



**TOKSİK KİRLETİCİLERİN İLERİ
OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMI**
*(TREATMENT OF TOXIC POLLUTANTS BY
ADVANCED OXIDATION PROCESSES)*

Ebru ÇOKAY*, Füsun ŞENGÜL*

ÖZET/ABSTRACT

Toksik ve kalıcı özellikte organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan klasik arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engelleyebilmek için ön arıtma veya son arıtma kademesi olarak ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanımı son zamanlarda oldukça önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, fenol, 2,4-diklorofenol organik maddelerini içeren sentetik atıksuların ileri oksidasyon prosesleri (UV/H₂O₂, Fenton ve Foto-Fenton) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Toplam organik karbon ve fenol analizleri sonucunda, Foto-Fenton prosesi ile fenol ve 2,4-diklorofenol içeren atıksuların tamamen mineralize olması ve parçalanabilmesi için gerekli olan reaksiyon süresi ve oksidan madde gereksiniminin diğer ileri oksidasyon proseslere göre daha az olduğu saptanmıştır.

Usage of advanced oxidation processes (AOPs) as a pretreatment or post treatment have showed tremendous potential in order to overcome negative effects on the conventional treatment processes which used for the treatment of industrial wastewater that include various toxic and refractory organic substances, In this study, removal of phenol, 2,4-dichlorophenol solution by using advanced oxidation process (UV/H₂O₂, Fenton's Reagent, and Photo-Fenton) was investigated. Based on the phenol and total organic carbon analyzes, it was found that reaction time and oxidant dosage requirement which is needed to almost mineralization and degradation of phenol and 2,4-dichlorophenol solution by photo fenton process is lower than other processes.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), Fenton reaktifi, Foto-fenton, fenol, 2,4-diklorofenol, Toplam organik karbon (TOK) giderimi

Advanced oxidation processes (AOPs), Fenton's reagent, Photo-fenton, Phenol, 2,4-dichlorophenol, Total organic carbon (TOC) removal

* Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü, Tınaztepe Yerleşkesi, Buca, İZMİR

1. GİRİŞ

Son yıllarda atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atıksuların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. İOP, bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmaktadır. İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin (OH^\bullet , redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten ve Davies, 1994; Esplugas vd., 1994). Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Legrini vd., 1993; Buxton vd., 1988),.

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli sorunlarından biri ise UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı reaksiyon süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir.

Fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega vd., 1994). Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fenol ve klorofenoller, klorofenol üretimi, kağıt ağartma işlemi sırasında, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır. (Puhakka vd., 1992). Fenol ve klorofenollerin yoğun şekilde kullanımı, yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda fenol ve klorofenol kirliliğine neden olmaktadır. UV/ H_2O_2 prosesi ile fenol arıtımında, H_2O_2 /fenol oranının oldukça etkili olduğu, bu oranın 100-250 aralığında daha verimli olduğu belirtilmiştir. pH değişiminin ise verime etkisi olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca H_2O_2 dozundaki artışın hep verim artışına neden olmadığı, belli bir dozdan sonra inhibe etkisi olduğu gözlenmiştir. (Alnaizy ve Akgerman, 2000). Bunun nedeni aşağıdaki reaksiyonlarda belirtildiği gibi hidrojen peroksitin hidroksil radikallerinin oluşumunu inhibe etmesidir (Eşitlik 1 ve Eşitlik 2).

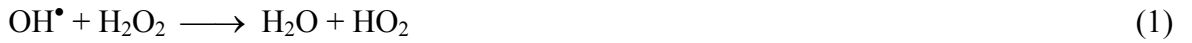


Foto-Fenton yöntemi, fenol gideriminde oldukça etkili olup, fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakta ve toksisitesini azaltmaktadır. Ayrıca, arıtma esnasında biyolojik arıtma öncesi Fenton/Foto-Fenton prosesinin ön arıtma olarak kullanılması önerilmektedir (Maletzky ve Bauer, 1998; Fallmann vd., 1998). Montaser tarafından yapılan çalışmada ise fenolik maddelerin asidik ortamda Foto-fenton prosesi ile kısa sürelerle arıtılabildiği belirtilmiştir (Montaser, 2001).

