



## SULARDAN ULTRASES, FENTON VE SONO-FENTON PROSESLERİ İLE RENK GİDERİMİ

Ali Savaş KOPARAL<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir Türkiye

### ÖZET

Tekstil endüstrisi atıksuları arıtımı içermiş olduğu sentetik boyalar, karmaşık yapılı organik kirleticiler, yüzey aktif maddeler ve diğer toksik kimyasal maddeler nedeniyle geleneksel arıtım yöntemleriyle arıtılması oldukça zordur. Tekstil endüstrisi yüksek renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, sıcaklık ve toksik kimyasallar nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi sorunlara sebep olduğundan ileri arıtım su ve atıksu arıtım yöntemleriyle arıtılması gerekmektedir.

Bu çalışmada Basic Red 29 boyası kullanılarak hazırlanan model atıksu Ultrases (US), Fenton (F) ve Sono-Fenton (US-F) yöntemleriyle arıtılmıştır. Ultrasonik arıtım çalışmaları 22 kHz ultrasonik frekansta 5 mL/dk debi işletilen sürekli reaktörde 135 W güç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik prosesin giderim verimini arttırmak yönünde bir etki gösterip göstermediğini belirlemek üzere sisteme dışarıdan hidrojen peroksit ilavesi yapılmıştır. Fenton (F) prosesi ile renk giderim etkinliğinin belirlenmesi amacıyla 1000 mg/L hidrojen peroksit derişimi sabit tutularak sisteme ilave edilen Fe<sup>+2</sup> derişiminin giderim performansına olan etkisi belirlenmiştir. Hibrit Sono-Fenton (US-F) arıtım çalışmalarında sistemin giderim performansının % 90'ın üzerine çıktığı ve Fenton prosesinde aynı giderim için gereken Fe<sup>+2</sup> derişiminin 1/5 oranında azaltılabileceği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Renk giderimi, Ultrases, Fenton, Sono-Fenton, Basic Red 29

## COLOR REMOVAL FROM WATER WITH ULTRASOUND, FENTON AND SONO-FENTON PROCESSES

### ABSTRACT

Treatment of textile industry wastewater is very difficult by conventional treatments methods because this industry wastewater contains synthetic dyes, complex organic pollutant, surfactants and other toxic substances. Textile industry wastewater needs to be treated by advanced water and wastewater treatment methods because it causes serious problems environment and human health due to high color, chemical oxygen demand (COD), pH, temperature and toxic chemicals.

In this study, model wastewater prepared by using Basic Red 29 dye was treated by (US), Fenton (F) and Sono-Fenton (US-F) methods. Ultrasonic treatment studies were carried out with a power of 135 W in a continuous flow reactor operating at a flow rate of 5 mL / min and 22 kHz ultrasonic frequency. Hydrogen peroxide was added to the system to determine whether it had an effect to improve the removal efficiency on the ultrasonic process. In order to determine the color removal efficiency with the Fenton (F) process, 1000 mg / L hydrogen peroxide concentration was fixed and the effect of the added Fe<sup>+2</sup> concentration on the removal performance was determined. It has been determined that the removal performance of the system is increased to over 90% in hybrid Sono-Fenton (US-F) treatment and required Fe<sup>+2</sup> concentration in a single Fenton process can be reduced by 1/5 for the same removal efficiency.

**Keywords:** Color removal, Ultrasound, Fenton, Sono-Fenton, Basic Red 29

## 1. GİRİŞ

Ülkemizde tekstil endüstrisi geçmişten beri en çok istihdam ve katma değerli ürün yaratan alanların başında gelmesi nedeniyle ülke ekonomisi açısından önemli sektörler arasında yer almaktadır. Bununla birlikte bu endüstri kolunun yaratmış olduğu çevresel sorunların en aza indirilerek gelecek nesillere sağlıklı ve temiz bir çevre bırakma hedefi doğrultusunda sürdürülebilir kalkınmanın gerçekleştirilmesi

\*Sorumlu Yazar: [askopara@anadolu.edu.tr](mailto:askopara@anadolu.edu.tr)

Geliş: 03.05.2018 Kabul: 16.06.2018

oldukça önemlidir [1, 2]. Atıksu üretimi yüksek kirlilik yükü ve hacmi nedeniyle tekstil endüstrinin yaratmış olduğu çevresel sorunların başında gelmektedir [3].

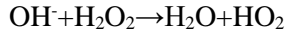
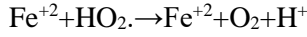
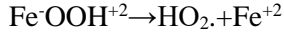
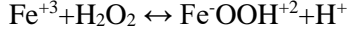
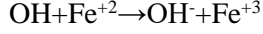
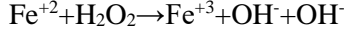
Tekstil endüstrisi atıksularının içermiş olduğu sentetik boyalar, karmaşık yapıları organik kirleticiler, yüzey aktif maddeler ve diğer toksik kimyasal maddeler nedeniyle bilinen geleneksel atıksu arıtım yöntemleriyle arıtılması oldukça zordur [4]. Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, sıcaklık ve toksik kimyasallar nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi sorunlara sebep olduğundan ileri arıtım yöntemleriyle arıtılması gerekmektedir [5]. Bu atıksuların alıcı ortamlara arıtılmadan deşarj edilmesi sonucunda sahip olduğu pH ve sıcaklık nedeniyle su ekosistemini doğrudan etkilemesinin yanı sıra içerdiği sentetik kimyasallar nedeniyle su ekosistemi ve etkileşimde bulunduğu komşu ekosistemlerde yaşayan tüm canlılar üzerinde toksik etki göstermektedir [6]. Ayrıca suyun ışık geçirimsizliğini azaltarak foto-sentetik aktivite üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır.[7]

Son yıllarda literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu özelliklerdeki tekstil endüstrisi atıksuları için farklı ileri arıtım yöntemlerinin kullanılarak iyi seviyede giderim verimlerine ulaşılmasının mümkün olduğu, böylelikle çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin başarılı bir şekilde giderilebileceği görülmektedir [8]. Bu ileri arıtım yöntemleri incelendiğinde, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, ozonlama, UV ışımaya, ultrases, Fenton, Sono-Fenton, foto-Fenton ile bu yöntemlerin ardışık ve hibrit uygulamaları öne çıkmaktadır [7, 9-11].

