

Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi

Şirin Buse Kütükcüoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2011

Removal of Azo Dyes by Fenton Process

Şirin Buse Kütükcüoğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2011

Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi

Şirin Buse Kütükçüoğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Macid NURBAŞ

Haziran 2011

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Şirin Buse Kütükcüoğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Macid NURBAŞ

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Macid NURBAŞ

Üye : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Prof. Dr. Yeşim Sağ AÇIKEL

Üye : Prof. Dr. İnci TOĞRUL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Tekstil ve boya endüstrisinden kaynaklanan atıksular önemli ölçüde kirliliğe sebep olmakta ve ekolojik dengeyi bozmaktadırlar. Bu yüzden tekstil atıksularının arıtılması önemlidir. Son yıllarda boyarmadde gideriminde, Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon yöntemleri oldukça ilgi çekmektedir. Fenton reaktifleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikali üretirler. Fenton prosesinde; çok etkili, az kirletici ve düşük derişimlerde toksik olmayan zararsız reaktifler kullanıldığından dolayı, boyalı atıksuların arıtımında bu proses tercih edilmektedir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularında bulunabilen Acid Red 88(AR 88) azo boyasının Fenton prosesi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde Acid Red 88 boyasıyla oluşturulan sulu çözeltilerden Fenton proses ile renk giderilmiş ve etkili renk giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, Fenton deneyleri sürekli sistemle tekrar edilmiştir. Renk giderim verimleri kesikli Fenton prosesi için % 99,4; sürekli Fenton prosesi için % 95,5 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar Acid Red 88 boyasının giderimi için Fenton prosesinin etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenton prosesi, oksidasyon, tekstil boyalar, atıksu ve renk giderimi

SUMMARY

The wastewater originated from textile and dye industries causes serious pollution and damages the ecological balance. So treatment of textile wastewater is important. In recent years, advanced oxidation methods like Fenton process draw attention for dye removal in textile wastewater. Fenton reagents generate hydroxyl radicals having high oxidation potential. The Fenton process is very effective, less polluting, non-toxic and the harmless reagents are used at low concentrations. Therefore the Fenton process is chosen for the treatment of colored water.

In this study, degradation of azo dyes like Acid Red 88(AR 88) was investigated by Fenton process. Study was completed in two stages. At the first stage, aqueous solutions prepared by Acid Red 88 dye were decolorized by Fenton process and the optimum conditions were determined for effective discoloration. At the second stage of the study, Fenton process was repeated by continuous system. It was found that the efficiency of degradation was about 99.4 % for batch system and 95.5 % for continuous system. The experimental results showed that the Fenton's reagent was effective for the degradation of Acid Red 88 dye.

Keywords: Fenton process, oxidation, textile dyes, wastewater and decolorization

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanması süresince her türlü yardım ve fedakarlığı gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Macid NURBAŞ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Gösterdikleri ilgi ve destek için Kimya Mühendisliği Bölümündeki değerli hocalarıma,

Çalışmada kullandığımız boyarmaddeyi sağlayan üretici firma Burboya' ya,

Bilgisini ve sabrını benden hiç esirgemeyen arkadaşım Muharrem DEDEOĞLU başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme, özellikle anneme, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında gösterdiği özveri, anlayış ve güvenden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler	4
2.1.1. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	5
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri	8
2.2.1. Biyolojik arıtım	9
2.2.2. Adsorbsiyon	10
2.2.3. Membran prosesler	10
2.2.4. İyon değişimi	11
2.2.5. Kimyasal oksidasyon	12
2.2.6. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon ile arıtım	13
2.2.7. Elektrokimyasal teknoloji	14
3. FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI VE BU PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER	17
3.1. Fenton Prosesinin Mekanizması	18
3.2. Fenton Prosesinin Varyasyonları	20
3.2.1. Foto-Fenton proses	20
3.2.2. Elektro-Fenton proses	20
3.3. Fenton Sürecinin Kullanım Alanları	21
3.3.1. Alifatik ve aromatik bileşiklerin oksidasyonunda kullanımı	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.2. Endüstride kullanımı	23
3.3.3. Dezenfeksiyonda kullanımı	24
3.3.4. Pestisit yükseltgenmesinde kullanımı	25
3.3.5. Çamur şartlandırmada kullanımı	25
3.3.6. Katı atık sızıntı suyu arıtımında kullanımı	25
3.4. Fenton Sürecini Etkileyen Faktörler	25
3.4.1. pH etkisi	26
3.4.2. Sıcaklık etkisi	26
3.4.3. Demir konsantrasyonunun etkisi	27
3.4.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	27
3.4.5. Boyanın başlangıç derişimi etkisi	28
3.4.6. Karıştırma hızının etkisi	28
4. LİTERATÜR ÖZETİ.....	30
5. MATERYAL VE METOD.....	33
5.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
5.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	33
5.3. Analiz Yöntemleri	34
5.4. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenegi	34
5.4.1. Kesikli sistem Fenton prosesi	34
5.4.2. Sürekli sistem Fenton prosesi	36
6. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	39
6.1. Acid Red 88 ile Hazırlanan Sentetik Çözeltiye Uygulanan Kesikli Sistem Fenton Prosesi ve Etki Eden Faktörler	41
6.1.1. pH etkisi	41
6.1.2. H ₂ O ₂ derişiminin etkisi	43

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.1.3. Fe ²⁺ derişiminin etkisi	44
6.1.4. Karıştırma hızının etkisi	46
6.1.5. Boyarmadde derişimi etkisi	47
6.1.6. Sıcaklığın etkisi	48
6.2. Acid Red 88 ile Hazırlanan Sentetik Çözeltiye Uygulanan Sürekli Sistem Fenton Prosesi Deneyleri	50
6.2.1. Sürekli sistem çalışmaları	50
6.2.2. Geri döngülü sürekli sistem çalışmaları	53
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5. 1. Atıksuyun Fenton prosesi uygulanmadan önceki ve sonraki görüntüsü	35
5. 2. Sürekli sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği.....	37
5. 3. Geri döngülü sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği.....	38
6. 1. Acid Red 88 boyasının maksimum dalga boyu	39
6. 2. Absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (500 nm)	40
6. 3. Acid Red 88 için renk giderim veriminin pH'a bağlı değişimi	42
6. 4. Renk giderim veriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonu ile değişimi, Co = 0,12 mM, pH=2, [Fe ²⁺]=0,2mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30 ⁰ C	44
6. 5. Renk giderim veriminin Fe ²⁺ konsantrasyonu ile değişimi, Co = 0,12 mM, pH=2, [H ₂ O ₂]=1mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30 ⁰ C	45
6. 6. Renk giderim veriminin karıştırma hızıyla değişimi, Co= 0,12 mM, pH=2, [H ₂ O ₂]=1mM, [Fe ²⁺]=0,1 mM, Sıcaklık: 30 ⁰ C	47
6. 7. Renk giderim veriminin başlangıç boyarmadde değişimi ile etkisi, pH=2, [H ₂ O ₂]=1mM, [Fe ²⁺]=0,1 mM, Sıcaklık: 30 ⁰ C, Karıştırma hızı= 250 rpm	48
6. 8. Renk giderim veriminin sıcaklıkla değişimi Co= 0,12 mM, pH=2, [H ₂ O ₂]=1mM, [Fe ²⁺]=0,1 mM, Karıştırma hızı= 250 rpm	50
6. 9. Fe ²⁺ için 1,5ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi	52
6. 10. Fe ²⁺ için 1,18ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi	53
6. 11. Fe ²⁺ için 0,41ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Tekstil atıksularının tipik özellikleri	4
2. 2. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri	8
2. 3. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için teknolojiler	16
3. 1. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları	18
6. 1. Acid Red 88 için renk giderimi – pH ilişkisi; $C_o = 0,12$ mM, $[H_2O_2]_0=1$ mM, $[Fe^{2+}]=0,2$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C	42
6. 2. Acid Red 88 için renk giderimi – H_2O_2 ilişkisi; $C_o = 0,12$ mM, pH=2, $[Fe^{2+}]=0,2$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C	43
6. 3. Acid Red 88 için renk giderimi – Fe^{2+} ilişkisi; $C_o = 0,12$ mM, pH=2, $[H_2O_2]=1$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C	45
6. 4. Acid Red 88 için renk giderimi – Karıştırma hızı ilişkisi; $C_o = 0,12$ mM, pH=2, $[H_2O_2]=1$ mM, $[Fe^{+2}]=0,1$ mM, Sıcaklık: 30^0C	46
6. 5. Acid Red 88 için renk giderimi – Başlangıç boyarmadde değişimi ilişkisi; pH=2, $[H_2O_2]=1$ mM, $[Fe^{+2}]=0,1$ mM, Sıcaklık: 30^0C , Karıştırma hızı= 250 rpm.....	48
6. 6. Acid Red 88 için renk giderimi – Sıcaklık ilişkisi; $C_o = 0,12$ mM, pH=2, $[H_2O_2]=1$ mM, $[Fe^{+2}]=0,1$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm.....	49
6. 7. Fe^{+2} için 1,5ml/dk akış hızında sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri.....	51
6. 8. Fe^{+2} için 1,18ml/dk akış hızında sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri.....	52
6. 9. Fe^{+2} için 0,41ml/dk akış hızında geri döngülü sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri.....	54

1.GİRİŞ

Artan nüfus sonucuna bağlı olarak mevcut endüstri dalları kapasitelerini arttırmış ve böylelikle üretilen atıksu miktarı da artmıştır. Bu endüstri dallarından biri olan tekstil endüstrisindeki büyümeye bağlı olarak boya tüketimi de artacağı için tekstil boyalarını içeren atıksu probleminin etkisi de büyüyecektir. Zehirli madde de içerebilen boyarmaddeler; suyun estetik görünümünde bozukluğa, ışık geçirgenliğinin azalmasına, çözünmüş oksijen miktarının düşmesine ve canlı hayatının olumsuz etkilenmesine neden olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkanlarını kısıtlamaktadır (Gür, 2008).

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek derişimde organik ve inorganik kimyasallar içerirler ayrıca oldukça kuvvetli renk ve kalıntı KOİ ile tanımlanırlar. Her ne kadar dünyada üretilen boyaların miktarı ve sayısı tam olarak bilinmese de, 100000 den fazla boyanın var olduğu ve yılda yaklaşık 7×10^5 ton boyar maddenin üretildiği bilinmektedir. Tekstil boyalarının biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olması tekstil atıksularından rengin giderilmesini daha da zor hale getirmiştir. Türkiye’de mevcut alıcı ortam ve deşarj standartları kapsamında henüz renk parametresi yer almamasına rağmen atıksu arıtım tesislerinin verimliliğinin değerlendirilmesinde diğer kirletici parametreler ile birlikte değerlendirilmesi ve giderilmesi gereklidir. Mevcut konvansiyonel yöntemlerin masraflı ve nispeten düşük verimli olması nedeniyle son yıllarda bu yöntemlerin yerine ileri oksidasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır (Birgöl, 2006). İleri oksidasyon süreçleri arasında yer alan Fenton prosesi kolay işletimi ve düşük maliyeti nedeniyle en cazip arıtım şekli olarak görülmektedir (Öztürk, 2007).

Bu çalışma da, son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen, temelinde hayli aktif olan ve azo boyalar gibi organik bileşikleri, seçici olmadan oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikali oluşturan Fenton prosesi kullanılmıştır. Bu oksidasyon yöntemiyle Acid Red 88 (AR 88) azo boyasının sulu çözeltisinden renk giderimi incelenmiş ve etki eden faktörler belirlenmiştir. Bu amaç kapsamında

çalışmanın birinci bölümünde Acid Red 88 azo boyasıyla oluşturulacak sulu çözeltilere Fenton proses uygulanarak arıtım gerçekleştirilmiş, optimum koşullarda meydana gelen renk giderim verimi belirlenmiştir. İkinci bölümde ise kesikli sistemle elde edilen ideal koşullar göz önüne alınarak Fenton süreci sürekli bir sistemle denenmiş böylece sürekli sistemle elde edilen giderim verimleriyle kesikli sistemle elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanabilir (Birgöl, 2006).

Tekstil endüstrisinde boyama, yıkama ve durulama işlemlerinden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda çözünmüş madde içermekte ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir. Tekstil endüstrisi atıksularında rengi oluşturan prosesler boyama ve pigment baskıdır (Gönder 2004). Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların özelliklerinin belirlenmesi, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama sürecinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tekstil süreçlerinden çıkan atık yükü, her biri farklı özellikteki elyafların çok sayıda olmasından dolayı farklıdır. Tekstil atıksularının ortak özellikleri; yüksek KOİ, BOİ, sıcaklık, pH, askıda katı maddeler ve çeşitli boyamaların neden olduğu renktir. Tekstil endüstrisi atıksuları boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. (Batıbay, 2008).

Kullanılan boyar maddenin tipine bağlı olarak tekstil atıksularının rengi, baskılarına göre, kırmızı, kahve rengi, mavi, mor ve siyah olarak değişir. Boyar maddece zengin bu tür sular arıtılmadan deşarj edilirse alıcı ortam ekosisteminde olumsuz etkiler oluşturacaktır. Tekstil endüstrisinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olur. Kullanılan boyaya göre bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etki yaparlar, nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini (özümleme kapasitesi) engellerler, alıcı suyun renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, akuatik floranın fotosentez hızının azalmasına neden olurlar (Gürel, 2006). Çizelge 2.1.' de Su kirliliği kontrol yönetmeliği ve atıksuların

kanalizasyon şebekesine deşarjı yönetmeliğine göre tekstil atık sularının tipik özellikleri verilmiştir (Lau ve Ismail, 2007).