İOP prosesleri çeşitli kombinasyonlarda (UV; UV/ H_2O_2 ; O_3 / H_2O_2 ; O_3 / H_2O_2 /UV; H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton prosesi) ve UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} (Foto-Fenton prosesi) bulunmaktadır. Bu çalışmanın en önemli amacı, İOP (Fenton, UV/ H_2O_2 ve UV/ H_2O_2 / Fe^{2+}) proseslerinin fenol ve 2,4-Diklorofenol (2,4-DKF) içeren sentetik atıksuların arıtımında, fenol parçalanmasına, mineralizasyonuna ve reaksiyon süresine olan etkilerinin araştırılmasıdır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

İleri oksidasyon çalışmalarında, fenol (C_6H_5OH), 2,4-diklorofenol ($C_6H_4Cl_2O$) içeren iki farklı sentetik atıksu kullanılmıştır. Oksidasyon denemelerinde, oksidant olarak, hidrojen peroksit (35%, w/w), katalizör olarak demir sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), pH ayarlamaları için sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit ($NaOH$) kullanılmıştır. $1000 \text{ mg l}^{-1} Fe^{2+}$ ve 5000 mg l^{-1} fenol ve 2,4-DKF stok çözeltileri hazırlanmış ve istenen konsantrasyonları elde etmek için, stok çözeltilerden yararlanılmıştır. Stok Fe^{+2} çözeltilerinin okside olmaması için, asidik ve karanlık ortamda saklanmıştır. Deneyler sırasında sentetik çözeltilerin hazırlanması ve laboratuvar malzemelerinin yıkanması sırasında saf su kullanılmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri olarak Fenton, UV/H_2O_2 ve Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$) prosesleri ve H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon yöntemi, sentetik fenol ve 2,4-DKF çözeltilerine uygulanmıştır. Numunelerde fenol ve toplam organik karbon (TOK) analizleri yapılmıştır. Ham fenol çözeltilerinin TOK değeri $77,2 \text{ mg l}^{-1}$, 2,4-diklorofenol çözeltilerinin TOK değeri $44,2 \text{ mg l}^{-1}$ olarak ayarlanmıştır.

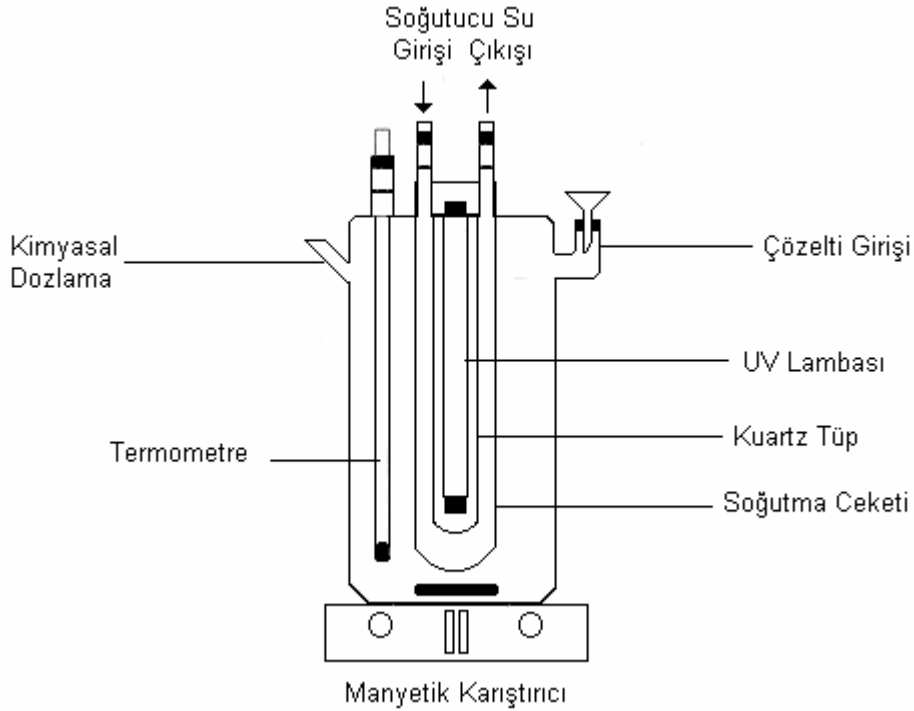
H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon yönteminde, 100 mg l^{-1} fenol, 100 mg l^{-1} 2,4-DKF içeren sentetik atıksuların teorik hidrojen peroksit ihtiyaçları; $COD \approx 2.12 H_2O_2$ eşitliği baz alınarak, fenol için 15 mM , 2,4-DKF için 7.5 mM olarak belirlenmiştir. Numunelere gerekli hidrojen peroksit dozlamaları yapıldıktan sonra H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon yöntemi 5 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada uygulanan Fenton prosesi Kuo kullandığı metodun değiştirilmiş edilmiş şeklidir (Kuo, 1992). Deneyler hacmi 1 litre olan beherlere, 1 L hacminde numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan Fenton prosesinde; ayrı olarak 100 mg l^{-1} fenol, 100 mg l^{-1} 2,4-DKF içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerinin sıcaklığı 25 oC 'de tutularak, pH değeri 3.5'a ayarlanmıştır. Gerekli ayarlamalardan sonra, numunelere önce $Fe(II)$ tuzlarının, daha sonra hidrojen peroksit dozlaması yapılmıştır. Bir önceki fenol giderimi ile ilgili yapılan çalışmada (Bali vd., 2003), optimum Fe^{+2} dozunun 7.5 mg l^{-1} (0.014 mM) olması nedeniyle, bu çalışmada 0.067 mM ile 0.27 mM arasında değişen Fe^{+2} dozları ve her organik madde için teorik H_2O_2 ihtiyacı kullanılmıştır. $FeSO_4$ ve H_2O_2 ilavesinden sonra numunelere jar testi cihazında 205 dev./dak 'da 5 dakika hızlı karıştırma, 23 dev./dak 'da 45 dakika yavaş karıştırma uygulanmıştır. Redoks reaksiyonlarının bitmesi için minimum 30 dakika beklendikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH'ı %10'luk $Ca(OH)_2$ ile 7.5-8.0 aralığına getirilmiştir. 3 saatlik çökeltme süresi beklenildikten sonra üst fazdan alınan numunelerde TOK ve Fenol analizleri yapılmıştır.

