

DISPERS SARI 119 VE DISPERS KIRMIZI 167 İÇEREN ATIKSULARIN FENTON OKSİDASYON PROSESİ İLE RENK VE KOİ GİDERİMLERİNİN İNCELENMESİ

Ömür GÖKKUŞ* ve Fehiman ÇİNER**

*Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, 38039, Kayseri.

**Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi Kınıklı, 20070, Denizli

omurgokkus@erciyes.edu.tr, fciner@pau.edu.tr

(Geliş/Received: 13.01.2009 ; Kabul/Accepted: 15.12.2009)

ÖZET

Tekstil endüstrisi boyalı atıksuları, önemli miktarlarda boyar madde ve askıda katı madde (AKM) içeriklerinin yanı sıra tuzları ve iz elementleri de içermektedirler. Bu atıksular, yüksek miktarda boya içerikleri, önemli miktarda askıda katı madde miktarı ve yüksek kimyasal oksijen gereksinimleri (KOİ) nedeniyle önemli çevresel problemlere sebep olabilirler. Son yıllarda, Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik madde içeren endüstriyel atıksu arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle Fenton oksidasyonu tekstil boyama prosesleri ve boya içeren atıksuların renksizleştirilmesi için uygulanmaktadır. Bu çalışmada, günümüzde üretimi katlanarak artan ve polyester elyafların boyanması için çok daha yoğun ve yaygın olarak kullanılan dispers boyalardan C.I. Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167'nin Fenton prosesi ile renksizleştirilmesi için pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 dozu, sıcaklık, yavaş karıştırma süresi gibi parametreler için optimum değerler belirlenmiş ve bu optimum koşullarda renk ve KOİ giderim verimlilikleri değerlendirilmiştir. Belirlenen koşullar altında renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla Dispers Sarı 119 için %99.70 ve %98.70, Dispers Kırmızı için %97.20 ve %96.10'a ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dispers boya, fenton prosesi, dispers Sarı 119, dispers kırmızı 167, renk giderimi, KOİ.

INVESTIGATION OF COLOR AND COD REMOVAL FROM WASTEWATER CONTAINING DISPERSE YELLOW 119 AND DISPERSE RED 167 USING FENTON OXIDATION PROCESS

ABSTRACT

Textile dye wastewater contains salts and trace elements beside dyestuff and suspended solid (SS) content. Textile dye wastewater may cause important environmental problems due to high dye contents, important amount of suspended solid content and high chemical oxygen demand (COD). Dyestuff used in textile dyed is known to be removed in traditional aerobic treatment systems. Recently advanced oxidation processes (AOP) like Fenton process have been successfully used in treatment of industrial wastewater that contains non-biodegradable and toxic matters. Especially Fenton oxidation has been applied for textile dye processes and decolorization of wastewater that contains dye. In this study optimum values were determined for parameters such as pH, Fe^{+2} and H_2O_2 , temperature, slow mixing time doses for decolorization by Fenton Process of C.I. Disperse Yellow 119 and Disperse Red 167, two of disperse dyes whose production are increasing more and more everyday and which are used more commonly and intensively for dyeing polyester fiber. We also evaluated the removal efficiency of color and COD at these optimum conditions. The overall color and COD removal efficiencies were 99.70% and 98.70% for Disperse Yellow 119 and 97.20% and 96.10% for Disperse Red 167 under determined conditions, respectively.

Keywords: Disperse dye, fenton's reagent, disperse yellow 119, disperse red 167, color removal, KOİ.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

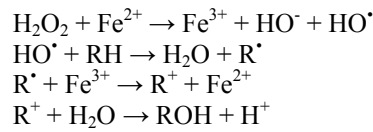
Tekstil ve boya endüstrilerinden kaynaklanan atıksular yüksek miktarda renk ve ilave kimyasallar içermektedir. Renk ve toksisite içeriği atıksuların alıcı ortamlara deşarjını çevresel anlamda zorlaştırmaktadır [1]. Bununla beraber, tekstil endüstrilerinde boyama işlemlerinden kaynaklanan atıksuların kompozisyonu, boyarmadde karakterine, tesis tipine ve içerdiği ilave kimyasalların konsantrasyonlarına bağlı olarak gün içerisinde sürekli değişim göstermektedir. Proses suyu kullanımı amaçlı geri dönüşüm veya boya içeren atıksuların kontrolü konusunda giderek artan düzenlemeler nedeniyle ayırma ve ayrı arıtım şemaları konularında artan ilgi, yüksek boya konsantrasyonuna sahip boya banyosu atıksularını giderek daha da önemli hale getirmektedir [2]. Boyalı atıksular çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar [3]. Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, aynı zamanda biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona da direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problemler yaratmaktadır [1].