Çizelge 2. 1. Tekstil atıksularının tipik özellikleri

Kirlilik	Değer	AKŞDY*	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
pH	2-10	6,5-10	6-9
Sıcaklık, °C	30-80	40	-
KOİ,mg/L	50-5000	800	200-250
BOİ, mg/L	200-300	350	-
TAKM, mg/L	50-500	350	120-160
Toplam fosfor, mg/L	0.3-15	10	-
Toplam krom, mg/L	0.2-0.5	1-2	2-1
Renk, mg/L	>300	-	-

*AKŞDY: Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarjı Yönetmeliği

2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

Tekstil atıksularının bileşimi, kullanılan boyanın çeşidine ve seçilen prosesin türüne göre değişir. Gelişen teknolojiyle birlikte kullanılan tekstil boyalarının özellikleri de değişmektedir. Örneğin son yıllarda geliştirilen yeni boyalarda daha az yardımcı kimyasal maddelerin kullanılması ile çevreye olan olumsuz etkilerin azaltılması boyarmaddenin renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesi proses seçiminde önemli rol oynar.

Bu proseslerde kullanılan boyarmaddeler aşağıda açıklandığı gibi sınıflandırılır.

1. Çözünürlük özelliklerine göre sınıflandırma

- ✓ Suda çözünen boyarmaddeler
 - ✓ Suda çözünmeyen boyarmaddeler
 - ✓ Substratta çözünen boyarmaddeler
2. Kimyasal yapısına göre sınıflandırma
- ✓ Azo boyarmaddeleri
 - ✓ Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
 - ✓ Polimetin boyarmaddeleri
 - ✓ Arilmetin boyarmaddeleri
3. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma
- ✓ Bazik (katyonik) Boyarmaddeler
 - ✓ Asit Boyarmaddeler
 - ✓ Direkt Boyarmaddeler
 - ✓ Reaktif Boyarmaddeler
 - ✓ Sülfür Boyarmaddeler
 - ✓ Küpe Boyarmaddeler
 - ✓ Mordan Boyarmaddeler
 - ✓ Metal-Kompleks Boyarmaddeler
 - ✓ Pigment Boyarmaddeler
 - ✓ Dispers Boyarmaddeler (Gür, 2008).

2.1.1. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Gökkuş, 2006).

a) Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Tekstil boyacılığında kullanılanlar klorür veya asetat tuzu şeklindedir. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerindeki ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür. Bugün reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde fevkalade parlak renkler elde edilebildiğinden, bazik boyarmaddeler pamuk boyacılığında önemini kaybetmiştir (Demirci, 2007).

b) Asit boyarmaddeler

Molekülde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar (Gökkuş, 2006).

c) Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler suda çözünen bileşikler olup, selülozik elyafı nötral veya alkali (bazen de zayıf asidik) ortamda, sodyum klorür veya Glauber tuzu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi bir elektrolit beraberliğinde, kaynama sıcaklığında boyarlar. Çözünürlük çoğu kez molekülde bulunan sülfon, bazen de karboksil grupları ile sağlanır. Bu gruplar sayesinde boyarmadde anyonik karakter kazanır. Boyama, genellikle bazik veya nötral ortamda yapıldığından boyarmadde anyonik durumdadır (Demirci, 2007).

d) Mordan boyarmaddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır ve

mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir (Gökkuş, 2006).

e) Reaktif boyarmaddeler

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar (Gökkuş, 2006).

f) Küpe boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeler molekülünde en az iki oksijen atomu içeren bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dirençleri oldukça yüksektir (Gökkuş, 2006). Alkali ortamda bir indirgenle muamele edildiklerinde bu oksijenler, kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar (Demirci, 2007).

g) Dispers boyarmaddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük moleüllü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz, polyesterin kullanılmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir (Gökkuş, 2006).

h) Sülfür boyalar

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır (Gökkuş, 2006).

Çizelge 2.2’de tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler sınıflandırılarak özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri (Gökkuş, 2006)

Boya Sınıfı	Tanımlaması	Tipik Uygulamaları
Asit Boyalar	Suda çözünebilir anyonik bileşenlerdir	Yün, naylon
Bazik Boyalar	Suda çözünebilir, zayıf asidik boyar maddelerdir ve oldukça parlak boyalardır.	Akrilik, bazı polyesterler
Direkt Boyalar	Suda çözünebilir, anyonik bileşenler olup mordantsız selülozیکlere doğrudan uygulanabilir.	Pamuk, rayon ve diğer selülozیکlere
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır.	Polyester, asetat ve diğer sentetikler
Reaktif Boyalar	Suda çözünebilir, anyonik bileşenlerdir ve bu boyalar en geniş sınıf aralığına sahiptir.	Pamuk, diğer selülozیکler Yün
Sülfür Boyalar	Sodyum sülfatın sülfür içeren organik bileşenleridir.	Pamuk, diğer selülozیکler
Vat Boyalar	En eski boyalardır ve kimyasal yapıları oldukça karışıktır. Suda çözünmezler.	Pamuk, diğer selülozیکler

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksularının deşarj standartlarını sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özelliklerindeki değişikliklere

karşı istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır (Gürel, 2006).

Ülkemizde henüz bir deşarj limiti olmayan, fakat dünyanın gelişmiş birçok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin giderilmesi ile ilgili değişik arıtım uygulamaları yapılmaktadır (Gönder, 2004). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca süreçler adsorbsiyon, iyon değişimi, membran prosesler, kimyasal yükseltgeme, kimyasal çöktürme ve biyolojik arıtım yöntemleri olarak sıralanabilir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

2.2.1. Biyolojik arıtım

Yüzyılımızın başında geliştirilmeye başlanan biyolojik arıtım, organik kirleticileri içeren evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanır. Günümüzde yüksek arıtım gücüne sahip biyolojik yöntemler geniş çapta kullanılmaktadır. Biyolojik arıtımda atıksudaki organik maddeler, organizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Atıksuda gelişen ve arıtımda önemli olan başlıca organizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, rotiferler, kabuklular ve virüslerdir. Organizmalar ve buna bağı olarak arıtma, oksijen kullanımına göre ikiye ayrılır. Birinci grup moleküler oksijen kullanan ve oksijenli ortamda yaşayabilen organizmalar, diğeri oksijenin bulunmadığı yerlerde yaşayabilen organizmalardır. Mikroorganizmaların gelişmesi yaşadıkları çevreye bağıdır. Yaşamalarına etki eden başlıca faktörler; pH, sıcaklık, gerekli besi maddelerinin, eser elementlerin, yeterli oksijenin bulunması ve uygun karıştırmadır (Gürel, 2006).

Klasik aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta ve yüksek organik madde giderimi sağlamaktadır. Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan klasik aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadırlar. Atıksuda, bazik, direk ve azo

boya atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadırlar (Sevimli, 2000).

2.2.2. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon renk giderimi açısından oldukça etkin bir metottur. En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silikajel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Ancak ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorbsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır. Renk gideriminde doğal kil, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler de kullanılabilir. Bu maddeler rejenerasyon gerektirmeyecek kadar ucuzdur (Gönder, 2004).

Adsorpsiyon teknolojisi, renk giderimi amacıyla şu ana kadar yaygın olarak çalışılmış ve çalışılmaya devam edilmektedir. Özellikle ucuz adsorban kullanımı dikkate alınmaktadır. Ancak bu uygulamanın getirdiği birtakım problemler vardır. Öncelikle ülkemizdeki tekstil endüstrisinin çok azı bile bu teknolojiyi kullansa ortaya çıkacak olan kullanılmış adsorban miktarı çok yüksek olacaktır. Bununla birlikte bu kullanılmış adsorbanların tasfiyesi de endüstriyel atık içerdiğinden oldukça pahalı ve zahmetli olacaktır (Demirci, 2007). Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.2.3. Membran prosesler

Membran kullanılarak uygulanan ayırma teknikleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz olarak 4'e ayrılmaktadır (Gökkuş, 2006).

Ultrafiltrasyon ve ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Basınçlı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Ozmotik basınç dengelenene kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında akış yönü aksine çevrilirse, su molekülleri geri dönmeye başlarlar. Bir süre sonra basınç uygulanan yönde sadece konsantre kalır. Böylece basınç altında polimerik bir membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması gerçekleşir (Gönder, 2004).

Yapılan çalışmalar, membran ile, çıkış suyunda düşük derişimde boyar madde içeren tekstil endüstrisi suyunun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez (Gökkuş, 2006).

Bu yöntemle boyarmaddeler atıksudan ayrıldıktan sonra tekrar kullanımı mümkün değilse bu kısmın bertarafı sorun oluşturmaktadır. Yüksek işletme maliyeti ve tıkanma gibi zorluklarla karşılaşmaktadır (Gönder, 2004).

2.2.4. İyon değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.2.5. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi kimyasal maddeler arasında elektronların transferine dayanır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitlenme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır (Gönder, 2004).

Kimyasal oksidasyon için en yaygın kullanılan oksidantlar;

- ozon
- klor
- hidrojenperoksit
- potasyumpermanganat (Gür, 2008).

a) Ozon (O₃)

Renk, koku, tat ve organik madde giderimine yönelik olarak kullanılan güçlü bir oksidanttır. Kararlı bir yapısı yoktur. Birkaç dakika içerisinde bozunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü azdır. Havanın veya saf oksijenin yüksek voltajdan geçirilmesi ile elde edilir ve bu yönüyle pahalıdır (Kurt, 2007).

b) Klor (Cl₂)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu yöntemde klor, boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonu arttıkça renk giderimi de artar. Hem dezenfektan madde hem de yükseltgendir. Klor inorganik bir maddedir. Organik maddeleri oksitlediği zaman klorlu organik maddeler oluşur. Klorlu organik maddeler AOX (adsorblanabilen organik halojenler) parametresini meydana getirir. AOX parametresini oluşturan

maddeler genellikle kanserojendir. Klorun (Cl_2) belli başlı bileşikleri, sodyum hipoklorit ($NaOCl$), hipokloröz asidi ($HOCl$) ve klordioksittir (ClO_2) (Gönder, 2004).

c) Potasyum permanganat ($KMnO_4$)

Katı yada çözelti halinde kullanılabilir. Geniş bir pH aralığında etkindir. Oksidasyon gücü yüksektir. Olumsuz yönleri, pahalı olması, Mn gibi bir ağır metali içermesi, reaksiyonlarında meydana gelen katı MnO_2 in uzaklaştırılmasının maliyet artırıcı etkisi şeklindedir (Kurt, 2007).

d) Hidrojen peroksit (H_2O_2)

Hidrojen peroksitin moleküler yapısı H-O-O-H şeklinde lineerdir. Suda % 100 çözünür. Çözeltileri zayıf asidik özellik gösterir. % 30 luk çözeltisinde pH:3.5 dir. Doğrudan veya geçiş metalleri iyonlarının (Fe^{+2} en yaygınları olmak kaydıyla, Al^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+3} gibi) katalizörlüğünde (Fenton reaksiyonu) kullanılabilir. Güçlü ve ucuz bir oksidant olup uygulaması kolaydır. Diğer avantajları, renk ve toksin etkisi olan bileşikler üretmemesidir. Aynı zamanda UV ışını ile birlikte de kullanılabilmektedir (Foto-Fenton). UV ışını ile ortamda radikal oksijen türlerini ($\bullet O$, $\bullet OH$, $\bullet O_2H$) oluşturur (Kurt, 2007).

2.2.6. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon ile artım

Sudaki çökemeyen kolloidal maddelerin alüminyum ve demir tuzları gibi koagülantların ilavesi ile çökebilir flokların oluşturulması işlemidir. Bazen oluşan bu flokların hava kabarcıkları yardımıyla yüzeyde toplanması işlemine ise flotasyon denir. Koagülasyon işlemi esnasında kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın nötralizasyonu ile kolloidlerin yük dengesi bozularak birbirleriyle çarpışması sonucu daha büyük çökelebilen flokların oluşturulması sağlanır. Flokülasyon ise

stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir (Gr, 2008).

Bu yöntemde floklaşma ve klme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile znmş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Kimyasal ktrme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.2.7. Elektrokimyasal teknoloji

Bu teknoloji renk, KOİ, toplam organik karbon, askıda katı ve ağır metallerin tekstil atıksularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak bu sistem kullanıldığında mutlaka bir başka süreçle beraber kullanılmalıdır (Bektaş, 2000).

Elektrokimyasal bir tepkimede yk, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yk tepkimeye giren türlere geçerek yükseltgenme durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yk reaktif türlerden elektroda geçerek yükseltgenme durumunu arttırır. Yükseltgenme durumundaki değişmeler türlerin kimyasal özelliklerinin ve biçimlerinin değişmesine yol açar. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Renk gidermek için yapılan pıhtılaştırma ve aktif karbon yöntemlerinin bazı boyarmaddeler için etkili olmaması, ozonlama ve membran yöntemlerinin ise işletme ve yatırım maliyetlerinin yüksekliliği nedeniyle pratikte renk gidermek için uygulanmamaktadır (şeker, 2007).

Atıksu arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik süreçler tercih edilmektedir. Ancak, atıksuda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik süreçler görevlerini yapamamaktadırlar. Bu tür atıksularda BOİ KOİ'den çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (pıhtılaştırma, yumaklaştırma, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bunun için, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve zehirliliği azaltmak için ileri yükseltgenme süreçleri kullanılmaktadır. İleri yükseltgenme süreçleri, yüksek elektrokimyasal yükseltgenme potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile tepkimeye girerler ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

İleri yükseltgenme süreçleri (H₂O₂/UV, TiO₂/UV, O₃/UV, Fe⁺²/H₂O₂) biyolojik olarak daha basit son ürünlere parçalanabilmesi zor olan kompleks organik bileşiklerini yükseltgemedeki etkili olduğundan son zamanlarda ilgi çekmektedir. Bu metotlar arasında, Fenton yükseltgenmesinin işletimi kolay, sistemi basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Hanay ve Hasar, 2007).

Fenton tepkimesinin diğer ileri yükseltgenme süreçlerine göre esas avantajı, daha eski ve popüler olması ve reaktörün morötesi ışığının geçirgenliğinden bağımsız olarak ayarlanabilirliğidir (Birgül, 2006).

