

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUKLU TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ
RENGİN FOTO-FENTON PROSESİYLE GİDERİMİ**

Cerrah DEMİRCİ

Tez Yöneticisi:
Yrd.Doç.Dr. Yusuf SAATÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUKLU TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ RENGİN FOTO-FENTON PROSESİYLE GİDERİMİ

Cerrah DEMİRCİ

Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, 07/02/2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yusuf SAATÇI

Üye: Doç. Dr. Fethi KAMIŞLI

Üye: Yrd. Doç. Dr. Arzu Yadigar DURSUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../ 2007 tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konu seçiminde ve planlanıp yürütülmesinde yardımlarını gördüğüm danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf SAATCİ' ye teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarında yardımlarından dolayı, Arş. Gör. Yavuz DEMİRCİ ile arkadaşlarıma teşekkür ederim. Atıksu temini ve üretim hakkında gerekli bilgileri veren Gap Tekstil A.Ş. firması müdürü sayın Ali CURAOĞLU' na, indigo bölüm şefi Yasin TOPÇU' ya ve tüm fabrika çalışanlarına teşekkür ederim. Ayrıca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	V
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tekstil Boyarmaddeleri	3
2.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	5
2.3. Tekstil Atık Sularında Renk Giderim Yöntemleri	8
2.3.1. Biyolojik Arıtma	8
2.3.2. Koagülasyon – Flokülasyon	9
2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	10
2.3.4. Adsorbsiyon	11
2.3.5. Membran Sistemleri	11
2.3.6. Ozon	12
2.3.7. Elektrokimyasal Teknoloji	12
2.3.8. İleri Oksidasyon Prosesleri	13
3. LİTERATÜR ÖZETİ	15
4. MATERYAL VE METOT	17
4.1. Materyal	17
4.2. Analiz Metotları	17
4.3. pH Ayarı ile Fenton ve Foto-Fenton Oksidasyonu İçin Kullanılan Kimyasallar	21
4.4. Fotoreaktör	21
4.5. Deneysel İşlemler	21
5. BULGULAR	23
5.1. pH'ın Etkisi	23
5.2. Başlangıç Fe^{+2} , Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresinin Etkisi	25
5.3. Fenton Oksidasyonu	26
5.4. Foto-Fenton Oksidasyonu	33
6. SONUÇLAR	43
7. KAYNAKLAR	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı	4
Şekil 2.2. Çözünür Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı	5
Şekil 2.3. Pamuklu Kumaş Üretimi Akım Şeması	7
Şekil 4.1. Laboratuvar Ölçekli Foto-Fenton Sisteminin Şematik Görünümü	21
Şekil 5.1. Foto-Fenton Sisteminde İndigo Kot Boyama Atıksularının Renk Giderimi Üzerinde pH'nın Etkisi	24
Şekil 5.2. İndigo Boyama Atıksuyunun Foto-Fentonla Arıtımı Esnasında KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Fe(II)/H ₂ O ₂ ' nın Etkisi	25
Şekil 5.3. Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin KOİ Giderme Verimleri	28
Şekil 5.4. Fenton sisteminde renk giderim oranları	29
Şekil 5.5. Fenton sistemi ile TOK giderim oranları	30
Şekil 5.6. Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin AKM Giderme Verimleri	31
Şekil 5.7. Atıksuların Fenton Sisteminde Arıtımında Giriş ve Çıkıştaki TDS Konsantrasyonları	32
Şekil 5.8. Farklı Atıksu Numunelerinde Foto-Fenton Sisteminin KOİ Verimleri	33
Şekil 5.9. Foto-Fenton Sisteminin Renk Giderme Verimleri	35
Şekil 5.10. Foto-Fenton Sisteminde Farklı Atıksu Numunelerinde TOK Giderme Verimleri	36
Şekil 5.11. Foto-Fenton Sisteminde AKM Giderim Oranları	37

Şekil 5.12. Foto-Fenton Sisteminde Giriş ve Çıkış Suyundaki TDS Konsantrasyonları	38
Şekil 5.13. Giriş ve Çıkış Sularında Fenton ve Foto-Fenton Sistemlerinde SO_4 Konsantrasyonları	39
Şekil 5.14. Farklı Atıksular İçin Foto-Fenton Sisteminde SO_3 Verimleri	40
Şekil 5.15. Giriş ve Çıkış Sularında Fenton Sisteminde Cl^- Konsantrasyonları	41
Şekil 5.16. Foto-fenton Sisteminde Giriş ve Çıkış Sularında UKM Konsantrasyonları ve Verimi	42

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Pamuklu Tekstil Üretim Sistemi Atıksuları Kirlilik Yükleri	8
Tablo 5.1. Aynı Atıksu İçin Fenton ve Foto-Fenton Proseslerinin Reaksiyon Sürelerinin Karşılaştırılması	26
Tablo 5.2. Fenton Sisteminde Farklı Atıksu Numunelerinin KOİ Giderme Verimleri	27
Tablo 5.3. Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin Renk Giderim Oranları	29
Tablo 5.4. Farklı Atıksuların Fenton Sistemiyle Arıtımında TOK Verimleri	30
Tablo 5.5. Farklı Atıksular için Fenton Sisteminde AKM Verimleri	31
Tablo 5.6. Fenton Sisteminde Giriş ve Çıkışta TDS Konsantrasyonları	32
Tablo 5.7. Foto-Fenton Sisteminde KOİ Verimleri	33
Tablo 5.8. Foto-Fenton Sisteminde Renk Giderme Verimleri	35
Tablo 5.9. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde TOK verimleri	36
Tablo 5.10. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde AKM verimleri	37
Tablo 5.11. Foto-Fenton Sisteminde Giriş ve Çıkışta TDS Konsantrasyonları	38
Tablo 5.12. Giriş ve Çıkış Sularında Fenton ve Foto-Fenton Sistemlerinde SO ₄ Konsantrasyonları	39
Tablo 5.13. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde SO ₃ Verimleri	40
Tablo 5.14. Giriş ve Çıkış Sularında Foto-Fenton Sisteminde Cl ⁻ Konsantrasyonları	41
Tablo 5.15. Foto-fenton Sistemi Giriş ve Çıkışında UKM Konsantrasyonları ve Verimi	42

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PAMUKLU TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ RENGİN FOTO-FENTON PROSESİYLE GİDERİMİ

Cerrah DEMİRCİ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa: 47

Bu çalışma fenton ve foto-fenton sistemleri kullanılarak indigo boyası kullanan tekstil atıksuyundan renk ve KOİ, TOK ve AKM giderimini incelemek için yapılmıştır. Tüm deneyler laboratuvar ölçekli sistemde gerçekleştirilmiştir. İlk pH, reaksiyon süresi gibi farklı reaksiyon parametrelerinin etkileri ve indigo kot boyası atıksuyunun oksidasyonu üzerinde Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi tayin edilmiştir. Etkili sistem şartları Fe/H_2O_2 oranı 1/13 ve pH 2,8 olarak bulunmuştur. Fenton ve foto-fenton sistemleri için en uygun karıştırma süreleri sırasıyla 120 ve 60 dakika olarak bulunmuştur. Fenton ve foto-fenton sistemleri giderme verimlilikleri arasında bir kıyaslama yapılmıştır. Foto-fenton sistemleri ile TOK, KOİ ve renk giderimi yaklaşık olarak sırasıyla yüzde olarak 61,49–73,95, 91–98,48 ve 99,35–99,90 elde edilmiştir. Fenton sistemiyle yaklaşık olarak TOK' un %55,86–69,42, KOİ' nin %87,04–91,84 ve rengin %97,26–99,23'ü giderilmiştir. AKM her iki sistem de etkili bir şekilde giderilmiştir. Her iki sistemin çıkış suyundaki TDS ve sülfat konsantrasyonları artmıştır.