Tekstil endüstrisinde atıksuların ana kirlilik kaynakları boyama ve son işlemlerdir. Ana kirleticiler, askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), ısı, renk, asitlik ve bazlık ve diğer kirleticilerdir. Renk hariç tüm kirleticiler genel olarak fiziksel ve kimyasal metotlarla azaltılabilir. Atıksuyun rengi tek bir yöntemle etkili olarak kontrol edilememektedir. Bu nedenle boyalı atıksuların temel problemi boyama prosesleri esnasında oluşan renktir [4].

Boyama ve tekstil proseslerinden kaynaklanan atıksuyun kompozisyonu, boyar maddenin özelliğine, tipine ve ilave edilen bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı olarak gündün güne ve her saat önemli ölçüde değişmektedir [5]. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında konvansiyonel yöntemler kullanılmaktadır. Boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik ve anaerobik bakteri kültürlerinin izole edilmesi veya beyaz çürükçül mantarlar ile etkili renk giderim verimlerinin elde edildiği biyolojik proseslerin çok sayıda çalışmada uygulandığı görülmektedir [6]. Ancak, hem karışık kültür hem de izole edilen enzimler tarafından boyarmaddelerin parçalanmaları çok yavaştır [7]. Atıksularda boyar madde ve renk; yaş oksidasyon, Fe^{+2}/H_2O_2 , H_2O_2/UV , O_3 gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP), aktif karbon adsorbsiyonu ve Al veya Fe çözünmüş elektrotları kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon yöntemleri ile etkili bir şekilde yok edilebilmektedir ancak bu yöntemlerin maliyetleri diğerlerine kıyasla daha yüksektir [3]. Bu metotlar arasında, Fenton oksidasyonu işletimi kolay, sistemi

basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) (Fe^{+2}) tuzları karışımının doğrudan atıksuya ilave edildiği bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Bu karışım hidrojen peroksidin katalitik dekompozisyonu yoluyla hidroksil (OH^{\cdot}) radikallerinin ortaya çıkmasına yol açar ve bu süreç proses etkinliği ile önemli ölçüde artmaktadır (konvansiyonel oksidasyonla karşılaştırılırsa). Ayrıca oksidasyon adımıyla oluşan demir (III) tuzları koagülasyon ve sedimantasyonla diğer kirleticilerin giderimini de sağlamaktadır [9]. Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 asidik koşullar altında organik madde içeren sulu bir sisteme eklenirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir [10].



Fe^{+2}/H_2O_2 sistemlerinden sıklıkla Fenton ayırıcı olarak söz edilmekte ve burada OH^{\cdot} radikallerinin demir koagülasyonu ve Fenton ön oksidasyonu olmak üzere iki farklı fonksiyonu bulunmaktadır [11]. Fenton ayırıcının oksidasyon gücü asit ortamda hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonu esnasında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2.8 eV) OH^{\cdot} radikallerinin oluşumuna bağlıdır. Oluşan OH^{\cdot} radikalleri RH gibi organik maddelerle hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girerler [1]. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmiş olmasından dolayı çift arıtım etkisine sahiptir [12].

Fenton ayırıcı oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla birlikte aynı zamanda su içerisindeki oksijen miktarını da arttırabilmektedir. Sonuç olarak bu metodun tüm boya atıksuları için etkili bir renk giderimi sağladığı ve ekolojik olarak güvenli olduğu bildirilmektedir [1]. Bunun yanı sıra hidrojen peroksit, boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılan bir ön arıtım ayırıcı olup diğer yöntemlere göre arıtılan atıksuda ekonomik olarak da daha etkilidir.

Literatürde renkli atıksulardan renk ve KOI giderimine ilişkin teknik olarak daha basit ve ekonomik bir arıtma yöntemi olan Fenton oksidasyon prosesinin kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Sevimli (2005), tekstil atıksuları için biyolojik ön arıtım sonrası KOİ ve renk gideriminin işletme maliyetini çamur bertaraf maliyeti hesaplanmaksızın 0.19 \$/m³ olarak bulmuştur.

