

## Azo boyar madde üretimi atıksuların Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı

Gökçe TÜRELİ\*, İdil ARSLAN ALATON, Tuğba ÖLMEZ HANCI

*İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul*

### Özet

*Boya üretimi atıksuları içerdikleri ham maddeler, ara ürünler, yardımcı kimyasallar ve kalıntı boyalar nedeniyle yoğun renk ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına sahip biyolojik olarak zor ayrışabilir nitelikte atıksulardır. Bu atıksuların çevresel özellikleri dikkate alındığında, demir bazlı fotokatalitik ileri oksidasyon proseleri ile arıtımın iyi bir alternatif oluşturduğu görülmektedir. Bu çalışmada azo boyar madde sentez atıksularının Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesiyle ( $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$ ) arıtılabilirliği incelenmiştir. Seçilen proses parametrelerinin (başlangıç  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$  konsantrasyonları, KOİ içeriği ve reaksiyon süresi) renk, KOİ ve TOK giderimleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, modellenmesi ve proses optimizasyonu amacıyla cevap yüzey metodu kullanılmıştır. 200 mg/L KOİ'ye sahip Asit Mavi 193 içeren sentetik asit boyar madde sentez atıksuyu için optimum işletme parametreleri; 1.5 mM  $Fe^{3+}$ , 35 mM  $H_2O_2$  ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında deneysel olarak elde edilen toplam renk, KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla % 98, % 78 ve % 59'dur. Elde edilen deneysel sonuçların cevap yüzey yönteminin oluşturduğu polinomal regresyon modelinin tahminleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Aynı model, sentetik Reaktif Siyah 39 üretimi atıksuyunun foto-Fenton benzeri oksidasyonla arıtımını da başarılı bir şekilde tanımlamıştır. Reaktif Siyah 39 ters osmoz çıkış atıksuyunun arıtımında elde edilen giderim verimleri ise model tahminlerinin oldukça altında kalmıştır. Arıtma performansındaki bu düşüşün nedeni gerçek atıksuyun yüksek Cl içeriğine bağlanmıştır. Cl iyonlarının  $\bullet OH$  radikali ile reaksiyonu sonucu ortamdaki aktif oksidan miktarı azalmakta, bu da organik madde gideriminin gerek hızını gerekse verimini düşürmektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** *İleri oksidasyon proseleri (İOP), azo boyar madde sentez atıksuları, Foto-Fenton-benzeri proses, cevap yüzey metodu, proses modelleme ve optimizasyon,  $\bullet OH$  radikali tutucu.*

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gökçe TÜRELİ. gokceturli@gmail.com; Tel: (534) 720 05 90.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi'nde basılmak üzere seçilmiştir. Makale ile ilgili tartışmalar 21.08.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Treatment of azo dye production effluents with Photo-Fenton-like advanced oxidation process

### Extended abstract

Dye manufacturing wastewater generally includes residual dyestuffs, dye intermediates as well as unreacted raw materials such as aromatic amines with alkyl-, halogen-, nitro-, hydroxyl-, sulfonic acid-substituents, and inorganic sodium salts. The effluent is normally characterized by a high chemical oxygen demand and intense color. The volume of the dye manufacturing wastewater is about 100-200 m<sup>3</sup>/day which is considerably low as compared with textile dye bath effluents. Several waste streams being variable in composition and strength are generated during dye synthesis activities. The COD content of the combined dye manufacturing effluent is around 2000-3000 mg/L. The BOD<sub>5</sub>/COD ratio of the wastewater is quite low, implying that it bears a considerable amount of non-biodegradable organic matter. Another risk hazard is that the dyes and dye intermediates can be reduced in the aquatic environment to produce carcinogenic compounds (i.e. naphthylamines, substituted phenylamines, benzidine analogues) under anoxic conditions. Dye manufacturing effluent may also contain free and complexed, toxic heavy metals (i.e. cobalt, chromium, copper) that result from the production of metal-complex azo dyes.

Various combinations of conventional treatment processes, including physical chemical and biochemical methods have been used for the treatment of dye manufacturing wastewater. Recent studies indicated that advanced oxidation processes (AOPs) might be a good alternative for treating recalcitrant and/or toxic pollutants. AOPs involve the production of strongly oxidizing agents, mainly hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) that react rapidly and almost non-selectively with most inorganic and organic compounds including biologically-difficult-to-degrade azo dyes and dye intermediates. The advanced oxidation of dye containing wastewaters with Fenton and Photo-Fenton processes is a promising alternative because of their high efficiency in decolorization, ease of operation and relatively low treatment costs. Specially, the low volume and high recalcitrance of dye manufacturing effluent streams make them ideal candidates for Fe-based AOPs.

In the current study, the treatability of acid and reactive azo dye synthesis effluents by Photo-Fenton-like advanced oxidation process was investigated. The effect of several operating parameters ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations, initial effluent COD, reaction

time) on treatment efficiency for acid dye synthesis effluent bearing Acid Blue 193 was evaluated. Improvement in the color, COD and TOC abatements were observed with the increase in initial  $\text{Fe}^{3+}$  concentration, while increasing the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration only enhanced the removal of TOC. Increasing the initial COD of the wastewater promoted color and COD removals whereas TOC removal efficiency obviously decreased. Hence, the proper selection of the correct reagent concentrations considering the initial organic carbon content was found to be important to achieve high treatment efficiencies. Response surface methodology was employed for optimization of the process in order to maximize percent color, COD and TOC removal efficiencies. For an initial effluent COD of 200 mg/L, optimum working conditions were established as 1.5 mM  $\text{Fe}^{3+}$ , 35 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 45 min treatment time. Under these reaction conditions, experimentally achieved color, COD and TOC removal efficiencies were found as 98%, 78% and 59%, respectively. These actual results fitted well to the model predictions. In the Photo-Fenton-like treatment of synthetic Reactive Black 39 production wastewater, experimentally obtained percent removals were slightly higher than the model predictions in terms of color and COD. On the other hand, experimentally achieved TOC abatement was lower than the predicted value, denoting that complete mineralization of Reactive Black 39 production wastewater is more difficult than that of Acid Blue 193 production wastewater. For the real dye manufacturing effluent experimentally obtained COD and TOC abatements established for optimum treatment conditions were considerably lower than the model predictions, and an appreciable retardation was observed in terms of color abatement rates. The significant decrease in the organic carbon removal efficiency was mainly attributed to the high chloride concentration ( $\text{Cl}^- = 3500 \text{ mg/L}$ ) of the real Reactive Black 39 production effluent, which caused  $\bullet\text{OH}$  scavenging reactions. The main conclusion drawn from the present study is that the Photo-Fenton-like oxidation process was found to be effective in the treatment of dye production effluents. However, it is highly recommended to determine the chloride content of the wastewater prior to application of such a photochemical process, since high chloride concentrations could have a significant adverse effect on the oxidation performance.

