ($R^2 = 0,9499$)



Şekil 4. Fenton prosesinde KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi.

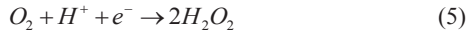


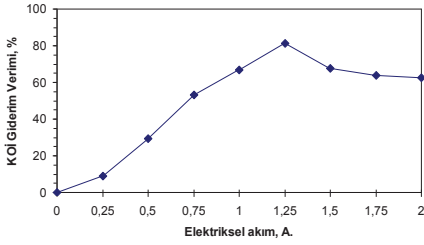
Şekil 5. pH'ın elektro-Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-Fenton prosesinde de öncelikle pH optimizasyonu yapılmıştır. Reaksiyon ortamının pH'ı, kurban anot elektrottan demirin çözünürlüğünü, katot elektrot üzerinde Fe^{3+} 'in Fe^{2+} 'ye rejenerasyonunu ve Fenton reaksiyonu sırasında üretilen OH^\bullet radikalinin miktarını etkileyerek oksidasyon veriminde belirleyici rol oynamaktadır (Şahinkaya, 2013). Bu deneysel çalışmada da pH'ın elektro-Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi, 1 saatlik reaksiyon süresinde 1,5 amperlik elektriksel akım ve 200 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda pH 2 – 7 aralığında denenmiştir. Deneysel sonuçlar, Şekil 5'te gösterilmiştir. pH'ın 2'den 3'e yükseltilmesiyle, KOİ giderim verimi de % 54,9'dan % 67,7'ye yükselmiştir. pH 2'de daha düşük verim elde edilmesinin sebebi, pH < 2,5 olduğu zaman, Fe^{2+} , $Fe(II)(H_2O)^{2+}$ kompleksini oluşturmasıdır. $Fe(II)(H_2O)^{2+}$, H_2O_2 ile daha yavaş reaksiyona girerek, oksidasyonu verimini düşürmektedir (Gallard vd., 1998). Ayrıca aşırı asidik ortamda var olan H^+ 'nin radikal süpürücü etkisi ve H_2O_2 'nin $H_3O_2^+$ olarak stabilize olması nedeniyle de verim düşmüştür (Özdemir vd., 2010). pH, 3'ün üstüne yükseltildiğinde ise, çözelti ortamındaki Fe^{2+} 'nin çözünürlüğünün azalması ve böylece üretilen OH^\bullet radikalinin miktarının azalması nedeniyle, KOİ giderim verimi önemli derecede düşmüştür.

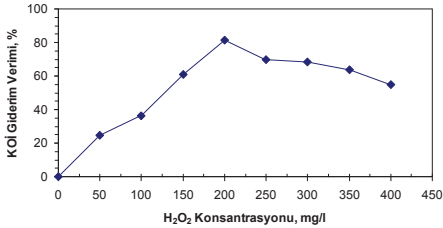
Elektriksel akımın şiddeti, elektro-Fenton prosesinin işletme maliyetini, kurban anot elektrottan demirin çözünürlüğünü, Fe^{2+} 'nin katot elektrot üzerinde rejenerasyonunu ve elektrokimyasal olarak H_2O_2 üretimini etkileyerek arıtma verimine tesir eden önemli bir parametredir (Güçlü vd., 2013). Elektriksel akımın şiddetinin verime etkisi, pH 3'te 200 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda, 0 – 2 A aralığında incelenmiştir. Şekil 6'da gösterildiği gibi, 1,25 ampere kadar KOİ giderim verimi ciddi seviyede artarak yükselmiştir. En yüksek verimin elde edildiği 1,25 A'lık akım şiddetinde, KOİ giderim verimi % 81,2 oranında olmuştur. Ancak, 1,5 A ve üzerindeki akım şiddetlerinde ise verim azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, reaksiyon ortamına uygulanan yüksek akım şiddetinden dolayı çözünmüş faza geçen Fe^{2+} konsantrasyonunun Eşitlik 3'e uygun olarak radikalleri süpürmesidir. Bir başka nedeni de Eşitlik 5'de gösterildiği gibi elektrokimyasal olarak üretilen H_2O_2 'nin ortamda aşırı miktarda bulunmasının sonucu olarak, Eşitlik 4'e uygun olarak, radikal süpürücü etki yapması olmuştur (Modirshahla vd., 2007).





