

REAKTİF BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYONU

*Zekiye DOKUZOĞLU**

*Ufuk ALKAN**

*Anıl YENTÜRK**

Özet: Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek miktarda organik ve inorganik kimyasallar içermekte ve yüksek toplam organik karbon (TOK), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yoğun renk ile karakterize edilirler. Bu atıksuların konvansiyonel sistemlerle arıtımı zordur ve ileri arıtma tekniği gerektirmektedir. Fenton ve UV/ H₂O₂ prosesleri bu tür atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın ve en etkili yöntemler olarak bilinmektedir. Bu çalışmada H₂O₂, FeSO₄ ve UV ile birlikte kullanılarak remazol black B (Reaktif Black 5) boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksudan en iyi renk ve TOK giderimi için H₂O₂, FeSO₄ konsantrasyonu ve oksidasyon süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Black 5,UV/H₂O₂, fenton prosesi, tekstil atıksuları.

Advanced Oxidation of Reactive Dyestuff Containing Textile Wastewaters

Abstract: The textile industry wastewater contains high concentrations of organic and inorganic chemicals and is characterized by strong color and high total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) values. Treatment of such wastewater by conventional treatment systems is hard and advanced technologies are required. Fenton and UV/ H₂O₂ processes are known to be the most effective and common methods for the treatment of such wastewaters. In the present study H₂O₂ was used with FeSO₄ and UV for the treatment of Remazol Black B (Reactive Black 5) and the effects of H₂O₂, FeSO₄ concentrations and oxidation time parameters were investigated for the best color and TOC removals.

Key Words: Reactive Black 5,UV/H₂O₂, fenton process, textile wastewaters.

1. GİRİŞ

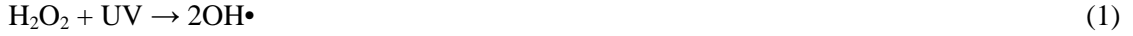
Yüksek organik ve inorganik kirlilik ve yoğun renk içeriği tekstil endüstrisi atıksularının en belirgin özelliklerindedir. Tekstil endüstrisinde sayısı 10,000'in üzerinde boyar madde kullanılmakta ve dünyada her yıl yaklaşık 280,000 ton boyalı atıksu alıcı ortama deşarj edilmektedir (Mass ve Chaudhari, 2005). Alıcı ortama verilen renkli su ışık geçirgenliği ve fotosentez aktivitelerini olumsuz yönde etkilemekte, bazı sucul organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riski artmaktadır. Bu sebeple boyar madde içeren tekstil atıksuları çevresel açıdan endişe yaratmaktadır.

Piyasada kullanılmakta olan boyaların % 70'ini oluşturan azo kromoforlu reaktif boyalar (-N=N-) çift bağı ile karakterize edilirler. Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik köklerine bağlı olarak bu boyar maddelerin giderimi oldukça zor bir işlemdir. Pek çok fiziksel/ kimyasal proses (koagülasyon, flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz), biyolojik arıtma prosesleri ve ileri oksidasyon-biyolojik arıtma kombinasyonu azo boyar maddeli atıksudan renk giderimi için uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemler, avantajları yanında pek çok dezavantaj da içermektedir. Klasik biyolojik prosesler yüksek fotostabilitesi olan boyar maddelerin gideriminde çok etkili olmazken, fiziksel ve kimyasal prosesler ise çamur oluşumu ve adsorban rejenarasyonu ihtiyacı gibi dezavantajlarından dolayı boyar madde gideriminde yetersiz kalmaktadır (Amrane ve diğ., 2008; Koprivanac ve diğ., 2006).

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

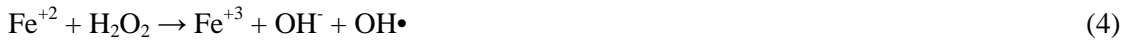
Son yıllarda çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalının (OH•) oluşmasına dayanan ileri oksidasyon teknikleri dirençli, toksik ve tehlikeli organik/ inorganik atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidroksil radikali oluşumuna dayanan prosesler arasında ozonlama, fenton, perokson (O₃ ve H₂O₂), O₃, H₂O₂ ya da TiO₂ ve ZnO gibi katalistlerle UV'nin kombinasyonunu sayabiliriz (Amrane ve diğ., 2008; Arslan ve Balcıoğlu, 1999; Koprivanac ve diğ., 2006; Kurbus ve diğ., 2003; Riga ve diğ., 2007). İleri oksidasyon prosesleri arasında uygulama kolaylığı, maliyet ve renkli atıksularda başarılı olarak uygulanabilirliği açısından Fenton ve UV/ H₂O₂ prosesleri dikkat çekmektedir.

UV'nin (λ= 200–280nm; en çok kullanılan 254 nm) hidrojen peroksit (H₂O₂) ile kullanılmasyla oluşan kimyasal oksidasyon oldukça umut verici bir tekniktir. UV/H₂O₂ ile reaktif boyaların arıtılabilirliği üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, bu metodun reaktif boyaların renk gideriminde başarılı olarak uygulanabileceği görülmektedir (Gogate ve Pandit; 2004; Muruganandham ve Swaminathan, 2004; Shu ve Chang, 2005). UV/ H₂O₂ prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumu, kirleticiler ve radikal tutucularla reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir (Adams ve Kuzhikannil, 2000);



Bu prosesin en önemli avantajı, renk giderimi esnasında atıksuda bulunan organiklerin tamamen mineralize olabilmesi sonucu ilave arıtma problemleri oluşmamasıdır.