**Keywords:** Advanced oxidation processes (AOPs), azo dye production wastewater, Photo-Fenton-like process, response surface methodology, process modeling and optimization;  $\bullet\text{OH}$  radical scavenger.

## Giriş

Azo ve metal kompleks azo boyar maddelerin üretildiği ve tüketildiği endüstriyel atıksular, özellikle son yıllarda çevresel deşarj standartlarının Avrupa Birliği'ne uyum sürecinde yeniden ele alınması ve sıkılaştırılması kapsamında gerek biyolojik olarak inert (ayrışamaz) yapıda olmaları, gerekse anaerobik koşullarda ekotoksikolojik olarak istenmeyen birtakım metabolitlere dönüşüm potansiyeline sahip olmaları açısından dikkat çekmektedir (Chung ve Cerniglia, 1992; Kornaros vd., 2006). Azo boyar madde üretiminden kaynaklanan atıksular boya moleküllerinin yanı sıra sodyum tuzları, aromatik aminler, alkil-, halojen-, nitro-, hidroksil- tipi fonksiyonel grupları içeren aril (örneğin: benzen, naftalen) sülfonatlar gibi ara ürünleri ve üretim hammaddelerini içerir (Sarasa vd., 1998; Anonymous, 2008) Boya sentez atıksularının, asit veya reaktif boya banyo atıksularından en önemli farkı, hacimlerinin çok daha düşük (100-200 m<sup>3</sup>/gün) ve renklerinin çok daha yoğun olmasıdır.

Biyotoksik ve inert endüstriyel kirleticilerin etkin gideriminde ve detoksifikasyonunda, organik maddelerin hidroksil radikali ( $\bullet$ OH) ile oksidatif arıtımına dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) giderek önem kazanmaktadır (Carneiro vd., 2007). Boya sentez atıksularının çevresel özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal ve demir bazlı ileri oksidasyon prosesleri, bu tür atıksuların arıtımında sıkça kullanılan kimyasal koagülasyon-flokülasyon yöntemine ciddi bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu deneysel çalışmada farklı proses aşamalarından temin edilen asit ve reaktif azo boyar madde sentez atıksularının Foto-Fenton-benzeri İOP ile arıtılabilirliği incelenmiştir.

## Materyal ve yöntemler

### Azo boyar madde sentez atıksuları

Bu çalışmada sentetik asit boyar madde (Asit Mavi 193; AB 193) ve reaktif boyar madde (Reaktif Siyah 39; RB 39) sentez atıksuları (reaktör yıkama suları) ve reaktif boyar madde (RB 39) sentezi ters osmoz çıkış suyu ile çalışılmıştır. Seçilen oksidan, katalizör gibi kritik proses

parametrelerinin optimizasyonunda cevap yüzey yöntemi kullanılmıştır.

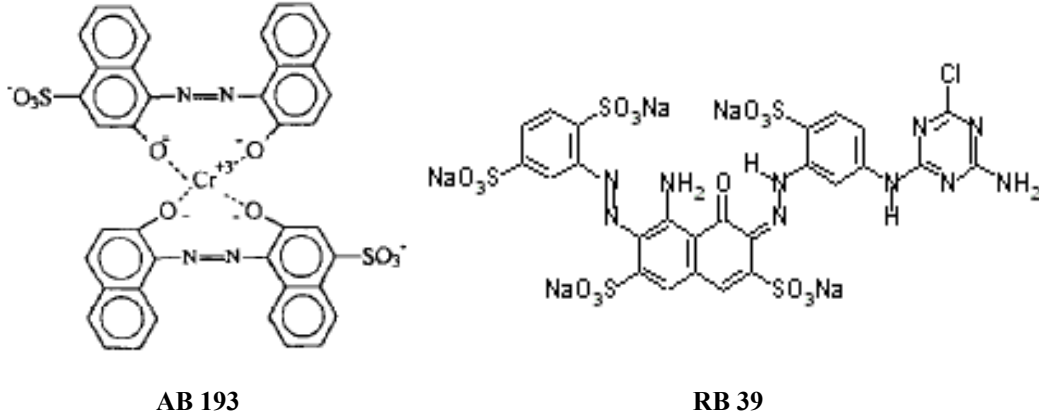
Krom kompleks disazo boyar madde AB 193 ile disazo boyar madde RB 39'un molekül yapıları Şekil 1'de gösterilmektedir. Çalışmada asit boyar madde sentez atıksuyu, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L KOİ eşdeğerinde sulu çözeltileri halinde hazırlanmıştır. Reaktif boyar madde atıksuyu ise 200 mg/L KOİ eşdeğerinde olacak şekilde hazırlanmıştır. Asit boyar madde atıksuyunun incelenecek KOİ aralığı, bu konuda yapılmış bilimsel literatüre ve ham boyar madde numunesinin temin edildiği fabrikadaki proses koşullarına göre seçilmiş olup, Cevap Yüzey Metodu ise söz konusu KOİ aralığı değerlerini belirlemiştir. Reaktif boyar madde (RB 39) sentezi ters osmoz çıkış suyu ise atıksu KOİ değerinin bu aralıkta yer alması için 1:3 oranında seyreltilerek kullanılmıştır. Tablo 1'de boya sentez atıksularının karakterizasyonu verilmektedir.