Ultrases insanların duyabileceği frekans aralığının üzerinde (16-18 kHz) ses dalgaları olarak tanımlanır ve atıksuda bulunan kirleticiler, ultrasonunun su ortamında neden olduğu geçici ultrasonik kaviteasyonların kollapsı sonucu açığa çıkan lokal enerjini kullanarak giderilir [12]. Ultrases ile gerçekleştirilen su ve atıksu arıtım çalışmaları incelendiğinde 20kHz- 1 mHz frekans aralığında ses dalgalarının kullanıldığı görülmektedir [13]. Uygulanan ultrasonik frekansın giderim mekanizmasının hangi kimyasal ya da fiziksel kuvvetler ile gerçekleşeceğini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde 20-100 kHz arasında ultrasonik ses dalgaları uygulanarak elde edilen kaviteasyonların yıkımı sonucunda açığa çıkan yüksek sıcaklık ve basınç (2000°K- 1000 atm) etkisiyle kirleticilerin fiziksel olarak parçalandığı, 100 kHz-1 mHz aralığında uygulanan ultrasonik frekanslarda giderimin sistemde oluşan OH-H radikallerinin üretimi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyon olarak adlandırılan sonokimyasal süreç ile gerçekleştiği rapor edilmiştir [14]. Kimyasal süreçler ile arıtımın daha yüksek giderim verimleri ile gerçekleşebileceği ancak bu radikallerin üretimi için yüksek güç ve alı koyma sürelerinin uygulanması gerektiği literatürde görülmektedir [15]. Ultrasonik sistemin giderim performansı; uygulanan frekansın yanı sıra elektriksel güç, suyun viskozitesi, buhar basıncı, sıcaklık ve dış basınç gibi sıvı ortam parametreleri ile kirletici türü, derişimi, suda bulunan yabancı iyonlar ve gazların varlığı etki etmektedir [16, 17]. Ultrases ile yüksek giderim verimi elde etmek için yüksek güç yoğunluğu uygulanması gereksinimi nedeniyle sistemin yüksek enerji tüketimi bu ileri arıtım yönteminin bilinen en önemli dezavantajıdır [12, 13].

Toksik madde içeren atıksuların biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerinden çok daha küçüktür. Atıksuları BOİ/KOİ oranının küçük oluşu, bu atıksuyun biyolojik olarak parçalanamayacağı ve bundan dolayı biyolojik arıtım uygun olmadığını göstermektedir [18]. .Bu tarz atıksular için fizikokimyasal yöntemler kullanılabilmesine karşın, kirleticilerin bir ortamdan diğer bir ortama taşınması gerçekleştiğinden tercih edilmemektedirler [19]. Bu tür durumlarda özellikle biyolojik arıttımdan önce organik yük ve toksisite azaltımı için ileri oksidasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır[20]. İleri oksidasyon yöntemleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri oluşumu ile gerçekleşir [5, 21, 22]. Fenton prosesi en iyi bilinen ve literatürde sıklıkla kullanılan ileri oksidasyon prosesidir[21]. Fenton prosesinin mantığı, asidik şartlar altında Fe<sup>+2</sup> iyonu ile hidrojen peroksitin reaksiyona girmesi esasına dayanır[23]. Bunun sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması demir iyonu sayesinde başlar, daha sonra kataliz edilir ve hidroksil radikalleri meydana gelir. Radikallerin meydana gelmesi sulu çözeltilerin içinde kompleks reaksiyon zinciri biçimindedir. Hidrojen peroksitin kataliz olması da meydana gelen ferrik

iyonlar sayesinde olur ve bunun sonucunda su ve oksijen olarak ayrışır. Demir iyonları ve radikallerin oluşması da reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. Hidroksil radikalleri tüm organik maddeler ile ayırt etmeksizin reaksiyona girerler bunun sonucunda da son ürün olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O meydana gelir ve böylelikle arıtım sağlanmış olur [24].



Fenton prosesinin giderim verimini etkileyen faktörler, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirletici miktarlarıdır [24]. Fenton prosesi ile fenol ve türevleri, patlayıcılar, anilin, karbon tetraklorür gibi toksik alifatik ve aromatik bileşikler yüksek giderim verimi ile sulardan giderilebilmektedir [25-27]. Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon yöntemleri tekstil endüstrisi atık su arıtımında önem kazanmıştır. Fenton prosesi ile oluşan hidroksil radikaller organik maddeleri oksitleyerek reaktif ve oksitlenebilir organik radikalleri oluştururlar[9]. Fenton prosesinde oksidasyon ve koagülasyon birlikte olduğundan koagülasyon-flokülasyon işlemlerinden daha az çamur meydana gelir. Fenton, reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boyalar gibi farklı boyaların sebep olduğu renk ve KOİ giderimi için etkin bir prosesdir [9]. Bu avantajların yanı sıra suya ilave Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kimyasallarının salınması bu yöntemin kullanımını kısıtlayıcı faktörlerdendir [28].

Bu çalışmada hibrit Sono-Fenton prosesi ile tek başına kullanıldığında yüksek giderim performansı için yüksek enerji yoğunluğu gerektiren ultrases ve fazla kimyasal kullanımı gerektiren Fenton prosesinin dezavantajlarının giderilmesi amaçlanmıştır. Ultrasesin kataliz etkisiyle Fenton prosesi için gerekli madde miktarlarında aynı giderim verimi için kayda değer bir azalma meydana getirdiği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda su ve atıksularda ciddi ekotoksik etkilere neden olan boyar maddelerin hibrit Sono-Fenton prosesi ile başarılı bir şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir.

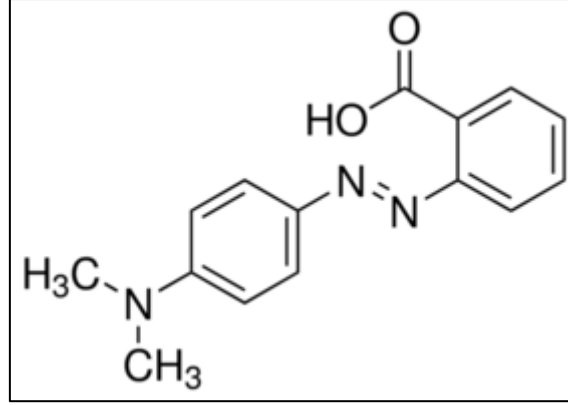
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Atıksularda renk giderimi üzerine yapılan laboratuvar çalışmalarında çeşitli kimyasal maddeler ve cihazlar ile birlikte deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasallar; Basic Red (Sigma) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Merck) ve FeCl<sub>2</sub> (Merck)'dür.

Deneylerin öncesi ve sonrasında çıkış atıksuyunun boyar madde içeriği Shimadzu UV-1700UV-VIS marka ve model spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Basic red 29 boyası için spektrofotometrede dalga boyu taraması yapılmış ve 503 nm'de maksimum absorban piki verdiği belirlenmiştir. Tüm arıtım çalışmalarında alınan örneklerdeki boya derişimi bu dalga boyunda okuma yapılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir. Reaktöre beslenen model atıksu ve reaktörden çıkış suyunun pH ve iletkenlik değerlerini ölçmek üzere pH metre ve iletkenlik probu (Thermo, Orion Star 4) kullanılmıştır.