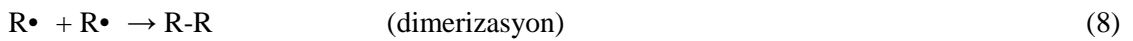
Fe⁺² ve Fe⁺³'nin H₂O₂ ile birlikte kullanımına dayanan Fenton oksidasyon prosesi de çeşitli atıksular için yaygın olarak kullanılmıştır (Balcıoğlu ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003; Riga ve diğ., 2007). Optimum oksidasyon şartları sağlandığında H₂O₂ ve Fe⁺² arasında (4),(5),(6) reaksiyonları gerçekleşir (Walling, 1975; Walling ve Clearly, 1977);



Oluşan OH• radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olabilmektedir;



Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



Azbar ve diğ. (2004) ileri oksidasyon prosesleri (O₃, UV/ O₃, UV/ H₂O₂, UV/O₃/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂) ve klasik kimyasal arıtma tekniklerinin KOI ve renk giderimindeki etkilerini karşılaştırmıştır. H₂O₂'in O₃, UV ve Fe⁺² ile reaksiyona girerek aktivasyona uğraması ve kendisinden daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan hidroksil radikalleri (2,8 V) oluşturması; Fenton, UV/ H₂O₂ ve UV/O₃/H₂O₂ proseslerinin yüksek verimle uygulanmasını sağlamıştır.

Bu çalışma Türkiye'de tekstil sektöründeki yıllık kullanımı 1000 m³ ü bulan Reaktif Black 5 içeren atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtım alternatiflerini incelemektedir. Reaktif Black 5 içeren atıksuların arıtımını gerçekleştirmek üzere son yıllarda yaygın olarak kullanılan UV/ H₂O₂ ve

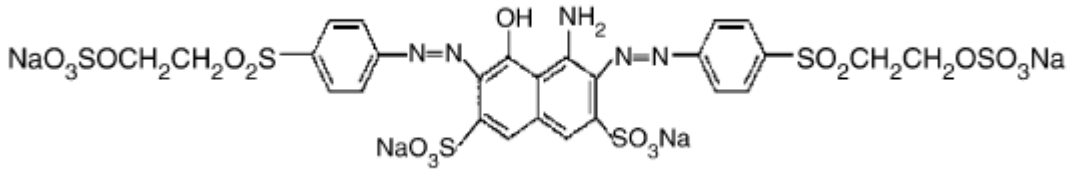
Fe^{2+}/H_2O_2 ileri oksidasyon prosesleri seçilmiştir. Arıtma verimleri oksidasyonu takiben gerçekleştirilen toplam organik karbon (TOK) ve absorbans (ABS) ölçümleriyle belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılmak üzere Remazol Black B adıyla piyasada bulunan Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesi seçilmiştir (Şekil 1). Hidrojen Peroksit için % 35 w/w H_2O_2 (Merck.) ve Fe^{+2} için $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ayarları 0.5M H_2SO_4 ve 1M NaOH çözeltileriyle yapılmıştır. Tüm çözeltiler saf su kullanarak hazırlanmıştır.

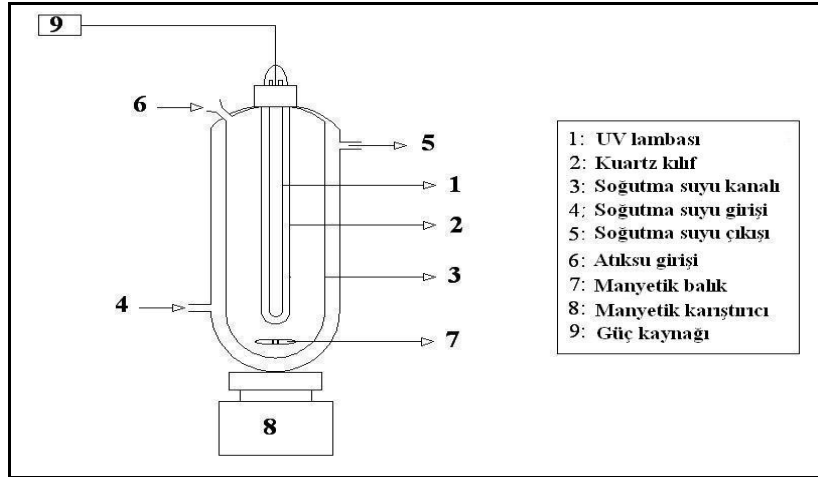


Şekil 1.
Reaktif Black 5 'in kimyasal yapısı.

Oksidasyon sonrasında kalıntı H_2O_2 'i gidermek üzere *Micrococcus lysodeikticus* ' tan yapılmış katalaz enzimi (Fluka) kullanılmıştır. Bir birim katalaz enzimi (273.780 birim/ml) ile 1 dakikada 1 μ mol H_2O_2 giderilmektedir (pH =7 ve 25°C).

2.1.2. UV Reaktörü

UV/ H_2O_2 deneyleri 21 Watt'lık 254 nm'de UV ışını yaymakta olan düşük basınçlı Hg lamba içeren karıştırılmalı bir UV reaktörü ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.
Çalışmada kullanılan UV reaktörü.