Foto-Fenton-benzeri reaktanını oluşturmak amacıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ağırlıkça % 35) ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (stok çözeltisi hazırlanarak) kullanılmış, reaksiyona girmeyerek ortamda kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ise katalaz enzimi (kaynağı: *Micrococcus lysedicticus*, 100181 AU/mL) ile parçalanmıştır. Reaksiyona girmeden kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in yaklaşık konsantrasyonu Quant (Merck) test stripleri ile tespit edilmiştir. Oluşan Fe(OH)<sub>3</sub> çökeltisi, çözeltiden por çapı 0.45 µm olan Sartorius filtre kâğıtları ile ayrılmıştır.

### Foto-Fenton deneylerinin yürütülmesi

Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu deneyleri, 100 mL'lik reaksiyon çözeltileri ile pH = 2.8 (Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon için en uygun pH değeri), T=20°C'de, farklı Fe<sup>3+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında ve farklı KOİ eşdeğerindeki atıksularla yürütülmüştür.

Foto-Fenton-benzeri deneylerinde  $2.6 \times 10^{-5}$  Einstein/dak. ışık akısına sahip 150 W gücünde (maks. emisyon bandı = 360 nm) bir UV-A siyah ışık lamba kullanılmış ve deney düzeneği iç yüzeylerinden üçü ayna ile kaplı bir kutu içerisine yerleştirilmiştir. Deney süresince, magnetik karıştırıcılar ile yeterli karışım sağlanmıştır. Oksidasyon reaksiyonunda istenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve



Şekil 1. AB 193 ve RB 39 boyar maddelerinin molekül yapıları

Tablo 1. Azo boyar madde sentez atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Sentetik AB 193 sentez atıksuyu (KOİ = 200 mg/L)	Sentetik RB 39 sentez atıksuyu (KOİ = 195 mg/L)	RB 39 sentezi ters osmoz çıkış suyu (KOİ = 165 mg/L)
Absorbans, $\lambda_{maks}$ (cm <sup>-1</sup> )	576 nm'de 3.512	611 nm'de 9.310	611 nm'de 4.792
TOK (mg/L)	65	72	66
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	130	190	3500
pH	6.0	6.0	5.8

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O konsantrasyonları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisinden (10.29 M) ve %10'luk Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O stok çözeltisinden elde edilmiştir. Reaksiyon süresince 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45 ve 60. dakikalarda 25 mL'lik numuneler alınmıştır. Reaksiyonu durdurmak için her bir numuneye konsantre NaOH çözeltisi (pH = 9-10 olacak şekilde) eklenmiştir. İkinci pH ayarı oluşan Fe(OH)<sub>3</sub>'in çökmesi için pH = 7-8 olacak şekilde 0.01-0.50 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılmıştır. Çöken Fe(OH)<sub>3</sub>, 0.45 µm por çaplı Sartorius filtre kâğıtlarıyla süzölmüş; reaksiyona girmeden kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOİ ölçümlerinde pozitif hata oluşturmaması için katalaz enzimi ile parçalanmıştır. Ayrıca katalaz enzimi ilavesinden kaynaklanabilecek KOİ ve TOK hatalarını engellemek için aynı miktarda katalaz distile suya eklenmiş ve "katalaz kontrol numunesi" olarak analiz sonuçlarında değerlendirilmiştir. Alman numunelerin renk, KOİ ve TOK parametreleri ölçülmüştür.

#### Analitik yöntemler

Renk (absorbans) ölçümleri asit boyar madde (AB 193) sentezi atıksularında 576 nm, reaktif

boyar madde sentezi atıksularında ise 611 nm dalga boyunda, Novespec II/Pharmacia LKB model kolorimetre ile 1 cm cam küvetler kullanılarak yapılmıştır. Sentetik asit ve reaktif boyar madde sentez atıksularında numunelerin KOİ değerleri ISO 6060 kapalı reflaks titrimetrik yöntemine göre ölçülmüştür (ISO 6060 1986). Reaktif boyar madde sentezi ters osmoz çıkış suyunda KOİ ölçümü, yüksek klorür içeriği (3500 mg/L) nedeniyle, DIN 38 409 H 41-2 açık reflaks titrimetrik yöntemine göre yapılmıştır (Deutsche Normen 1980). TOK ölçümleri Shimadzu marka V<sub>PCN</sub> model organik karbon cihazı ile yapılmış, pH ölçümünde ise Thermo Orion 520 model pH-metre kullanılmıştır.