## 2.1. Model Atıksuyun Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan model atıksu olarak  $C_{19}H_{17}ClN_4S$  ampirik formülüne ve 368.88 g/mol molekül ağırlığına sahip Basic Red 29 (Sigma Aldrich) boya ile hazırlanan çözelti kullanılmıştır. Öncelikle 400 mg/L derişimde olacak şekilde Basic Red 29 boya tartılarak stok çözelti hazırlanmıştır. Arıtım çalışmaları için, hazırlanan bu stok çözülden 40 mg/L Basic Red 29 derişimine sahip model atıksu her deney öncesi taze olarak hazırlanmıştır. Basic Red 29 boyasının kimyasal formülü Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1: Basic Red 29 boyası kimyasal formülü

## 2.2. Ultrases (US) ile Renk Giderimi

Ultrasonik renk giderim çalışlarında kullanılan reaktör, ultrases dalgalarını kullanarak arıtım yapmak üzere özel olarak tasarlanmış ortasında halka şeklinde bir çıkıntı bulunan silindirik yapıdır. Reaktörün etrafındaki halka şeklindeki bölme, deneyler sırasında meydana gelen sıcaklık etkisini gidermek üzere model atıksuyun sıcaklığını 25 °C’de tutulmasını sağlayan soğutma ceketini ile soğutulmaktadır. Çalışmalarda kullanılan sürekli ultrasonik reaktör 50 mL hacme ve 22 kHz ultrasonik frekansa sahiptir. 40 mg/L Basic Red 29 boyası içeren model atıksu sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ve 10 dakika alıkoyma süresi ile arıtılmıştır. Arıtım çalışmaları için öncelikle güç optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Deneylerde uygulanan her bir güç değeri için giriş ve çıkış sularının renk, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

## 2.3. Ultrases-Hidrojen Peroksit (US- $H_2O_2$ ) ile Renk Giderimi

Uygulanan 22 kHz ultrasonik frekansta sono-kimyasal yolla  $H_2O_2$  üretilemeyeceğinden ultrasonik sisteme  $H_2O_2$ ’nin etkisini belirlemek üzere bu arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 40 mg/L Basic Red 29 boyası içeren model atıksu kullanılmıştır. Sürekli ultrasonik reaktörde ultrases ve hidrojen peroksit(US-  $H_2O_2$ ) ile gerçekleştirilen renk giderimi çalışmaları sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ve 10 dakika alıkoyma süresi ile 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L derişimlerinde  $H_2O_2$  ultrasonik sisteme ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu derişim değerlerinde yapılan arıtım çalışmaları için giriş ve çıkış sularının renk, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

## 2.4. Fenton (F) Prosesi ile Renk Giderimi

Fenton prosesi ile renk giderimi deneylerinde  $Fe^{+2}$  kaynağı olarak Demir II Klorür ( $FeCl_2$ -Merck) kullanılmıştır. Fenton prosesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda 40 mg/L Basic Red 29 boyası içeren 50 mL model atıksu tam karıştırmalı kesikli sistemde 10 dakika alıkoyma süresi boyunca arıtıma tabi tutulmuştur. Hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen arıtım çalışmasından belirlenen optimum 1000 mg/L

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi sabit tutularak Fenton prosesi ile giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda 2mg/L, 4mg/L, 6mg/L, 8mg/L, 10mg/L, 20mg/L ve 100 mg/L olmak üzere yedi farklı FeCl<sub>2</sub> derişiminde arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için giriş ve çıkış sularının renk, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

## 2.5. Hibrit Sono-Fenton Prosesi ile Renk Giderimi

Hibrit Sono-Fenton renk giderimi çalışmalarında sürekli ultrasonik reaktörde 40 mg/L Basic Red 29 boyası içeren model atıksu sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ve 10 dakika alıkoyma süresi ile arıtım gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sabit tutularak 2mg/L, 4mg/L, 6mg/L, 8mg/L, 10mg/L, 20mg/L ve 100 mg/L olmak üzere yedi farklı FeCl<sub>2</sub> derişiminde arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu derişim değerlerinde hibrit Sono-Fenton deneyleri yapılmış ve tüm arıtım çalışmaları için giriş ve çıkış sularının renk, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

## 3. BULGULAR

Bu kısımda Ultrases Prosesi, Ultrases-Hidrojen Peroksit Prosesi (US- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fenton Prosesi (F) ve Sono-Fenton Prosesi (US-F) çalışmalarından elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

### 3.1. Ultrases ile Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmalarda kullanılan ultrasonik reaktör 50 mL hacme ve 22 kHz ultrasonik frekansa sahiptir. 40 mg/L Basic Red boyası içeren model atıksu sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ile arıtılmıştır. Arıtım çalışmaları için öncelikle güç optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Güç optimizasyonu çalışmaları sonuçları Tablo 1’de özetlenmiştir.

**Tablo 1:** Güç Optimizasyon Çalışması Sonuçları ( Frekans: 22kHz, Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L Basic Red Derişimi, pH:8,16, iletkenlik: 215 µS/cm)

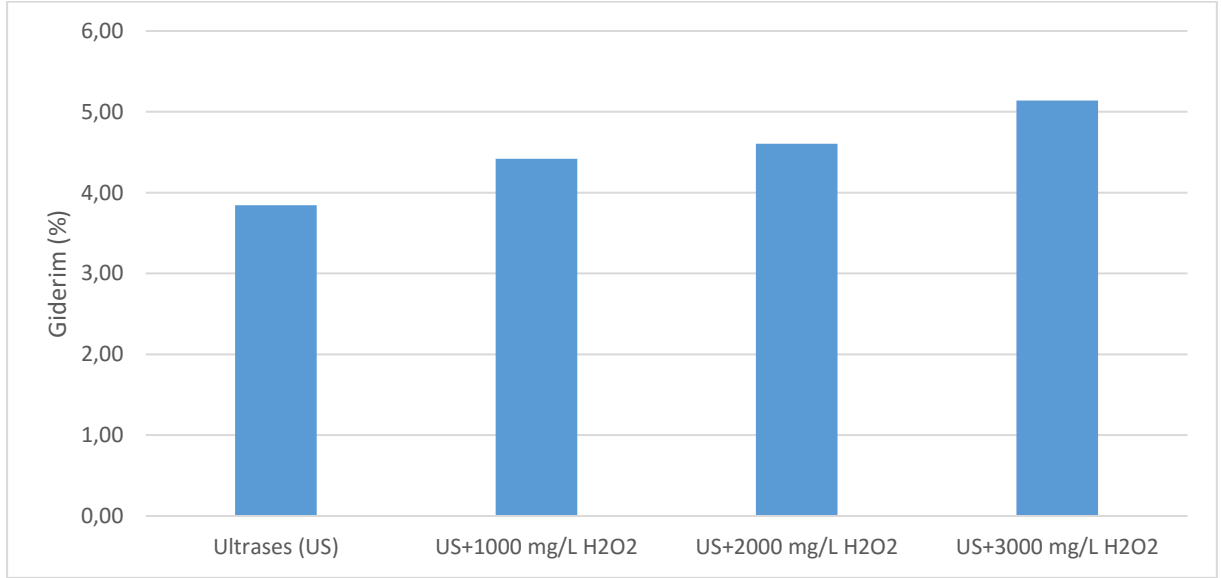
Dalga genliği (mVpp)	Güç (Watt)	Giderim (%)
100	7,00	1,38
200	25,00	1,22
300	54,00	1,12
400	91,00	2,85
500	135,00	3,95
750	292,00	3,09
1000	384,00	3,25
1250	437,00	3,17