Çizelge 2.3' de tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için bazı teknolojiler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için teknolojiler (Sevimli, 2000)

Süreç	Arıtım Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton	Ön arıtım	Güney Afrika'da büyük ölçekli tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi. Düşük yatırım işletme maliyeti	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtım	Pilot ölçek çalışılıyor	Çok iyi renk giderimi. Ucuz	Köpük oluşumu. Elektrot ömrü kısa
Yüzdürme	Ön arıtım	Laboratuvar ölçek çalışılıyor.	% 90 renk % 40 KOİ giderimi. Ucuz	
Membran ile ayırma	İkinci kademe veya ileri arıtım	Güney Afrika'da kullanımı yaygın	Yüksek performans, Su ve kimyasal madde geri kazanımı	Konsantrenin arıtımı, bertarafı zor ve pahalı
Aktif çamur	İkinci kademe arıtım	Yaygın kullanım	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ ve N, renk ve yüzey aktif maddeler
Koagülasyon ve Flokülasyon	Ön , ikinci veya ileri arıtım	Çok yaygın kullanım	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Her zaman etkili, değildir. Çamur problemi
Ozon	İleri arıtım	Büyük ölçek tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Pahalı, Aldehit oluşumu

3. FENTON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI VE BU PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Atıksuların arıtılması kirlilik kontrolünde en önemli konulardan biridir. Tekstil endüstrisinde atıksulardaki temel kirlilik, boyahane ve tekstil terbiye tesislerinden kaynaklanır. Önemli parametreler AKM, KOİ, BOİ, renk, sıcaklık, pH ve diğer çözünebilir maddelerdir. Atıksuyun rengi tek bir metot ile etkili olarak giderilememektedir. Bu yüzden boyalı atıksuların en büyük problemi boyama işlemi sırasında kalıntı boya ile oluşan renktir. Büyük atıksu debilerinde bile az miktarda kalıntı boya renk sorunu yaratabilmektedir (Gönder, 2004). Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, biyolojik kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği sistemler için ileri oksidasyon prosesleri daha uygun hale gelmiştir (Öztürk, 2007).

Gelişmiş oksidasyon prosesleri (AOPS) yeni arıtım yöntemleridir. Bu yöntemler klasik proseslerle giderilemeyen kirleticilerin varlığında kullanılır. Bu oksidasyon prosesi, serbest hidroksil radikalleri HO[•] meydana getirir. Bu radikaller yüksek oksidasyon güçleri ile organik kirleticilerin parçalanmasında etkilidir. Son yıllarda, kirleticilerin tamamen mineralleşmelerini sağlamak için bu metotların farklı bileşimleri kullanılmıştır. Bu AOPS 'nin içinde Fenton reaksiyonu düşük maliyetli, Fe²⁺ ve H₂O₂ gibi zehirsiz reaktifleri ve teknolojisinin basit olması nedeniyle ilgi çeken bir proses olmuştur (Samar, et al., 2010).

Bir ileri yükseltgenme süreci olan Fenton metodu Henry John Horstman Fenton tarafından yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir yükseltgenme süreci olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Bu metotta kullanılan Fenton reaktifi, OH[•] radikali üreten hidrojen peroksit ve demir (Fe²⁺) karışımıdır. Günümüzde bu metot toksisitenin azaltılmasında, organik kirliliklerin parçalanmasında, biyolojik ayrışabilirliğin artırılmasında, BOİ₅/KOİ gideriminde, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Fenton

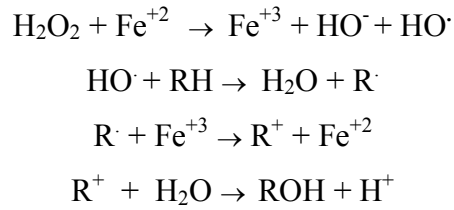
metodunun avantajları mekanik aksamın basit olması, geniş sıcaklık aralığında çalışmaya olanak vermesi, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin birleşiminden oluşması ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırmasıdır. Bu metodun gelecekte bütün boyalı atıksuların arıtımında etkili bir şekilde ve ekolojik açıdan da güvenli olarak daha çok uygulanacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında, H_2O_2 , boyama proseslerinde ön arıtma reaktifi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu durum, Fenton yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır. Çizelge 3.1’de Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir (Gönder, 2004).

Çizelge 3.1. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

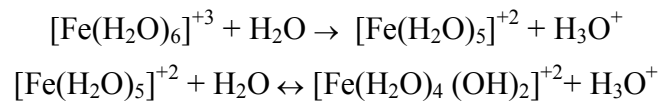
Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyetinin düşük olması	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması	Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi	Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması
Düşük hidrolik bekletme süresi	Köpük kontrolü ihtiyacı
Kolay uygulanan bir proses olması	Korozyon problemi
Düşük çıkış KOİ değeri	-

3.1. Fenton Prosesinin Mekanizması

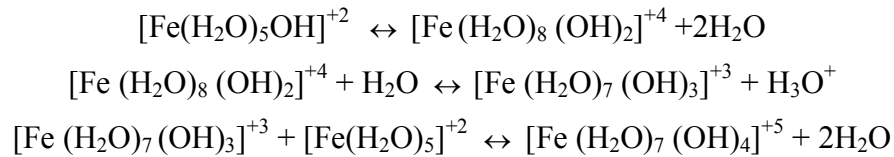
Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamda daha karardır. Asidik koşullar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks tepkimeleri meydana gelir. Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile tepkimesi sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks tepkime zinciri şeklindedir.



Oluşan hidroksil radikali (OH^\cdot) RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelirler. Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere tepkimeye girerler ve aşağıdaki pıhtılaştırma tepkimeleri meydana gelir (Gökkuş, 2006).



pH 3,5 – 7 aralığında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).



Bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Fenton oksidasyon hızı iki önemli faktörden etkilenmektedir:

- ✓ Hidrojen peroksit dozu : daha iyi oksidasyon verimi için
- ✓ Demir konsantrasyonu : reaksiyon kinetiği açısından (Aydın ve Sarıkaya 2002).

Oksidasyonun tamamlanması hidrojen peroksit ve organik madde oranına bağlıken oksidasyon oranı başlangıç demir konsantrasyonu ve sıcaklıkla sınırlanır (Öztürk, 2007).

3.2. Fenton Prosesinin Varyasyonları

3.2.1. Foto-Fenton proses

Fe^{+2} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu Foto-Fenton süreç olarak adlandırılmaktadır. Foto-Fenton proses, Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralleşmeyi önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton tepkimelerinde tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

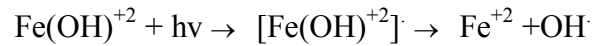
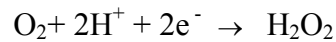


Foto-fenton reaksiyonlar 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler.

3.2.2. Elektro-Fenton proses

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir. Elektro-fenton yönteminde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe^{+2} iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroperoksit radikal HOO^{\cdot} oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur. Elektro-fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir. Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2}

iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

3.3. Fenton Sürecinin Kullanım Alanları

3.3.1. Alifatik ve aromatik bileşiklerin oksidasyonunda kullanımı

a) Fenol ve türevleri

Endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir. Endüstriyel atıksularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşikler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine pestisit, insektisit, boya, çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol, klorofenol, nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün fenton ile oksidasyonundaki kinetikleri için birçok çalışma yapılmıştır.

b) Patlayıcılar

2,4,6-Trinitrofenol (PA), amonyum pikronitrat (AP), 2,4-dinitrotoluen (DNT), methyl-2,4,6- trinitrofenilnitramin (Tetrit), ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) I. Dünya savaşında kullanıldılar ve heterosiklik nitramin (heksahidro-1,3,5-trinitro- 1,3,5-triazin, RDX ve oktahidro-1,3,5,7-tetranitro- 1,3,5,7-tetrazosin, HMX) ise II. Dünya savaşından sonra geliştirildiler. Bu patlayıcılar, suda ve karada yaşayan organizmalara toksik etki göstermektedir. Fenton proses, patlayıcıların oksidasyonunda iyi bir yöntem olarak gözükmektedir.

c) Anilin

Anilin ve türevleri; petrol, kağıt, kömür ve kimya endüstrilerinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bu aromatik aminler toksik olup, kanla reaksiyona girerek hemoglobini methomoglobine çevirmektedir. Fenton proses, anilinin parçalanmasında da kullanılmış ve parçalanma yolu bulunmuştur.

d) Karbon Tetraklorid

Karbon tetraklorid, ticari ve askeri uygulamalarda geniş bir kullanıma sahip olup, perklorlanmış biyolojik parçalanmaya dirençli bir kirleticidir. Karbon tetraklorid, solvent, pestisit, soğutucu ve aerosol sevkedici olarak geniş bir kullanıma sahiptir. Karbon tetraklorid gibi okside olmuş bileşiklerin parçalanması oksidasyondan ziyade indirgemeyle ilerler. Dolayısıyla, karbon tetraklorid, hidroksil radikalleriyle reaksiyona girmemektedir. Yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonu kullanarak Fenton prosesin modifiye edilmesi sonucu süperoksit radikal anyon ($O_2^{\cdot-}$), hidroperoksit (HO_2^{\cdot}) veya her ikisi gibi OH^{\cdot} olmayan indirgeyici türlerle karbon tetrakloridin indirgenebileceği gösterilmiştir.

e) Metil Tert-butil Eter (MTBE)

Metil tert-butil eter, 1979'dan beri Amerika'da kursun yerine oktan artırıcı olarak kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yakıt oksijenleştiricisidir. MTBE'nin yaygın kullanımı problemdir. Kötü tat ve renk 0.02 mg/l'nin altında tespit edilebilmektedir. MTBE, adsorblanması zor, kimyasal ve biyolojik olarak stabil ve suda çok çözünebilir özelliklere sahiptir. Bu nedenle, MTBE çevrede çok dirençlidir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

3.3.2. Endüstride kullanımı

a) Tekstil Endüstrisi

Güçlü elektron çekimiyle azo gruplar stabildir. Bu aromatik kirleticiler oksijeni dönüştürürler. Azo boyalar kolayca aerobik koşullar altında bozunamazlar. Anaerobik koşullar altında azo boylar kolayca oluşan aromatik aminlerle bağlantılı olarak bozunabilir. Aromatik aminler güvenli çevresel son ürün olarak sayılmazlar. Kanserojen olabilme ihtimalinden şüphelenilir. Bu günlerde çeşitli kimyasal ve fiziksel süreçler, aktif karbon üzerine adsorbsiyon, kimyasal ajanlarla koagülasyon, ozon oksidasyonu, hipoklorit oksidasyonu, elektro kimyasal metot gibi, boya atıksularının arıtımında uygulanmıştır. Bu uygulamalar genellikle parçalanamayan, etkisiz, pahalı ve ikincil ürünler oluşturan cinstendir. Azo boyalarının arıtımı için daha az maliyetli ve daha etkili yöntemler üzerinde durulmaktadır. Gelişmiş oksidasyon teknolojileri (AOT_s) yenilikçi metotlardır ve klasik teknolojilere kıyasla daha çok kullanışlıdır. Son yıllarda birçok araştırma yapılmıştır. Çeşitli kombinasyonlarla kirliliğin mineralizasyonu sağlanmıştır. Bu AOT_s lerde Fenton ajanlar etkilidir. Çünkü düşük maliyetli ve toksik olarak yoksun, kütle transferi sınırı yoktur ve teknolojisi basittir. Geçmiş çalışmalar Fenton reaksiyonunun organik kirleticilerin parçalanmasında etkili olduğunu söyler (Sun, et al., 2007).

b) Afyon Alkoloidleri Endüstrisi

Sınırlı sayıdaki afyon ve alkoloid fabrikalarının çoğunluğu gelişmekte olan ülkeler içerisinde kurulmuş olup, bu proseslerde oluşan atık suların karakterizasyonu, arıtımı ve uzaklaştırılması hakkında literatürde detaylı bilgi bulunmamaktadır. Afyon alkoloidleri endüstrisi atık sularında kimyasal koagülasyon KOİ ve renk giderimi açısından yeterli verim sağlamamaktadır. Laboratuvar ölçekli havasız çamur reaktör ve havalı ardışık kesikli reaktör sistemlerinde iki kademeli biyolojik olarak arıtılmış, yüksek KOİ, TKN, koyu renk ve biyolojik parçalanamayan organik kirleticilere Fenton

oksidasyonu prosesi uygulandığında Fenton oksidasyonu ile çıkış suları, KOİ ve renk açısından alıcı ortam deşarj standartlarını sağlamıştır.

c) Kağıt Endüstrisi

Kağıt endüstrisi, çevreye çok miktarda gaz, sıvı ve katı atık deşarj eder. Kağıt endüstrisinde en büyük problem, büyük hacimde atıksu oluşmasıdır. Biyolojik olarak ön arıtmadan geçirilmiş kağıt endüstrisi atıksularından fenton proses ile yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir.

d) Zeytinyağı Endüstrisi

Bu endüstride, önemli miktarda atıksu oluşmaktadır. Zeytinyağı endüstrisi, belli bir sezonda üretim yapmakla birlikte oluşan atıksu yüksek kirlilik derişimine sahiptir. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtımı için elektro-fenton yöntemi KOİ gideriminde etkilidir.

3.3.3. Dezenfeksiyonda kullanımı

Klorlama en çok kullanılan dezenfeksiyon yöntemidir. Bununla beraber, klor kullanımıyla ilgili ciddi güvenlik ve büyük ekolojik riskler bulunmaktadır. Ozon, morötesi, ClO₂ gibi diğer uygulamalar daha pahalı olup klorlama kadar kullanışlı değildir. Alternatif bir dezenfektan olan Fenton yönteminde oluşan hidroksil radikalleri hücre bileşenlerinin salınımına ve hücre yüzeyinin bozulmasına neden olmaktadır. Fenton proses bakteri gideriminde etkili sonuçlar vermektedir.

3.3.4. Pestisit yükseltgenmesinde kullanımı

Pestisitler suda doğal olarak güç parçalanmış bileşiklerdir. Fenton sürecinin pestisit parçalanmasında kullanımı yaygın olmayıp, büyük ölçekli uygulamalar bulunmamaktadır.

3.3.5. Çamur şartlandırmada kullanımı

Klasik aktif çamur süreç büyük miktarda çamur üretmektedir. Isıl arıtma, kimyasal yükseltme, ısıkimyasal arıtma ve mekanik parçalanma gibi yöntemler üretilen çamur miktarının azaltılması ve çamurun suyunun alınması amacıyla yaygın olarak kullanılan bazı çamur şartlandırma süreçleridir. Fenton ile yapılan ön yükseltme sonucunda, filtre kekinin kuru ve organik katı içeriğinde, çamur hacminde azalma ve çamur kekinin kuru katı içeriğinde artış elde edildiği gözlenmiştir.