#### Bulgular ve tartışma

##### Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımı

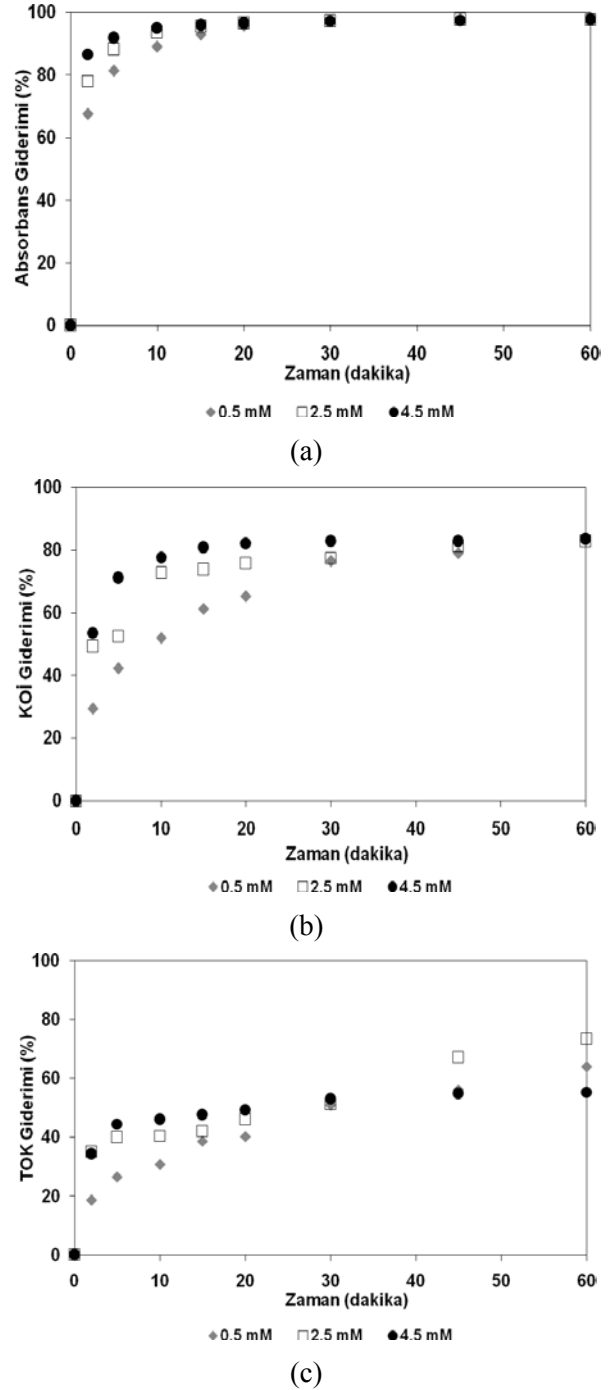
- Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunun etkisi: Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunun Foto-Fenton prosesi üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisi bilinmektedir (Arslan Alaton ve Teksoy 2007). Şekil 2'de, sentetik AB193 sentez atıksuyu için üç farklı Fe<sup>3+</sup> kon-

santrasyonunda (0.5, 2.5 ve 4.5 mM) Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında zamana karşı renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri sunulmuştur. Renk için her üç  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunda birkaç dakikalık süre içerisinde % 90'lara varan hızlı bir giderim gözlenirken, KOİ ve özellikle mineralizasyonu temsil eden TOK parametreleri için giderim daha yavaş ve az olarak bulunmuştur. Ayrıca  $Fe^{3+}$  konsantrasyon etkisi de KOİ ve TOK parametreleri için daha belirgin görülmektedir. Bu da atıksuyun kromofor içeriğinin daha kolay parçalanırken, oksidasyon ve özellikle mineralizasyonun daha zor olarak gerçekleştiğinin açık bir göstergesidir. Yaklaşık 30 dak. sonra renk ve KOİ giderimleri neredeyse durma noktasına gelirken, TOK giderimi, özellikle 2.5 mM  $Fe^{3+}$  konsantrasyonu için devam etmektedir. Örneğin, 2.5 mM  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunda KOİ = 200 mg/L,  $H_2O_2$  = 45 mM, pH = 2.8 için 1 saatlik reaksiyonun sonunda renk, KOİ ve TOK parametreleri için sırasıyla % 98, % 83 ve % 74 giderim verimleri elde edilmiştir.

-  $H_2O_2$  konsantrasyonunun etkisi: Foto-Fenton ve Fenton-benzeri proseslerde oksidan olarak kullanılan  $H_2O_2$ 'in artırılmasının, ileri oksidasyon hızından ziyade oksidasyonun verimini olumlu yönde etkilediği bilimsel çalışmalarda ispatlanmıştır (Arslan Alaton ve Teksoy 2007). Şekil 3'te, Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında  $H_2O_2$  konsantrasyonunun (25, 45 ve 65 mM) renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri üzerindeki etkileri sunulmuştur.

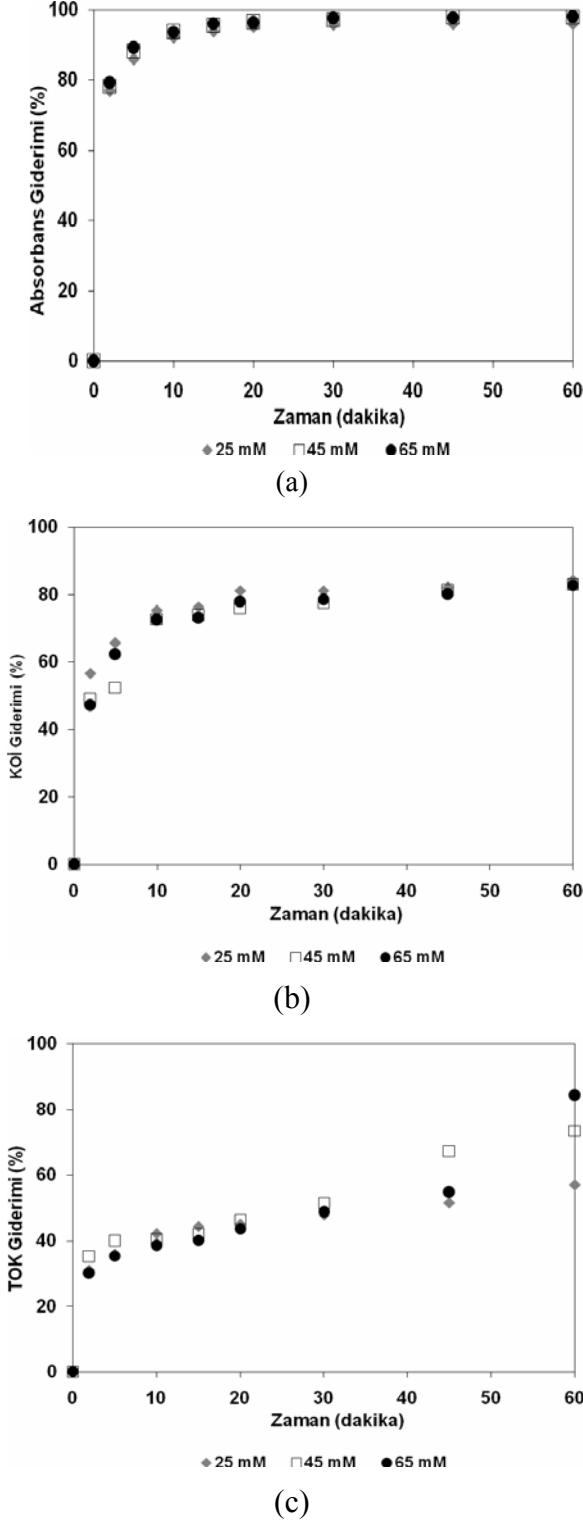
Şekil 3'ten, arttırılan  $H_2O_2$  başlangıç konsantrasyonunun renk ve KOİ parametreleri üzerinde etkili olmadığı, fakat giderilmesi daha zor olan ve ileri oksidasyon prosesinin daha geç evrelerinde hızlanan TOK parametresi üzerinde olumlu bir etkisi bulunduğu anlaşılmaktadır. Deneysel sonuçlardan, çalışılan en düşük  $H_2O_2$  konsantrasyonunun dahi renk ve KOİ gideriminde yeterli olduğu (sınırlayıcı olmadığı) açıktır. TOK giderim profilleri incelendiğinde ise özellikle 30 dakikadan sonra artan  $H_2O_2$  konsantrasyonunu ile mineralizasyonun tekrar hızlandığı, oluşan organik ara ürünlerinin mineralizasyon ürünlerine ayrışması için daha fazla oksidana ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Örneğin, 60