Gerçekleştirilen güç optimizasyon çalışması sonrasında 5 mL/dk debi, 10 dk hidrolik bekleme süresi, 40 mg/L Basic Red derişimi, pH:8,16 ve 215 µS/cm iletkenlik gibi arıtım koşulları için optimum dalga genliği 500 mVpp ve optimum gücün 135 W olduğu belirlenmiştir. Sonrasında gerçekleştirilen tüm çalışmalarda dalga genliği 500 mVpp ve güç 135 W olarak uygulanmıştır.

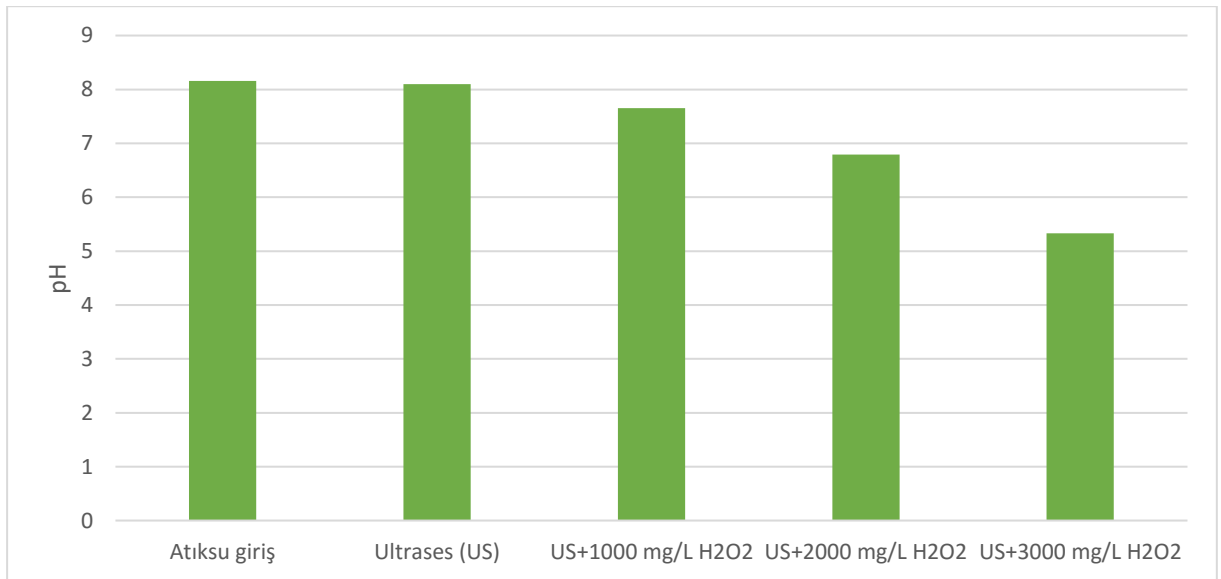
### 3.2. Ultrases ve Hidrojen Peroksit(US- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmalarda kullanılan ultrasonik reaktör 50 mL hacme, 22 kHz ultrasonik frekansa, 500 mVpp dalga genliği ve 135 W güce sahiptir. 40 mg/L Basic Red boyası içeren model atıksu sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ile arıtılmıştır. Ultrasonik prosese 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Uygulanan hidrojen peroksit derişimine bağlı olarak gerçekleştirilen arıtım sonuçları

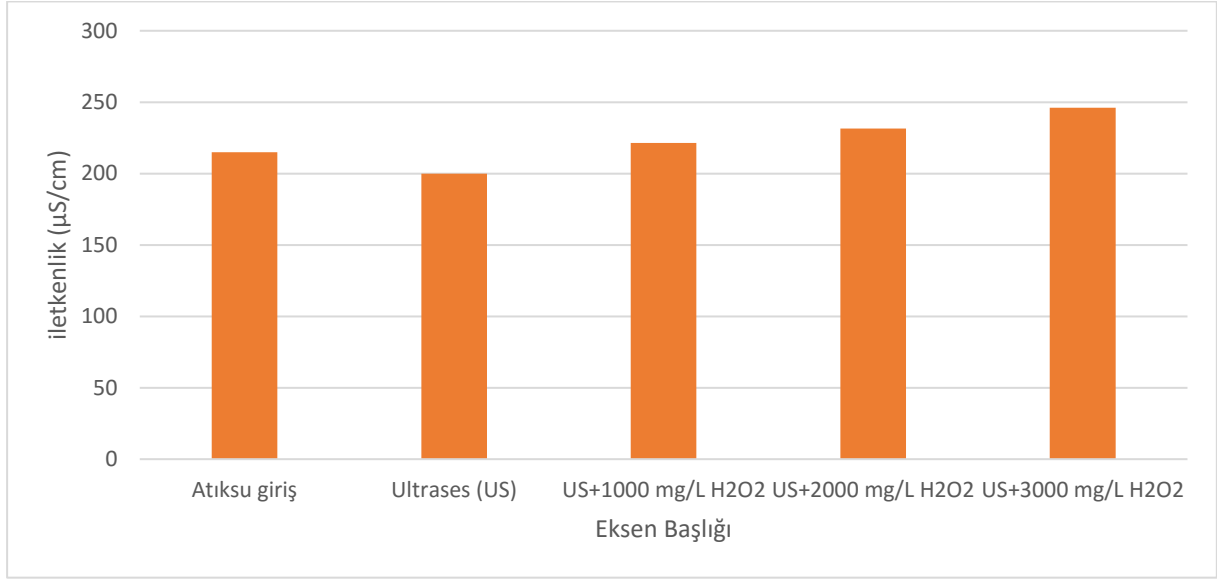
Şekil 2’de özetlenmiştir. Arıtım öncesi ve sonrasında suyun pH değeri ve iletkenliği izlenmiştir. Şekil 3’te pH değişimi, Şekil 4’te de iletkenlik değişimi verilmiştir.