Tüm fotokimyasal oksidasyon çalışmaları 2 L'lik pleksi camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Radyasyon kaynağı olarak kullanılan düşük basınçlı monokromotik civa buharı lambası 16 W gücünde olup, 253.7 nm ultraviyole kısa dalgalarını yaymaktadır. UV lambası reaktörde kuartz bir tübün içinde olup, dikey bir şekilde yerleştirilmiştir. Reaktörün çevresinde bulunan soğutma ceket, fazla ısınmayı engellemektedir. Sabit hızda karışımı sağlamak için reaktörün altına magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı yerleştirilmiştir. Ayrıca, reaktörün üst kısmında numune koyma, alma yeri ve sıcaklık ölçme yerleri bulunmaktadır. Reaktör içerisindeki çözeltilerin sıcaklığı $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Deneysel düzeneğin şematik diyagramı Şekil 1'de görülmektedir.

UV ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon çalışmalarında, sentetik atık su numunesinin pH değeri 3.5'a ayarlandıktan sonra reaktöre alınmıştır. UV/H_2O_2 prosesinde, $7.5-30 \text{ mM}$ arasında değişen hidrojen peroksit konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Foto-Fenton prosesi için 0.067 mM ile 0.27 mM arasında değişen Fe^{+2} dozları ve her organik madde için teorik H_2O_2 ihtiyacı olan dozlar kullanılmıştır. Dozlamaların yapılmasından sonra, UV

lambası hemen açılıp, 300 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınmış, oluşacak reaksiyonları engelleyebilmek için hemen fenol ve TOK analizleri yapılmıştır.



Şekil 1. UV Reaktörünün Şematik Diyagramı

Fenol analizi 4-Aminoantipyrine yöntemi ile yapılmıştır (APHA, 1992). TOK ölçümleri ise DOHRMAN DC 190 TOK aleti ile gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri 890 MD pH metre ile yapılmış, sıcaklık ise Omega Digital termometre ile ölçülmüştür.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. H₂O₂ ile Kimyasal Oksidasyon