dakikanın sonunda 25, 45 ve 65 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonu için (KOİ = 200 mg/L,  $Fe^{3+}$  = 2.5 mM, pH = 2.8) sırasıyla % 57, % 74 ve % 84 TOK giderimi elde edilmiştir.



Şekil 2. Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunun % renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri üzerindeki etkisi

Deneysel koşullar: KOİ = 200 mg/L,  $H_2O_2$  = 45 mM, pH = 2.8

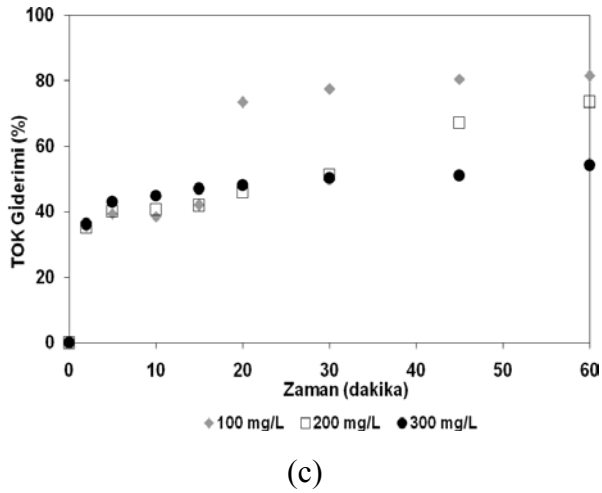
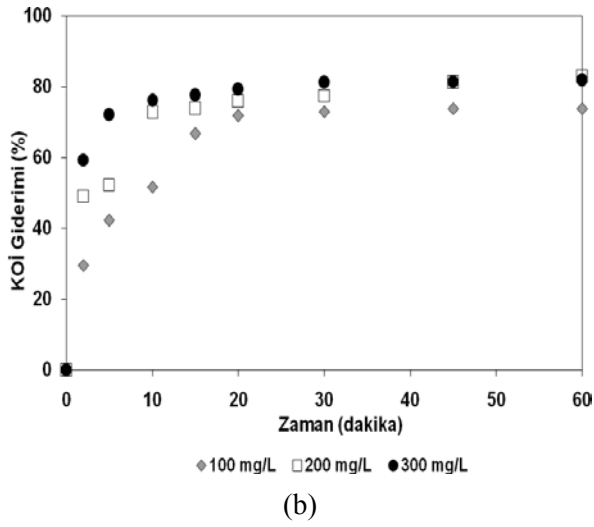
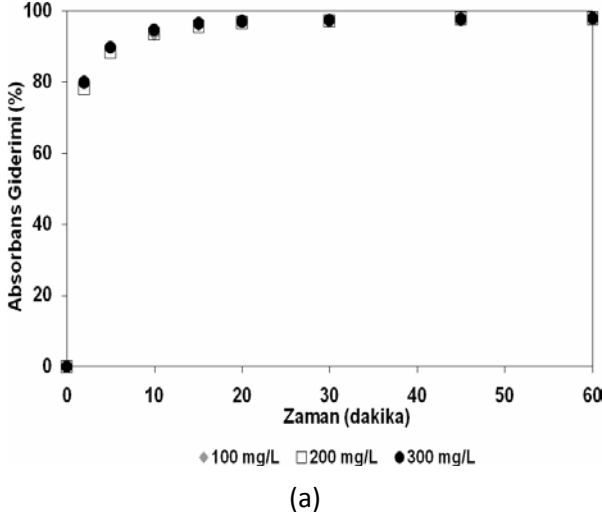


Şekil 3. Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında  $H_2O_2$  konsantrasyonunun % renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri üzerindeki etkisi  
DeneySEL koşullar: KOİ = 200 mg/L,  $Fe^{3+}$  = 2.5 mM, pH = 2.8