Anahtar kelimeler: Fenton; foto-fenton; renk verimi; indigo; tekstil endüstrisi; atıksu.

ABSTRACT

MS Thesis

COLOR REMOVAL OF COTTON TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER BY PHOTO-FENTON PROCESS

Cerrah DEMİRCİ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2007, Page: 47

This study was performed to investigate the removal of COD, TOC, TSS and color from indigo dyeing textile effluent using the Fenton and photo-Fenton processes. All experiments were performed on a laboratory scale set-up. The effects of different reaction parameters such as initial pH, reaction time, effect of Fe(II) and H₂O₂ concentrations on the oxidation of indigo denim dyeing wastewater have been assessed. Effective system conditions were found to be pH of 2.8, iron-to- hydrogen peroxide molar ratio of 1:13. For Fenton and photo-Fenton processes, optimum irradiation times were found to be 120 and 60 min respectively. The removal efficiencies among Fenton and photo-Fenton processes were compared with one another. Removal of TOC, COD and color of approximately 61.49-73.95, 91.00-98.48 and 99.35-99.90% can be achieved by photo-Fenton process, respectively. The Fenton reaction is responsible for approximately 55.86-69.42% removal of TOC, 87.04-91.84% removal of COD and 97.26-99.23% removal of color. TSS was effectively removed in both processes. Total phosphorus and total nitrogen were slightly removed. TDS and sulfate concentrations in the effluents were increased.

Keywords: Fenton; photo-Fenton; indigo; textile industry; color removal; wastewater.

1. GİRİŞ

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde dünyada 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda zehirli ve kanser yapıcı aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır.

Tekstil imalatı Türkiye'deki başlıca endüstriyel aktivitelerden birisidir. Pamuklu kumaş boyamada azo boyaları ve vat boyaları yaygın olarak kullanılan boyalardan ikisidir. Vat boyaları arasında indigo boyaları pamuklu tekstil fabrikalarında özellikle kot imalatında çok yaygın bir şekilde kullanılır. Bu nedenle indigo boyar maddeler çok büyük miktarlarda ve sıklıkla ortama deşarj edilir. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermeye ihtimalinin yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde her ne kadar renkle ilgili herhangi bir deşarj standardı olmamakla birlikte, böyle bir standardın yakında getirilmesi arıtma sistemlerine büyük bir pazar doğuracaktır. Gündeme gelmesi muhtemel olan renk ile ilgili standartlar göz önüne alındığında, fenton sistemi, diğer ileri oksidasyon sistemleri maliyet açısından dikkate alınırsa, sistem seçiminde üst basamaklarda yer almaktadır. Aynı zamanda fazla alan ihtiyacına gerek duyulmaması ve donanım ihtiyacının aktif çamur sistemleri kadar çok olmaması nedeniyle bu sistemlerin cazibesi bir derece artırılabilir.

Öte yandan bu arıtma tesislerinin maliyeti çok önemlidir. Ülkemizdeki tekstil fabrikalarının çokluğu dikkate alındığında tekstil kaynaklı atıksuların arıtılması önemlidir. Renk ile ilgili bir standart olamamasına rağmen renkçe çok yoğun olan bu suların, renklerinin de giderilmesi estetik ve alıcı ortam ekosistemi açısından zorunludur (Edwards, 2000). Bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmalıdır.

Tekstil boyama endüstrilerinden deşarj edilen atıksular, toplam askıda katı, çözölmüş katılar, yüksek KOİ, sıcaklık, asidite, alkalinite ve diğer çözölebilir maddeler ihtiva ettiklerinden dolayı önemli kirleticilerdir. Renk haricindeki tüm kirleticiler kimyasal fiziksel ve biyolojik metotlarla önemli ölçüde azaltılabilirler. Türkiye'de indigo boyalarını kullanan tekstil

endüstrilerinde atıksular aerobik tam karışımli aktif çamur sistemleri ile arıtılmaktadır. Bu arıtma tipinde renk giderilememekte ve indigo boyalarının aerobik mikroorganizmalara toksik etki yapması sonucunda arıtma veriminde düşüşler kaydedilmektedir.

Nispeten ucuz sistemler olan konvansiyonel aktif çamur sistemleri yalnız başına etkili bir renk giderimi sağlayamadığı için genellikle kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle veya anaerobik yöntemlerle birlikte kullanılır. Tekstil boyama endüstrisinde renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlar da kullanılabilir. Fakat hem koagülasyon hem de adsorpsiyon büyük miktarda çamur ve atık üretmektedir. Bununla birlikte adsorbent üretimi bu sistemlerin olumsuz yönlerinden biridir. Koagülasyonla renk gideriminde özellikle Al_2SO_4 , $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Bazı özel aerobik türleri kullanılmasıyla etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir. Ancak, klasik aktif çamur sistemlerinde genel olarak renk giderimi biokütleyle adsorpsiyonla sağlanmaktadır. Fenton işlemi tek başına kullanıldıklarında dahi çok yüksek renk giderim potansiyeline sahiptir. Bu sistem, aynı zamanda yüksek oranda $KOİ$ giderimi de sağlamaktadır.

Bu çalışmada fenton ve foto-fenton reaksiyonlarıyla indigo boyaması yapan tekstil endüstrisi atıksuyunda bulunan renk ve organik bileşenlerin giderimi için uygulanacak kimyasal madde dozu, reaksiyon süresi, pH ve Fe^{+2}/H_2O_2 oranı gibi faktörlerin oksidasyona etkileri araştırılmıştır. Ayrıca tekstil boyama atıksularında, renk giderimi için fenton ve foto-fenton sistemleri karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tekstil Boyarmaddeleri

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.

Kükürt boyarmaddeleri: Kükürt boyarmaddeleri, pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki, lacivert gibi koyu renklere boyayabilen çok ucuz boyarmaddelerdir. Bunlar, fiyatlarının aynı renk şiddetini veren diğer boyarmadde sınıflarına oranla %70–90 daha düşük ve renk tonlarının çoğunlukla cansız olması nedeniyle ucuz materyalin boyanmasında kullanılırlar. Bu sınıf boyarmaddelerin karakteristik özellikleri, moleküllerinde kükürt bağları içermeleridir. Kükürdün moleküldeki durumuna göre; kükürt boyarmaddeleri, leuko kükürt boyarmaddeleri ve çözünür kükürt boyarmaddeleri olarak üçe ayrılırlar.

Naftol as boyarmaddeleri: Azoik boyarmaddeler adı da verilen bu sınıf, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve polyester elyafın boyanmasına yarar. Sulu ortamda boyama yapılabilmesi için moleküle $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ gibi çözünürleştirici gruplar süstitüve edilmiştir. Molekülde bu gibi hidrofil grupların bulunması, yıkama haslıklarının düşmesine neden olur.

Ingrain boyarmaddeleri: Ingrain boyarmaddeleri, doğru bir tanımlama gerekirse, boyarmadde karakterinde olmayan komponentlerden elyaf üzerine oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu tanıma göre azoik, oksidasyon ve ftalosiyanın boyarmaddeleri bu gruba girer. Ftalosiyanın boyarmaddeleri renklerinin parlak, haslıklarının yüksek olmasıyla dikkati çekerler. Yaş haslıkları, en iyi küpe boyarmaddelerinkineyle aynı, ışık ve sürtünme haslıkları çok iyidir. Bunların yalnız mavi ve yeşil renkli üyeleri vardır. Başlangıç maddelerine göre alcian boyarmaddeleri (ICI) ve fitalojen boyarmaddeleri (FBy) olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Özcan, 1978).