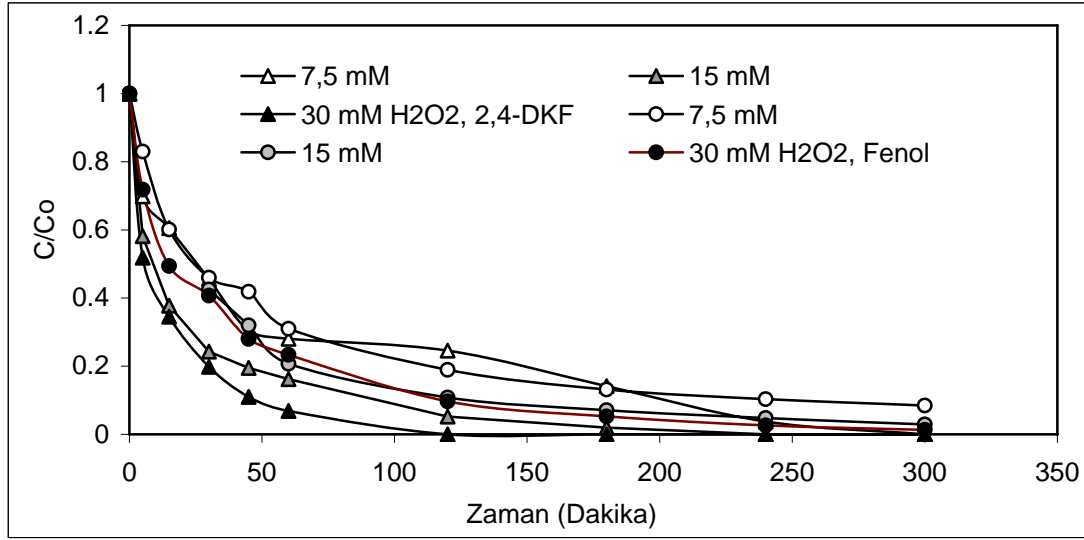
Sırasıyla 100 mg l⁻¹ fenol ve 100 mg l⁻¹ 2,4-DKF içeren iki farklı sentetik atıksu numunesinde yapılan sadece H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon yönteminde, her organik maddenin teorik hidrojen peroksit ihtiyacı olan dozlar kullanılmıştır. 300 dakikalık denemeler sonunda, fenol içeren sentetik atıksu için %10 TOK giderimi, %12 fenol giderimi elde edilirken 2,4-DKF içeren sentetik atıksuyun arıtımında %9 TOK giderimi, %60 fenol giderimi elde edilmiştir. Hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon denemelerinin hem degradasyon hem de mineralizasyon açısından etkili olmadığı gözlenmiştir.

3.2. UV/H₂O₂ ile Oksidasyon

3.2.1. UV'nin Etkisi

H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon yöntemine UV ışınlarının eklenmesinin fenol ve 2,4-DKF içeren atıksuların arıtımına olan etkisini incelemek için 7.5 mM ile 30 mM arasında değişen H₂O₂ dozlarında, denemeler yapılmıştır. 300 dakikada pH 7'de 25°C reaksiyon koşullarında,

farklı hidrojen peroksit dozları ile yapılan denemelerde atıksulardaki fenol türevlerinin parçalanması Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2. UV/H₂O₂ prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi, (pH=7, C_{Fenol} = 100 mg/l⁻¹, C_{2,4-DKF} = 100 mg/l⁻¹)

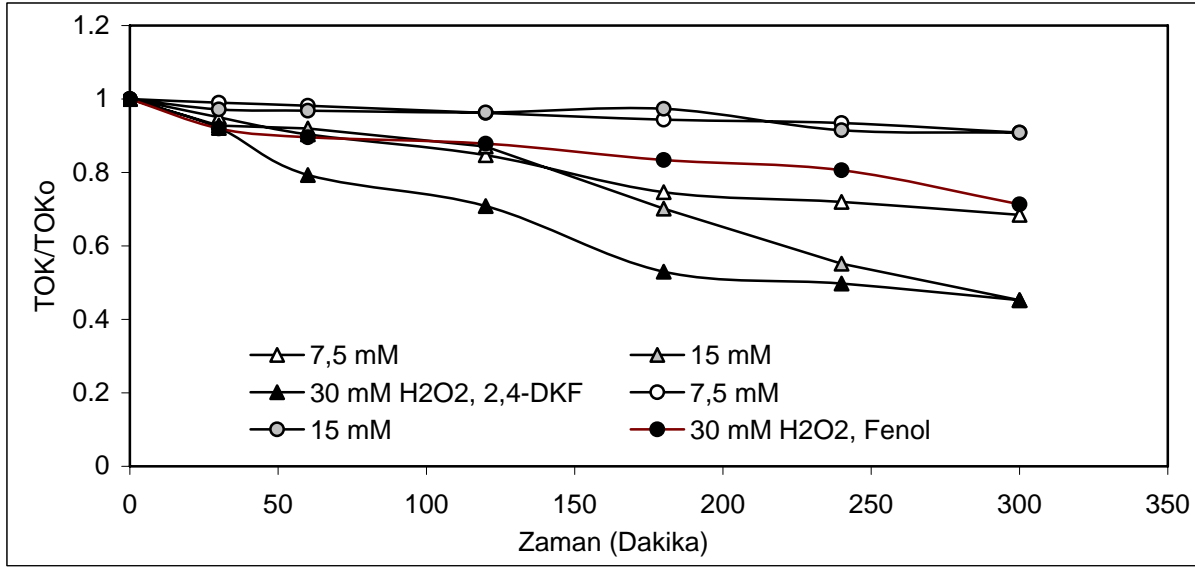
UV katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/H₂O₂ denemelerinde, fenol ve 2,4-DKF'nin degradasyon ve mineralizasyon hızının arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise serbest radikal formların gerçekleştirdiği reaksiyonların arıtıma olan etkisidir. UV/H₂O₂ prosesinde, 120 dakika sonunda 30 mM H₂O₂ dozunda, fenol ve 2,4-DKF'nin degradasyonu sırasıyla %90 ve %100 olarak gerçekleşmiştir. Sadece H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon prosesine UV ışınlarının eklenmesi durumunda ise degradasyon için gerekli olan sürenin 300 dakikadan 120 dakikaya düştüğü, fenol giderme veriminin ise %78 ve %40 oranında arttığı saptanmıştır.