- KOİ içeriğinin etkisi: İleri oksidasyon proseslerinde, kullanılan oksidan ve katalizörlerin reaksiyon ortamında yeterli derecede bulunmaları koşulunda “yalancı birinci dereceden kinetik model” uygulanabilmektedir. Bu durumda, artan KOİ, TOK veya kirletici konsantrasyonu ile oksidasyon hızının artış göstermesi beklenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar, artan kirletici yüküyle, ileri oksidasyon hızının yavaşladığı (Balcıoğlu ve Arslan, 2001), giderim verimlerinin olumsuz etkilendiğini göstermiştir ki bu sonuç, oksidanın bu çalışmalarda hız sınırlayıcı olduğu, başlangıçta belirlenen koşulların geçerli olmadığı, dolayısıyla yalancı birinci dereceden kinetik yaklaşımının uygulanamayacağı anlamına gelmektedir. Şekil 4’te, seçilen  $Fe^{3+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının renk ve KOİ giderimleri açısından her üç başlangıç KOİ değeri için yeterli olduğu, artan KOİ değeri ile renk ve KOİ giderim hızlarının artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 4 (c)’den, giderimi daha güç olan TOK parametresi için ise çalışılan  $Fe^{3+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının 200 mg/L ve özellikle de 300 mg/L KOİ için artık hız sınırlayıcı olduğu, başka bir deyişle 100 mg/L KOİ için elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır.

### Cevap yüzey metodu ile Foto-Fenton-benzeri proses optimizasyonu çalışmaları

Azo boyar madde sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi için cevap yüzey metodu (response surface methodology) kullanılmıştır. Yüzey cevap metodu bir işletim sisteminde problemlerin analiz edilmesi ve modellenmesi için, deneysel faktörler ile bağımlı değişkenler arasında bağıntılar kuran matematiksel ve istatistik tekniklerden oluşur (Myers ve Montgomery, 2002). Söz konusu yöntem, çok sayıda giriş değişkeninin (bağımsız değişken) bir ya da birkaç ölçülen yanıtı (bağımlı değişken) etkilediği durumlarda, elde edilecek yanıtları öngörebilecek uygun yaklaşım fonksiyonlarını bulmak ve optimum işletme koşullarını oluşturmak amacıyla kullanılır. Bu yöntem ile optimum işletme koşulların belirlenmesinde en az sayıda deney yapılmakta, böylece zaman ve kimyasal madde tasarrufu sağlanmaktadır (Alima vd., 2008).



Şekil 4. Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında numunenin başlangıç KOİ değerinin renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri üzerindeki etkisi Deneysel koşullar:  $Fe^{3+} = 2.5 \text{ mM}$ ,  $H_2O_2 = 45 \text{ mM}$ ,  $pH = 2.8$

Bu çalışmada sentetik AB 193 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında işletme parametrelerinin arıtma verimi üzerindeki etkisi cevap yüzey metodu ile tespit edilmiştir. İncelenen parametreler (bağımsız değişkenler); başlangıç  $Fe^{3+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları, numunenin başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi olmak üzere dört adettir. Yanıtlar (bağımlı değişkenler) ise renk, KOİ ve TOK giderim verimleri olarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle bağımsız değişkenlerin deneysel aralıkları ön denemelere ve bilimsel çalışmalara dayanarak belirlenmiş ve bu aralıkları baz alan bir deney planı oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak yanıt değişkenlerini (renk, KOİ ve TOK giderim verimleri) bağımsız değişkenler cinsinden ifade eden 2. dereceden polinom denklemleri çıkarılmıştır.

Foto-Fenton-benzeri prosesin optimizasyonunda renk, KOİ ve TOK giderimlerini maksimize etmek hedeflenmiştir. Buna göre 200 mg/L KOİ eşdeğerindeki sentetik AB 193 sentez atıksuyu için optimum işletme parametreleri; 1.5 mM  $Fe^{3+}$ , 35 mM  $H_2O_2$  ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak elde edilmiştir. Modelin prosesi tanımlamadaki başarısını görmek amacıyla belirlenen optimum koşullarda bir deney yürütülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar, model tarafından öngörülen giderim verimleri ile birlikte Tablo 2’de sunulmaktadır.

Tablo 2. Sentetik AB 193 sentez atıksuyunun optimum koşullarda Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında model tarafından öngörülen ve deneysel olarak elde edilen arıtma verimleri

Yanıtlar (%)	Model Tahminleri	Deneysel Sonuçlar
Renk giderimi	99	98
KOİ giderimi	81	78
TOK giderimi	60	59