3.3.6. Katı atık sızıntı suyu arıtımında kullanımı

Katı atık sızıntı suyunda bulunan kalıcı organiklerin biyolojik yöntemlerle giderilmesi mümkün olmadığından dolayı ön veya son arıtım kademesi olarak ileri yükseltme yöntemleri uygulanmaktadır. Fenton süreci kullanarak sızıntı suyunda organiklerin giderilmesi sızıntı suyu özelliğine bağlıdır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

3.4. Fenton Sürecini Etkileyen Faktörler

Fenton prosesinin verimliliğine etki eden faktörler; pH, sıcaklık, başlangıç Fe^{+2} iyonu, H_2O_2 başlangıç derişimleri, boyanın başlangıç derişimi ve karıştırma hızı şeklinde sıralanmaktadır (Samar, et al., 2010).

3.4.1. pH etkisi

Tekstil atıksuyu arıtımında pH, Fenton prosesi için çok önemli bir parametredir. Boyanın oksidasyon mekanizmasına direk etkisi vardır. Çünkü çözeltinin pH'ındaki değişim, Fe²⁺ iyonlarının derişiminde de değişikliğe neden olmakta ve oksidasyondan sorumlu HO[•] radikallerinin oluşum hızını sınırlamaktadır.

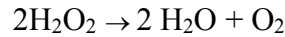
pH, 3 değerinden daha düşük olduğunda giderim en iyi şekilde gerçekleşir. Çünkü redoks sistemi ve renk giderimi asidik şartlar altında daha iyidir. Asidik pH'ta Fe²⁺ ve H₂O₂ daha karardır. Buna karşılık Fe²⁺ iyonları, pH 3'ten daha yüksek olduğu durumlarda kararlılığını kaybetmekte ve bu iyonlar kolayca Fe(OH)₃ biçiminde çökmeye meyilli kompleksler oluşturma eğilimine sahip olan Fe³⁺ iyonlarına dönüşmektedir (Samar, et al., 2010).



Bunun yanında, hidrojen peroksit bazik ortamda kararsızdır, ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir. Bazik şartlarda hidrojen peroksit ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur ve renk gideriminde daha az etkili olurlar (Gönder, 2004).

3.4.2. Sıcaklık etkisi

Yüksek sıcaklıkta renk giderimi, düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Ortam sıcaklığı arttıkça reaksiyon süresi azalır. Fenton prosesinde 30°C ve 40°C sıcaklık iyi bir seçimdir (Öztürk, 2007). Sıcaklık 20°C'den düşük olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık 40-50 °C'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitten yararlanma en aza inmektedir. Bunun sebebi hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının artmasıdır.

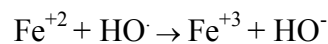


Bu sonuçlar 50⁰C'ye kadar sıcaklığın artmasıyla redoks reaksiyonunun hızlandığını ve renk giderim veriminin arttığına işaret etmektedir (Gönder, 2004).

3.4.3. Demir konsantrasyonunun etkisi

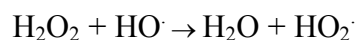
Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak belli bir konsantrasyona ulaşıldığında verim sabit kalmaktadır. (Kurt, 2007).

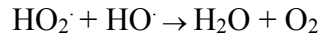
Başka bir çalışma gösterir ki; Fe⁺² 'nin ideal derişimi ötesinde verimde hafif bir azalma meydana gelir. Bu durum, yüksek Fe⁺² konsantrasyonunda OH[·] radikallerinin kendini temizlediğini ve kirlilik hızının düştüğünü ifade etmektedir (Samar, et al., 2010; Sun, et al., 2007).



3.4.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

H₂O₂ gerekli miktardan daha az kullanıldığı zaman renk giderim verimi düşmektedir. Artan H₂O₂ derişimlerinin uygulanması sonucunda gözlenen renk giderim verimi H₂O₂'in derişimi ile paralel bir artış gösterir. Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi durumunda hidroksil radikalleriyle tepkimeye gireceğinden tavsiye edilmemektedir.





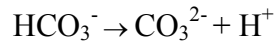
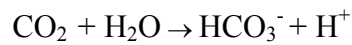
Bu reaksiyonlar hidroksil radikallerin organik moleküllerine olan saldırısını azaltır ve bozunma verimini düşürür (Samar, et al., 2010).

3.4.5. Boyanın başlangıç derişimi etkisi

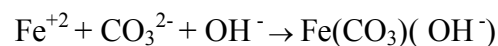
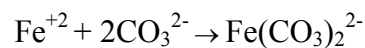
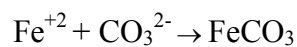
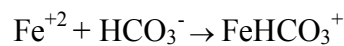
Başlangıç boya derişimi arttıkça, renk giderim verimi düşer. Bu olay şöyle açıklanabilir; başlangıç derişiminin artması, boya moleküllerinin sayılarının artmasına neden olur (Samar, et al., 2010). Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu için Fenton prosesi uygundur. Ancak endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

3.4.6. Karıştırma hızının etkisi

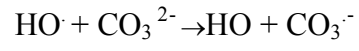
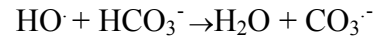
Farklı karıştırma hızlarında kimyasal türlerin kütle transfer özelliklerinin farklı olması nedeniyle karıştırma hızı, renk giderim verimini etkileyen bir parametredir. Karıştırmanın etkisiyle CO₂ çözeltide çözünür ve HCO₃⁻ ve CO₃²⁻ iyonları oluşur.



Bu iyonlar Fe⁺² 'ile bileşik oluştururlar. Böylece ideal karıştırma hızından farklı karıştırma hızlarında renk giderim hızı düşer.



Ayrıca HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları hidroksil radikallerine tutunur.



Bu reaksiyonlar, HO. radikallerini tüketir ve renk giderim verimi düşer (Samar, et al., 2010).

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Tekstil boyama endüstrilerinden deşarj edilen atıksular, toplam askıda katı, çözülmüş katılar, yüksek KOİ, sıcaklık, asidite, alkalinite ve diğere çözülebilir maddeler ihtiva ettiklerinden dolayı önemli kirleticilerdir (Demirci, 2007). Kirleticilerin birçoğı, renk hariç, fiziksel, kimyasal yada biyolojik yöntemlerle arıtılabilirler. Dolayısıyla, tekstil atıksularında boyama prosesi sırasında boyaların oluşturduğu renkli atıksuların arıtılması daha fazla çaba ve çalışma gerektirmektedir.

Kocaer ve Alkan (2002), boyalı tekstil atıksuları için kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım alternatiflerini incelemiştir. Fiziksel yöntemler içinde yaygın şekilde kullanılan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım verimliliğı açısından etkili olurken, malzemenin pahalı oluşu ve rejenerasyon ihtiyacının dezavantaj oluşturduğunu açıklamışlardır. Bu durumun membran prosesler içinde geçerli olduğunu ve iyon değıştiriciler içinde en büyük dezavantajın yöntemin maliyeti olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal çöktürme yönteminde de kullanılan kimyasalların maliyeti ve oluşan çamurun büyük problem teşkil ettiğini ve oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktörün ise toksik yan ürünler oluşma potansiyeli olduğunu söylemişlerdir.

Fongsatitkul et al, 2004; ardışık kesikli reaktör kullanılarak Fenton proses ile tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi yapmışlardır. Çalışmada deneyler; yalnız biyolojik arıtım, biyolojik arıtmadan önce kimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtmayı takip eden kimyasal oksidasyon olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Her iki birleşik arıtım sisteminde; yalnız biyolojik arıtıma nazaran renk giderimi daha başarılı olduğu kanısına varmışlardır.

Szpyrkowicz et al, 2001; dispers boyaların parçalanmasında kullanılan ozonlu kimyasal oksidasyon ve Fenton prosesinden elde edilen sonuçları, elektrokimyasal oksidasyondan sağlanan verilerle kıyaslamışlardır. Hipoklorit oksidasyonu % 35'lik

renk giderim verimi ile tatmin etmezken, ozonlama % 90'lık bir renk giderimi sağlamıştır. İdeal koşullar pH=3 ve H₂O₂ ve Fe₂SO₄ dozajları 600 ve 550 mg dm⁻³ iken en iyi arıtım sonuçlarını Fenton proses vermiştir.

Malik and Saha, 2003; direkt boyalardan Blue 2B (B54) ve Red 12B (R31)'in sulu çözeltilerinin Fenton reaktifi kullanılarak parçalanması üzerine çalışmışlardır. Deneysel sonuçlara göre pH=3 için başlangıç derişimi [Fe²⁺]:[H₂O₂]:[boya] oranı 1:32.9:2.4 ve 1:16.5:1.8 (mM), olduğunda B54 ve R31 boyalarının oksidasyonu çok etkilidir. Başlangıç oranına göre bozunma 30 dk'lık reaksiyon zamanında % 97 ve KOİ giderimi 60 dk 'lık zamanda % 70 olmuştur.

Ashraf et al, 2006; azo boya olan Metil Red'in, Barbusinski K., Acid Red 18 azo boyarmaddesinin, Samar et al, 2010, Methyl Violet 6B boyasının ve Hanay ve Hasar, 2007; Malatya İli'ndeki bir tekstil fabrikasının çıkış suyundan alınan atıksuyun Fenton (H₂O₂ / Fe⁺²) sistemi ile bozunmasında sistemin yüksek renk giderimi verdiği görülmüştür.

Ramirez et al, 2005; azo boya olan Orange II'nin Fenton reaktifi kullanılarak parçalanmasını incelemişler; boya derişimi 0,3mM ve pH=3 için etkileyen parametreler H₂O₂ derişimi ve Fe⁺² :H₂O₂ oranı olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında renk ve TOK giderimi sırasıyla % 99,7 ve % 70,7 şeklindedir.

Liu et al, 2007; yaptıkları çalışmada, direkt (Everdirect supra turquoise blue FBL),asidik (Isolan orange S-RL) ve vat (Indanthrene red FBB) boyaların bozunması ve renksizleştirilmesi için Fenton ve UV/Fenton sistemlerini kullanmışlardır. Çözeltilerin pH'ı, Fe⁺² ve H₂O₂ dozajlarının etkilerini görmek için jar testiyle çalışılmıştır. Fenton prosesin bu üç boya gideriminde etkili ve FBB ve FBL içinde toplam organik karbon (TOK) gideriminde etkili olduğu görülmüştür. UV/Fenton süreci ise, Fenton prosesine kıyasla FBB ve FBL için arıtma veriminde küçük bir artış göstermiştir. S-RL için, UV ışınımı ile % TOK giderimi artış göstermiştir.

Lucas and Peres, 2006; Reaktif Black 5 (RB5) boyasının sulu çözeltisinin Fenton ve foto-Fenton prosesi ile giderimini incelemişlerdir. En uygun işletme koşulları pH, H₂O₂ ve Fe⁺² dozajı, RB5 derişimi ve ideal [Fe²⁺]₀/[H₂O₂]₀/[RB5]₀ oranı diğer ileri oksidasyon proseslerine göre en iyi sonuç ve düşük maliyet için belirlenmiştir. Fenton ve foto Fenton süreçlerinin RB5 boyasını giderme verimleri sırasıyla % 97,5 ve % 98,1 gibi küçük bir farka sahipken; TOK giderimi için benzer değildir ve sırasıyla % 26.6 ve % 46.4 giderim verimleri elde edilmiştir.

Bandala et al, 2008; azo boya bazlı benzidin içeren yapay ve gerçek tekstil atıksuların, Modirshahia et al, 2010; azo boya olan C.I. Acid Yellow 23'ün, Muruganandham and Swaminathan, 2004; reaktif azo boya olan Reaktif Orange 4 (RO4)'ün Fenton ve foto Fenton ile arıtılması üzerine yaptıkları çalışmalarda başlangıç boya derişimi, pH, uygulanan Fe⁺² ve H₂O₂ dozu, UV ışığının gücü incelenerek bu koşullar altında foto Fenton prosesinin, Fenton prosesinden daha etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Perez et al, 2002; , yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için eş zamanlı kullanılan Fenton Reaktifi ve ışınlamayı incelemişlerdir. Test edilen deneysel koşullar; Fenton, Fenton benzeri ve foto Fenton reaksiyonlarının eş zamanlı oluşumunu sağlamış, bu üç sistemin birleştirilmesi tekstil atıksularının arıtımı için güçlü bir etki oluşturmuştur.

5. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma da, son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen, temelinde hayli aktif olan ve azo boyalar gibi organik bileşikleri, seçici olmadan oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikali oluşturan Fenton prosesinin, boya giderimindeki performansı belirlenmiştir. Fenton prosesinin renk analizleri spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan azo boya ile hazırlanmış sentetik boya çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Bursa Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan Burboya boya fabrikasından temin edilen Acid Red 88 (AR 88) isimli ticari kalitede boya kullanılmış ve 1 gram boyarmadde 1 litre saf suda çözülerek, stok sentetik boya çözeltisi hazırlanmıştır.

5.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: MA=278 g/mol (Merck)
- H_2O_2 : 1,13 g/ml (% 35) (Merck)
- H_2SO_4 : 1,84 g/ml (Merck)
- NaOH : MA=40 g/mol (Merck)
- Acid Red 88 : MA=400.38 g/mol (Burboya)

5.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

- UV-Visible Spektrofotometre (Jenway 6105) : Boyarmadde çözeltisinin absorbans değerlerinin ölçülmesini sağlar.
- pH Metre (Orion 3-Star Portable) : Deneysel için pH ayarlaması ve ölçülmesinde kullanılır.

- Hassas Terazi : Denedeyde kullanılan kimyasalların tartılmasında kullanılır.
- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı (Heidolph MR Hei standart) : Ortam sıcaklığını istenen değerde sabit tutarken aynı zamanda çözeltilinin istenilen hızda karışımını sağlar.
- Peristaltik pompa (Heidolph pumpdrive 5206) : Sürekli sistem deneylerinde atıksuyun, istenilen akış hızında reaktöre verilmesini sağlar.
- Manyetik karıştırıcı (Isolab) : Ortamın homojen olarak karıştırılması için kullanılır.