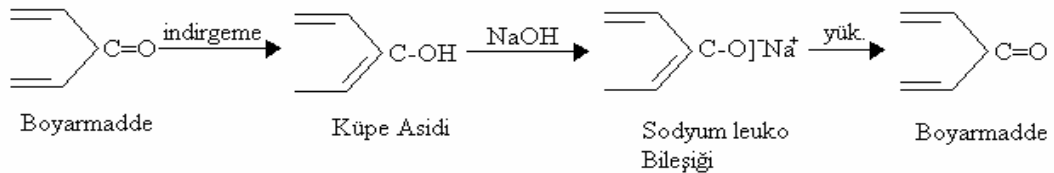
Oksidasyon Boyarmaddeleri: Oksidasyon boyarmaddeleri, aromatik aminlerin oksidasyonu ile elyaf üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu sınıfın ilk ve en önemli üyesi anilin siyahıdır. Anilin siyahının oluşturulması için materyal, suda çözünebilen bir anilin tuzu ile emprenye edildikten sonra, bu tuz oksitlenir. Anilin tuzu yükseltgen madde ve katalizör karışımı ile birlikte uygulanabilir. Kullanılan anilin tuzları hidroklorür, sülfid, nitrat,

ferrosiyanür, tartarat, laktat veya glikolat; yükseltgen maddeler ise sodyum klorat ve dikromattır.

Pigment Boyarmaddeleri: Tekstil materyalinin renklendirilmesinde organik ve anorganik pigmentler de kullanılır. Bunlar suda çözünmediklerinden elyaf ile aralarında afinite söz konusu değildir. Kimyasal bağ ve koloidal adsorpsiyon yapamazlar. Bu nedenle klasik anlamda bir boyama meydana getiremezler. Pigment boyarmadde olarak suda çözünmeyen azoik boyarmaddeler, küpe boyarmaddeleri, anilin siyahı, fetalosiyaninler kullanılır. Azoik pigmentlerin çoğu, elyaf üzerinde oluşturulanlarla aynıdır.

Bazik Boyarmaddeler: Bazik boyarmaddeler çözünürleştirici grubu bulunmayan organik bazlardır. Ancak tuzları şeklinde iken suda çözünebilirler. 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 (Özcan, 1978).

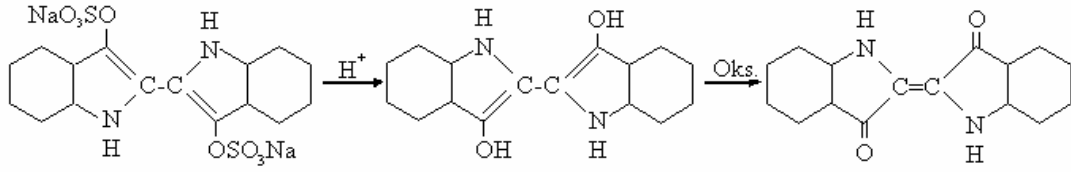
Küpe boyarmaddeleri: Küpe boyarmaddeleri başlıca selülozik ve kısmen de protein elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan boyarmaddeler olup, bazı doğal kökenli üyeleri çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Örneğin doğal indigo, sentetik indigonun kullanılmasından 5000 yıl önce Hindistan’ da yetişen bir bitki olan *indigofera*’dan elde edilmekte ve boyacılıkta kullanılmaktaydı. Küpe boyarmaddeleri moleküllerinde halkaya bağlı ve halka elektronlarıyla konjuge durumunda olan en az iki oksijen atomu içeren suda çözünmeyen ve renkli bileşiklerdir. Alkali ortamda bir indirgenle muamele edildiklerinde bu oksijenler, kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu işleme küpeleme, meydana gelen ürüne de küpe veya sodyum leuko bileşiği denir. Leuko bileşiklerinin de direkt boyarmaddeler gibi selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksektir (Özcan, 1978).



Şekil 2.1. Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.

Çözünür küpe boyarmaddeleri: 1921 yılında Bader ve Sünder tarafından keşfedilen çözünür küpe boyarmaddeler, indigoid ve antrakinoid boyarmaddelerin leuko bileşiklerinin sülfürik asitle meydana getirdikleri mono esterlerin mono sodyum tuzlarıdır. Sudaki

çözünürlüklerinin yüksek oluşuyla küpe boyarmaddelerinden ayrılırlar. Elyaf içlerine diffüze edildikten sonra boyarmadde pigmentine dönüştürülürler (Özcan, 1978).



Şekil 2.2. Çözünür Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.

2.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Pamuklu tekstil endüstrisi üretim sistemi haşıl sökme, pişirme, ağartma, merserizasyon işlemi, baskı, çalkalama, yeniden haşıllama ve bitirme işlemlerinden oluşmaktadır. Pamuklu tekstil atıkları alkali özellikte, işlenen boyanın renginde ve debisi yüksek atıklardır. Pamuklu, yünlü ve sentetik tekstil endüstrilerinde işlem değişimi, kimyasal madde değişimi ve bitim işlemlerinin değişimi atıksularının karakterinin de çok değişmesine neden olmaktadır. Tekstil endüstrisinde atıksular miktar ve bileşim yönünden çok değişkendirler. Bu atıklar liflerde mevcut olan doğal safsızlıklar ve sistemlerde kullanılan kimyasal maddelerdir. Pamuklu kumaş üretim yöntemi şematik olarak Şekil 2.3’de görülmektedir.

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının kirlilik unsurları; organik madde içeriğinin yüksek oluşu, pH’nın yüksek oluşu, toksik maddelerin bulunması, sıcaklığın yüksek oluşu, deterjan ve sabun içeriğinin olması, yağ ve gres, sülfür, katı maddeler ve alkalinite içermesi şeklinde özetlenebilir. Tekstil atıksularında çoğunlukla, boyalar, taşıyıcılar, krom ve türevleri ile sülfür bulunabilmektedir. Boyamada ayrışmaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boya artıkları da biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır ve zor ayrışır.