2.2. Metot

2.2.1. Boyar maddenin hidrolizi

Reaktif boyar maddelerin %50 'den fazlası boyahane çıkış suyunda hidrolize olmuş yapıda bulunmaktadır. Bu sebeple hazırlanan stok boya çözeltisi hidrolize edilerek kullanılmıştır. Stok çözeltiyi hazırlamak için belirli miktarda Reaktif Black 5 saf suda çözülerek, pH değeri 10.6'ya ayarlanmış ve

80°C’de en az 4 saat çalkalanması sağlanmıştır. Sonrasında özelti oda sıcaklığına kadar soğutularak hidrolizin tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. Son olarak, hidrolize edilen çözeltinin pH’ı 7’ye ayarlanarak 4°C’de atıksu hazırlamak için hazır halde saklanmıştır (Garcia-Montano ve diğ., 2006).

2.2.2. UV/ H₂O₂ prosesi

Hidroliz edilmiş ve pH’ı 7’ye ayarlanmış stok çözelti kullanılarak, 200 mg/l RB5 içeren sentetik atıksu hazırlanmış ve 600 ml’lik reaktöre doldurulmuştur. Genellikle H₂O₂ alkali şartlarda hidroksil radikallerini oluşturılmaktan ziyade su ve oksijene dönüştüğü için UV/ H₂O₂ prosesinin uygulandığı pH da önemlidir. Yüksek pH’larda azo boyar maddelerin giderim verimi düşük olmaktadır. UV/ H₂O₂ oksidasyonunun nötral pH’da daha etkili olduğu pek çok araştırmacı tarafından kaydedilmiştir (Gültekin ve İnce, 2004; İnce ve Gönenç, 1997; Namboodri ve Walsh, 1996).

Üç farklı H₂O₂ dozu (250, 500 ve 1000 mg/l) ve üç farklı oksidasyon süresi için (15, 30 ve 60 dakika) UV ışığına maruz bırakılmıştır. TOK ve absorbans ölçümlerinden önce kalıntı H₂O₂, katalaz enzimle giderilerek, her analiz öncesinde örnekler membran filtreden geçirilmiştir (0.45µm Millipore). Filtre edilmiş özeltelerde ABS ($\lambda_{max} = 596 \text{ nm}$ ’de), pH, sıcaklık ve TOK ölçümleri yapılmıştır.

2.2.3. Fenton Prosesi

Fenton deneyleri oda sıcaklığında, değişen FeSO₄ ve H₂O₂ dozları için çeşitli pH değerlerinde gerçekleştirilerek, maksimum TOK ve renk giderimini sağlayan optimum koşullar saptanmıştır. Fenton reaksiyonlarında kullanılan Fe²⁺ ve H₂O₂ reaktanlarının başlangıç konsantrasyonları çok önemlidir. Aşırı demir dozlarında demir radikal tutucu olarak davranır, ayrıca arıtma sonrasında oluşan çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. H₂O₂ yüksek konsantrasyonlarda iyi bir arıtma sağlar fakat H₂O₂’in aşırı miktarları diğer proseslerde olduğu gibi radikal tutucu olarak davrandığından arıtma verimini düşürür. Bundan dolayı arıtma proseslerinin başlangıcında optimum konsantrasyonların belirlenmesi gerekmektedir.

Optimizasyon sırasında, boyar madde konsantrasyonu 200 mg/l’de sabit tutularak değişik pH değeri olan (pH= 2,3,4,5,6) örnekler hazırlanmıştır. Her bir örnekte sabit olacak şekilde önce Fe⁺² tuzu sonra H₂O₂ ilave edilmiş; Jar testi cihazında 100 dev/dk’da 2 dakika ve 30 dev/dk’da 20 dakika uygulanmıştır. Redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi için beklendikten sonra numunenin üst fazı alınarak % 10’luk Ca(OH)₂ özeltisiyle pH=7-7.5’a getirilmiştir (Solmaz ve diğ., 2006). Minimum 2 saat çökeltme süresinden sonra üst fazdan alınan numuneler 0,45 µm’lik membran filtreden geçirilerek renk ve TOK analizleri yapılmıştır. H₂O₂, pH, süre ve karıştırma hızları sabit tutularak en yüksek renk ve TOK giderimini sağlayan optimum Fe⁺² konsantrasyonu belirlenmiştir. Aynı yöntemle optimum H₂O₂ konsantrasyonu da belirlenerek deneylerde kullanılacak en uygun 3 doz seçilmiştir.

2.3. Analitik yöntemler

RB5’in absorbansı maksimum dalgaboyu ($\lambda_{max} = 596 \text{ nm}$ ’de Jenway 6105 UV/Vis Spektrofotometrede ölçülmüştür. Kalıntı H₂O₂ Merck Merckoquant Peroxide Test bantlarıyla kontrol edilmiştir. pH, Jenway 3010 pH-metre ile; TOK ise TOC-V_{CPH} 5000A Shimadzu cihazı ile belirlenmiştir.

2.4. Deneysel Dizayn

Oksidasyon deneyleri için belirlenmiş parametreler ve seviyelerini içeren deneysel tasarım matrisleri Tablo I, II ve III’de verilmiştir.

Tablo I.
UV/H₂O₂ oksidasyonundaki parametreler ve seviyeleri.

Parametre	Birim	Sembol	-1	0	+1
RB ₅	mg/l	X ₁	-	200	-
H ₂ O ₂	mg/l	X ₂	250	500	1000
t	dk	X ₃	15	30	60

Tablo II.
Fenton oksidasyonundaki parametreler ve seviyeleri.