Mineralizasyon açısından incelendiğinde, sadece hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen denemelerde 300 dakika boyunca fenol ve 2,4-DKF için TOK giderme verimleri sırasıyla %9-10 oranında gerçekleşirken, UV ışınlarının eklenmesi ile sırasıyla %30 ve %50 oranına artmıştır. 300 dakikada pH 7'de 25°C reaksiyon koşullarında, farklı hidrojen peroksit dozları ile yapılan denemelerde atıksulardaki fenol türevlerinin mineralizasyonu Şekil 3'te sunulmuştur.

3.2.2. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Atıksuların degradasyonu ve mineralizasyonu baz alınarak yapılan değerlendirmede, hidrojen peroksitin UV ile kombinasyonu ile gerçekleştirilen denemelerin direkt UV yöntemine göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Sadece UV ile gerçekleştirilen denemelerde, fenol ve 2,4-DKF'nin 300 dakika sonunda sadece %15-20 arasında parçalandığı ve %2 oranında mineralize olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık, fenol ve 2,4-DKF'nin UV/H₂O₂ prosesi ile arıtılmasında, fenol türevlerinin parçalanması 120 dakika sonunda sırasıyla %90 ve %100 oranında gerçekleşirken, mineralizasyonu ise 300 dakika sonunda sırasıyla %30 ve %55 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 3. UV/H₂O₂ prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi, (pH=7, TOK_{Fenol} = 77,2 mg l⁻¹, TOK_{2,4-DKF} = 44,2 mg l⁻¹)

Fakat, sentetik fenol çözeltisinin arıtımında, hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile fenol parçalanmasının bir noktaya kadar arttığı, daha sonra aynı kalma ve düşme eğilimi saptanmıştır. Bunun nedeni ise, yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarında, hidrojen peroksit, hidroksil radikallerinin oluşumunu engelleyerek, azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan reaktörün özelliklerine göre; optimum H₂O₂/Fenol molar oranı 28.3, H₂O₂/2,4-DKF molar oranı 49.2 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, sadece UV ile ileri oksidasyon ve sadece H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon prosesinin, fenol ve 2,4-DKF gideriminde etkili olmadığı, tamamen parçalanma ve mineralizasyon için uzun reaksiyon süresine ihtiyacı olduğu saptanmıştır.