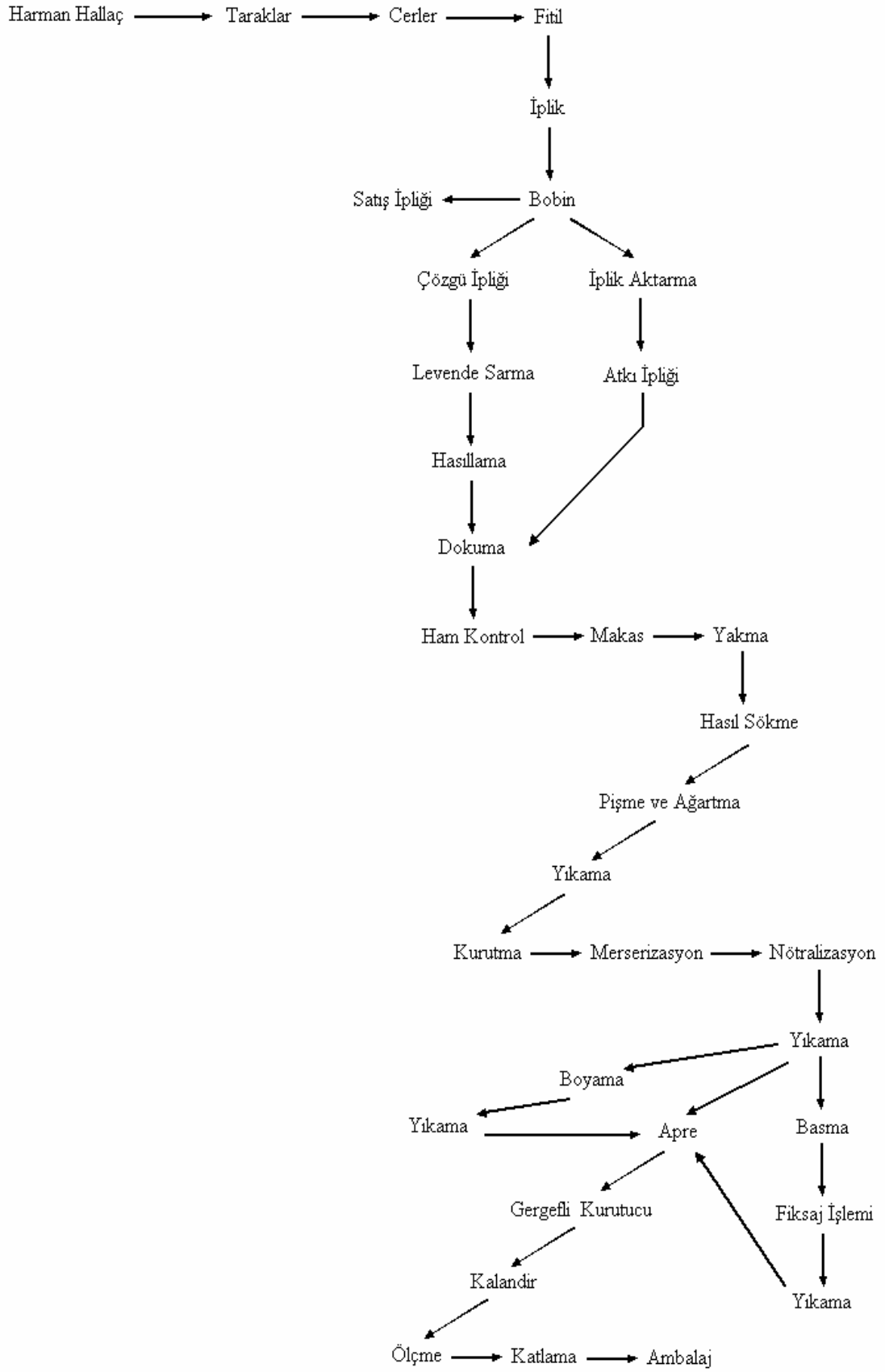
Pamuklu tekstil atıkları biyolojik ayrışabilir olmakla beraber, bazen biyolojik sistemlerde olumsuz durumlara neden olabilirler. Ayrıca atıksulardaki pH’nın yüksek olması (pH>9,5) biyolojik arıtmayı engeller. Bu nedenle biyolojik arıtma öncesi pH’nın ayarlanması gereklidir. Atıksuda bazı toksik bileşikler (boyalardan gelen kromatlar, sülfürler, klorürler ve hidrojen peroksit gibi) bulunabilmektedir. Atıksu, biyolojik arıtım için besin maddeleri (N ve P) yönünden eksiklik gösterebilir. Azotlu atıklar boyama işlemlerinden suya karışmaktadır. Ancak bazı işletmelerde atıksudaki fosfor içeriği yüksek olabilmektedir. Suyun kalite ve miktarında da gün boyunca büyük değişimler olmaktadır. Bu nedenle dengeleme işlemi gerekmektedir. Pamuklu tekstil atıksuları çok ince lifleri içerebildiklerinden ve bunlar damlatmalı filtreleri tıkayabilecekleri ve arıtma tesisinin mekanik aksamını bozabileceklerinden bunların sudan uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla sistemlerde ince ızgara ve elekler kullanılmaktadır.

Pamuklu tekstil fabrikalarında kirlilik yaratan işlemlerden birisi haşıllamadır. Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, çeşitli selülozlar ve sentetiklerdir. Nişasta bileşikleri yerine Karboksi Metil Selüloz (CMC) yani sentetik haşıl maddelerinin kullanımı BOİ' yi azaltır. CMC ve diğer haşıl maddeleri 5 günde çok düşük BOİ verirler. Ancak bu bileşikler daha uzun sürede daha yüksek BOİ (BOİ₂₀) verirler. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16'sını, toplam BOİ'nin %53'ünü toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin %6'sını teşkil etmektedir (Özcan,1987).

Haşıl sökme maddesi olarak polivinil alkol kullanılmaktadır. Bu madde, deterjan/su çözeltisi ile uzaklaştırılabilir. Atıksularda bulunan deterjanlar biyolojik sistemlerde köpük problemi yaratırlar ve 1 ppm konsantrasyonda bakteriler için öldürücü olabilmektedir. Haşıl sökme işlemi sonunda AKM (askıda katı madde), ÇKM (çözünmüş katı madde), yağ ve gres içeren atıklar suya karışmaktadır. Bu işlemin atıkları, kumaş üretimi sonucu meydana gelen katı atığın % 50'sini oluşturmaktadır. Atıksulardaki polivinil alkol, biyolojik olarak yavaş bir şekilde ayrışmakta ve atıksulardaki KOİ'nin önemli bir bölümünü teşkil etmektedir. Son yıllarda, polivinil alkole uyum sağlayan mikroorganizmalar geliştirilmiş, biyolojik olarak ayrışabilmesi hızlandırılmıştır (Şengül, 1982).

Pamuklu tekstil endüstrisinde pişirme işlemi için kullanılan en önemli kimyasal madde kostik soda (NaOH)'dır. Bu işlem sonucunda, NaOH içeren bazik atıksular oluşmaktadır. Pişirme işleminde kullanılan yüzey aktif maddeler ve sodyum fosfat atıksulara karışmaktadır. Atıksularda ayrıca kullanılan pamuğun % 3–4'ü oranında pamuk yağları da bulunabilir. Pişirme işlemi atıksuları; kuvvetli alkali (pH>12), koyu renkli ve pamuktan gelen safsızlıkları içeren atıklardır. Atıksuyun ÇKM ve yağ konsantrasyonu yüksek, AKM içeriği düşüktür. Ağartma işlemi hidrojen peroksit ile yapılmaktadır. Bu işlem sonunda oluşan kirlilik yükleri düşüktür. Ağartma işlemi sonucunda oluşan atıksuda, ÇKM, sodyum silikat, sodyum hidroksit ve sodyum fosfat gibi anorganik katı maddeler ile deterjanlar ve benzeri organik maddeler mevcut olabilir.

Merserizasyon işleminde derişik NaOH kullanılmaktadır. Bu işlem sonucunda oluşan atıksu, kuvvetli alkali (pH=12–13) karakterdedir ve BOİ konsantrasyonu düşüktür. NaOH ile birlikte merserizasyon işleminde penetrant (nüfuz edici) maddeler kullanılır. NaOH, toplam atıksu hacminin %19'unu, BOİ'nin %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin %60'ını oluşturur. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları kompozit atığın geri kalan kısmını oluştururlar. Bunlar toplam atığın hacimce %65'ini BOİ'nin %10'unu TKM'nin %2'sini ve toplam alkalinitenin %34'ünü teşkil ederler. Büyük işletmelerde, NaOH geri kazanılmakta ve yeniden kullanım için derişik hale getirilmektedir (Şengül, 1982).