Fenton prosesinin, ozon ve ozon/ H_2O_2 proseslerine göre birim atıksu arıtım maliyetinin daha ekonomik olduğunu belirtmiştir [13]. Birgül ve Solmaz (2007),

kimyasal koagülasyon, Fenton prosesi ve diğer ileri oksidasyon yöntemlerini maliyet açısından karşılaştırdıkları bir çalışmada işletim kolaylığı, ilk yatırım masrafları ve işletme masrafları dikkate alındığında tekstil atıksularından KOI ve renk giderimi için Fenton prosesinin oldukça uygun bir sistem olduğunu bildirmişlerdir [14].

Bu çalışmada, tekstil boyamada kullanılan ve ticari isimleri Disperse Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 olan boyarmaddelerle hazırlanan sentetik tekstil atıksularının renk ve KOI giderimi için Fenton prosesi çalışmaları değerlendirilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalarda pH, Fe⁺² tuzu miktarı, H₂O₂ miktarı, yavaş karıştırma süresi, sıcaklık parametrelerinin giderme verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHODS)

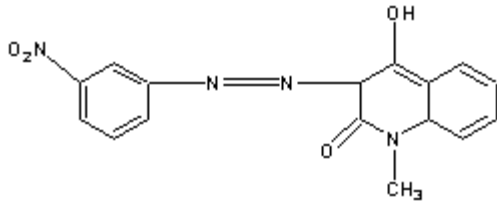
2.1. Sentetik Dispers Boya Atıksuyu (Synthetic Disperse Dye Wastewater)

Polyester elyaf boyanmasında en çok dispers boyarmaddeler kullanılır [15]. Kumaşta boyanın tutunma verimi % 80-96 arasında değişmekte olup reaktif ve direkt boyama işlemlerine göre daha yüksektir [16].

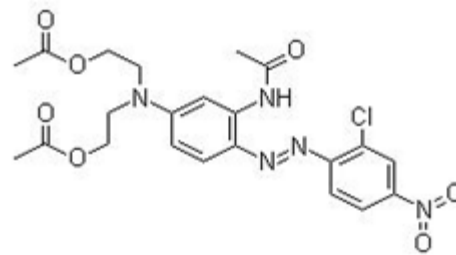
Bu çalışmada, CI Dispers Sarı 119 (S119) ve CI Dispers Kırmızı 167 (K167) boyar maddeleri, Adana'da tekstil boyarmaddeleri üreten bir fabrikadan temin edilmiş ve 1 gr/l stok çözeltileri hazırlanarak buzdolabı içerisinde muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında 100 mg/l'lik seyreltik boya çözeltilerinin 250 ml'lik efektif hacimleri kullanılmıştır. Fenton prosesi deneyleri için pH ayarlamasında seyreltik NaOH veya H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır.

Şekil 1'de deneysel çalışmalarda kullanılan Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167'nin renk indeks numaraları (CI numaraları), ticari isimleri ve kimyasal yapıları, ayrıca Tablo 1'de sentetik olarak hazırlanan boya çözeltilisinin 100 mg/l'lik konsantrasyonları için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), maksimum dalga boyları (λ_{max}) ve elektriksel iletkenlik (EC) değerleri verilmektedir.

CI Dispers Sarı 119 (Dispers Sarı C-5G)



CI Dispers Kırmızı 167 (Kimsolene Rubine S-2GFL)



Şekil 1. Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167'nin CI numaraları, ticari isimleri ve kimyasal yapıları [17]

2.2. Fenton Prosesi Deneyleri (Fenton Process Experiments)

Bu çalışmada uygulanan Fenton prosesi Kuo'nun (1992) kullandığı prosesin modifiye edilmiş şeklidir [1]. Deneyler, efektif hacmi 500 ml olan beherlere 250 ml hacminde sentetik boya numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan Fenton proses prosedürü aşağıda verilmiştir:

- Fenton prosesi için en iyi koşullar pH < 4 civarında elde edildiğinden H₂SO₄ ve NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.
- pH değerinin sabitlenmesi ve boya atıksuyunu simüle etmek için 5 g/L Na₂CO₃ ve 10 g/L Na₂SO₄ çözeltileri ilave edilmiştir.
- pH'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada Fe(II) tuzları ikinci aşamada hidrojen peroksitin uygun dozları ilave edilmiştir.
- FeSO₄ ve H₂O₂ ilavesinden sonra numuneler Jar-test cihazında 120 rpm'de 2 dakika hızlı karıştırma (HK) ve 30 rpm'de 20 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır.
- Redoks reaksiyonlarının bitmesi için minimum 1,5 saat beletildikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH'sı sodyum hidroksit ile 7,5-8 aralığına getirilmiştir.
- 30 dakika daha beletildikten sonra üst fazdan yaklaşık 75 ml'lik numune alınmış, 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra renk ölçümü ve KOI deneyleri yapılmıştır.