5.3. Analiz Yöntemleri

Bu çalışma da, Fenton deneylerinde reaktif olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 (%35'lik) kullanılmış ve bu maddeler Merck firmasından temin edilmiştir. Numunelerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla H_2SO_4 ve 1 N NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Boya çözeltilerinin absorbans ölçümleri Jenway 6105 UV-Visible spektrofotometresi 500 nm dalga boyunda okunmuştur.

5.4. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenegi

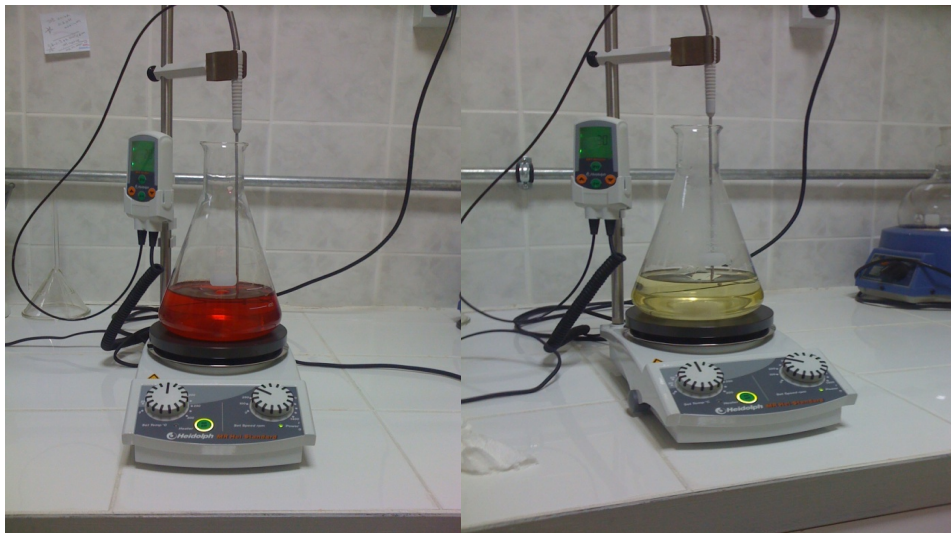
5.4.1. Kesikli sistem Fenton prosesi

Fenton deneyleri aşağıdaki sıra izlenerek gerçekleştirilmiştir;

- Boya çözeltisinden 1000 ml'lik erlene 0,12 mM numune alınarak 500 ml çözelti hacmiyle çalışılmıştır.
- AR 88 boya çözeltisinin pH'ı H_2SO_4 ve NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır.
- Boya çözeltisine değişik konsantrasyonlarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 eklenerek OH⁻ radikallerinin oluşumu sağlanmıştır.

- 250 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Karıştırma sırasında sıcaklık sabit tutulmuştur.
- Reaksiyon süresi boyunca her 10 dakikada alınan örneklerin UV- visible spektrofotometre ile 500nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur.

Fenton prosesi için kullanılan kesikli sistemle giderilen boyarmaddenin Fenton prosesi ile arıtılmadan önceki ve sonraki görünüşü Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Atıksuyun Fenton prosesi uygulanmadan önceki ve sonraki görüntüsü

Fenton prosesine ait deneysel çalışmalar Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 derişimleri, sıcaklık, boyanın başlangıç derişimi ve karıştırma hızı şeklinde sıralanan 6 faktörün optimumunu bulacak şekilde dizayn edilmiştir. İlk olarak Fe^{+2} , H_2O_2 , sıcaklık, boya derişimi ve karıştırma hızı sabit tutularak optimum pH belirlenmiştir. En yüksek renk giderimini veren pH değeri optimum pH olarak belirlenmiştir. İkinci safhada H_2O_2 'nin optimum konsantrasyonunu bulmak için proses verimine etki eden diğer faktörler sabit tutulmuştur. Bu işlem $FeSO_4$, sıcaklık, boyanın başlangıç derişimi ve karıştırma hızının optimumunun

bulunması için sırayla etki eden faktörün dışındakilerin sabit tutulması yoluyla gerçekleştirilerek diğer faktörler için de optimum değerler belirlenmiştir.

5.4.2. Sürekli sistem Fenton prosesi

Sürekli sistemle çalışılan Fenton deneyleri için, atıksu girişi ve arıtılmış suyun alındığı bir çıkışı olan 750 ml kapasiteli reaktör kurulmuştur. Atıksu Heidolph marka bir peristaltik pompa yardımıyla uygun akış hızında reaktöre verilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca tepkime reaktörde meydana gelirken belirli periyotlarda alınan numunelerin UV- visible spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülmüş böylece renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Sürekli sistem Fenton deneyleri aşağıdaki sıra izlenerek gerçekleştirilmiştir;

- Toplam 5000 ml AR 88 boya çözeltisi kullanılmıştır.
- AR 88 boya çözeltisinin pH'ı H_2SO_4 ve NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır.
- Boya çözeltisine Fenton deneylerinde belirlenen optimum konsantrasyon olan 1 mM H_2O_2 eklenmiştir.
- Boya çözeltisi pompa yardımıyla giderimin gerçekleşeceği reaktöre beslenmektedir.
- Atıksu beslemesi başladığı anda eş zamanlı olarak reaktöre $FeSO_4$ girişi de başlatılmıştır.
- Reaktör içinde karıştırma hızı sabit tutulmuştur.
- İlk çıkıştan itibaren, çalışma süresi boyunca her 10 dakikada alınan örneklerin UV- visible spektrofotometre ile 500nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür.
- Sürekli sistemi geri döngülü hale getirmek için reaktör çıkışı besleme tankına geri beslenmiştir ve sürekli sistem için dikkat edilen hususlar bu durum içinde değerlendirilmiştir. Geri döngü sistemi için numuneler besleme tankı girişinden 15 dakika aralıklarla alınmıştır.

Sürekli sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği Şekil 5.2’de ve sürekli sisteme eklenen geri döngülü sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği Şekil 5.3’de verilmiştir.



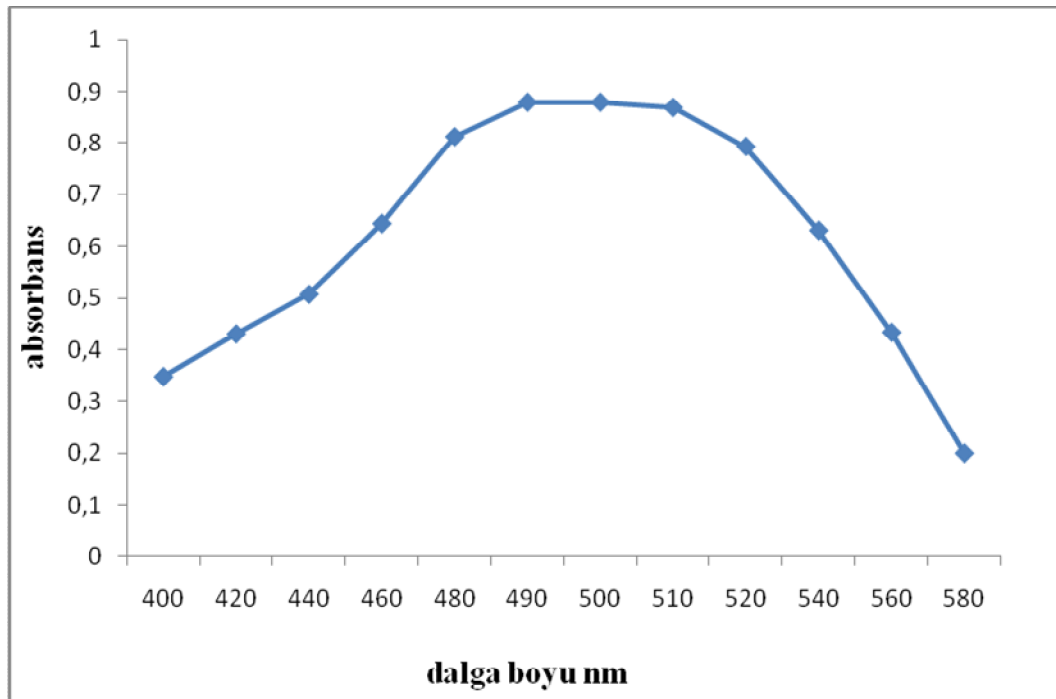
Şekil 5.2. Sürekli sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği



Şekil 5.3. Geri döngülü sistemle giderilen boyarmaddenin deney düzeneği

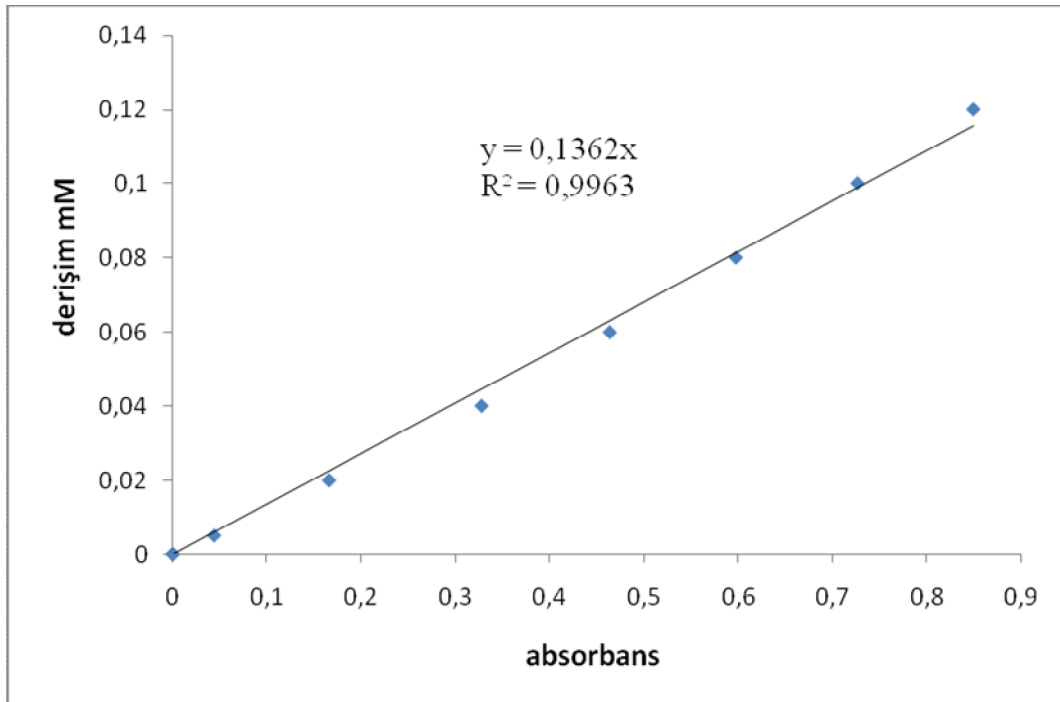
6. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Tekstil boyası olarak Acid Red 88 kullanılmıştır. Absorbans kalibrasyonunun belirlenmesi için boyanın farklı konsantrasyonları hazırlanmıştır. Bu amaçla AR 88 boyasının 0,12 mM konsantrasyonundaki çözeltilerinde 400-580 nm dalga boyları arasındaki maksimum absorbans değerine bakılmış ve maksimum absorbans 500 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 6.1’de maksimum dalga boyu analizi verilmiştir.



Şekil 6.1. Acid Red 88 boyasının maksimum dalga boyu

Boyaların maksimum dalga boyunda 5×10^{-3} mM ile 0,12 mM konsantrasyonları arasında absorbans değerleri okunmuştur. Şekil 6.2’de boyarmadde konsantrasyonu ile absorbans arasında kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Böylece kalan rengin boyarmadde konsantrasyonu cinsinden ifade edilebilmesi sağlanmıştır.



Şekil 6.2. Absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağılı değişimi (500 nm)

Şekil 6.2'den elde edilen boyarmadde konsantrasyonlarının (C), % giderim şeklinde hesaplanması aşağıdaki gibidir;

Yüzde giderim ;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

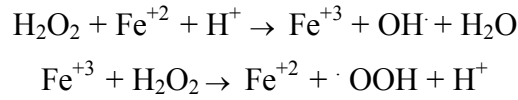
C_0 =Başlangıçtaki boyarmadde derişimleri (mM)

C =Fenton prosesi sonrası çözeltideki boyarmadde derişimleri (mM)

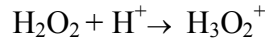
6.1 Acid Red 88 ile Hazırlanan Sentetik Çözeltiye Uygulanan Kesikli Sistem Fenton Prosesi ve Etki Eden Faktörler

6.1.1 pH etkisi

0,12 mM konsantrasyonundaki AR 88 boya çözeltisinin Fenton prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için pH 1,5 – 4 aralığında, sabit Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonunda numunelere Fenton prosesi uygulanmıştır. Boyanın başlangıç derişimi 0,12 mM'dır. Sıcaklık 30^0C ve karıştırma hızı 250 rpm'dir. Deney sonuçları ve 30 dakikalık bir reaksiyon süresi sonucunda boyarmaddenin % giderim değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Çizelge 6.1'den de görüleceği üzere %94.4 renk giderim verimine optimum pH=2 değerinde ulaşılmıştır. Optimum pH'tan daha düşük değerde Fe^{+2} iyonları H_2O_2 ile çok yavaş reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyonlar yavaşlar.



Çünkü hidrojen peroksit bir proton çözünmesi ile oxonium iyon cinsine sabit kalır. ($H_3O_2^+$) (Samar, et al., 2010).