Parametre	Birim	Sembol	-1	0	+1
RB ₅	mg/l	X ₁	-	200	-
H ₂ O ₂	mg/l	X ₂	30	75	150
Fe(II)	mg/l	X ₃	30	75	150

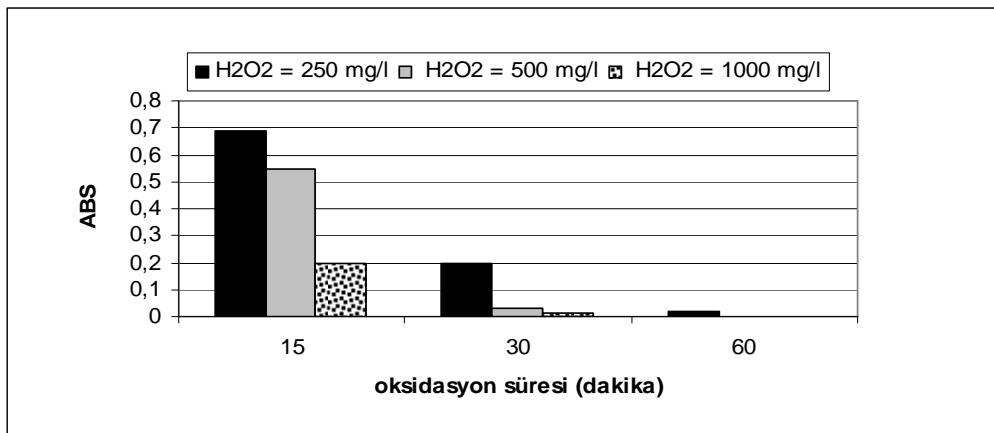
Tablo III.
Fenton ve UV/ H₂O₂ uygulamaları için kullanılan deneysel tasarım matrisi.

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	Replikasyon
1	0	-1	-1	10
2	0	0	-1	11
3	0	1	-1	12
4	0	-1	1	13
5	0	0	1	14
6	0	1	1	15
7	0	-1	0	16
8	0	0	0	17
9	0	1	0	18

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

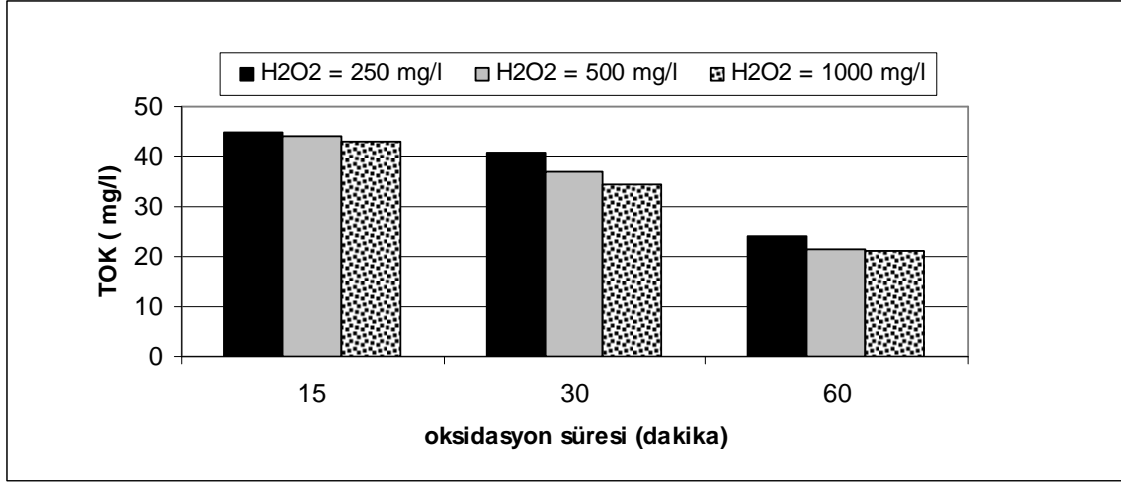
3.1. UV/ H₂O₂ Prosesi

RB₅'in (200 mg/l) UV/ H₂O₂ ile oksidasyonu H₂O₂'nin farklı dozlarında (250, 500, 1000 mg/l) uygulanmıştır. Her bir H₂O₂ dozu için uygulanan oksidasyon süreleri 15, 30 ve 60 dakika olduğundan 9 adet farklı çıkış suyu elde edilmiştir. Şekil 3 'de farklı H₂O₂ dozu içeren atıksu örneklerine uygulanan farklı UV temas süreleri sonrasında renk giderimini ifade eden ABS ölçüm sonuçları verilmektedir. Sonuçlara baktığımızda, H₂O₂'nin 250 mg/l olduğu durumda minimum oksidasyon süresinde dahi ABS değerinin 6.8'den 0.69'a düştüğü görülmektedir. H₂O₂ dozu 500 ve 1000 mg/l olduğunda aynı temas süresi için sırasıyla 0.55 ve 0.20 değerleri okunmuştur. Oksidasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığı zaman 250, 500 ve 1000 mg/l H₂O₂ için okunan ABS değerleri sırasıyla 0.2, 0.03 ve 0.01; 60 dakikalık oksidasyon süresi için bu değerler 0.02, 0.002 ve 0.001 olarak okunmuştur.



Şekil 3.