Fenton prosesine ait deneysel çalışmalar Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan 5 faktörün optimumunu bulacak şekilde dizayn edilmiştir.

2.3. Analitik Ölçümler (Analytical Measurements)

Yaklaşık 75 ml olarak alınan numuneler pH'ı 7,5-8 aralığına getirilip, santrifüjlendikten sonra renk ve KOI ölçümlerine tabi tutulmuştur. Renk ölçümü Avrupa Normu EN ISO 7887 esas alınarak 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında Novaspec II Pharmacia marka spektrofotometre ile belirlenmiştir. Buna göre 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerinin sırasıyla 0,07/0,05/0,03'ten

Tablo 1. Dispers Kırmızı 167 ve Dispers Sarı 119 boyaalarının temel özellikleri

Boya örneği	Konsantrasyon (mg/l)	KOI (mg/l)	λ_{max} (nm)	pH	EC ($\mu\text{s/cm}$)
K167	100	136	460	5,74	27,5
S119	100	123	495	6,71	38,6

küçük olması istenmektedir [18]. Bununla birlikte sentetik boyanın 100 mg/l konsantrasyonunda karakteristik görünür dalga boyu ölçümleri yapılmış ve λ_{max} değerleri belirlenmiştir. Bu dalga boylarında spektrofotometrede ölçülen absorbans değerleri, sentetik boya atıksuyunun arıtma öncesinde ve sonrasında görünen rengindeki değişimi göstermektedir. KOI ölçümleri ise Standard Methods (1998)'e göre yapılmıştır [19].

Deneysel verilerin ifade edilmesinde kullanılan yüzde giderim verimleri aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{A_g - A_c}{A_g} \times 100$$

A_g : Sentetik boya numunesinin arıtma işlemi öncesi maksimum dalga boyunda ölçülen absorbans değeri (nm)

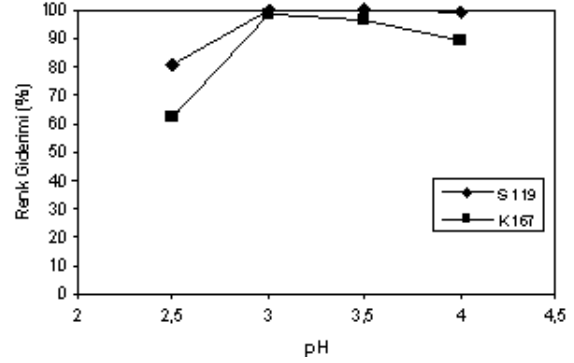
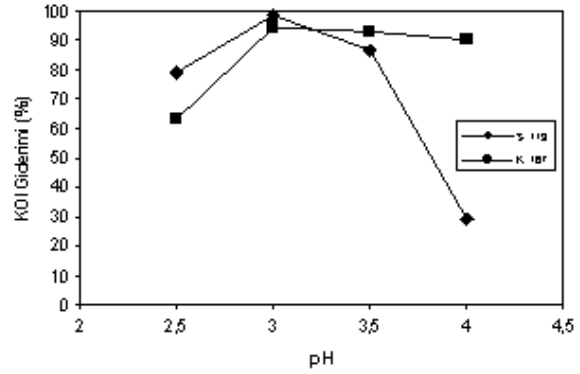
A_c : Sentetik boya numunesinin arıtma işlemi sonrasında maksimum dalga boyunda ölçülen absorbans değeri (nm)

2.4. Deneysel Çalışma Sonuçları (Experimental Study Results)

Dispers Sarı 119 (S119) ve Dispers Kırmızı 167 (K167) sentetik boya numunelerinin 100 mg/L'lik konsantrasyonlarına öncelikle optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2,5–4 aralığında, sabit Fe^{+2} (50 mg/l) ve H_2O_2 (100 mg/l) konsantrasyonları ile Fenton prosesi uygulanmıştır. Fenton prosesi için renk ve KOI giderimi açısından düşük pH değerleri uygundur. Bunun sebebi demir iyonları pH 4'ün üzerinde stabil değildir ve Fe^{+3} iyonları ferric hidroxo kompleksleri oluşumuna yöneleceği için basit formlar teşkil etmektedirler. Kompleksler, pH 9.0'ın üzerindeki değerlerde $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ formuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra, hidrojen peroksit bazik çözelti içerisinde stabil değildir ve buna bağlı olarak oksidasyon yeteneği azalmaktadır [1].