Şekil 2: Uygulanan hidrojen peroksit derişimine bağı olarak gerçekleştirilen arıtım sonuçları (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliğı:500 mVpp, güç: 135 W)



Şekil 3: Uygulanan hidrojen peroksit derişimine bağı olarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında pH değişimi (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliğı:500 mVpp, güç: 135 W)

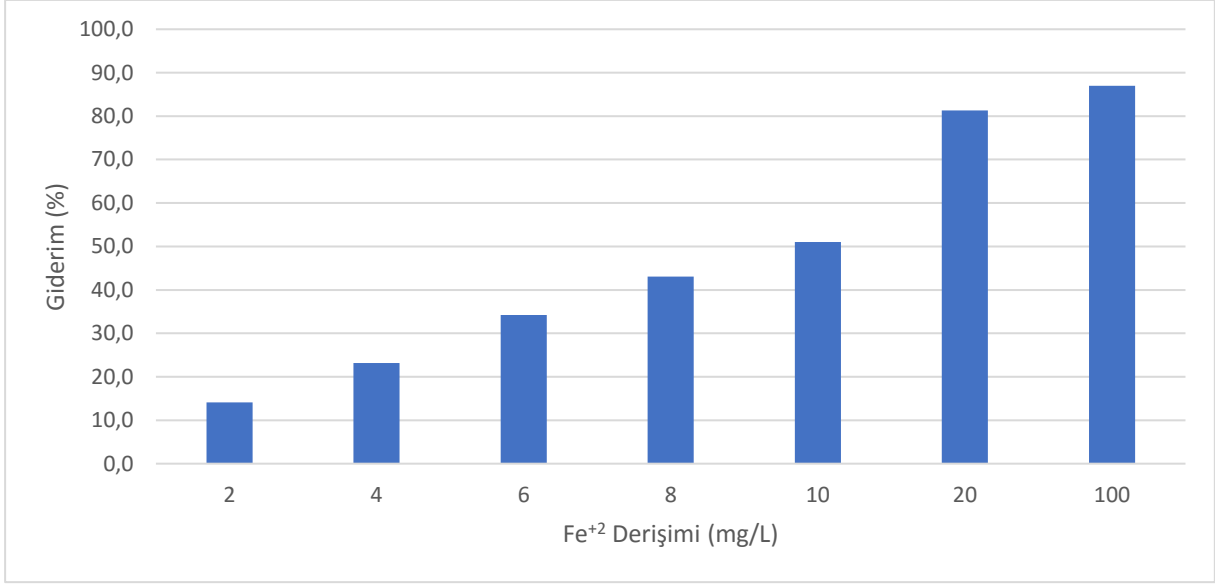


**Şekil 4:** Uygulanan hidrojen peroksit derişimine bağı olarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında iletkenlik değişimi (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekletme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliği:500 mVpp, güç: 135 W)

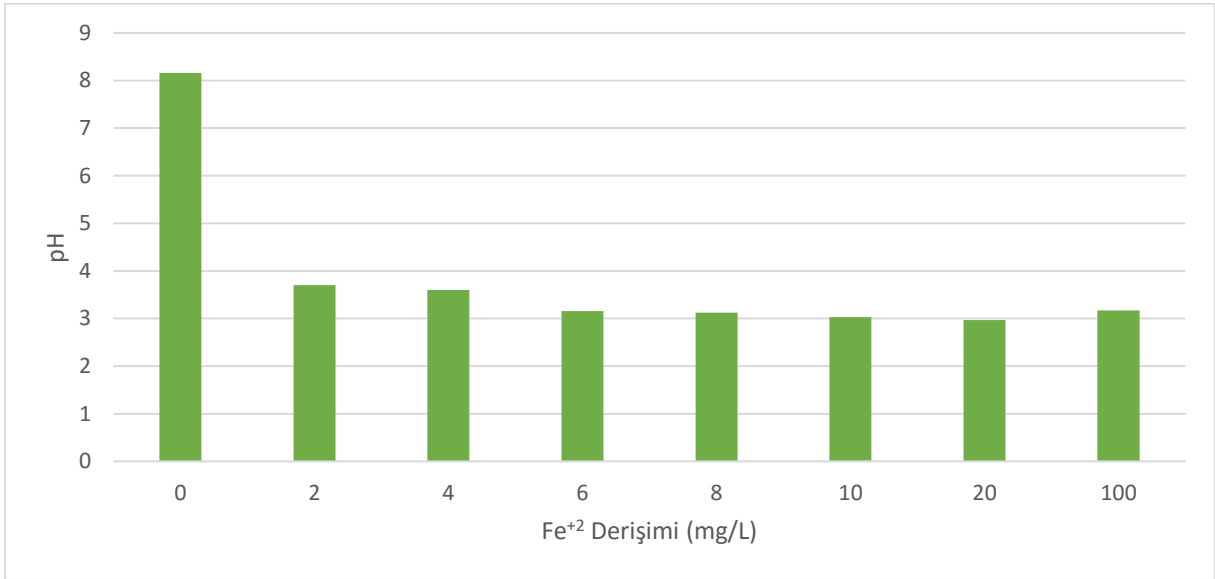
Ultrases ve hidrojen peroksit ile geçekleştirilen arıtım çalışmalarında sisteme ilave edilen hidrojen peroksit miktarının artması ile renk gideriminde anlamlı bir farklılık gözlemlenmediğinden Fenton alışmaları için kullanılacak hidrojen peroksit derişimi 1000 mg/L olarak belirlenmiştir.

### 3.3 Fenton (F) Prosesi ile Gerçekleştirilen Arıtım alışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Fenton alışmaları 100 mL, 40 mg/L Basic Red özeltisi ile tam karıştırmalı reaktörde kesikli akış koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sürekli çalışmalarla giderim performansının kıyaslanabilmesi için yine 10 dk hidrolik alıkoyma süresi uygulanmıştır. Fenton çalışmalarında hidrojen peroksit derişimi 1000 mg/L olarak sabit tutulmuş ve 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L ve 100 mg/L Fe<sup>+2</sup> derişimlerinde Fenton Prosesinin Basic Red Boyası üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Uygulanan Fe<sup>+2</sup> derişimine bağı olarak gerçekleştirilen arıtım sonuçları Şekil 5'te özetlenmiştir. Arıtım öncesi ve sonrasında suyun pH değeri ve iletkenliği izlenmiştir. Şekil 6'da pH değişimi, Şekil 7'de de iletkenlik değişimi verilmiştir. Fenton Prosesi ile gerçekleştirilen renk giderim çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre optimum Fe<sup>+2</sup> derişimi 20 mg/L olarak bulunmuştur.