3.3. Fenton Reaktifi ile İleri Oksidasyon Prosesi

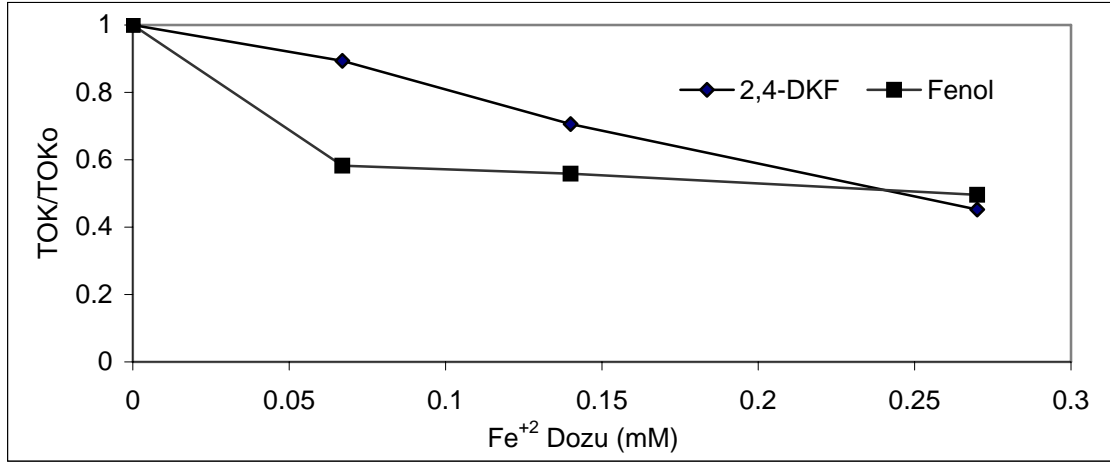
3.3.1. Fe⁺²'nin Etkisi

İleri oksidasyon denemelerinin Fenton aşamasında, organik maddelerin parçalanması oldukça etkili reaktif hidroksil radikalleri (Fenton Reaktifi ve hidrojen peroksitin reaksiyona girmesi ile oluşan) ile gerçekleşmektedir (Pignatello, 1992).

Fenton Reaktifi ile ileri oksidasyon prosesi ile sentetik 2,4-DKF ve fenol atıksularının degradasyonu 120 dk içinde tamamen gerçekleşmiştir. Atıksularda bulunan fenol türevlerinin Fenton Reaktifi ile degradasyonunun, H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon ve UV/H₂O₂ ile ileri oksidasyon proseslerine göre daha kısa sürede ve daha az H₂O₂ konsantrasyonlarında gerçekleştiği gözlenmiştir.

Sentetik 2,4-DKF atık suyu arıtımında, maksimum TOK giderme verimi %55 olarak 0.27 mM Fe⁺² ve 7.5 mM H₂O₂ dozlarında elde edilirken, fenol arıtımında, maksimum TOK giderme verimi %50 olarak, 0.27 mM Fe⁺² and 15 mM H₂O₂ dozlarında elde edilmiştir. Sadece H₂O₂ ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon çalışmasında, 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda, 2,4-DKF'nin %9, fenolün ise %10 oranında mineralize olduğu düşünülürse Fe⁺² iyonlarının arıtım verimine ve reaksiyon süresine olan pozitif bir etkisi olduğu, Şekil 4'de görülmektedir. Ayrıca, Fenton prosesinde elde edilen 2,4-DKF içeren sentetik atıksuyun

mineralizasyonu, UV/H₂O₂ prosesinde gerçekleşen mineralizasyon ile aynı (%55 TOK verimi) olmasına rağmen reaksiyon süresinin (120 dakika) ve H₂O₂ gereksiniminin azaldığı, fenol içeren sentetik atıksu mineralizasyonun arttığı, reaksiyon süresinin (120 dakika) ve H₂O₂ gereksiniminin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4. Fenton Reaktifi ile ileri oksidasyon prosesinin TOK giderimine etkisi, (pH=3.5, H₂O₂ Fenol = 15 mM, H₂O₂ 2,4-DKF = 7.5 mM, TOK_{Fenol} = 77,2 mg l⁻¹, TOK_{2,4-DKF} = 44,2 mg l⁻¹)

3.4. UV/H₂O₂/ Fe⁺² (Foto-Fenton) İle İleri Oksidasyon

3.4.1. UV'nin Etkisi

Son yıllarda, diğer foto-oksidasyon metodu olan, Foto-Fenton prosesi oldukça önem kazanmıştır (Ruppert vd., 1993). Foto-Fenton prosesinin esası, Fe²⁺ ve H₂O₂'nin reaksiyona girmesi sonucu oluşan hidroksil radikallerin oluşumuna dayanmaktadır. Fenton reaksiyonu Eşitlik 3'te verilmektedir. Ayrıca UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise Eşitlik 4'teki gibidir.