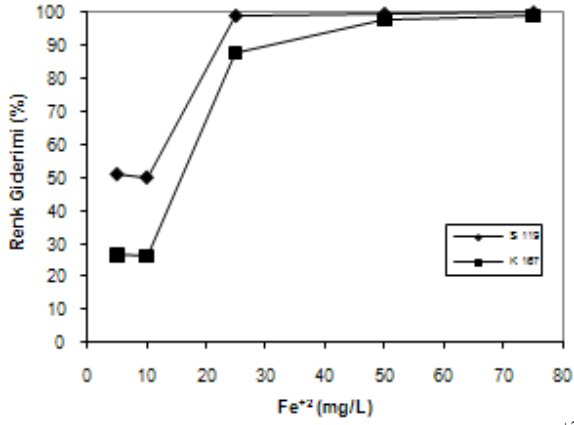
Optimum pH değerinin belirlenmesine ilişkin sonuçlar Şekil 2 ve 3'de verilmektedir. Şekil 2 ve 3'te görüldüğü gibi optimum pH 3 değerinde S119 ve K167 için sırasıyla renk $>\%99$ - $>\%98$ ve KOI $>\%98$ - $>\%94$ giderim verimlerine ulaşılmıştır.

İkinci adımda optimum pH 3 değerinde ve 100 mg/l sabit H_2O_2 konsantrasyonunda proses verimine etki eden faktörler sabit tutularak Fe^{+2} konsantrasyonu 5 mg/l'den 75 mg/l'ye kadar arttırılmıştır. Demir dozajının renk giderimi üzerine önemli bir etkisi

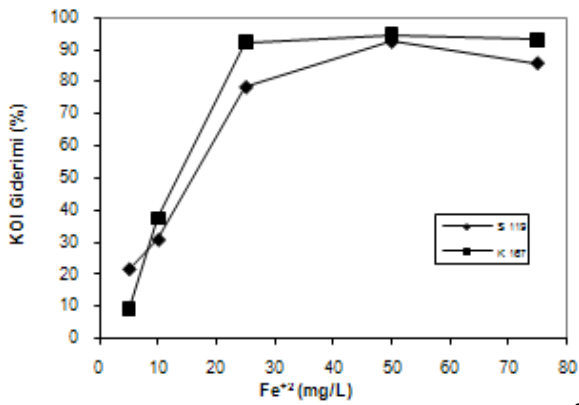
**Şekil 2.** Renk Gideriminin pH'ya bağlı değişimi**Şekil 3.** KOI giderim veriminin pH'ya bağlı değişimi

bulunmakta ancak KOI gideriminde çok küçük artışlara neden olmaktadır [12]. Aynı zamanda Fe^{+2} ilavesinden sonra, daha fazla Fe^{+2} ilavesi scavenger olarak hidroksil radikalleri ile tepkimeye girerek hidroksil radikalleri ve Fe^{+2} 'nin tekrar birleşmesine neden olur ve bu da kahverengi bir bulanıklığa sebebiyet verir. Bu nedenle KOI giderimi azalabilir [3]. pH 3 değerinde K167 için optimum 50 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda maksimum renk giderimi $>\%97$ ve KOI giderimi $>\%94$ olarak S119 için optimum 50 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda renk $>\%99$ ve KOI $>\%92$ giderim verimlerine ulaşılmıştır (Şekil 4 ve 5).