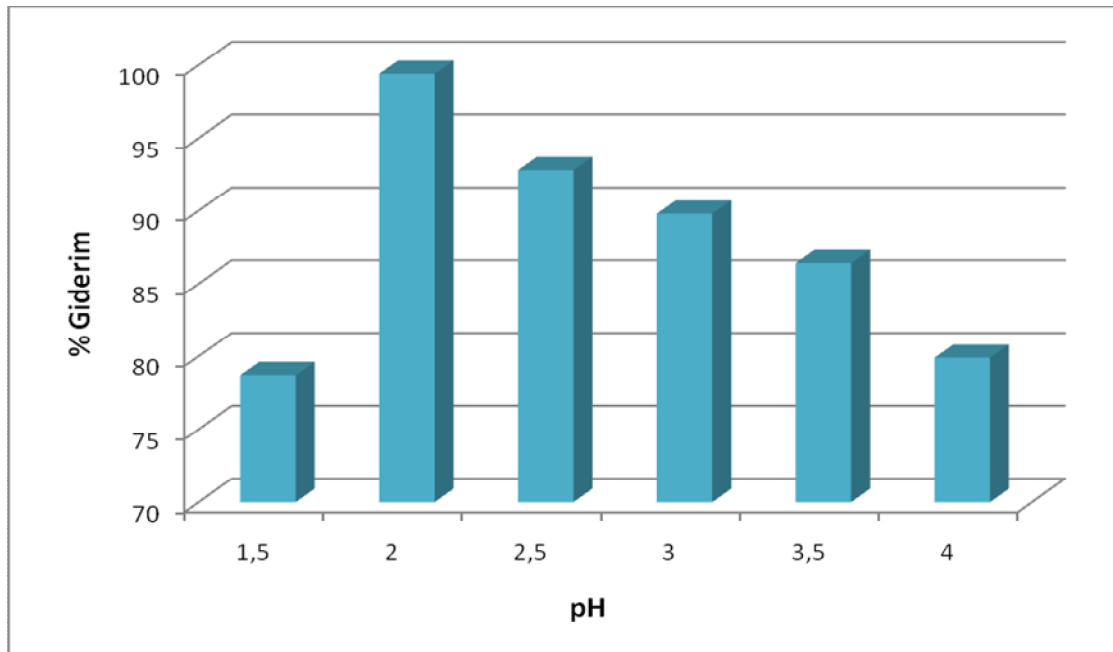


Oxonium iyonları elektrofilik hidrojen peroksit yaparlar. Bu durum H_2O_2 'nin demir iyonu ile reaksiyona girme kabiliyetini azaltır. Aynı zamanda düşük pH'larda kompleks türler $(Fe(H_2O)_6)^{+2}$ ve $(Fe(H_2O)_6)^{+3}$ meydana gelir. Bu bileşikler zor reaksiyona girerler. Böylece optimum pH'ın altında renk giderim verimi düşüktür. pH 3'ün üstünde HO radikallerinin oluşumu, $Fe(OH)_3$ biçiminde çökelmeye meyilli olan demir iyonlarının oluşumu nedeniyle azalır. Böylece renk giderim verimi düşer.

Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Acid Red 88 için renk giderimi – pH ilişkisi; $C_0 = 0,12 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0=1\text{mM}$, $[Fe^{2+}]=0,2\text{mM}$, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30°C

pH	Giderilen boyarmadde (mM)	% Giderim Verimi
1,5	0,0944	78,7
2	0,1193	99,4
2,5	0,1113	92,8
3	0,1077	89,8
3,5	0,1036	86,4
4	0,0958	79,9



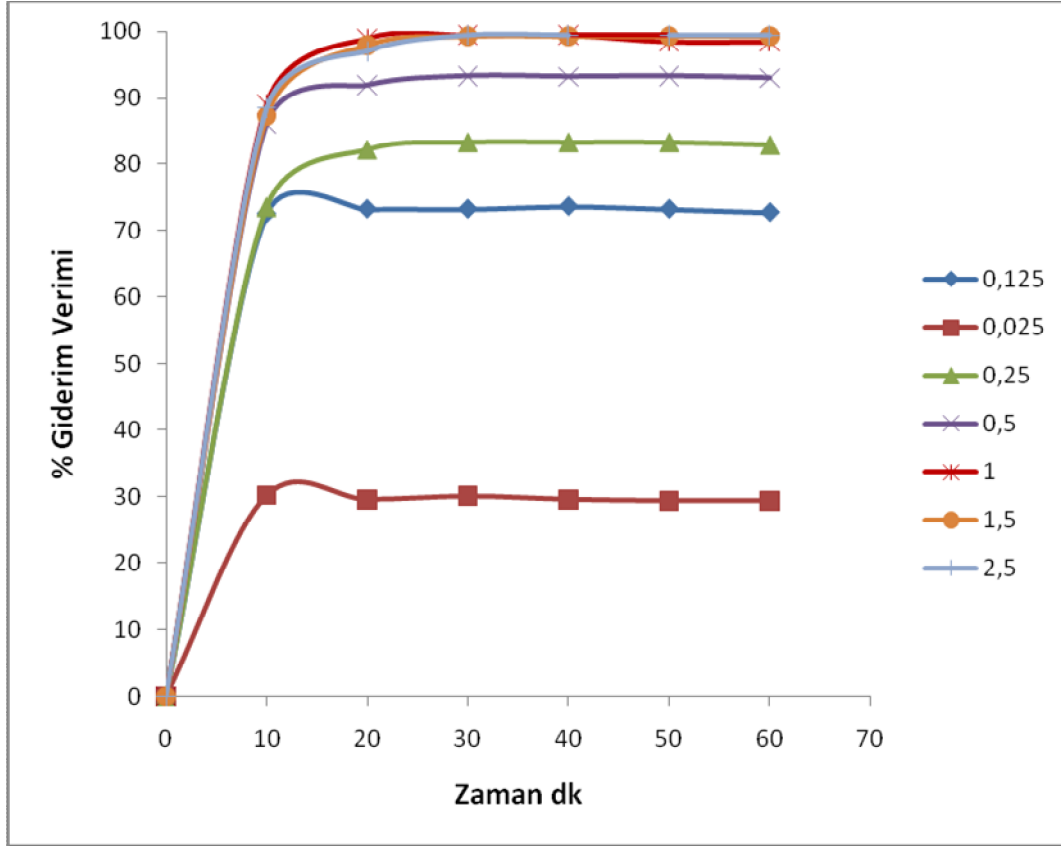
Şekil 6.3. Acid Red 88 için renk giderim veriminin pH'a bağlı değişimi

6.1.2. H₂O₂ derişiminin etkisi

Bu çalışma da, Fenton prosesinde ilave edilecek optimum H₂O₂ dozajının belirlenmesi için, Çizelge 6.1’de elde edilen optimum pH değerinde proses verimine etki eden faktörler sabit tutularak H₂O₂ konsantrasyonu 0,125 mM’dan 2,5 mM’a kadar artırılmıştır. Çizelge 6.2’de görüldüğü üzere 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 2 değerinde optimum 1mM H₂O₂ konsantrasyonunda maksimum renk giderimi % 99,4 olarak elde edilmiştir. Yatışkın duruma 30 dakika reaksiyon süresi sonunda ulaşılmıştır ve bu süreden sonra renk giderim verimi sabit kalmıştır. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça renk gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum ·OH radikallerinin artmasıyla açıklanır. Renk giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Acid Red 88 için renk giderimi – H₂O₂ ilişkisi; Co = 0,12 mM, pH=2, [Fe²⁺]=0,2mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30⁰C

H ₂ O ₂ (mM)	Giderilen boyarmadde (mM)	Giderim verimi (%)
0,125	0,0883	73,6
0,025	0,0362	30,2
0,25	0,1001	83,4
0,50	0,1119	93,3
1	0,1193	99,4
1,5	0,1193	99,4
2,5	0,1190	99,2



Şekil 6.4. Renk giderim veriminin H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi, $Co = 0,12$ mM, $pH=2$, $[Fe^{2+}]=0,2$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C

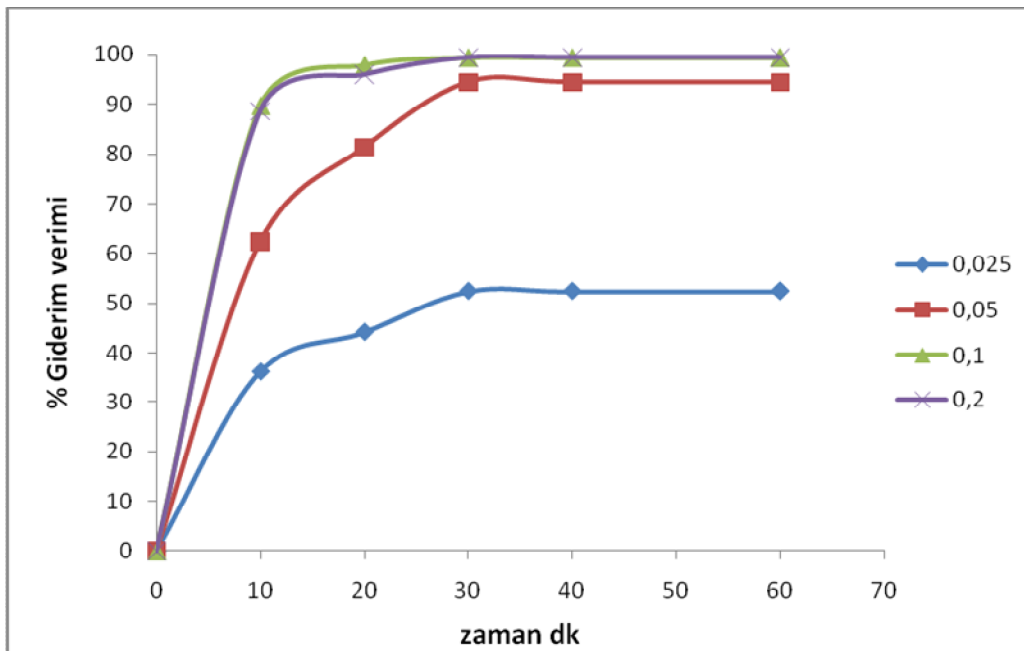
6.1.3. Fe^{2+} derişiminin etkisi

Optimum Fe^{2+} konsantrasyonunun belirlenmesi için Çizelge 6.3'te 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda yatışkın duruma gelen veriler kullanılarak, Fe^{2+} dışındaki faktörler sabit tutularak optimum Fe^{2+} konsantrasyonu araştırılmıştır. İlk 10 dakikaya kadar verim Fe^{+2} nin düşük derişimlerinden etkilenmiştir. 30 dakika sonunda 0,10 mM da verim maksimuma ulaşmıştır. Bu durum, Fe^{+2} derişimi fazla olduğu zaman $HO\cdot$ radikallerinin oluşumunun desteklemesi olarak açıklanır. Çizelge 6.3'den de görüldüğü gibi 0,1 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda % 99'un üzerinde renk giderimine ulaşılmıştır. 30 dakika reaksiyon süresi sonunda yatışkın durum elde edildiğinden verimde bir

değişiklik gözlenmemiştir. Renk giderim veriminin Fe^{2+} konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Acid Red 88 için renk giderimi – Fe^{2+} ilişkisi; $Co = 0,12$ mM, $pH=2$, $[H_2O_2]=1$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C

Fe^{2+} (mM)	Giderilen boyarmadde (mM)	Giderim verimi (%)
0,025	0,0628	52,4
0,05	0,1193	94,4
0,1	0,1193	99,4
0,2	0,1193	99,4



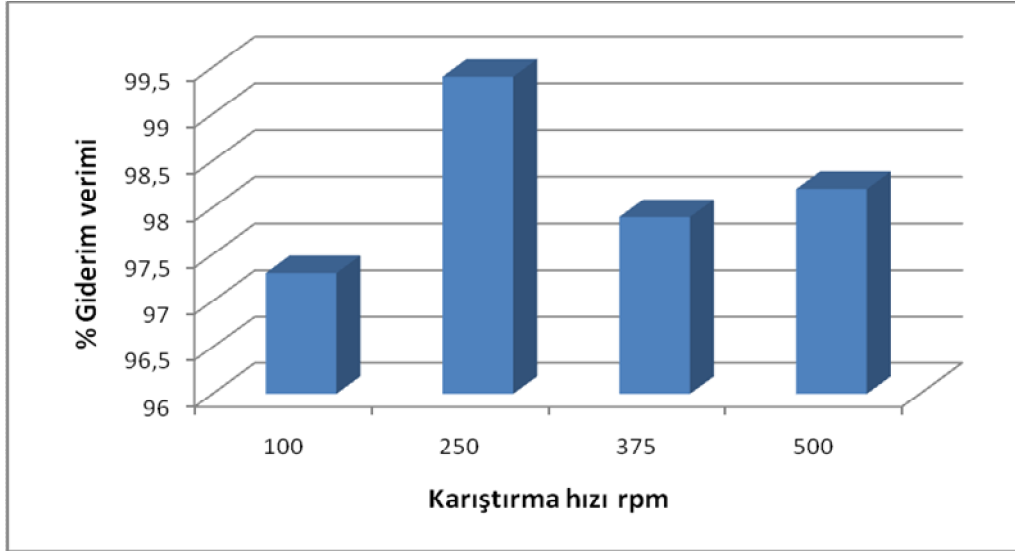
Şekil 6.5. Renk giderim veriminin Fe^{2+} konsantrasyonu ile değişimi, $Co = 0,12$ mM, $pH=2$, $[H_2O_2]=1$ mM, Karıştırma hızı= 250 rpm, Sıcaklık: 30^0C

6.1.4. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının optimizasyonu için, karıştırma hızı 100 – 500 rpm arasında değiştirilmiş ve Çizelge 6.4'den de görüldüğü gibi 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda bütün uygulanan hızlarda % 97'nin üzerinde bir renk giderimi sağlanmıştır. Fakat 250 rpm karıştırma hızında elde edilen maksimum renk giderim verimi % 99,4'tür. İdeal karıştırma hızından farklı karıştırma hızlarında HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları oluşur (Samar, et al., 2010). Bu iyonlar hidroksil radikallerine tutunurlar. HO radikallerinin tükenmesi nedeniyle de renk giderim verimi düşer. Şekil 6.6'da renk giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 6.4. Acid Red 88 için renk giderimi – Karıştırma hızı ilişkisi; $\text{Co} = 0,12 \text{ mM}$, $\text{pH}=2$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{mM}$, $[\text{Fe}^{+2}]=0,1 \text{ mM}$, Sıcaklık: 30°C