UV/ H₂O₂ oksidasyonu sonrasında örneklerin $\lambda_{max} = 596 \text{ nm}$ 'deki absorbans değerleri.
(Oksidasyondan önce RB₅ = 200 mg/l için okunan absorbans değeri = 6.8)

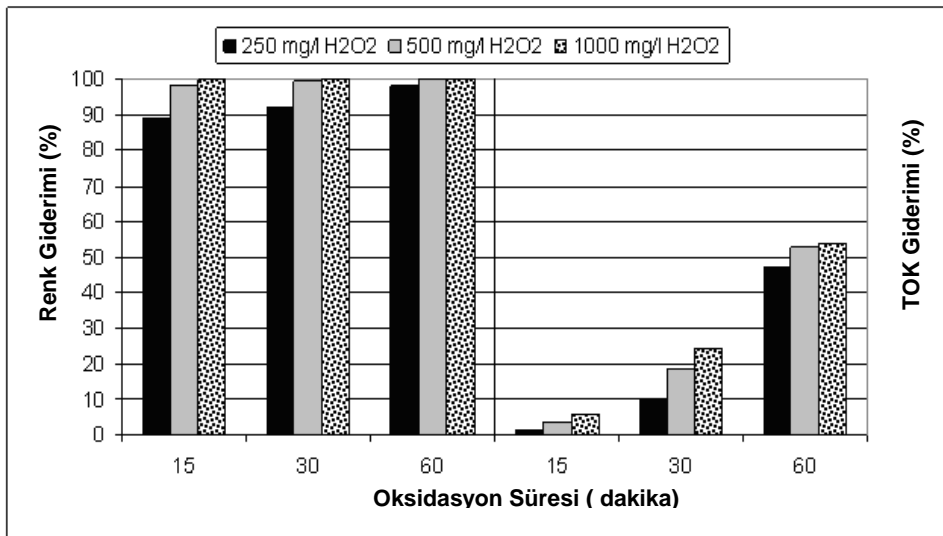


Şekil 4.

UV/ H₂O₂ oksidasyonu sonrasında örneklerin TOK değerleri.
(Oksidasyondan önce RB5= 200 mg/l için okunan TOK değeri = 45,5 mg/l)

UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi güçlü oksitleyiciler olan hidroksil radikallerini üretir ve bu radikaller tüm kompleks organiklerin bağlarını kırıp daha küçük moleküllere ayrışmasını sağlarlar. Farklı H₂O₂ dozu içeren atıksu örneklerine uygulanan farklı UV temas süreleri sonrasında organik madde giderimini ifade eden TOK ölçüm sonuçları Şekil 4’de verilmektedir. Sonuçlara baktığımızda, H₂O₂ dozu 250, 500 ve 1000 mg/l olduğunda 15 dakika temas süresi için okunan TOK değerleri sırasıyla 44.97, 43.98 ve 42.84 mg/l’dir. Oksidasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığı zaman okunan TOK değerleri sırasıyla 40.78, 37.08 ve 34.38 mg/l; 60 dakikalık oksidasyon süresi için bu değerler 23.94, 21.59 ve 20.96 mg/l olmuştur. Tam renk gideriminin sağlandığı durumlarda dahi yüksek TOK değerlerinin okunması, oksidasyon esnasında yeni organik maddelerin oluştuğunu göstermektedir. Oluşan organik yapıllı oksidasyon ürünlerinin giderimi için, oksidasyon süresi veya H₂O₂ dozu gibi parametrelerin artışı devam ettirmek gerekmektedir. Ancak UV/ H₂O₂ oksidasyonunu takiben uygulanacak olan biyolojik arıtma prosesi ile oluşan kolay ayrışabilir diğer organik maddelerin giderimi mümkündür.

Çıkış suyu absorbans ve TOK değerlerine bağlı olarak örneklerde elde edilen % renk ve % TOK giderimleri Şekil 5’de görülmektedir.



Şekil 5.

UV/ H₂O₂ oksidasyonu sonrasında renk ve TOK giderim verimi.

Uygulanan H_2O_2 dozları ve oksidasyon sürelerine göre 9 farklı çıkış suyuna baktığımızda, yaklaşık % 100 renk giderimine 500 mg/l H_2O_2 ilavesiyle 30 ve 60 dakikalık; 1000 mg/l H_2O_2 ilavesiyle 15, 30 ve 60 dakikalık oksidasyon süresinde ulaşıldığı görülmektedir. Minimum oksidasyon süresi ve minimum H_2O_2 konsantrasyonunda bile % 89 renk giderimi sağlandığından bu prosesin renk gideriminde başarıyla kullanılabilceği görülmektedir. Tüm H_2O_2 dozları için 15 dakikalık oksidasyonun TOK gideriminde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir. Süre 30 dakikaya çıkarıldığında %10.4, %18.5 ve %24.4 olan TOK giderimleri, 60 dakikalık uygulama sonrasında %47.7, %52.5 ve % 53.9' a çıkmıştır. Buradan uzun temas sürelerinin organik madde parçalanmasını kolaylaştırdığı sonucuna varabiliriz. Böylece H_2O_2 'nin daha düşük dozlarında uzun oksidasyon süreleri ile istediğimiz arıtımı gerçekleştirebilmekteyiz (Neamtu ve diğ., 2002; Solmaz ve diğ., 2006).