Şekil 2.3. Pamuklu Kumaş Üretimi Akım Şeması (Şengül, 1982).

Bazı işletmelerde su geçirmezlik, alev almazlık, buruşmazlık ve benzeri apre işlemlerinden gelen atıklar hacimce küçük miktarlardadır. Uygulanan kimyasal madde; ıslatma, işleme alma ve kurutma gibi nedenlerle küçük miktarlarda atıksu oluşturmaktadır. Pamuklu kumaşların istenen renge göre boyanması işlemi sonucunda boya atıklarını da içeren yüksek renk konsantrasyonlarına sahip atıksular oluşmaktadır. Boyama işlemi atıksularında çözünmüş katı madde miktarı ve KOİ yüksektir (Neamtu ve diğ., 2003). Pamuklu tekstil üretim sistemi sırasında oluşan kirlilik yükleri Tablo 2.1’de görülmektedir.

Tablo 2.1. Pamuklu Tekstil Üretim Sistemi Atıksuları Kirlilik Yükleri (Nemerow, 1978).

Bölüm	Proses	(g) BOİ/ 1000 (g)kumaş	Toplamın Yüzdesi
Haşıl Sökme		53	35
Pişirme	Basınçlı pişirme, birinci temizleme	53	16
	Basınçlı pişirme, ikinci temizleme	8	1
-	Sürekli temizlemeli	42	15
	Ortalama	47	
	Pişirme (alt toplam)		32
Boyama		0,5–32	15–30
Baskı	Renkli baskı atıkları	12	7
	Baskı işleminden sonra sabunla yıkama	17–30	17–30
	Baskı işleminden sonra deterjanla yıkama	7	7
	Baskı (alt toplam)		15–35
Ağartma	Hipoklorit ile ağartma	8	3
	Peroksit ile ağartma	3	1
Merserizasyon		6	1

2.3. Tekstil Atık Sularında Renk Giderim Yöntemleri

2.3.1. Biyolojik Arıtma

Tekstil atıksularında boyaların karışık olarak bulunmasından ve ayrıca boyarmaddelerin özellikle çevre şartlarına karşı dayanıklı olması istendiğinden dolayı boyarmaddelerin biyolojik arıtımında renk her zaman sorun olmuştur. Genel olarak tekstil atıksularının arıtımında aktif çamur kullanılmakta olup, yakın bir zamana kadar tatmin edici boyutta çalışan bir biyolojik

arıtma tesisi kurulamamış ve genel olarak aktif çamur sistemi uygulandığı için de, arıtmadan çıkan sular her zaman renkli olmuştur. Örneğin ICI bununla ilgili pek çok araştırma yapmış olmasına rağmen, özellikle tekstil atıksularının sürekli değişen bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır. Hali hazırdaki sistemler pratik olmaktan çok uzak olup, uygulanmalarında sorunlarla karşılaşmaktadır. Eğer arazi şartları uygunsa aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak flokülasyon-koagülasyon yöntemi ile kullanılabilir. Ancak bunun da doğal sonucu olarak ortaya çok fazla miktarda çamur çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu çamurların giderimi de maliyeti artırmaktadır.

Son zamanlarda, tekstil atıksularının anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyarmaddelerinin sahip olduğu çift azo bağının parçalanmasında kullanılmakta ve ortaya çıkan parçalanma ürünleri ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmektedir. Aerobik sistem olarak en uygun aerobik filtreler görülmektedir. Bunun nedeni, mikroorganizmaları filtre malzemesinde tutarak, ortamdaki atıksuya adapte olmuş organizmaların oluşmasına yardım etmesinden kaynaklanmaktadır (Başbüyük ve diğ., 1998).

Anaerobik arıtma yöntemi her ne kadar renk giderimi sağlamada olumlu sonuçlar vermesine rağmen hâlihazırda çözülmesi gereken birtakım sorunlar vardır. Örneğin, laboratuvar şartlarında iyi sonuçlar alınmasına rağmen gerçek bir tekstil atıksuyuna uygulanması birtakım sorunları ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca ortamda sülfat ya da nitrat tuzlarının bulunması sistemin verimini azaltmaktadır. Buna ek olarak ortamda hidrojen sülfür gazının oluşması bir başka problemdir. Anaerobik sistemin bir başka eksikliği ise mutlak surette aerobik bir sisteme ihtiyaç duyulmasıdır. Bunun nedeni ise ortamda azo-boyarmaddelerin parçalanmasından oluşan aromatik aminlerin anaerobik olarak parçalanmasının zorluğudur.

2.3.2. Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyar maddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Hazel, 1995).

Bu amaçla organik polimer kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimer inorganik maddelere göre daha iyi renk giderim verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyalar ayrıca kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan

flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Yukarıda bahsedilen boyar maddelerin koagülasyon-flokülasyonla uzaklaştırılmasında pekiyi sonuç alınamamaktadır. Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı son derece kolay çökelmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olmaktadır. Bundan dolayı koagülasyon-flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur (Marmagne ve diğ., 1996).

2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemlerini indirgeme ve oksidasyon olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Oksitleme teknikleri genel olarak klorla, klordioksitle, hidrojen peroksitle ve ozonla olmaktadır. Ozondan daha sonra bahsedilecektir.

Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu yöntemle pek çok boyarmaddelerin renginin giderilebilmesine rağmen tamamen giderimi sağlamak mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorin bileşiklerinin alıcı su ortamında olumsuz birtakım etkileri söz konusudur.

Klordioksit (ClO_2), klordan daha az etkilidir ve tam bir renk giderimi sağlayamaz. Buna ek olarak bazı boya grupları üzerine ise hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, disperse ve anyonik metalik boyarmaddelere karşı daha etkilidir. Son renk giderme sistemi olarak uygulanabilir.

Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda Fe^{+2} ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyarmaddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyarmaddelerin rengini gidermekte oldukça etkindir (Lin ve diğ., 1995). Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetidir.

Kimyasal indirgeme, tekstil atıksularının renginin giderilmesinde genellikle ön arıtmada kullanılan yöntemlerden birisidir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ile birlikte aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması azo boyarmaddelerin parçalanmasından çok daha kolaydır. Pek çok azo boyarmadde için kimyasal indirgenme hayli etkin bir renk giderme yöntemidir. Bu amaçla en yaygın kullanılan kimyasal sodyum hiposülfittir. Bu amaçla kullanılan diğer indirgen kimyasallar olarak formamidin sülfürik asit, sodyum borhidit, sodyum formaldehit sulfooksalat ve kalay (II) klorit sayılabilir.

2.3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve disperse boyalar için uygun olduğu fakat direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir (McKay ve diğ., 1982). Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atıksu bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun yenilenmesi gerekir.

Tekstil atıksularının renginin giderilmesi amacıyla aktif karbona ek olarak değişik adsorban maddeler denenmektedir. Silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kül ve kömür gibi bir takım diğer ucuz adsorbanlar bunlara örnek verilebilir. Bu tipteki düşük maliyetli ucuz adsorbanlarla yapılan çalışmalarda, aktif karbonun en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak ekonomik olarak kil, şeker kamışı posası ve mısır bitkisi daha ağır basmaktadır (Naassar ve diğ., 1991).

Adsorpsiyon teknolojisi, renk giderimi amacıyla şu ana kadar yaygın olarak çalışılmış ve çalışmaya 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. Örneğin bu kullanılmış adsorbanların yakma işlemi, endüstriyel atık olması nedeniyle zararlı atıklar sınıfına dâhil edilecek ve bu da maliyeti artıracaktır.