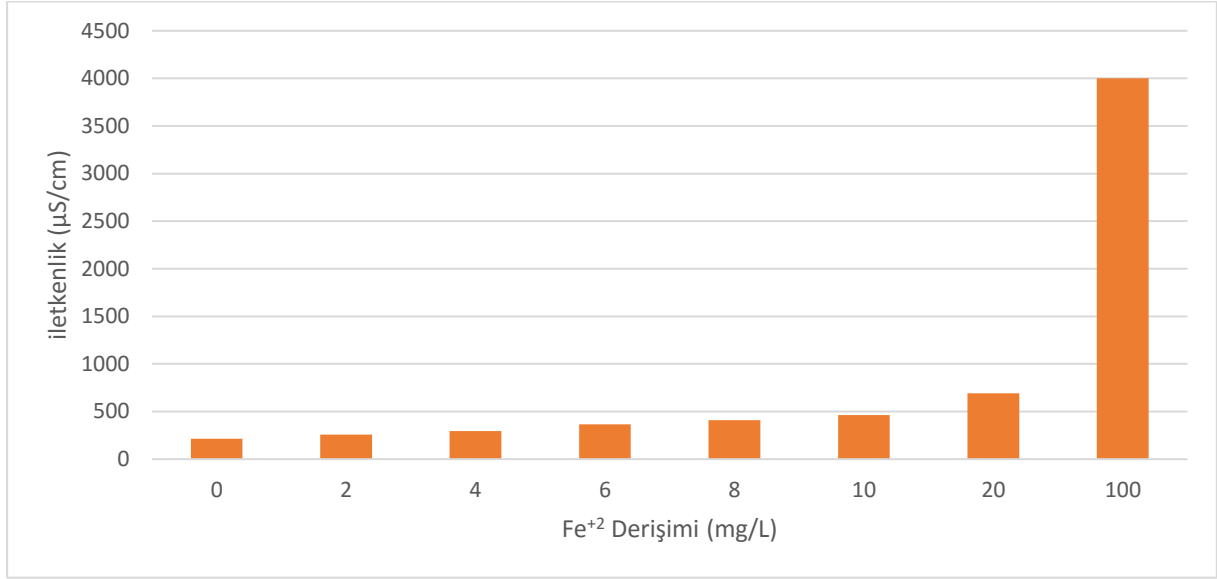


**Şekil 5:** Uygulanan Fe<sup>+2</sup> derişimine bağılı olarak gerçekleştirilen arıtım sonuçları (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliğı:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



**Şekil 6:** Uygulanan Fe<sup>+2</sup> derişimine bağılı olarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında pH değışimi (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliğı:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

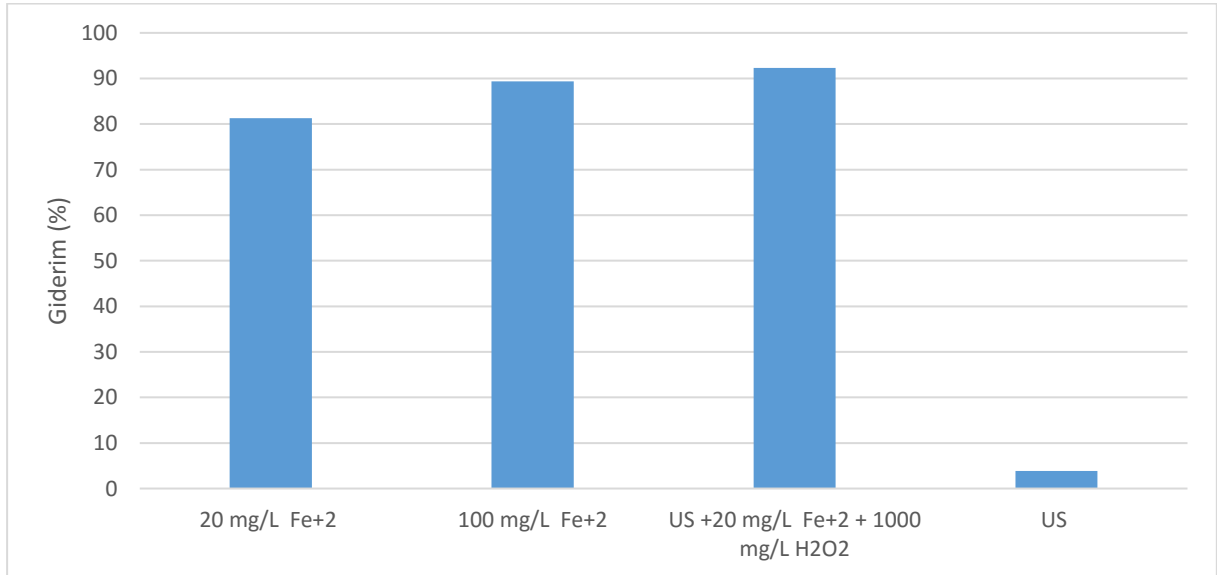




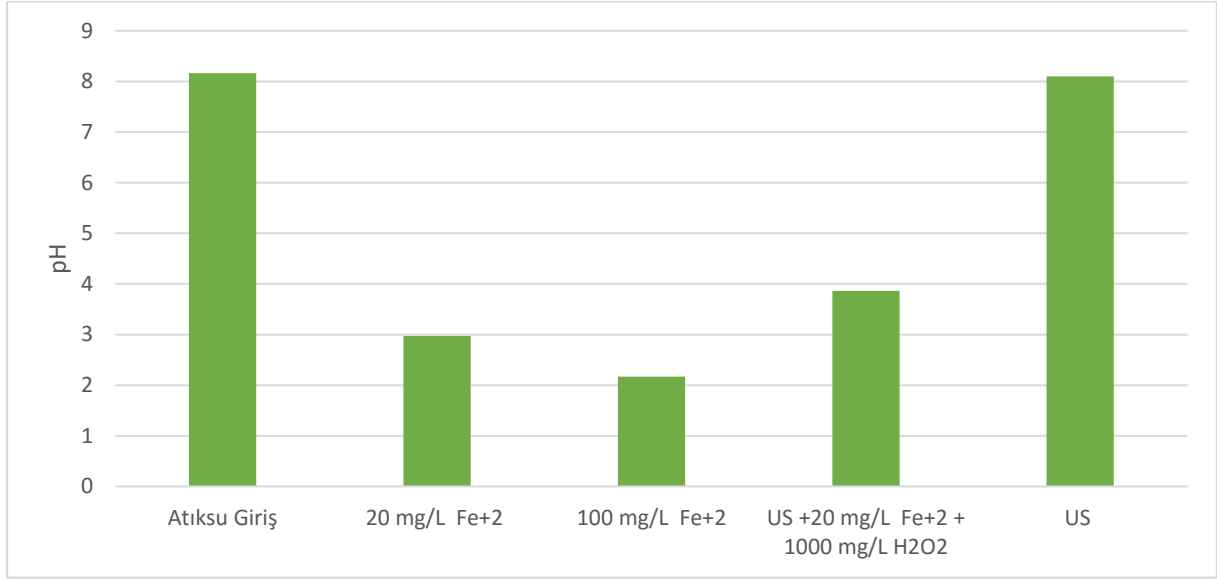
Şekil 7: Uygulanan Fe<sup>2+</sup> derişimine bağlı olarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında iletkenlik değişimi (Frekans: 22kHz Q:5 mL/dk, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliği:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### 3.4. Sono-Fenton (F) Prosesi ile Gerçekleştirilen Arıtım alışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