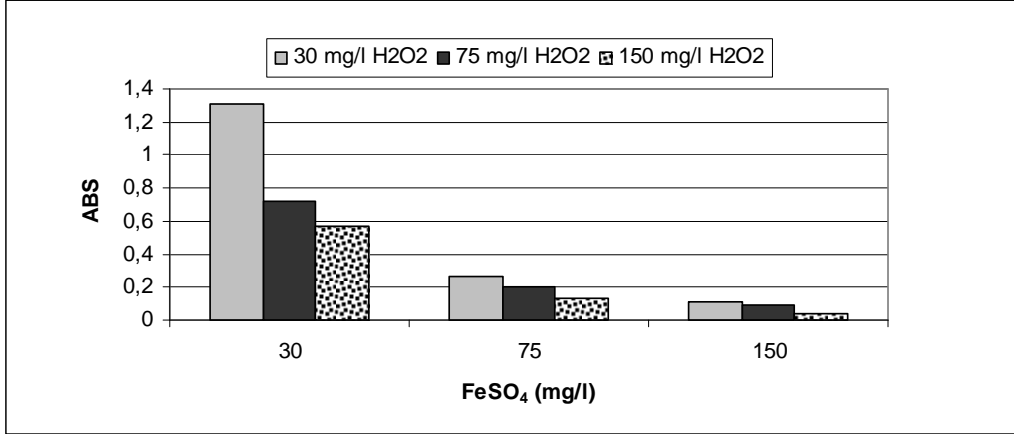
Neamtu ve diğ. (2002) ve Koprivanac ve diğ.(2006)'da maksimum mineralizasyona 60 dakikalık oksidasyon sonrasında ulaşıldığını belirtmişlerdir. Optimum H_2O_2 dozunu 833 mg/l olarak belirleyen Neamtu ve diğ. (2002), 100 mg/l RB5 için 60. dakikada % 81.6 mineralizasyon gerçekleştirmişlerdir. Koprivanac ve diğ.(2006) pH=6 optimizasyonundan sonra, 50mM H_2O_2 ile Reaktif Red 45'e oksidasyon uygulayarak %100 renk ve %30.8 TOK giderimi sağlamışlardır. UV/ H_2O_2 prosesinde optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi çok önemlidir, aksi takdirde hidroksil radikalleri sadece boyar madde ile değil optimum konsantrasyonu aşan H_2O_2 ile de reaksiyona girerek giderim verimini düşürebilir. Burada radikallerin rekabetinden bahsedebiliriz. Kurbus ve diğ. (2003) içlerinde RB5'in de bulunduğu 6 adet reaktif boyar madde için 4,5 ml/l H_2O_2 dozunu ve 60 dakikalık uygulamasının maksimum renk giderimi için yeterli olduğu sonucuna varmıştır. Optimum UV yoğunluğunun belirlenmesi de önemlidir. Yang ve diğ. (1998)'na göre bir arıtma tesisinde TOK, KOI, renk giderimi ve maliyet açısından UV lambasının yoğunluğu ve basıncı gibi birimlerin belirlenmesi gereklidir. Ancak boyar madde konsantrasyonu yüksek olduğunda, yüksek yoğunluğu olan lambaların kullanımının renk giderimine çok fazla etki etmediğini de belirtmek gerekir. Düşük konsantrasyonlu atık suların arıtımında yoğunluğun artırılması renk gideriminde artışa sebep olmuştur (Shu ve diğ., 1994; Yang ve diğ., 1998).

Böylece RB5'in renk giderimi için bu çalışmada elde edilen optimum H_2O_2 konsantrasyonunun 500 mg/l ve oksidasyon uygulama süresinin de 30 dakika olduğunu söyleyebiliriz. Ancak TOK giderimi göz önünde bulundurulduğunda, oksidasyon süresini uzatmanın gerekliliği açıkça görülmektedir. 60 dakikalık uygulama sonrasında H_2O_2 'nin her üç dozu yaklaşık %50 giderim verimi sağlamaktadır.

3.2. Fenton Prosesi:

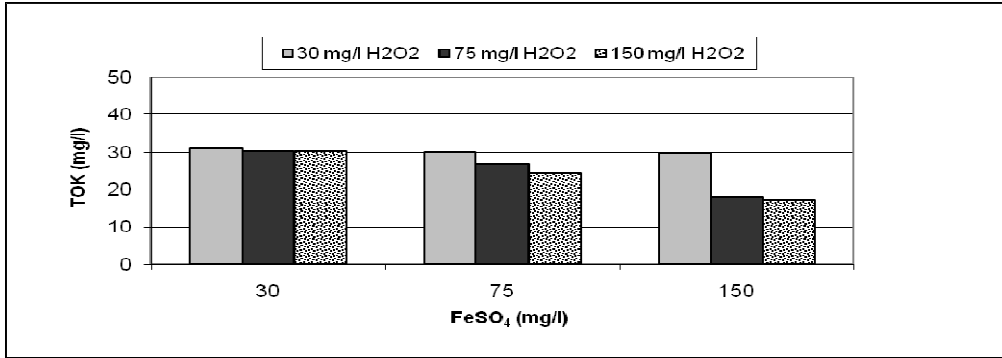
Fenton deneyleri değişik $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları için değişik pH'larda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Optimum dozları belirlemeden ve deneylere başlamadan önce optimum pH belirlemek için pH 2–6 aralığında örnekler hazırlanmıştır. Optimizasyon sırasında $FeSO_4$ ve H_2O_2 'un konsantrasyonu 30 mg/l'de sabit tutularak optimum pH=3 olarak belirlenmiştir. Sonraki aşamada hem $FeSO_4$ hem H_2O_2 için 10-150mg/l aralığındaki dozlar denenerek oksidasyon için 30, 75 ve 150 mg/l dozları seçilmiştir (pH=3). Jar testi cihazında 2 dakika hızlı karıştırma (100 dev/dk) ve 20 dakika yavaş karıştırma (30 dev/dk) uygulanan örneklerin pH ayarından (7.5–8) sonra, en az 2 saat çökmesi için beklenmiştir. Örneklerin üst suyundan alınarak TOK ve absorbans analizleri yapılmıştır. Fenton prosesini etkileyen parametreler arasında pH ve $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları yer almaktadır. İşletme sırasında asidik koşulların sağlanması kirleticilerin parçalanabilirliğini önemli ölçüde arttırmaktadır; genellikle optimum pH= 3 olarak literatüre geçmiştir (Papadopoulos ve diğ., 2007; Tantak ve Chaudhari, 2006). Nötr ve alkali şartlarda hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin azaldığı bilinmektedir.