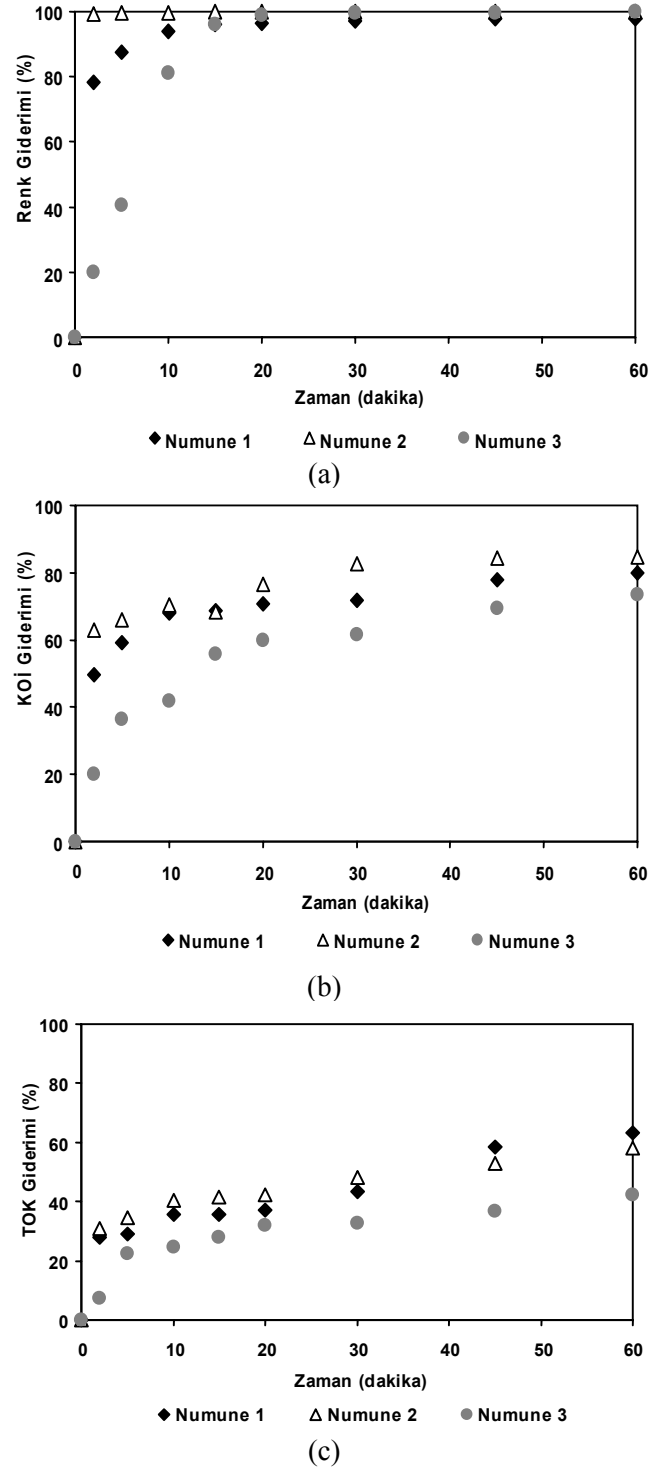
Yukarıdaki tablodan anlaşılacağı üzere optimum koşullarda deneysel olarak elde edilen renk, KOİ ve TOK giderimleri, model yaklaşım fonksiyonları kullanılarak hesaplanan değerlere oldukça yakındır. Bu sonuçlar yüzey cevap metodunun sistem performansını tahmin etme konusunda etkili bir araç olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında, sentetik RB 39 sentez atıksuyu ile RB 39 sentezi ters osmoz çıkış suyunun da Foto-Fenton-benzeri oksidasyon ile arıtımı incelenmiştir. Oksidasyon deneylerinde asit boyar madde sentez atıksuyu için belirlenen optimum reaktan konsantrasyonları (1.5 mM  $Fe^{3+}$  ve 35 mM  $H_2O_2$ ) kullanılmıştır. Bu koşullarda üç adet atıksu numunesi için deneysel olarak elde edilen zamana karşı renk, KOİ ve TOK giderimleri Şekil 5(a-c)'de verilmektedir. Şekillerde Numune 1, sentetik AB 193 sentez atıksuyunu; Numune 2, sentetik RB 39 sentez atıksuyunu; Numune 3 ise RB 39 sentezi ters osmoz çıkış suyunu temsil etmektedir. Ayrıca en uygun işletme koşullarında (1.5 mM  $Fe^{3+}$ , 35 mM  $H_2O_2$  ve 45 dakika reaksiyon süresi) reaktif boyar madde sentez atıksuları için elde edilen giderim verimleri model tarafından öngörülen giderim verimleri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 3'te sunulmaktadır.

Şekil 5(a)'da görüldüğü gibi en hızlı renk giderimi sentetik RB 39 sentez atıksuyunda en yavaş giderim ise aynı boyar maddenin sentezi sırasında oluşan ters osmoz çıkış suyuna aittir. KOİ ve TOK giderim grafiklerine bakıldığında en düşük giderim verimlerinin yine ters osmoz çıkış suyunda elde edildiği görülür. Tablo 3'te görüldüğü üzere sentetik RB 39 sentez atıksuyu için optimum koşullarda deneysel olarak elde edilen renk ve KOİ giderimleri model tahminlerinden hafifçe yüksektir. TOK giderimi ise model tarafından öngörülen değer altındadır. Daha önce de bahsedildiği üzere giderim verimlerini tahmin etmede kullanılan model yaklaşım fonksiyonları sentetik AB 193 sentez atıksuyu için çıkartılmıştır. Dolayısıyla reaktif boyar madde atıksuyunda tahmin edilen TOK giderim verimine ulaşamamasının sebebi, RB 39 boyar maddesinin mineralizasyonunun AB 193'e göre daha zor olması olabilir.

RB 39 sentezi ters osmoz çıkış suyunun arıtma verimleri incelendiğinde deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimlerinin model tahminlerinin oldukça altında kaldığı görülmektedir. 45 dakikalık optimum reaksiyon süresi sonunda model tarafından öngörülen renk giderimi elde edilmesine rağmen giderim hızındaki yavaşlama Şekil 4a'da açıkça görülmektedir. Proses performansındaki bu düşüşün gerçek atık-

suyun yüksek klorür içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 1).



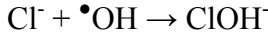
Şekil 5. Azo boyar madde sentez atıksularının optimum işletme koşullarında Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında zamana karşı % renk (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri Deneysel koşullar:  $Fe^{3+} = 1.5$  mM,  $H_2O_2 = 35$  mM,  $pH = 2.8$



Tablo 3. Reaktif boyar madde sentezi atıksularının optimum koşullarda Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtımında model tarafından tahmin edilen ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri

Yanıtlar (%)	Sentetik RB 39 sentez atıksuyu (KOİ <sub>0</sub> = 195 mg/L)		RB 39 sentezi ters osmoz çıkış suyu (KOİ <sub>0</sub> = 165 mg/L)	
	Model tahminleri	Deneysel sonuçlar	Model tahminleri	Deneysel sonuçlar
Renk giderimi	99	100	100	100
KOİ giderimi	82	84	84	69
TOK giderimi	61	53	70	37

Sudaki klorür iyonları asidik pH'ta •OH radikalleri ile aşağıda gösterilen şekilde reaksiyona girmektedir (Kiwi vd., 2000; Evgenidoua vd., 2007).



$$\text{pH} = 2-3 \text{ 'te } k_{\bullet\text{OH},\text{Cl}^-} = 3.0 \times 10^9 (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Bu reaksiyon sonucu ortamda bulunan •OH radikal miktarı azalmakta, dolayısıyla organik madde oksidasyon verimi düşmektedir (Kiwi vd., 2000; Evgenidoua vd., 2007).