Karıştırma Hızı (rpm)	Giderilen boyarmadde (mM)	% Giderim Verimi
100	0,1167	97,3
250	0,1193	99,4
375	0,1174	97,9
500	0,1178	98,2



Şekil 6.6. Renk giderim veriminin karıştırma hızıyla değişimi, Co= 0,12 mM, pH=2, [H₂O₂]=1mM, [Fe⁺²]=0,1 mM, Sıcaklık: 30⁰C

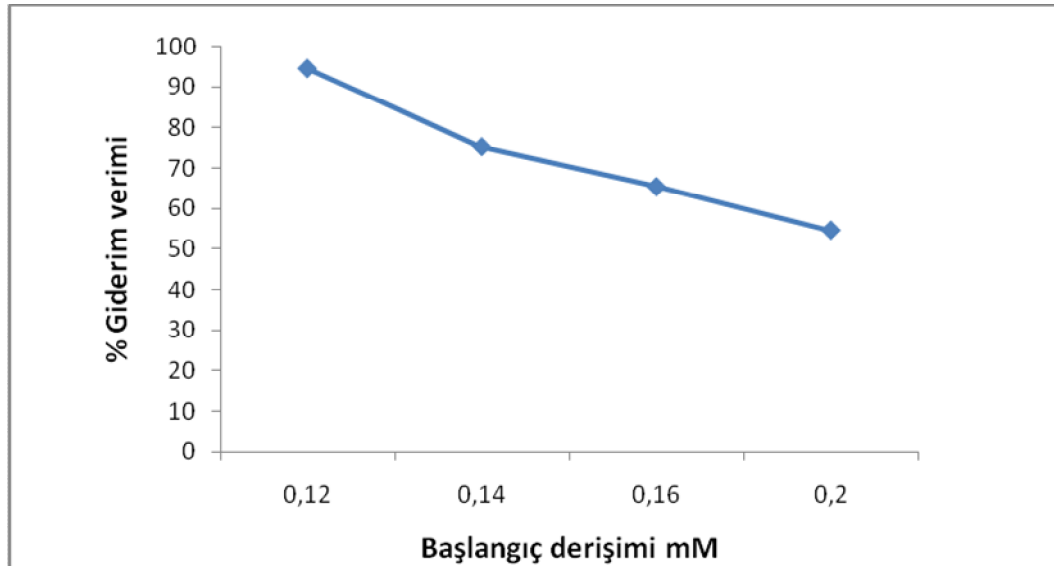
6.1.5. Boyarmadde derişimi etkisi

Boyarmaddenin başlangıç derişiminin giderim verimine etkisi, derişim 0,12-0,2mM arasında değiştirilerek incelenmiş ve Çizelge 6.5'den de görüldüğü gibi 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0,12 mM boyarmadde derişimi için maksimum renk giderim verimi % 99,4 olarak elde edilmiştir. Boyarmaddenin başlangıç derişimi arttıkça giderim verimi de azalır. Bunun nedeni, sabit H₂O₂ ve Fe⁺² iyonları derişimlerinde, yüksek boyarmadde konsantrasyonu nedeniyle H₂O₂ tükenir. Böylece giderim verimi düşer.

Şekil 6.7'de renk giderim veriminin başlangıç boyarmadde derişimi ile etkisi verilmiştir.

Çizelge 6.5. Acid Red 88 için renk giderimi – Başlangıç boyarmadde değişimi ilişkisi; pH=2, [H₂O₂]=1mM, [Fe⁺²]=0,1 mM, Sıcaklık: 30⁰C, Karıştırma hızı= 250 rpm

Başlangıç Derişimi (mM)	Giderilen boyarmadde (mM)	% Giderim Verimi
0,12	0,1193	99,4
0,14	0,0902	75,2
0,16	0,0783	65,3
0,2	0,0654	54,5



Şekil 6.7. Renk giderim veriminin başlangıç boyarmadde değişimi ile etkisi, pH=2, [H₂O₂]=1mM, [Fe⁺²]=0,1 mM, Sıcaklık: 30⁰C, Karıştırma hızı= 250 rpm

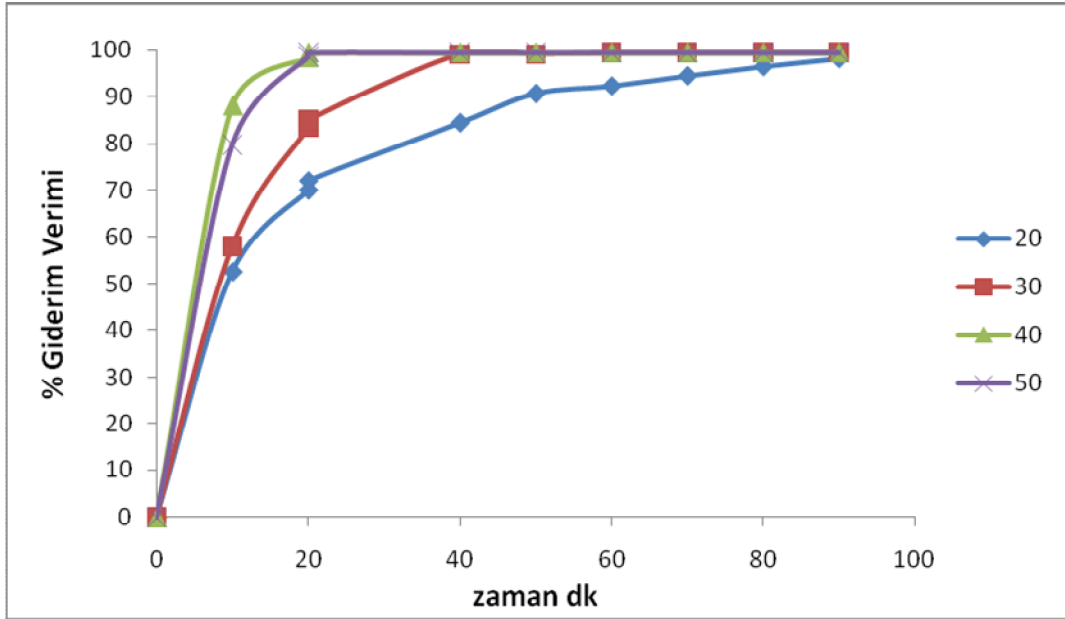
6.1.6. Sıcaklığın etkisi

Son olarak bakılan parametre optimum sıcaklıktır. İdeal sıcaklığın belirlenmesi amacıyla numuneler ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 20-50⁰C' arasında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 6.6, 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen renk

giderim verimlerini içermektedir. Renk giderim veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.8’da verilmiştir. Şekil 6.8’e göre ilk 20 dakikanın altında performansın nispeten düşük sıcaklıklardan etkilendiği görülür. Fakat 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 30-50°C sıcaklıklarda % 99’un üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir. Maliyet açısından değerlendirildiğinde 30 ve 50°C sıcaklık değerleri arasında renk giderimi bakımından bir fark olmaması nedeniyle 30°C sıcaklık değerinin uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.6. Acid Red 88 için renk giderimi – Sıcaklık ilişkisi; Co = 0,12 mM, pH=2, [H₂O₂]=1mM, [Fe⁺²]=0,1 mM, Karıştırma hızı= 250 rpm

Sıcaklık °C	Giderilen boyarmadde (mM)	% Giderim Verimi
20	0,1177	98,1
30	0,1193	99,4
40	0,1193	99,4
50	0,1193	99,4



Şekil 6.8. Renk giderim veriminin sıcaklıkla değişimi Co= 0,12 mM, pH=2, [H₂O₂]=1mM, [Fe⁺²]=0,1 mM, Karıştırma hızı= 250 rpm

6.2. Acid Red 88 ile Hazırlanan Sentetik Çözeltiye Uygulanan Sürekli Sistem Fenton Prosesi Deneyleri

Boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı aşamasında kullanılması düşünülen Fenton prosesinin sanayiye uygulanabilirliği hakkında fikir edinilmesine yardımcı olmak amacıyla, Acid Red 88 ile hazırlanan sentetik çözeltiye uygulanan kesikli sistemden elde edilen bilgiler doğrultusunda sürekli sistem ile çalışma gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. Sürekli sistem çalışmaları

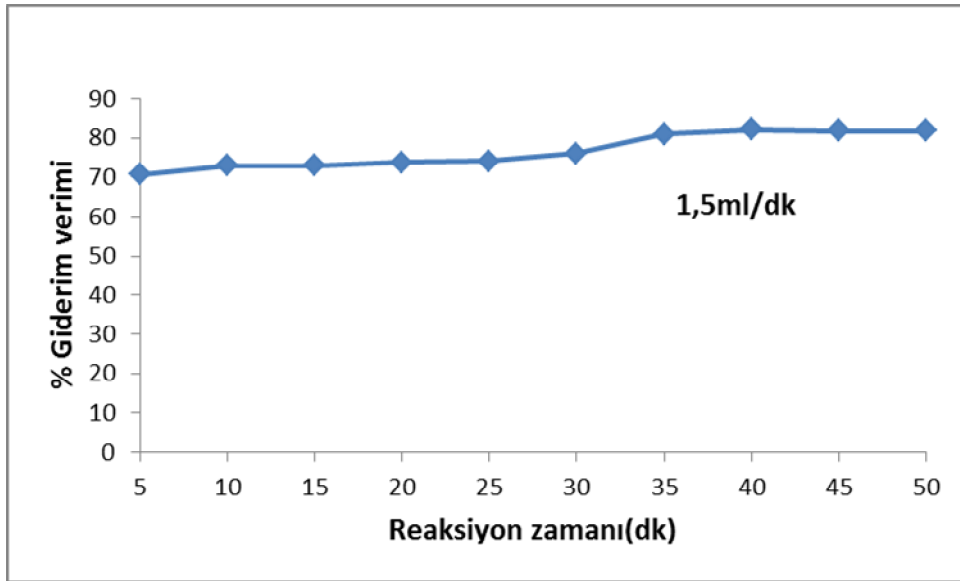
AR 88 boya çözeltisinde bulunan boyanın Fenton proses ile gideriminde belirlenen optimum koşullar göz önüne alınarak, deneyler sürekli sistemle tekrar edilmiştir. Fe⁺² için 1,5ml/dk, ve 1,18ml/dk farklı akış hızları seçilirken diğer

parametreler sabit tutulmuştur. Farklı akış hızlarında sürekli sistemle gerçekleştirilen Fenton deneyleri için giderim verimleri sırasıyla Çizelge 6.7 - 6.8'de verilmiştir. Farklı akış hızlarında belirli periyotlarla alınan numunelerin giderim verimleri ve zamanla değişimi sırasıyla Şekil 6.9, 6.10'da gösterilmektedir.

Fe^{+2} için 1,5ml/dk akış hızında 750ml reaktörden numune, ilk çıkış olan 26.dk' da alınmıştır. Bu zaman itibariyle 5 dakika arayla numuneler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.9'da görüldüğü gibi ilk çıkıştan itibaren giderim verimi zamandan çok fazla etkilenmemiştir. Maksimum renk giderim verimine ise 35 dakika sonunda ulaşılmış ve % 82 olarak elde edilmiştir. 35 dakika sonunda yatışkın hal meydana geldiğinden daha ileri zamanlarda renk giderim veriminde değişim olmamıştır.

Çizelge 6.7. Fe^{+2} için 1,5ml/dk akış hızında sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri

Numune alma zamanı (dk)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
% giderim verimleri	70,7	72,9	73	73,8	74	76	81	82	81,8	81,8	81,8

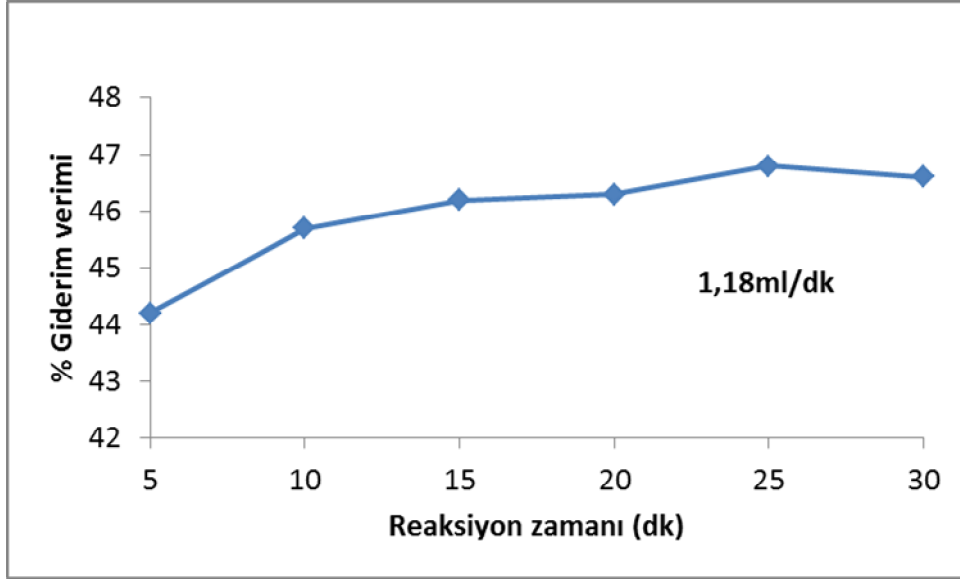


Şekil 6.9. Fe^{+2} için 1,5ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi

Fe^{+2} için 1,18ml/dk akış hızında 750ml reaktörden ilk numune 24dk sonra alınmıştır. Bu zaman itibariyle 5 dakika arayla numuneler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.10'da görüldüğü gibi ilk çıkıştan itibaren giderim verimi zamandan etkilenmemiştir. Reaktörde yatışkın hal meydana gelirken maksimum renk giderim verimi % 46,8 olarak elde edilmiştir. Bu durum daha düşük demir akış hızlarında giderimin veriminin düşmesi şeklinde açıklanır.