2.3.5. Membran Sistemleri

Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodiyaliz sayılabilir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılmaya başlanmıştır (Elliot, 1996). Membran sistemlerinin atıksudan boyayı uzaklaştırması, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır. Membran firmaları, özellikle boyar maddelerin giderilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bir başka sistem ise ters osmozla ozonun bir arada kullanılmasıdır. Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli sorunlardan biri, membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin sanayide kullanılabilmesi için, membran sisteminin ve membranda yoğunlaşan madde arıtımının birlikte sunulması gerekir.

2.3.6. Ozon

Ozon, tekstil atıksularının arıtılmasında uygun arıtma yöntemi gibi görülmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemi olabilir. Özellikle tekstil endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım ve gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Buna ek olarak ozon çoğu zaman rengin tamamını ortadan kaldırmakta başarılı olamamaktadır. Örneğin 1995’de İngiltere’de 2 milyon Sterlin yatırımla kurulan bir tesisin bir takım problemleri olduğu ve özellikle rengin tamamını ortadan kaldıramadığı belirtilmiştir (Churchley ve diğ., 1994). Hatta her ne kadar ozon çok iyi bir renk giderimi yapıyormuş gibi görünüyorsa da teknoloji olarak uygulandığında birçok sorunların ortaya çıktığı görülmüştür. Bir başka problem ise boyar maddeleri ozon tarafından parçalanma ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yönündedir. Ayrıca bazı boyarmaddeler ozonla hemen reaksiyona girerken, metal içeren ve antrakinin boyarmaddelerin ozonla parçalanmaya karşı oldukça dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Böylece ozonla reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürünlerin hala renkli olması verimin düşük olduğunu göstermektedir (Dubrow ve diğ., 1996). Genelde ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen, maliyeti yüksektir. Ayrıca pek çok boyarmadde kükürt, klorür ve klor içerdiğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir.

2.3.7. Elektrokimyasal Teknoloji

Elektrokimyasal teknolojinin kullanımı 1970’lere rastlamaktadır. Bu teknoloji Kuzey Amerika’da yaygın olarak ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin flok oluşturan bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama, inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökelmeden daha iyi bir çökelme verimi sağlanabilir. Bu teknoloji aynı zamanda KOİ, BOİ, AKM, TOK (toplam organik karbon), ÇKM ve krom, bakır, molibden ve çinko gibi ağır metallerin gideriminde de etkindir.

Sistem genel olarak ortama demir hidroksitleri oluşturmak üzere elektrokimyasal hücre olarak çelik elektrodu kullanılır. Tam boyuttaki bir sistemde, hücre fiberglastan yapılmış olup, birbirinden küçük aralıklarda ayrılmış bir dizi elektrodu içerir. Atıksu bu boşluklara akıtılarak elektrotlarla temas ettirilir. Hücrenin elektrotlarının iki ucundan doğru akım uygulanır. Elektrik akımı bir elektrottan diğerine doğru akarken elektronun pozitif kısmı (anot) demir iyonlarını bırakır. Negatif tarafta ise (katot) su hidrojen gazı ve hidroksil iyonlarına ayrışır. Elektrot olarak alüminyum iyonları kullanıldığında alüminyum iyonlarının bir kombinasyonu oluşmaktadır.

Atıksuyun pH'ı, Fe⁺² iyonlarının çökmesi için uygun bir değere ayarlanmaktadır. Atıksu buradan bir çökeltme havuzuna alınır. Bu aşamada duruma göre flok kalitesini ve çökeltme verimini artırmak üzere bir miktar polimer eklemesi yapılabilir. Bu teknoloji renk, KOİ, TOK, AKM ve ağır metallerin tekstil atıksularının uzaklaştırılmasında kullanılmakla beraber bu sistem kullanıldığında bir başka sistemlerle birlikte kullanılmalıdır (Wilcock ve diğ., 1996).

2.3.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

UV Oksidasyonu: UV ışınları tek başına kullanıldığında sınırlı bir oksidasyon gücüne sahiptir. UV'nin oksidan olarak bazı organik maddeler üzerine etkinliği bulunmaktadır. UV ile oksidasyonda metal tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında TiO₂ en etkin ve yaygın olarak kullanılan katalizördür. UV ışınları kuvvetli dezenfektan etkiye sahiptir. Dezenfeksiyon amacıyla UV teknolojisinin geliştirilmesi sonucu UV'nin oksidan olarak kullanımı konusundaki araştırmaları artırmış ve bu konuda özellikle diğer oksidanlarla birlikte kullanımı için önemli gelişmeler olmuştur. UV bazı organik maddeleri moleküllerde bağ ayrılması ve serbest radikal oluşumu ile parçalar. Humik asitler seyreltik çözeltilerinde UV ışınımı ile foto oksidasyona uğrar (Tünay, 1996). Bu değişimle humik asitler tamamen parçalanmaz ancak TOK muhtevası azalır ve renk hafifler. Parçalanmanın temel mekanizması dekarboksilasyon olarak belirlenmiştir. Parçalanma sonucu humik asitler keton, karbonil, fenol gibi nispeten basit moleküllere ayrılır. Çeşitli organik maddelerin oksidasyonunda UV etkisi çözülmüş oksijenle



oluşumuna dayandırılmaktadır (Eşitlik 4.1). O₂⁻ ise;



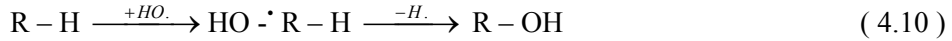
reaksiyonları ile H₂O₂ oluşturur. Ortaya çıkan radikal türler oksidasyonda etkin olur. Ayrıca H₂O₂,UV ile önemli oksitleyici etkiye sahiptir.

UV/H₂O₂ Oksidasyonu: Hidrojen peroksitin UV ile ışınlaması foto-dekompozisyon ile önce çok kuvvetli bir oksidan olan OH radikali oluşturur. OH radikali klordan 2,05 kere, H₂O₂'den 1,58 kere, ozondan 1,35 kere daha güçlüdür. Hidrojen peroksit UV reaksiyonları aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Tünay, 1996).





$\text{OH}\cdot$ radikali organik maddeleri hidrojen atomu çıkarılması, çifte bağlara katılma şeklinde oksitler. Oksitleme etkisi pH'a bağlıdır. Organik bileşik asit karakterde olduğunda pH'ın pK_a 'nın üzerine çıkması ile etki artar. Ancak pH arttıkça $\text{OH}\cdot$ da bozunacağından bir optimum pH vardır. UV/ H_2O_2 'nin fenol oksidasyonuna uygulanmasıyla;



reaksiyonu ile esas olarak hidrojen oluşumuna dayanan mekanizmalarla hidroksi benzen oluştuğu ve bunun önce benzokinin'a sonra organik asitlere dönüştüğü belirlenmiştir. UV/ H_2O_2 oksidasyonuna O_2 'de katkıda bulunmaktadır.

UV/Ozon ve H_2O_2 /Ozon Oksidasyonları: Ozon UV ışını altında:



oluşturarak etkili olmaktadır. H_2O_2 ise $\text{HO}_2\cdot$ oluşturarak ozon ile;



tepkimesi gereği $\text{O}_3\cdot$ hidroksil radikali oluşturur. Bu çerçevede ozon ve hidrojen peroksitle birlikte kullanılmaktadır. Radikal oluşumuna dayanan bu tepkimelerin en önemli dezavantajı sudaki bikarbonat gibi radikal harcayan iyonlardır ve alkalinitenin gidermesi gerekir (Tünay, 1996).