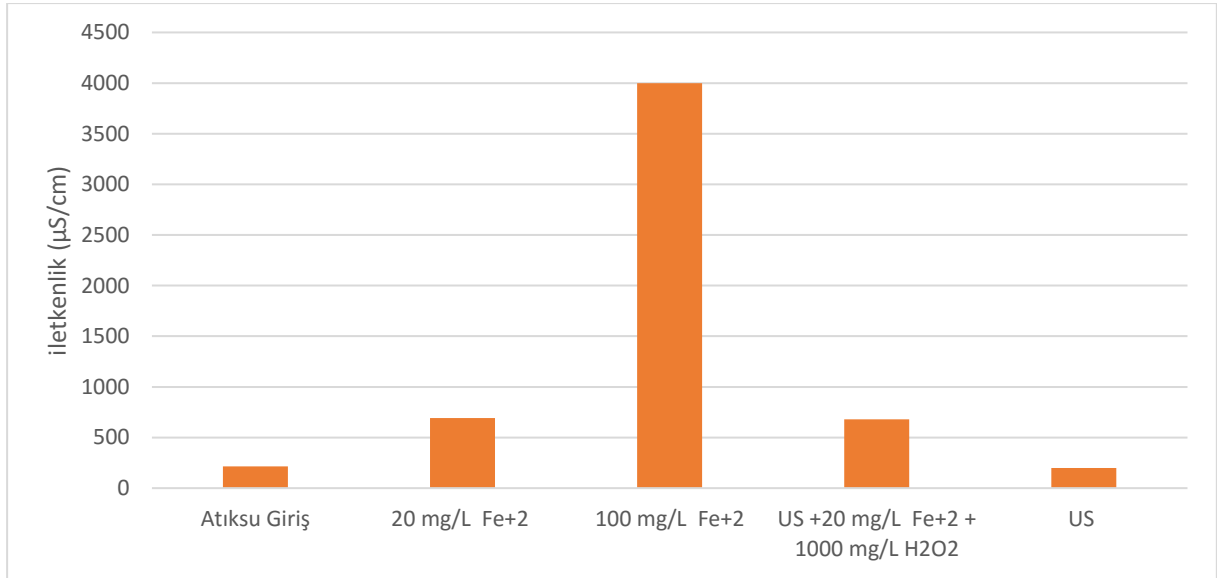
Sono-Fenton alışmaları 50 mL hacme sahip sürekli ultrasonik reaktörde 22 kHz ultrasonik frekans, 500 mVpp dalga genliği ve 135 W güç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. 40 mg/L Basic Red boyası içeren model atıksu sürekli akış koşullarında 5mL/dk debi ile arıtılmıştır. Ultrasonik prosese 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 20 mg/L Fe<sup>2+</sup> ilave edilerek Sono-Fenton Prosesinin Basic Red Boyası zerindeki etkisi belirlenmiştir. Uygulanan arıtım prosesine bağlı olarak gerçekleştirilen arıtım sonuçları Şekil 8’de özetlenmiştir. Arıtım ncesi ve sonrasında suyun pH değeri ve iletkenliği izlenmiştir. Şekil 9’da pH değişimi, Şekil 10’da ise iletkenlik değişimi verilmiştir.



Şekil 8: Uygulanan arıtım prosesine bağlı olarak gerçekleştirilen renk giderim performansları (Frekans: 22kHz, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliği:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



**Şekil 9:** Uygulanan arıtım prosesine bağlı olarak gerçekleştirilen renk giderim performanslarında pH değişimi (Frekans: 22kHz, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliği:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



**Şekil 10:** Uygulanan arıtım prosesine bağlı olarak gerçekleştirilen renk giderim performanslarında iletkenlik değişimi (Frekans: 22kHz, hidrolik bekleme süresi: 10 dk, C:40 mg/L, dalga genliği:500 mVpp, güç: 135 W, 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Gerçekleştirilen Sono-Fenton çalışması sonucunda Basic Red boyasının arıtımında %92 giderim verimi elde edilmiştir. Bu hibrit arıtım yöntemi ile ultrasonun tek başına uygulanması ile elde edilen renk giderimi Fenton prosesi ile birleştirilerek artırılmış ve kullanılan Fe<sup>+2</sup> derişimi beşte biri oranında azaltılmıştır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ultrasonik arıtım çalışmalarında sistemin enerji maliyetini belirleyen en önemli parametre olan sisteme uygulanan gücü belirleyen dalga genliğinin optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda kullanılan sürekli reaktör için optimum dalga genliği 500 mVpp ve güç 135 W olarak bulunmuştur (Tablo 1).

Ultrasenin arıtım performansı üzerinde önemli bir etkisi bulunan hidrojen peroksit arıtımın gerçekleştiği şartlara ve ultrasonik sistem parametrelerine (frekans, güç, genlik, güç yoğunluğu vb.) bağlı olarak su ve atıksuyun arıtımı sırasında eş anlolu oluşturulabilmektedir. Bu durum daha çok 100 kHz-1 mHz aralığında uygulanan ultrasonik frekanslarda OH-H radikallerinin üretimi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyon olarak adlandırılan sonokimyasal süreç ile gerçekleşmekte [14] ancak bu radikallerin üretimi için yüksek güç ve alı koyma sürelerinin uygulanması gerektiği literatürde görülmektedir [15]. Uygulanan 22 kHz ultrasonik frekansta etkin sono-kimyasal yolla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretilemeyeceğinden ultrasonik sisteme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin etkisini belirlemek üzere US- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik prosesin giderim verimini arttırmak yönünde bir etki gösterip göstermediğini belirlemek üzere sisteme dışarıdan farklı derişimlerde hidrojen peroksit ilavesi yapılmıştır. Bu çalışmalarda optimum giderim verimi için hidrojen peroksit dozajı 1000 mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4). Siddique ve ark. yapmış oldukları renk giderim çalışmalarında ultrases ( 20 kHz, 200 W)) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( 0.05 mM, 0,1 mM ve 0,5 mM) kullanımında US ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tekil kullanımlarında Reaktif Blue 19 boyası üzerinde 30 dakika temas süresi sonunda %5'ten daha küçük giderim verimi elde edildiği belirtilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin arttırılmasının giderim hızını arttırdığı ancak giderim verimi üzerinde etkisinin olmadığı belirtilmiştir [29]. Bu durum sisteme ilave edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'tin oluşan OH radikallerini tutarak su moleküllerini oluşturması ve böylece boyar madde gideriminin sağlanamaması ile açıklanabilmektedir.