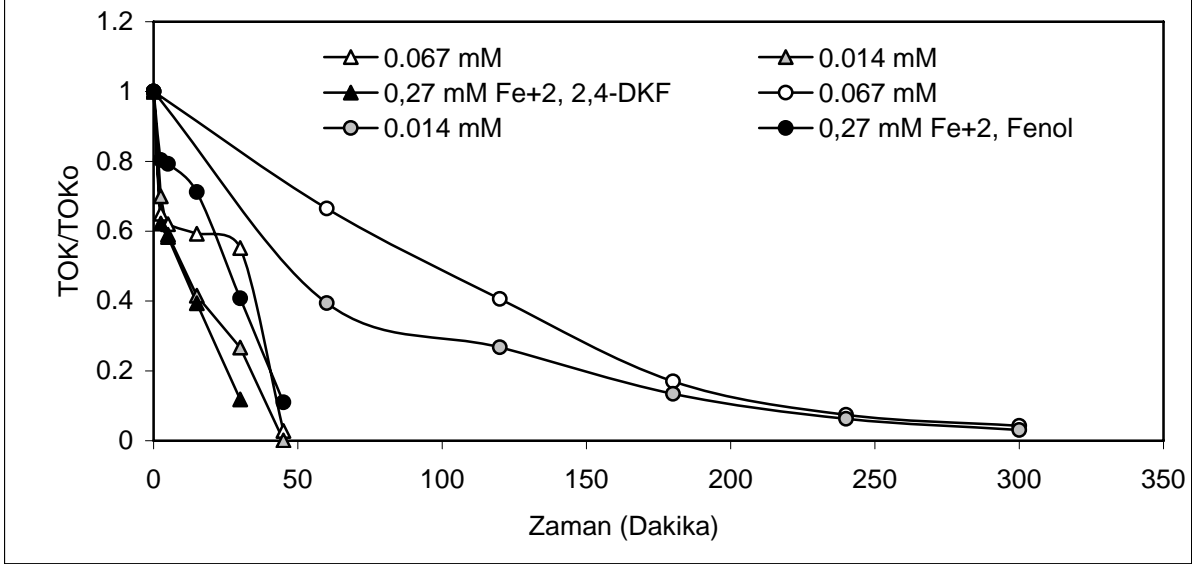


Fenton reaktifinin UV ışınları katalizörliğünde gerçekleştirilen Foto-Fenton prosesi, organik maddeleri kısa zamanda okside ederek zararsız hale dönüştürebilmektedir. Atıksulardaki fenol türevlerinin 2.5–5 dakika sonunda tamamen parçalanmaktadır. Buna karşılık, Fenton Reaktifi ile gerçekleştirilen oksidasyon ve UV/H₂O₂ ile oksidasyon denemelerinde, fenolün tamamen parçalanması için gerekli olan reaksiyon süresi 120 dakika olduğu düşünülürse Foto-Fenton prosesinin fenol türevlerinin parçalanmasına olan olumlu etkisi ortaya çıkmış olacaktır.

300 dakika, pH=3,5'da 25°C reaksiyon koşullarında, teorik hidrojen peroksit ihtiyacı dozlarında ve farklı konsantrasyonlardaki demir tuzlarının kullanıldığı Foto-Fenton denemelerinde, mineralizasyon hızının oldukça arttığı Şekil 5'de görülmektedir.

UV/H₂O₂ prosesinde sentetik atık suların %50-55 oranında mineralizasyonu için gerekli olan reaksiyon süresi 120 dakikadan Foto-Fenton prosesi ile 45 dakikaya düşürülmüştür. Bu reaksiyon süresinde mineralizasyon verimi, fenol için 15 mM H₂O₂ ve 0.27 mM Fe⁺² dozlarında %89, 2,4-DKF için 7.5 mM H₂O₂ ve 0.014 mM Fe⁺² dozlarında %100 olarak elde

edilmiştir. Foto-Fenton yönteminin diğer proseslerden daha etkili olmasının nedeni Eşitlik 3 ve Eşitlik 4’te belirtildiği gibi oluşan hidroksil radikallerinin miktarı ve gücünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. UV/H₂O₂/Fe⁺² prosesinde Fe⁺² konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi, (pH=3,5, H₂O₂ Fenol = 15 mM, H₂O₂ 2,4-DKF = 7.5 mM, TOK_{Fenol} = 77,2 mg l⁻¹, TOK_{2,4-DKF} = 44,2 mg l⁻¹)

Sonuç olarak, Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonları kıyaslandığında, aynı H₂O₂ ve Fe⁺² dozlarında gerçekleşen çalışmalarda, Foto-Fenton reaksiyonunda daha fazla OH[•] radikallerinin oluşumu nedeni ile arıtımın daha etkili olmasıdır. Ayrıca Foto-Fenton prosesi için gerekli olan reaksiyon süresi daha kısa olup, işletme koşullarının (pH değeri, hidrojen peroksit ve demir tuzu konsantrasyonlarının) optimize edilmesi ile daha da kısaltılabilmektedir (Yang vd., 1998).