Foto-Fenton-benzeri oksidasyon deneylerine ek olarak sadece UV-A fotolizi, sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A ve Fe<sup>3+</sup>/UV-A kullanılarak kontrol deneyleri yürütülmüş ve bu prosesler ile takip edilen kollektif çevre parametrelerinde çok önemsiz azalmalar kaydedilmiştir. Doğrudan (karanlık) Fenton-benzeri proses ile elde edilen renk ve KOİ giderim verimleri ise Foto-Fenton-benzeri proses yakın olmakla birlikte, karanlık prosesteki TOK giderim verimi daha düşüktür. Fenton-benzeri proseste 60 dakika sonunda elde edilen TOK giderimi % 44 olup Foto-Fenton-benzeri proses aynı süre sonunda % 63'lük bir TOK giderimi sağlamıştır.

### Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada, sentetik asit boyar madde ve reaktif boyar madde sentez atıksuları ile reaktif boyar madde sentezi ters osmoz çıkış atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Seçilen proses parametreleri (başlangıç Fe<sup>3+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları, numunenin başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi) sentetik asit boyar madde (AB 193) sentez atıksuyu için cevap yüzey metodu kullanıla-

rak optimize edilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar şunlardır:

- Yapılan deneysel çalışmalar, artan Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonu ile renk, KOİ ve TOK parametre giderimlerinde genel olarak bir iyileşme, artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile sadece TOK gideriminde iyileşme, artan atıksu başlangıç KOİ değeri ile renk ve KOİ giderimlerinde hız artışı, TOK giderimi için ise ciddi bir yavaşlama gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, oksidan ve katalizör konsantrasyonlarının atıksuyun başlangıç organik karbon içeriğine bağlı olarak dikkatle optimize edilerek seçilmesi gerektiği anlaşılmıştır.
- Cevap yüzey metoduna göre 200 mg/L KOİ'ye sahip sentetik AB 193 sentez atıksuyu için optimum işletme parametreleri; 1.5 mM Fe<sup>3+</sup>, 35 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
- Optimum koşullarda model tarafından öngörülen giderim verimleri % 99 renk, % 81 KOİ ve % 60 TOK giderimi şeklindedir. Optimum koşullar altında yürütülen deney sonucunda elde edilen giderimler (% 98 renk, % 78 KOİ ve % 59 TOK), model tahminlerine oldukça yakındır. Deneysel sonuçlar ile model tahminleri arasındaki bu uyum, modelin proses performansını tahmin etmekteki başarısını göstermektedir.
- Sentetik reaktif boyar madde sentez atıksuyu ve reaktif boyar madde ters osmoz çıkış suyu da optimum proses koşullarında Foto-Fenton-benzeri oksidasyona tabi tutulmuştur. Sentetik RB 39 sentez atıksuyu ile yürütülen deney sonucunda elde edilen renk ve KOİ giderimleri model tahminle-

rinin biraz üstünde olup, TOK giderimi ise altında kalmıştır. Buradan RB 39'un tam mineralizasyonunun boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak AB 193'e göre daha zor olduğu sonucu çıkarılabilir.

- RB 39 sentez atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri oksidasyon ile arıtımında optimum işletme koşullarında elde edilen KOİ ve TOK giderimleri model tahminlerinden düşük olup, renk giderimi hızında da belirgin bir azalma görülmüştür. Proses performansındaki azalmanın sebebi numunenin yüksek klorür içeriği nedeniyle meydana gelen ileri oksidasyon inhibisyonudur.
- Deneysel sonuçlar, Foto-Fenton-benzeri prosesinin, asit ve reaktif boyar madde sentez atıksularından renk, KOİ ve TOK gideriminde etkin bir arıtma performansı sergilediğini göstermektedir. Ancak söz konusu fotokimyasal arıtımın uygulanmasından önce, boya sentez atıksuyunun klorür içeriğinin belirlenmesi önerilir.

## Teşekkür

Yazarlar, atıksu numunelerini temin eden ve bize numuneler hakkında bilgi veren Dr. Rezzan Karaaslan'a (SETAŞ Kimya) teşekkür ederler. Bu proje, İTÜ Araştırma Fonu Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

## Kaynaklar

Alima, M.A., Leeb, J.H., Akohb, C.C., Choic, M.S., Jeona, M.S., Shina, J.A., Lee, K.T., (2008). Enzymatic transesterification of fractionated rice bran oil with conjugated linoleic acid: Optimization by response surface methodology, *LWT-Food Science and Technology*, **41**, 764-770.

Anonymous, (2008). <http://www.answers.com/topic/diazotization>. Sci-Tech Encyclopedia, Diazotization.

- Arslan-Alaton, İ., Teksoy, S., (2007). Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, **73**, 31-39.
- Balcıoğlu, I.A., Arslan, İ., (2001). Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye bath by the O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Water Science and Technology*, **43**, 221-228.
- Carneiro, P.A., Nogueira, R.F.P., Zanoni, M.V.B., (2007). Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes and Pigments*, **74**, 127-132.
- Chung, K.T., Cerniglia, C.E., (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationship, *Mutation Research*, **77**, 201-220.
- Deutsche Normen, (1980). Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/L (H41), DIN 38 409 H 41-2, Almanya.
- Evgenidoua, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poulou, I., (2007). Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research*, **41**, 2015-2027.
- ISO 6060 (1986). Determination of the Chemical Oxygen Demand (COD). International Standards Organization, Geneva, İsviçre.
- Kiwi, J., Lopez, A., Nadochenko, V., (2000). Mechanism and kinetics of the OH<sup>-</sup> radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>), *Environmental Science and Technology*, **34**, 2162-2168.
- Kornaros, M., Lyberatos, G., (2006). Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 95-102.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., (2002). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, USA.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A., Ovelheiro, J.L., (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, **32**, 2721-2727.