Üçüncü adımda optimum H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. H_2O_2 'nin giriş konsantrasyonu Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde önemli rol oynamaktadır. Renk giderimindeki artış H_2O_2 'in ilavesi ile hidroksil radikallerinin artması sayesinde gerçekleşmektedir. Ancak H_2O_2 'nin yüksek dozlarında renk gideriminde bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni ise H_2O_2 'in hidroksil radikallerine etkisi ve hidroksil radikallerinin ayrışmasıdır [20]. Bu adımda daha önce belirlenen pH ve optimum Fe^{+2} konsantrasyonları kullanılarak ve bunun dışındaki değerler sabit tutularak optimum H_2O_2 konsantrasyonları araştırılmıştır. Şekil 6 ve 7'den de görüldüğü gibi S119 için optimum 75 mg/l H_2O_2



Şekil 4. renk giderim veriminin Fe²⁺ konsantrasyonuna bağlı değişimi

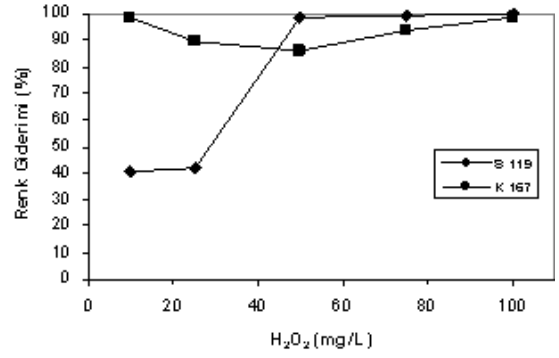


Şekil 5. KOI giderim veriminin Fe²⁺ konsantrasyonuna bağlı değişimi

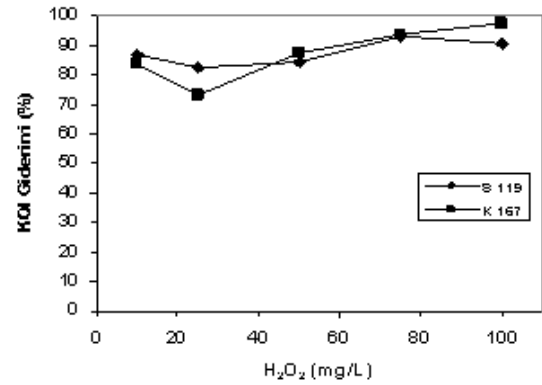
konsantrasyonunda renk > %99 ve KOI >%93 giderim verimlerine, diğer taraftan K167 için optimum 100 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda renk>%98 ve KOI>%97 giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Dördüncü adımda ise H₂O₂ ve Fe²⁺'nin optimum konsantrasyonları belirlendikten sonra yavaş karıştırma süresinin optimizasyonu işlemine gidilmiştir. Karıştırma süresinin giderim verimleri üzerine etkisini incelemek üzere yapılan araştırmalar artan karıştırma sürelerinin KOI giderimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir [21]. Yavaş karıştırma süresi 10–30 dakika arasında değiştirilmiş ve Şekil 8 ve 9'da görüldüğü gibi K167 için 25. dakikada renk > %96 ve KOI > %97 giderim verimine ulaşılmış fakat maliyetin göz önünde bulundurulması halinde 10. dakika ile 25. dakika arasında renk ve KOI giderimleri bakımından önemli bir fark bulunmaması nedeniyle 10 dakikalık yavaş karıştırma süresinin yeterli olacağı sonucuna varılmıştır. S119 için ise tüm yavaş karıştırma sürelerinde %99'un üzerinde renk giderimi elde edilirken 15 dakikalık yavaş karıştırma süresi sonunda maksimum %90 KOI giderim verimine ulaşılmıştır.

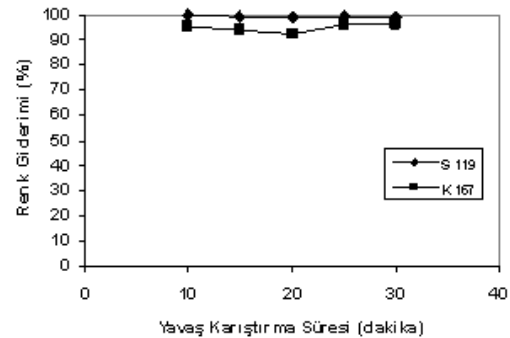
Son adım olan optimum sıcaklığa bağlı renk ve KOI giderim verimlerinin belirlenmesi amacıyla numuneler ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 20–60 °C'ye kadar