Fenton prosesi ile renk giderim etkinliğinin belirlenmesi amacıyla 1000 mg/L hidrojen peroksit derişimi sabit tutularak sisteme ilave edilen Fe<sup>+2</sup> derişiminin giderim performansına olan etkisi belirlenmiştir. Optimum Fe<sup>+2</sup> derişiminin 20 mg/L olarak belirlendiği bu proseste %80'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Fe<sup>+2</sup> kaynağı olarak farklı demir bileşiklerinin kullanıldığı, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin renk ve KOİ giderimi üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Fenton Prosesinin renk, KOİ ve toplam organik karbon (TOK) giderimi üzerindeki etkisinin sistemdeki boyar maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişmekle birlikte %50-%80 aralığında kaldığı görülmektedir. Özellikle ekotoksik özellikteki olan boyar maddeler için bu giderim verimlerinin yeterli olmaması nedeniyle Fenton Prosesin diğer oksidasyon yöntemleri ile ( UV, ozon, elektrokimyasal yöntemler, US, Fotokatalitik sistemler ile hibrit kullanımları gereklidir [5, 23-30].

Hibrit Sono-Fenton arıtım çalışmalarında ultrases kullanımı ile sistemin giderim performansını %90'ın üzerine çıkartırken aynı giderim için tekil Fenton prosesinde kullanılması gereken Fe<sup>+2</sup> derişimine göre 1/5 oranında azaltılabileceği belirlenmiştir (Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10). US'un tek başına etkin boya giderimi sağlamamasına karşın Fenton prosesi ile birleştirildiğinde giderim verimini ivmelendirerek arttırdığını belirtmişlerdir. Ultrasenin kütle transferini ve kimyasal reaksiyonları hızlandırıcı etkisi ile diğer oksidasyon yöntemlerinde [31] görüldüğü gibi Fenton Prosesi ile birleştirildiğinde de serbest radikallerin üretim etkinliğini arttırdığı ve kirleticilerin daha az kimyasal kullanımı ile hızlı bir şekilde kirleticilerin oksidasyonunun sağladığı görülmüştür.

Bu çalışma ile ultrasenin tek başına kullanımı ile yüksek giderim performansı için yüksek enerji yoğunluğu gerektirmesi sebebiyle hibrit çalışmalarla bu dezavantajının giderilebileceği belirlenmiştir. Ultrasenin kataliz etkisiyle Fenton prosesi için gerekli madde miktarlarında aynı giderim verimi için kayda değer bir azalma meydana getirmiştir. Çalışma sonucunda su ve atıksularda ciddi ekotoksik etkilere neden olan boyar maddelerin hibrit Sono-Fenton prosesi ile başarılı bir şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Eraslan İH, Bakan İ and Helvacioğlu Kuyucu AD. Türk Tekstil ve Hazırgiyim Sektörünün Uluslararası Rekabetçilik Düzeyinin Analizi. 2008.
- [2] Ulaş ÇK. Türkiyede ve dünya'da tekstil sanayinin durumu, yapısı, sorunları. 2015.

- [3] O'Neill C et al., Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 1999. 74(11): p. 1009-1018.
- [4] Şayan E, Ultrases Kullanarak Reaktif Tekstil Boyarmaddesinin Renk ve KO İ Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, 2005.
- [5] Kang S-F, Liao C-H and Chen M-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 2002. 46(6): p. 923-928.
- [6] Tigini V et al., Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011. 74(4): p. 866-873.
- [7] Abbasi M and Asl NR. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials*, 2008. 153(3): p. 942-947.
- [8] Vandevivere PC, Bianchi R and Verstraete W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet - processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998. 72(4): p. 289-302.
- [9] Al-Kdasi A. et al., Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int. J*, 2004. 6(3): p. 222-230.
- [10] Roosta M., et al., Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. 118: p. 55-65.
- [11] Alinsafi A., et al., Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005. 44(4): p. 461-470.
- [12] Mason T., et al., Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrasonics sonochemistry*, 2003. 10(6): p. 319-323.
- [13] Joyce E., et al., The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions. A study of frequency, power and sonication time on cultured *Bacillus* species. *Ultrasonics sonochemistry*, 2003. 10(6): p. 315-318.
- [14] Suslick KS., *Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects*. 1988: VCH Publishers.
- [15] Suslick KS., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley & Sons, New York, 1998. 26: p. 517-541.
- [16] Wu J. and W.L. Nyborg, *Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells*. *Advanced drug delivery reviews*, 2008. 60(10): p. 1103-1116.
- [17] Rae J., et al., Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 2005. 12(5): p. 325-329.
- [18] Chun H. and W. Yizhong, Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, 1999. 39(12): p. 2107-2115.

- [19] Andrezzi R., et al., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 1999. 53(1): p. 51-59.
- [20] Correia V.M., Stephenson T. and Judd S.J. Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environmental technology*, 1994. 15(10): p. 917-929.
- [21] Parsons S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 2004: IWA publishing.
- [22] Glaze W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. 1987.
- [23] Perez M., et al., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water research*, 2002. 36(11): p. 2703-2710.
- [24] Lin S.H. and C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water research*, 1997. 31(8): p. 2050-2056.
- [25] Bautista P., et al., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 143(1-2): p. 128-134.
- [26] Liou M.-J., M.-C. Lu, and J.-N. Chen, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Research*, 2003. 37(13): p. 3172-3179.
- [27] Brillas E., et al., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. 16(1): p. 31-42.
- [28] Hermosilla D., et al., Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*, 2012. 32(6): p. 1236-1243.
- [29] Siddique M., R. Farooq, and G.J. Price, Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014. 21(3): p. 1206-1212.
- [30] Yang B, et al., Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014. 21(4): p. 1310-1317.
- [31] Şahinkaya S, COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. 19(2): p. 601-605.