4. SONUÇLAR

Fenol ve 2,4-DKF'nin kimyasal ve ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılması çalışmaları sonucunda; ileri oksidasyon prosesleri ile çeşitli parametrelerin (hidrojen peroksit ve demir (II) konsantrasyonu ve H₂O₂/fenol molar oranı) atıksularda bulunan fenol türevlerinin parçalanmasına ve mineralizasyonuna olan etkisi gözlenmiş ve yorumlanmıştır. Direkt H₂O₂ ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon yönteminde, fenol türevlerinin parçalanması yavaş hızla gerçekleşirken, mineralizasyonunda iyi bir verim elde edilememiştir. UV/H₂O₂ prosesinde ise, fenol türevleri tamamen parçalanırken, mineralizasyonun tamamen gerçekleşmesi için oldukça uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. 300 dakikalık reaksiyon süresinde, %30-55 mineralizasyon giderim verimi gözlenmiştir.

Fenton prosesinin fenol içeren atıksuların arıtımında oldukça etkili olduğu, 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. Mineralizasyon açısından incelediğinde, Fenton prosesinde %50-55 TOK verimi 120 dakikada elde edilirken, Foto-Fenton prosesinde TOK verimi %89-100 olarak 45 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Foto-Fenton prosesi ile fenol ve 2,4-DKF içeren atıksuların tamamen mineralize olması ve parçalanabilmesi için gerekli olan reaksiyon süresi ve oksidan madde gereksiniminin az olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, Foto-Fenton prosesi ile tehlikeli ve toksik madde içeren atıksuların, optimum reaksiyon koşullarının (pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve demir konsantrasyonu gibi) sağlanması durumunda, kısa sürelerde etkili bir şekilde arıtılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, ileri oksidasyon proseslerinin, biyolojik arıtma ünitelerine ön arıtma olarak entegre olması ile, biyolojik arıtma ünitesinin stabilitesinin artırılması ve özellikle toksik endüstriyel atıksuların giderme verimlerinin iyileştirilebilmesi mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

- Alnaizy R., Akgerman A. (2000): "Advanced Oxidation of Phenolic Compounds", *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.
- APHA, AWWA, WEF (1992): "Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater", pp.5-30.
- Bali U., Çokay Ç.E., Şengül F. (2003): "Photochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solutions:A Comparative Study", *Environmental Health A*, Vol. A38, No: 10, pp. 2259-2277.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross, A.B. (1988): "Critical Review of Data Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-586.
- Esplugas S., Yue P.L., Pervez M.I. (1994): "Degradation of 4-chlorophenol by Photolytic Oxidation", *Wat. Res.*, 28-6, 1323-1328.
- Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999): "Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water containing Pesticides", *Catal Today*, 54, 309-319.
- Kuo W.G. (1992): "Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent", *Water Res.*, 26, 881-886.
- La Grega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C. (1994): "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill, New York.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. (1993): "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. Rew.*, 93, 671-698.
- Masten S.J., Davies S.H.R. (1994): "The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters", *Env.Sci.Technol.*, 28, 180A-185A.
- Montaser Y.G., Georg H., Roland M., Roland H. (2001): "Photochemical Oxidation of P-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process: A Comparative Study", *Waste Management*, 21, 1, 41-47
- Maletzky P., Bauer R. (1998): "The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds", *Chemosphere*, 37, 5, 899-909.
- Pignatello J.J. (1992): "Dark and Photoassisted Fe⁺³ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", *Env. Science Tech.*, 26, 944-951.
- Puhakka J.A., Shieh W.K., Jarvinen, K., Melin, E. (1992): "Chlorophenol Degradation under Oxidic and Anoxic Conditions", *Water Sci. Tech.*, 43/3, 139-146.
- Ruppert G., Bauer R., Heisler G.J. (1993): "The Photo-Fenton Reaction an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73, 75-78.
- Yang M, Hu J, Ito K. (1998): "Characteristics of Fe²⁺/H₂O₂/UV Oxidation Process", *Environ. Technol.*, 19, 183-191.