Şekil 6. renk giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi

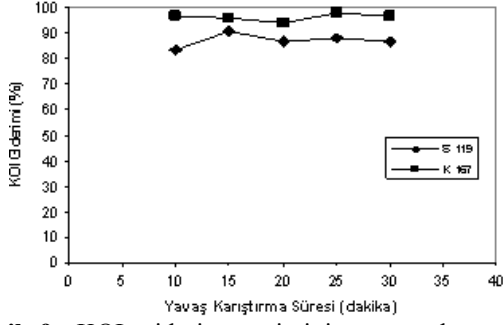


Şekil 7. KOI giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi

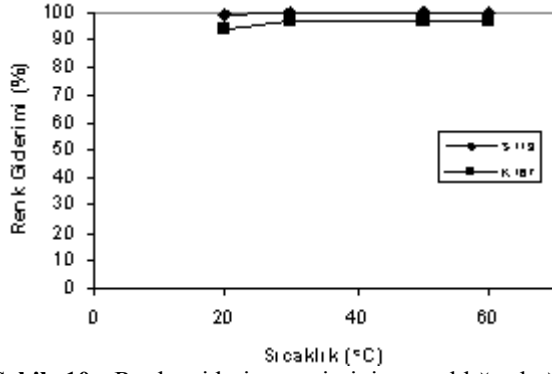


Şekil 8. Renk giderim veriminin yavaş karıştırma süresine bağlı değişimi

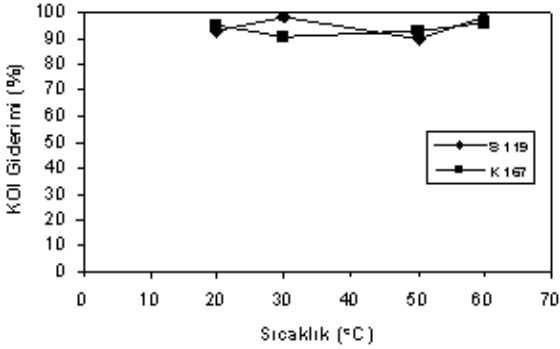
ısıtılmış ve jar testi cihazında karıştırma işlemine geçilmiştir. Sıcaklık-giderim verimleri ilişkisi konusunda yapılan çalışmalar yüksek sıcaklıklardaki renksizleştirmenin genellikle düşük sıcaklıklardakine göre daha iyi olduğunu, aynı zamanda redoks reaksiyonu ve renksizleştirmenin sıcaklığın artması ile hızlandığını göstermektedir [1]. Şekil 10 ve 11'de görüldüğü gibi S119 için uygulanan tüm sıcaklıklarda %99'un üzerinde renk giderimine ulaşılmış ancak iyi KOI giderimi 30 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. K167 için optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi amacıyla 20–60 °C arasında uygulanan farklı sıcaklık değerlerine bağlı renk ve KOI giderim verimleri incelendiğinde renk gideriminin uygulanan tüm sıcaklık değerlerinde >%93 olduğu diğer taraftan maksimum KOI gideriminin ise 60 °C'de %96 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Fakat maliyet



Şekil 9. KOI giderim veriminin yavaş karıştırma süresine bağlı değişimi



Şekil 10. Renk giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 11. KOI giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

açısından değerlendirildiğinde ise 20 °C'lik sıcaklığın S119 ve K167 için renk ve KOI giderimi açısından tatmin edici sonuçlar sağladığı düşünülmektedir.

3. SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada dispers boyarmadde sınıfına ait S119 ve K167 boyalarından ayrı ayrı hazırlanan sentetik atıksulara birer seri jar testi deneyi uygulanmıştır. Bu deneylerde Fenton prosesi metodu uygulanarak renk ve KOI giderim verimleri üzerine pH, Fe⁺²

konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu, sıcaklık, yavaş karıştırma süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Fenton prosenin amacı asit ortamda Fe⁺² iyonları içeren sulu bir sisteme H₂O₂ ilave ederek hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamak ve organik substrat benzeri doygun olmayan boya moleküllerinin kromofor veya kromojen yapısını oksidasyon yoluyla yıkarak renksizleştirmeyi sağlamaktır. Bunun yanı sıra proses esnasında gerçekleşen koagülasyonla birlikte atıksu içerisinde kalan boya molekülleri koagüle edilip çöktürülerek KOI giderimi de gerçekleştirilmektedir. S119 ve K167 dispers boyar maddeleri ile gerçekleştirilen çalışmalarla elde edilen sonuçlar boyalı atıksulardan renk ve KOI'nin etkili bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. Buna göre optimum koşulların sağlanması durumunda S119 ve K167 için %97'nin üzerinde renk ve %96'nın üzerinde KOI giderim verimlerine ulaşılmıştır (Tablo 2).