Şekil 6. Elektriksel akım şiddetinin elektro-Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

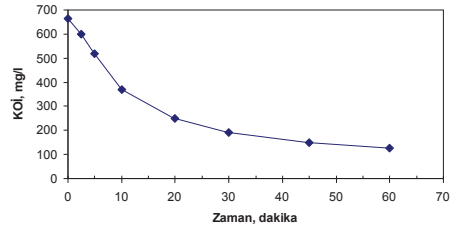
Elektro-Fenton prosesiyle KOİ gideriminin üzerine H_2O_2 dozunun etkisi Şekil 7'de gösterilmiş ve, pH 3'te ve 1,25 A'lık elektriksel akım şiddetinde araştırılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı gibi, 200 mg/l H_2O_2 konsantrasyonuna kadar KOİ giderim verimi – Eşitlik 1'e uygun olarak – sürekli artarak yükselmiştir. Daha yüksek dozlarda ise, aşırı H_2O_2 'in radikal süpürücü etkisinden dolayı KOİ giderim verimi azalmıştır (Eşitlik 4). Böylece 200 mg/l'lik H_2O_2 konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. H_2O_2 konsantrasyonunun elektro-Fenton prosesinin KOİ giderimine etkisi.

Elektro-Fenton prosesi için gerçekleştirilen deneylerde optimum şartlar, pH 3, A = 1,25 A ve $[H_2O_2] = 200$ mg/L olarak bulunmuştur. Optimize edilmiş şartlarda oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde, zamana bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun değişimi Şekil 8'de sunulmuştur. Bu şekilde de gösterildiği gibi, ilk 5 dakikada KOİ'nin büyük çoğunluğunun giderildiği Fenton prosesinden farklı olarak, KOİ giderimi daha yavaş gerçekleşmiştir.

Bunun nedeni, kurban anot elektrottan sıvı faza Fe^{2+} 'nin çözünmesinin zaman almasıdır. Bir saatlik reaksiyon sürecinde ise % 81,2 verim elde edilmiştir. Bu sonuç literatürdeki elektro-Fenton prosesi ile ilgili yapılmış çalışmalarla uyumaktadır (Özdemir vd., 2010; Özdemir vd., 2011; Güçlü vd., 2013). Şekil 8'de gösterilen deneysel veriler ile sıfırıncı, birinci ve ikinci derece kinetikler üzerinde yapılan kinetik incelemede, elektro-Fenton prosesi ile KOİ gideriminin ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir ($R^2 = 0,9926$).



Şekil 8. Elektro-Fenton prosesinde KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi.

Sonuçlar

Bu kıyaslamalı deneysel çalışmada, plastik geri dönüşüm tesisinden kaynaklanan atık suların Fenton ve elektro-Fenton proseslerini kullanarak KOİ giderimi araştırılmıştır. Fenton prosesi için optimum işletme şartları, pH = 3, $[Fe^{2+}] = 250$ mg/l ve $[H_2O_2] = 250$ mg/l olarak belirlenmiş iken; elektro-Fenton prosesi için pH = 3, elektriksel akım = 1,25 A ve $[H_2O_2] = 200$ mg/l olarak belirlenmiştir. Optimize edilen bu işletme şartlarının hepsinin de proseslerin oksidasyon verimleri üzerine kritik etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir. Optimum şartlarda elde edilen KOİ giderim verimleri ise Fenton prosesi için % 79,6 iken, elektro-Fenton prosesi için % 81,2 olmuştur. Kinetik çalışmalarda ise Fenton prosesinde, reaksiyon bileşenlerinin tümünün çözünmüş fazda eklenmesinden dolayı, oksidasyon yolu ile KOİ gideriminin – elektro-Fenton prosesine kıyasla – çok hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Yine kinetik çalışma sonuçlarına göre, hem Fenton hem de elektro-

Fenton prosesleri ile KOİ giderimlerinin ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak hem Fenton prosesinin hem de elektro-Fenton prosesinin plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının arıtımı için etkili prosesler oldukları belirlenmiştir.