Fenton Sistemleri: Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı engelleyici atıksular ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon sisteminde, renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi, adsorbe de olabilir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları mevcuttur. Fenton reaktifinin işlerlik kazanmasında, H_2O_2 'nin maliyetinden dolayı uygun H_2O_2 konsantrasyonu seçimi çok önemlidir. Optimum bir H_2O_2 dozu için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat en iyi sonucu veren $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı hakkında bir uzlaşmaya varılamamıştır. Literatürde, fenton sistemindeki ideal katalizör/ H_2O_2 oranları 1/10 ile 1/40 arasında tavsiye edilmiştir (Tünay, 1996).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Tekstil boyama endüstrilerinden deşarj edilen atıksular, toplam askıda katı, çözülmüş katılar, yüksek KOİ, sıcaklık, asidite, alkalinite ve diğer çözülebilir maddeler ihtiva ettiklerinden dolayı önemli kirleticilerdir (Correia ve diğ., 1994). Renk haricindeki tüm kirleticiler kimyasal fiziksel ve biyolojik metotlarla önemli ölçüde azaltılabilirler. Tekstil boyama endüstrisinde renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon (McKay ve diğ., 1982; Yeh Ruth ve diğ., 1993; Yeh Ruth ve Adrian, 1995) ve kimyasal oksidasyon (Klare ve diğ., 1999; Montaña ve diğ., 2006; Ruppert ve diğ., 1993) gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilmektedir. Fakat hem koagülasyon hem de adsorpsiyon büyük miktarda çamur ve atık üretmektedir. Bununla birlikte adsorbent üretimi bu sistemlerin olumsuz yönlerinden biridir. Koagülasyonla renk gideriminde özellikle Al_2SO_4 , $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır (Kang ve diğ., 1997).

Biyolojik arıtma, deşarj standartlarının sağlanmasında uygun bir metot olarak ele alınmaktadır. Ancak, biyolojik arıtmıla yeterli renk giderimi sağlanamamaktadır. Ayrıca, bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır. Bazı çalışmalarda, boyar maddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve mantar türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi sağlanabilmektedir (Banat ve diğ., 1996).

Son zamanlarda ileri oksidasyon sistemleri (Advanced oxidation processes; AOPs) olarak bilinen ve hidroksil radikallerinin üretimine dayanan kimyasal arıtma metotları, OH radikallerinin yüksek oksitleme gücünden dolayı kirleticilerin parçalanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. O_3 (Sanchez ve diğ., 1998; Torrades ve diğ., 2001), H_2O_2 , Fenton sistemi (Tang ve Huang, 1996), UV/ H_2O_2 (Shu ve diğ., 1994), klorlama, ultrafiltrasyon (Calabro ve diğ., 1991), elektrokimyasal (Lin ve Peng, 1994) gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmektedir.

En yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon sistemleri; heterojen fotokatalitik oksidasyon, ozonla arıtma (sıklıkla H_2O_2 , UV ya da H_2O_2 /UV), H_2O_2 /UV sistemleri, fenton ve foto-fenton tipi reaksiyonlar (UV/ Fe^{+2}/H_2O_2) olarak belirtilmektedir (Solozhenko ve diğ., 1995; Bauer ve Fallmann, 1997; Chamarro ve diğ., 2001; Sun ve diğ., 1993). Fenton tipi reaksiyonlar olarak bilinen $Fe(III)+H_2O_2$, 550 nm dalga boyunun üzerinde foton adsorpsiyonu göstermektedir. Fenton kimyasalları boya atıksuyunun arıtımında sıkça kullanılmaktadır (Pérez ve diğ. 2002; Tang ve Huang, 1996). Hem koagülasyonun hem de katalitik oksidasyonun tek

avantajı sadece suda oksijen üretmek değildir. İleri oksidasyon sistemlerinden biri olan ve güçlü oksidasyon yeteneğine sahip fenton sistemi, Fe^{+2} kullanılarak OH üretmek amacıyla H_2O_2 ile tepkimeye girer. Bu sistem organik kirleticilerin parçalanması için önerilmektedir. Son zamanlarda Foto-Fenton oksidasyonu olarak bilinen ve UV ışını kullanarak Fenton reaksiyonunu hızlandıran demir ara ürünlerinin organik madde parçalanmasında kullanıldığı sistemler geliştirilmiştir (Pignatello ve diğ. 1999). Fakat yüksek enerji ihtiyacı veya kimyasalların aşırı kullanımı tüm ileri oksidasyon sistemlerinin önemli dezavantajlarıdır (Pérez ve diğ. 2002).

Yapılan bir çalışmada reaktif sarı 84 (RY84) ve reaktif kırmızı 120 (RR120) boyarmaddeleri kullanılarak bunların fenton reaktifi ile giderilmesi incelenmiştir. Uygulanan H_2O_2 dozunun büyük bir kısmı hızlı reaksiyonun ilk basamağında harcanır. Sistemin ilk dakikalarında fenton reaksiyonu üstündür ve reaksiyona girenlerin konsantrasyonlarındaki artış reaksiyon hızını direkt olarak artırır. Aynı çalışmada tüm H_2O_2 dozları için, temas süresinin artmasıyla renk gideriminin de arttığı görülmüştür. pH 3’de, 5 dakikalık temas süresinde, 1/20 Fe(II)/ H_2O_2 oranında RY84 ve RR120 için sırasıyla %88,03 ve %90,81’lik bir renk giderimi elde edilmiştir. 15 dakikalık temas süresi ve 1/20 Fe(II)/ H_2O_2 oranında ise RY84 için %97,53 ve RR120 için %98,02’lik bir renk giderimi söz konusu olmuştur. Aynı oksidasyon süresinden sonra RY84 için %81,34 ve RR120 için %85,05’lik bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Proses boyunca KOİ giderimi, TOK gideriminden daha etkili olmuştur. 1/15’lik Fe(II)/ H_2O_2 oranında ve 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra RY84 için, %97,25’lik renk giderimi, %55,20’lik KOİ ve %36,59 TOK giderimi elde edilmiştir (Neamtu ve Yediler, 2003).

Tüm bu verilere bakıldığında fenton sisteminin umut verici bir arıtma metodu olarak görülür. Goi ve Trapido (2002)’ye göre Fenton ve Foto-Fenton arıtımlarının işletme maliyetleri nitrofenol parçalanmasında kimyasallar ve elektrik enerji oranları için 3 m³ atıksu başına 6 US \$ olarak belirlenmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

Deneysel çalışma süresince GAP Tekstil San. ve Tic. A.Ş. (Malatya)' den alınan indigo tekstil boyama atıksuları kullanıldı. 14 hafta boyunca alınan numunelerde yapılan analizler sonucunda KOİ konsantrasyonunun 980–1860 mg/L, TOK konsantrasyonunun ise 580–735 aralığında olduğu tespit edildi. Ayrıca bu numunelerde yüksek renk (1250–4280 Pt-Co) değerleri ve 9,9–12,28 pH değerleri görüldü. Kot boyama endüstrisinden alınan bu numuneler düşük sıcaklıkta (+4°C) ve karanlık ortamda muhafaza edildi.