Her iki boya için de renk ve KOI giderim etkinlikleri göz önünde bulundurulduğunda renk giderim veriminin KOI giderimine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fenton prosesi her iki dispers boyar madde için de oldukça yeterli bir renk giderim metodu olarak değerlendirilebilir. Ancak gerçek bir tekstil atıksuyunun miktar ve özellikleri, boyama işlemleri esnasında kullanılan ilave kimyasallar göz önünde bulundurulduğunda renk ve KOI giderim etkinliklerinin azalacağı, fakat giriş kısmında da belirtildiği üzere prosesin toksisiteyi gidermesi gibi bir avantajı bulunması sebebiyle Fenton prosenin kendisinden sonra kullanılacak olan biyolojik arıtım ünitesinin verimini de arttıracakı düşünülmektedir. Bu sebeple esasen kendisi bir ileri arıtım işlemi olmasına rağmen ön arıtım alternatifini kullanılması da mümkün görünmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kuo W.G., "Decolorizing dye Wastewater with Fenton Reagent", **Water Research**, Cilt 26, No 7, 881-886, 1992.
2. El-Dein, A.M., Libra, J. and Wiesmann U., "Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation H₂O₂/UV and biological treatment", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Cilt 81 No 7, 1239-1245, 2006.
3. Kim T., Park C., Yang J. and Kim S. "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 112, No 1-2, 95-103,

Tablo 2. S119 ve K167 dispers boyarmaddeleri için Fenton prosesi ile elde edilen optimum giderim koşulları

Boyarmadde	Fe ⁺² (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/l)	pH	T (°C)	YK süresi (dak)	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ konst. oranı	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
S119	50	75	3	30	15	0,66	99,70	98,70
K167	50	100	3	60	25	0,50	97,20	96,10

- 2004.
4. Tünay O., Kabdaşlı I., Orhon D., and Eremektar G. "Color removal from textile wastewater", **Water Science Technology**, Cilt 34, No 11, 9-16, 1996.
 5. Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent", **Water Research**, Cilt 34, No 3, 927-935, 2000.
 6. Kapdan Karapınar ve Kargı, F., "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi", **Turk J Engin Environ Sci**, Cilt 24, 161-169, 2000.
 7. Lee, Y.H., and Pavlostathis, S.G., "Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions", **Water Research**, Cilt 38, No 7, 1838-1852, 2004.
 8. Hanay, Ö., Hasar H., "Fenton Oksidasyon Prosesi ile Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi", **Science and Engineering Journal of Firat University**, Cilt 19, No 4, 505-509, 2007.
 9. Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., and Rodrigo, M.A., "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes", **Journal of Environmental Management**, Cilt 90, No 1, 410-420, 2009.
 10. Walling, C. And Kato, S., "The oxidation of alcohols by Fenton's Reagent:the effect of copper ion", **Journal of American Chemical Society**, Cilt 93, 4275-4281, 1971.
 11. Kang, S.F. and Chang, H.M. "Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent", **Water Science Technology**, Cilt 36, No 12, 215-222, 1997.
 12. Kang, S., Liao, C., Chen, M., "Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process", **Chemosphere**, Cilt 46, 923-928, 2002.
 13. Sevimli, M.F., "Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes", **Ozone: Science and Engineering**, Cilt 27, No 1, 37-43, 2005.
 14. Birgül, A., Akal Solmaz, S.K., "Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOI ve Renk Gideriminin Araştırılması", **Ekoloji Dergisi**, Cilt 15, No 62, 72-80, 2007.
 15. Özcan Y., **Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği**, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
 16. Alaton Arslan, I. "Dispers boya banyo atıksularının koagülasyon, ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerinin arıtılabilirliğinin incelenmesi", **İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu**, İstanbul, 183-190, 18-20 Eylül, 2002.
 17. Color Index CD-Rom, SDC Publication, Bradford, 2001 Update.
 18. Barlas, H., "Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi", **Türkiye' de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III**, Tübitak Gebze YTE., Gebze, 576-585, 14-15 Ekim 1999.
 19. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** APHA, AWWA and WPCF, American Public Health Association, 20 th ed., Washington DC, 1998.
 20. Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology", **Dyes and Pigments**, Cilt 63, 315-321, 2004.
 21. Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, A. C., Pachhade, K. and Subrahmanyam, Y. V., "Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system", **Chemosphere**, Cilt 50, No 5, 619-625, 2003.