Çizelge 6.8. Fe^{+2} için 1,18ml/dk akış hızında sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri

Numune alma zamanı (dk)	5	10	15	20	25	30
% giderim verimleri	44,2	45,7	46,2	46,3	46,8	46,6



Şekil 6.10. Fe^{+2} için 1,18ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi

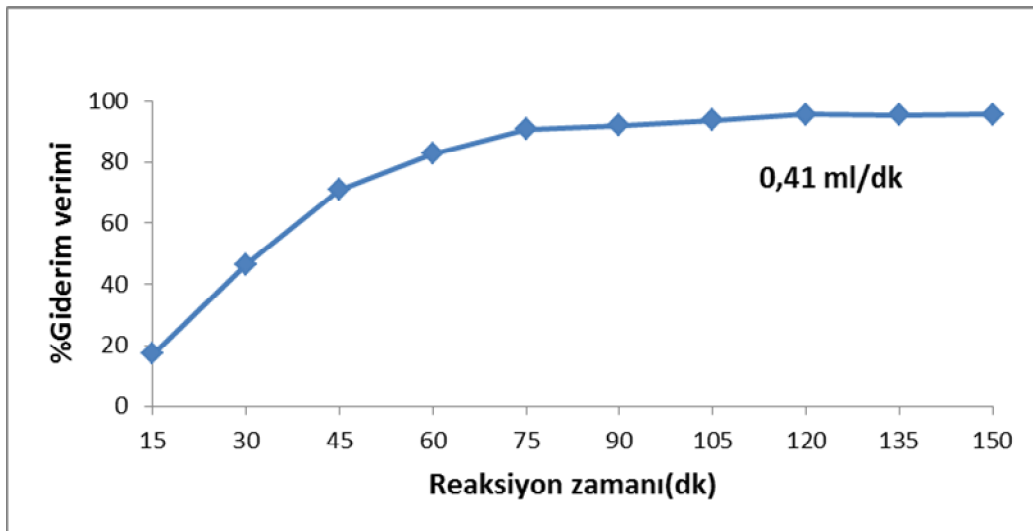
6.2.2. Geri döngülü sürekli sistem çalışmaları

AR 88 boya çözeltilisinde bulunan boyanın Fenton proses ile gideriminde sürekli sistem deneylerine performansı artırmak amacıyla geri döngü eklenmiştir. Fe^{+2} için 0,41ml/dk akış hızı seçilirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. İlk numune 25 dakika sonunda alınmış, bu süreden sonra her 15 dakikada ölçümler gerçekleştirilmiştir. Geri döngülü sürekli sistemle gerçekleştirilen Fenton deneyleri için giderim verimleri sırasıyla Çizelge 6.9'da verilmiştir. Fe^{+2} için 0,41ml/dk akış hızlarında belirli periyotlarla alınan numunelerin giderim verimleri ve zamanla değişimi Şekil 6.11'de gösterilmektedir. Şekil 6.11'den elde edilen sonuçlara göre 45 dakika boyunca renk giderim verimi hızlı bir şekilde gerçekleşirken, bu süreden sonra giderim verimi hızı yavaşlamıştır. 75. dakikadan sonra renk giderim veriminde fazla bir değişim gözlenmemiştir. Maksimum renk giderim verimine 120. dakikada ulaşılmış ve % 95,5 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar gösterir ki, çok daha düşük Fe^{+2} iyonları akış hızı için uygulanan geri döngü sisteminde daha yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir. Çünkü, geri döngü sistemiyle ortamda bulunan Fe^{+2} iyonlarının reaktöre tekrar

kazandırılması nedeniyle daha fazla OH⁻ radikalleri oluşturulmuş ve böylece giderim verimi artmıştır.

Çizelge 6.9. Fe⁺² için 0,41ml/dk akış hızında geri döngülü sürekli sistem Fenton deneyleri için giderim verimleri

Numune alma zamanı (dk)	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
% giderim verimleri	17,2	46,5	71	82,6	90,6	91,9	93,6	95,5	95,3	95,5



Şekil 6.11. Fe⁺² için 0,41ml/dk akış hızında giderim verimleri ve zamanla değişimi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Acid Red 88 azo boyası içeren bir çözeltinin Fenton oksidasyon prosesi ile giderimi ele alınmıştır. Deneyle iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Fenton deneylerinde yüksek renk giderimi sağlayabilmek için etkin parametrelerin göz önüne alınıp, optimum değerleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar gösterir ki Fenton prosesiyle acid red boyasının gireminde, pH, sıcaklık, FeSO₄, H₂O₂, karıştırma hızı ve boyanın başlangıç derişimleri, parametreleri çok önemlidir. İkinci olarak Fenton deneyleri sürekli sistemde denenmiştir. Böylece sürekli sistemle elde edilen giderim verimleriyle kesikli sistemle elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

Fenton prosesiyle arıtılabilirlik çalışmalarında 6 aşamalı bir yöntem izlenmiştir. Proses verimine etki eden pH (1,5 – 4), H₂O₂ konsantrasyonu (0,125– 2,5 mM), Fe⁺² konsantrasyonu (0,025 – 0,2 mM), karıştırma hızı (100 – 500 rpm), boyarmaddenin başlangıç derişimi (0,12 – 0,2 mM) ve sıcaklık (20 – 50⁰C) etkenlerinden her aşamada birisi değiştirilmiş, diğer 5 etken sabit tutularak her bir parametrenin optimum değeri bulunmuştur.

Acid Red 88 (AR 88) azo boyası için uygun pH seçiminde pH 1,5 ila 4 arasında çalışılarak numunelere Fe⁺² konsantrasyonu 0,2 mM olacak şekilde FeSO₄ ve 1mM H₂O₂ sabit konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Deneyle sonuçlarına göre optimum pH değeri 2 olarak saptanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda numunelerin pH değeri 2'e ayarlanmıştır. Deneyle çalışmaları esnasında görülmüştür ki pH 3'ün üstünde çözeltide çökelmeler meydana gelir. Bunun sebebi pH 3'ün üstünde HO[·] radikallerinin oluşumu azalır, çünkü yüksek pH'larda Fe(OH)₃ biçiminde çökelmeye meyilli olan demir iyonlarının oluşumu meydana gelir.

Uygun H₂O₂ miktarını belirlemek için, H₂O₂ derişimleri 0,125 mM ile 2,5 mM arasında arttırılarak, 0,2 mM sabit Fe⁺² konsantrasyonunda çalışılmıştır. Acid Red 88 giderimi için optimum H₂O₂ konsantrasyonu 1mM iken renk giderimi % 99,4 olarak

bulunmuştur. Görülmüştür ki H_2O_2 derişimi arttıkça giderim verimi yükselmiştir. 1mM'dan daha yüksek derişimlerde renk giderim verimi sabittir.

İdeal $FeSO_4$ konsantrasyonunun seçiminde H_2O_2 konsantrasyonu için ideal değeri olan 1 mM sabit tutulmuştur. Fe^{+2} konsantrasyonu 0,025 – 0,2 mM kadar artırılmıştır. 0,1 mM Fe^{+2} konsantrasyonunda, Acid Red 88 azo boyası için renk giderim verimi % 99,4 olarak belirlenmiştir. Fe^{+2} iyonları derişimi arttıkça renk giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Fakat yüksek derişimler giderim verimini çok fazla etkilememektedir.

Karıştırma hızının, verim üzerine ve Acid Red 88 boyasının renk giderim verimine etkisini anlamak için 30^0C 'de 100-500 rpm hızları arasında ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile bir dizi deney yapılmıştır. Maksimum renksizleştirme verimi 250 rpm'de görülür. Bu olay farklı karıştırma hızlarında kimyasal türlerin kütle transfer özelliklerinin farklı olmasıyla sonuçlanır.

Başlangıç boya derişiminin ve renk giderim verimine etkisini görmek için boyarmadde derişimi 0,12- 0,2 mM arasında deneyler yapılmıştır. Görülmüştür ki, başlangıç boya derişimi arttıkça, renk giderim verimi düşer. Bu olay şöyle açıklanabilir; başlangıç derişiminin artması, boya moleküllerinin sayılarının artmasına neden olur.

Sıcaklık H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki reaksiyonu etkiler ve bu durum boyanın bozunma kinetiğini etkiler. Bu sebepten optimum sıcaklığın bulunması için deneyler 20- 50^0C arasında farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Uygulanan sıcaklıklarda % 99'un üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir. Maliyet açısından değerlendirildiğinde 30 ve 50^0C sıcaklık değerleri arasında renk giderimi bakımından önemli bir fark olmaması nedeniyle 30^0C sıcaklık değerinin uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Optimum koşullar $\text{pH}=2$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1\text{mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.1\text{ mM}$; boya derişimi $[\text{AR}]_0=0.12\text{ mM}$; karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık 30°C iken renk giderim verimi % 99,4 olarak elde edilmiştir.

Literatür sonuçları, boyarmadde gideriminde kullanılan Fenton prosesi için optimum koşulların etkisinin çok önemli olduğunu göstermektedir. Samar, et al., 2010, metil viyole 6B boyarmaddesinin Fenton prosesiyle giderimi çalışmalarında benzer koşullar altında en iyi renk giderim verimi, 60 dakikalık reaksiyon sonrasında % 97,6 olarak elde ederken; Sun, et al., 2007, çalışmalarında amido black 10B azo boyarmaddesini Fenton proses ile gidermiş ve % 99,25 renk giderim verimi sağlamışlardır. Yapılan çalışmanın literatür ile uygun sonuçlar verdiği görülmektedir.

Sürekli sistem ile tekrarlanan Fenton deneylerinde 1,18 ve 1,5 ml/dk Fe^{+2} akış hızlarında elde edilen giderim verimleri sırasıyla % 46,6 ve % 81,8 olmuştur. Bu sonuçlara göre, Fe^{+2} iyonları sisteme daha yavaş verildiğinde reaksiyonun tamamlanması için gereken alıkonma süresinde, yeterli Fe^{+2} girişi olmadığından verim düşmüştür. Fe^{+2} akış hızının artmasıyla giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Sistemin giderim performansını artırmak için, sürekli sisteme geri döngü eklenmiştir. Geri döngülü sürekli sistemde Fe^{+2} akış hızı 0,41 ml/dk olarak seçildiğinde aynı atıksu besleme hızında giderim veriminin % 95,5 olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada; kesikli sistemle gerçekleştirilen Fenton deneylerinden elde edilen yüksek giderim veriminin, sürekli sistemle de elde edilmiş olması nedeniyle prosesin sanayiye uygulanabilirliği hakkında olumlu sonuçlar vermiştir.

Mevcut konvansiyonel yöntemlerle azo boyarmaddelerin arıtımında, boyanın tamamen gideriminden çok başka bir faza taşınması söz konusudur. Bu yöntemlerin yerine ileri oksidasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. İleri oksidasyon süreçleri arasında yer alan Fenton prosesleri düşük maliyeti, teknolojisinin kolaylığı, yüksek renk giderim verimi ve hidroksil radikali üretimi açısından büyük önem taşıdıklarından dolayı uygulanacak yöntem olarak seçilmişlerdir. Fenton prosesinde kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin ucuz olması ve yüksek renk giderim verimi sağlaması ve diğer ileri

oksidasyon proseslerinden ayrılır. Fenton prosesi daha az kirleticidir. Daha az zehirlidir ve düşük derişimlerde zararsız reaktifler kullanılır.

Sentetik boya numunesi ile yapılan bu çalışmada renk giderimi bakımından AR 88 azo boyası için Fenton prosesinde yüksek verim elde edilmesi nedeniyle gerçek tekstil atıksuyu ile yapılacak boya giderimi çalışmalarıda ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesinin uygulanabileceği, klasik arıtma tesislerinde bir ön arıtım prosesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ashraf, S.S., Rauf, M.A., and Alhadrami, S., 2006, Degradation of methyl red using Fenton's reagent and the effect of various salts, 69, 1-2, 74-78.
- Bandala, E.R., Pelaez, M.A., Lopez, A.J., and Salgado, M.J., 2008, Moeller G., photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 2, 169-76.
- Batıbay, A., 2008, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile KOİ ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bil. Ens., 90 s.
- Bektaş, T.E., 2000, Boyarmadde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 114 s.
- Birgül, A., 2006, Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens., 122 s.
- Demirci, C., 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-Fenton prosesiyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü Elazığ, 56 s.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., Yamasmit, N., Use of sequencing batch reactor and Fenton's Reagent to Treat A Wastewater from A Textile Industry, *Biochemical Engineering Journal*, 21, 3, 213-220.
- Gökkuş, Ö., 2006, Dispers boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gönder, Z.B., 2004, Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ü. Fen Bil. Ens. 97 s.
- Gür, B.N., 2008, Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyonla arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü. Fen Bil. Ens., 43 s.
- Gürel, C., 2006, Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 80 s.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 3, 229-236.
- Hanay, Ö., Hasar, H., 2007, Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyunda renk giderimi, Fırat Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19, 4, 505-509.
- Kocaer, F.O ve Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1, 9 s.
- Kurt, U., 2007, Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., 72 s.
- Lau, W., Ismail, A.F., 2007, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review, Advance Membrane Tech. Research Centre, 245, 1-3, 321-348.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C., Yeh, R.Y., and Hung, Y.T., 2007, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, 73, 1, 1-6.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2006, decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments*, 71, 3, 236-44.
- Malik, P.K., Saha, S.K., 2003, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology*, 31, 3, 241-50.
- Modirshahia, N., Behnajady, M.A., and Ghanbary F., 2010, Decolorization and mineralization of c.i. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dye and Pigments*, 73, 3, 305-10.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004, decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments*, 63, 3, 315-21.
- Öztürk, B., 2007, Fenton ve Fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi atıksularına uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 90 s.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., and Peral, J., 2002, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 36, 11, 2703-2710.
- Ramirez, J.H., Costa, A.C., Madeira, L.M., 2005, Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent, *Catalysis Today*, 107-8, 68-76.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Samar, M.E., Bouasla, C., and Ismail, F., 2010, Degradation of Methyl Violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254, 35-41.

Sevimli, M.F., 2000, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamannın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., 216 s.

Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., 2001, A comparative study on oxidation of disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent, *Water Research*, 35, 9, 2129-2136.

Sun, J.H., Sun, S.P., Wang, L.G., and Qiao, L.P., 2007, Degradation of azo dye Black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 647-52.

Şeker, A.F., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 90 s.