Şekil 6 ve 7'de pH=3'de uygulanan fenton oksidasyonu sonrasında örneklerdeki absorbans ve TOK değerleri görülmektedir.



Şekil 6.

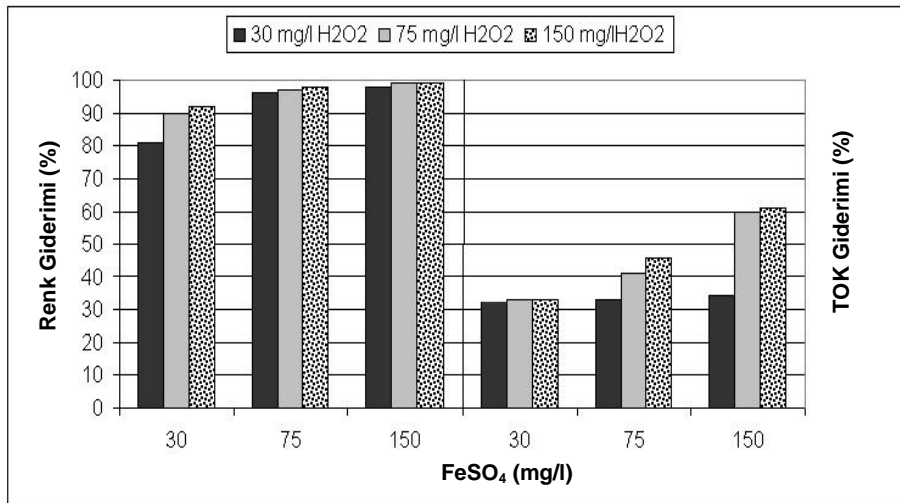
*Fe⁺²/H₂O₂ oksidasyonu sonrasında örneklerin ABS değerleri.
(Oksidasyondan önce RB5= 200 mg/l için okunan absorbans değeri = 6.8)*



Şekil 7.

*Fe⁺²/H₂O₂ oksidasyonu sonrasında örneklerin TOK değerleri.
(Oksidasyondan önce RB5= 200 mg/l için okunan TOK değeri = 45,5 mg/l)*

Hem FeSO₄ hem de H₂O₂ konsantrasyonundaki artışın renk giderimini arttırdığı görülmektedir. Genellikle demir iyonlarının artması ile oksidasyon hızı artmaktadır, ancak H₂O₂ konsantrasyonunun kirlenmelerin parçalanmalarına olan etkisi daha büyüktür (Walling ve Clearly, 1977).



Şekil 8.

Fe⁺²/H₂O₂ oksidasyonu sonrasında renk ve TOK giderim verimleri.

TOK ve renk gideriminde FeSO_4 ve H_2O_2 'un değişen konsantrasyonlarının etkisi Şekil 8'de verilmiştir. FeSO_4 'ın 30 mg/l olduğu durumda, H_2O_2 'un 30, 75 ve 150 mg/l'de değişen konsantrasyonlarının renk giderimleri sırasıyla %81, %90 ve %92; $\text{FeSO}_4 = 75$ mg/l olduğunda bu oranlar %96, %97 ve %98; $\text{FeSO}_4 = 150$ mg/l olduğunda ise sırasıyla %98, %99 ve %99 olmuştur. Tantak ve Chaudari (2006) RB5 ve Reaktif Blue 13 boyar maddelerinin biyolojik parçalanabilirliğini arttırmak ve KOI giderim verimini arttırmak için oksidasyon uyguladıklarında Fenton prosesiyle %95 renk giderimi sağlamışlardır.

TOK giderim verimlerine baktığımız zaman, FeSO_4 ve H_2O_2 'un değişen konsantrasyonları için giderim verimleri %33-61 arasında değişim göstermiştir. Maksimum verime FeSO_4 ve H_2O_2 'un 150 mg/l olduğu koşulda ulaşılmıştır. Kurbus ve diğ. (2003)'de içlerinde RB5'in de olduğu altı adet reaktif boyar maddeye Fenton prosesi uygulamışlardır. Tekstil yardımcı kimyasallarının da içinde bulunduğu RB5 çözeltisinde %24 TOK giderimi elde etmişlerdir. Literatürde Fenton prosesiyle tam renk giderimi sağlandığı, ancak kısmi mineralizasyondan dolayı organik madde gideriminin %20-70 (KOI veya TOK) arasında olduğu görülmektedir (Azbar ve diğ., 2004; Kurbus ve diğ., 2003; Riga ve diğ., 2007; Solmaz ve diğ., 2006; Tantak ve Chaudari, 2006). Bu çalışmada seçilen FeSO_4 ve H_2O_2 dozları ile %81-99 renk ve %33-61 TOK giderimi sağlandığı görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada RB5 içeren tekstil atıksuyuna uygulanan ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/ H_2O_2 ve Fenton prosesi karşılaştırılmıştır. İki oksidasyon prosesi sonrasında elde edilen renk giderimleri karşılaştırıldığında, her ikisinde de tam giderim sağlandığı görülmektedir. Proseslerin çıkış TOK değerlerine baktığımızda Fenton prosesinin TOK gideriminde biraz daha etkili olduğu görülmektedir. UV/ H_2O_2 ile 60 dakikalık uygulama ve maksimum H_2O_2 dozu kullanımı ile %53,9 TOK, Fenton prosesinde maksimum FeSO_4 ve H_2O_2 dozları ile %61 TOK giderimi elde edilmiştir. Ancak maksimum değerlere yeterince yakın arıtma sağlayacak en ekonomik şartlar; UV/ H_2O_2 prosesi için %52,5 giderim veriminin elde edildiği 60 dakikalık uygulama ve 500 mg/l H_2O_2 , Fenton prosesi için %60 giderim veriminin elde edildiği 150 mg/l FeSO_4 ve 75 mg/l H_2O_2 olarak belirlenmiştir.