Kaynaklar

- APHA, American Public Health Association, Standard Methods for Examinations of Water and Wastewater, 21th ed., American Public Health Association/ American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P. and Baeyens, J., (2009) Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29, 2625-2643.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, 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.
- Bergendahl, J. A., Thies, T. P., (2004). Fenton's oxidation of MTBE with zero valent iron. *Water Research*, 38, 327-334.
- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35, 1047-1051.
- Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., (1998). Influence du pH sur la Vitesse D'oxydation de Composes Organiques par FeII/H2O2. *Mechanismes Reactionnels et Modelization. New Journal of Chemistry*, 22, 263-268.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Guclu, D., Sirin, N., Sahinkaya, S., Sevimli, M.F., (2013). Advanced treatment of coking wastewater by conventional and modified Fenton processes. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 32, 176-180.
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalılı Kılıç, M., Kestioglu, K., (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 122-128.
- Koby, M., Can, O.T., Bayramoğlu, M., (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 163-178.
- Lei, H., Li, H., Li, Z., Li, Z., Chen, K., Zhang, X., Wang, H. (2010). Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 431-438.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Ghanbary, F., (2007). Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments* 73, 305-310.
- Ozdemir, C., Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., (2010) Pretreatment of olive oil mill wastewater by two different applications of Fenton oxidation processes, *Clean Soil Air Water*, 38, 1152-1158.
- Ozdemir, C., Koden, M.K., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., (2011). Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process, *Clean – Soil, Air, Water*, 39, 60-67.
- Şahinkaya, S., (2013). COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2), 601 – 605.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, (2004), Resmi Gazete, 25687.
- Walling, C., (1975). Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131.

Treatment of plastic recycling facility wastewaters Fenton and electro-Fenton processes.

Extended abstract

With increased level of welfare and industrial development, plastic materials are taken places in almost every area of production of various goods in our lives. However, as a result of increasing usage of plastic materials, amount of plastic wastes are augmented continuously. Recycling of plastic wastes is important from the economic point of the waste recycling as well as reducing the amount of waste on the environment and nature. In our country, especially the number of plastic recycling facilities is increasing every year. In the recycling of plastic materials, wastewater is arisen from washing the plastic burrs. The main pollutants in this type of wastewaters are chemical oxygen demand (COD) together with suspended solids and color.

Fenton process is one of the most powerful and known advanced oxidation processes. It is based on the production of hydroxyl radicals ($\text{OH}\bullet$) as a result of the reaction between H_2O_2 and catalyst ferrous ion (Fe^{2+}) under acidic conditions. When compared with the other advanced oxidation processes, while its main advantage is its simple and cheap application, the most important disadvantage of Fenton process is that the catalyst Fe^{2+} is rapidly converted to Fe^{3+} which reacts with H_2O_2 much more slowly, and changed slowly into Fe^{2+} in the oxidation reaction. Therefore, the rate of Fenton reaction slows down, as the amount of catalyst Fe^{2+} decreases. On the other hand, the amount of chemical treatment sludge can increase as a result of the usage of the excess amount of ferrous iron. There are several modifications of Fenton process. A combination of Fenton process with electrochemical process is named as electro-Fenton process and this combination enhances oxidation efficiency of the Fenton process. When sacrificial iron electrodes are utilized in electro-Fenton process, the H_2O_2 is externally added. Sacrificial iron anode is utilized as a ferrous ion source in this electrochemical process. The treatment of various industrial wastewaters via Fenton and electro-Fenton processes has been extensively investigated.

Up to the date, the author could not find any study about the treatment of plastic recycling industry effluents by the Fenton and electro-Fenton

processes. Therefore, the authors aimed to provide more insight to the feasible treatment of plastic recycling wastewaters by two different applications of Fenton process in this work. The effects of the main operating parameters (reaction time, pH, electrical current, ferrous ion dosage and H_2O_2 dosage) of the process on the efficiencies of COD removal, which is the target parameter, were investigated. Moreover, kinetic analysis for COD removal was also performed under the optimum conditions predetermined in this study. All experiments were performed using real wastewater supplied from the plastic recycling facility in Nevsehir.

In the experimental studies, while the optimized conditions were found as $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg/L}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250 \text{ mg/L}$ for Fenton process and $\text{pH} = 3$, electricity current = 1,25 A ve $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mg/L}$ for electro – Fenton process. Under these circumstances, COD removal efficiencies for Fenton and electro-Fenton processes were % 79,6 and % 81,2, respectively. On the other hand, it was determined that the COD removal in Fenton process was occurred much faster than that of electro-Fenton process. In this case, it was because of the reagents added in the dissolved form in Fenton process. But, electro-Fenton process was more effective even at less H_2O_2 dosage because of its electro-chemical H_2O_2 production ability. According to the results of kinetic studies, COD removal via the electro-Fenton and Fenton both processes was fitted well the second-order kinetics. As a result, both of processes has been determined to be effective processes for the treatment of plastic recycling facility wastewater.

Keywords: COD, electro-Fenton, Fenton, recycling, plastic.