Her ne kadar Fenton prosesi RB5'in renk gideriminde daha uygun ve daha ekonomik bir yöntem gibi gözükse de, oluşan çamur çevresel açıdan sorun oluşturabilmektedir. Atıksuyun pH'ını düşürmek için kimyasal harcaması ve oluşan çamurun giderimi için ilave arıtma prosesi gerekliliği ekonomik bir proses olmasını olumsuz etkilemektedir. UV/ H_2O_2 çevreye dost bir uygulama olarak bilinmektedir. Bu süreçte çamur oluşumu ve ekstra kirlilik oluşmamaktadır ve ilave arıtma masrafları gerekmemektedir. Ayrıca daha etkili bir arıtma için önerilen ileri oksidasyon- biyolojik arıtma kombinasyonu düşünüldüğünde, iki prosesin TOK giderim verimleri arasındaki farkın kompanse edilebilir olduğu ve uygulama kolaylığı açısından UV/ H_2O_2 prosesinin seçilmesi gerektiğini göstermektedir.

5. KAYNAKLAR:

1. Adams, C. D. and Kuzhikannil, J. J. (2000) Effects of UV/ H_2O_2 preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Wat. Res.* 34, 668-672.
2. Akal, Solmaz, S.K., Birgül, A., Üstün G.E., and Yonar, T., (2006) Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color. Technol.*, 122, 102-109.
3. Akmehmet Balcıoğlu, I., Arslan Alaton, İ., Ötoker, M., Bahar, R., Bakar, N., İkiz, M., (2003) Application of Advanced Oxidation Processes to Different Industrial Wastewaters. *Journal Of Environmental Science And Health*, A38, 1587-1596
4. Arslan, I., Balcıoğlu, I.A. (1999) Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes Pigm.* 43, 95-108.
5. Azbar, N., Yonar, T., 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 (1), 35-43.
6. Brosillon, S., Djelal, H., Merienne, N., Amrane, A. (2008) Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment. *Desalination* 222, 331-339.

7. Garcia-Montano, J., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Domenech, X., Peral, J., (2006) Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials* B134, 220–229.
8. Gogate R., Pandit, B. (2004) A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501–551.
9. Göltekin, I. and İnce, N.H., (2004) Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H₂O₂: *Journal Of Environmental Science And Health* A39, 1069–1081.
10. İnce, N.H. And Gönene, D.T. (1997) Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology.* 18:179-185.
11. Kurbus, T., Le Marechal, A. M., Voncina, D. B. (2003) Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe⁺² processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments* 58, 245–252.
12. Mass, R., Chaudhari, S. (2005) Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semi continuous anaerobic reactors. *Process Biochem.* 40, 699–705.
13. Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process. *Dyes and Pigments* 62, 269–275.
14. Nambodri, C.G. and Walsh, W.K. (1996) Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reactive Dyebath Waste Water. *American Dyestuff Reporter.*
15. Neamtu, M., Siminicéanu, I., Yediler, A., Kettrup, A., (2002) Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments* 53, 93–99.
16. Papadopoulous, A.E., Fatta, D., Loizidou, M., (2007) Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *Journal of Hazardous Materials* 146, 558-563.
17. Peternel, I., Koprivanac, N., Kusic, H. (2006) UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research* 40, 525 – 532.
18. Riga, A., Soutsasb K., Ntampeglitisa, K., Karayannisa, V., Papapolymerou, G.(2007) Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination* 211, 72–86.
19. Shu, H., Huang, C., Chang, M. (1994) Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Processes: A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23. *Chemosphere.* 29:2597-2607.
20. Shu, H.Y., Chang, M.C. (2005) Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes Pigment.* 65, 25–31.
21. Tantak, N.P., Chaudhari, S., (2006) Degradation of azo dyes by sequential Fenton’s oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* B136 698–705.
22. Walling, C. Fenton’s reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8, 125–131,1975.
23. Walling, C., Clearly, M. (1977) Oxygen evaluation as a critical test of mechanism in the ferric-ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Int.J.Chem.Kinetics* IX, 595–601.
24. Yang, Y., Wyatt, D.T.I., Bahorshky, M. (1998) Decolorization of Dyes Using UV/H₂O₂ Photochemical Oxidation. *Textile Chemist and Colorist.* 30:27-35.

Makale 06.06.2008 tarihinde alınmış, 25.07.2008 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: Z. Dokuzoğlu (zekiye.dokuzoglu@gmail.com).