4.2. Analiz Metotları

Atıksu karakterizasyonu için KOİ, TOK, sülfat, sülfid, toplam azot, toplam fosfor, klor, AKM, TKM, pH ve iletkenlik tayin edildi. İletkenlik ve pH sırasıyla WTF–LF 330 ve Orion–SA 420A cihazlarıyla ölçüldü. TOK (Metot No:14879), klor (Metot No:14897), toplam azot (Metot No:14537), fosfat (Metot No:14543), sülfat (Metot No:14791), sülfid (Metot No:14779), klor, (Metot No:14897) ve kalıntı H₂O₂ (Metot No:14731) spektrofotometre ile ölçüldü (NOVA 60). Kalıntı demir AAS spektrometresi kullanılarak tayin edildi (ATI Unicam 929).

Atıksuyun rengi spektrofotometrik (Jenway 6105 UV/Vis) olarak tayin edildi. Her boya çözeltisi 300–800 nm dalga boyunda incelenmiş en uygun dalga boyu 400 nm olarak tayin edilmiştir. Standart metotlara uygun olarak renk, Pt-Co metoduyla, KOİ, potasyum dikromat titrimetrik metotla tayin edildi.

Atıksudaki TKM,UKM, AKM, ve KOİ ile renk konsantrasyonları, aşağıda belirtildiği gibi Standart Metot'lara göre analiz edildi (APHA ve diğ., 1985).

Toplam Katı Madde (TKM) Tayini: Bir porselen buharlaştırma kabı alınır. Sabit tartıma getirilmiş olan bu kap, hassas terazide tartılır. Bunun içine iyice karıştırılmış numuneden 100 ml konur. 103–105 °C'de etüvde en az 1 saat tutulur. Daha sonra kroze etüvden alınır, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu iki tartım yardımıyla, numunedeki toplam katı madde konsantrasyonu hesaplanır.

$$TKM(mg/L) = \frac{(A - B) \times 1000}{V}$$

Burada; A : Porselen kroze + içinde kalan maddelerin ağırlığı (mg) (103 °C'den sonra)

B: Porselen krozenin ağırlığı (mg)

V: Numune hacmi (ml)

Uçucu Katı Madde (UKM) Tayini: Toplam katı madde tayini yapıldıktan sonra kroze ve içinde kalan maddeler 550±50 °C’de fırında tutulur ve kroze desikatörde soğutulduktan sonra tekrar tartılır.

$$UKM(mg / L) = \frac{(A - C) \times 1000}{V}$$

Burada; A: Porselen kroze + içinde kalan maddelerin ağırlığı (mg) (103 °C’den sonra)

C: Porselen kroze + içinde kalan maddelerin ağırlığı (mg) (550 °C’den sonra)

V: Numune hacmi (ml).

Askıda Katı Madde (AKM) Tayini: Sabit tartıma getirilmiş fitre kağıdından belirli hacimdeki su numunesi filtrelendir. Filtre kağıdı üzerinde kalan maddelerle birlikte 103–105 °C’de etüvde kurutulduktan sonra tekrar tartılır. Bu iki tartım yardımıyla, numunedeki askıda katı madde konsantrasyonu hesaplanır.

$$AKM (mg/L) = (A-B). 1000 / V$$

Burada; A: Filtre kâğıdı ağırlığı + filtre edilemeyen katı maddelerin ağırlığı (mg) (103 °C’den sonra)

B: Filtre kâğıdı ağırlığı (mg)

V: Numune hacmi (ml)

KOI Tayini:

Kullanılan Çözeltiler:

1. Kristal Ag_2SO_4
2. Kristal $HgSO_4$ (analitik saflıkta)
3. Katı sülfamik asit,
4. Sülfürik Asit-Gümüş Sülfat Çözeltisi: (d=1,83 g/ml) derişik 1 L sülfürik asit içinde 6,6 gr. Ag_2SO_4 çözülerek hazırlanır. Çözünmenin tamamlanması bir iki gün sürer.
5. Standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 0,25 N: 103 °C’de 2 saat kurutulmuş $K_2Cr_2O_7$ ’den 12,2588 gr. 0,1 mg hassasiyetle tartılır, damıtık suda çözülüp 1000 ml.’ye tamamlanır.
6. Standard amonyum–demir-II–sülfat çözeltisi, 0,1 N: 39 gr. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ damıtık suda çözülür. 20 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir, soğutulur ve 1000 ml.’ye tamamlanır. Bu çözelti her kullanılışında potasyum dikromata karşı ayarlanır. Ayarlama; 10 ml 0,25 N. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi damıtık su ile 100 ml’ye seyreltilir. 30 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir, soğutulur, 2–3 damla (0,10 – 0,15 ml) ferroin indikatörü ilave edilir ve 0,10 N. Demir amonyum çözeltisi ile titre edilir.
7. 0,025 N. Potasyum Dikromat Çözeltisi: 0,25 N. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin, muayyen hacminin 10

misli seyreltilmesiyle hazırlanır.

8. Ferroin Çözeltisi: 1,735 gr. 1,10-fenanferolindihidrat 0,695 gr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile bir birlikte damıtık suda çözülüp 100 ml'ye tamamlanır.

Deneyin yapılışı:

1– 20 ml su numunesi veya damıtık su ile 20 ml'ye seyreltilmiş numune 500 ml'lik ağzı rodajlı bir balona alındı.

2– 5 ml gümüş sülfatlı sülfürik asit ve 0,4 gr. HgSO_4 ilave edilip karıştırıldı.

3–10 ml 0,25 N. Potasyum dikromat çözeltisi ilave edilir.

4– 25 ml-gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi yavaşça ilave edildi ve balon iyice karıştırılarak derhal soğutucuya bağlandı. Geri soğutucu altında çözelti 2 saat kaynatıldı, kaynamama düzgün olması için balonda birkaç tane cam boncuğu kullanıldı.

5– İki saatlik kaynama periyodu sonunda balon soğutuldu, soğutucu yıkandı ve balondaki çözelti yaklaşık 140 ml'ye damıtık su ile seyreltildi.

6– Birkaç damla ferroin indikatörü ilave edildi ve 0,1 N. Demir amonyum-II-sülfat çözeltisi ile indikatörün rengi mavi-yeşil üzerinden kırmızıya dönene kadar titre edildi. mg/L olarak KOİ miktarı aşağıdaki formülden hesaplandı:

$$\text{mg/L KOİ} = (V_0 - V_1) \cdot N \cdot 8000 / V$$

Burada;

V_0 = Şahide sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

V_1 = Numuneye sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

V = Alınan ml numune miktarı

N = Demir amonyum sülfat normalitesi.

Renk tayini: Platin-Kobalt Metodu (Standart Metotlar: 2120 B)

Örnek numuneler cam kapta toplanır. Makul bir periyot içerisinde renk tayini yapılır. Çünkü depolama esnasında renk üzerinde etkili olabilecek biyolojik ve fiziksel değişimler meydana gelebilir.

Kullanılan Cihazlar:

a. Nesler tüpü, eşit, 50 ml, uzun

b. pH metre, numunelerin pH'larını ölçmek için

Standart Hazırlama:

a. Eğer güvenilir bir potasyum kloroplatin satın alınamıyorsa, metalik platinden kloroplatinik asit hazırlanabilir. Ticari kloroplatinik asit kullanılmaz. Çünkü ticari kloroplatinik asit nem çekicidir ve platin içeriği çok çeşitlidir. Potasyum kloroplatin nem çekici değildir.

b. 1,246 g potasyum kloroplatin, K_2PtCl_6 (500 mg metalik Pt'ye eşit) ve 1,00 g kristalize kobalt klorit 100 ml HCl ile saf suda çözünür ve saf su ile 1000 ml'ye seyreltilir. Bu stok standart 500 birimlik bir renge sahiptir.

c. Eğer K_2PtCl_6 mevcut değilse, 500 mg saf metalik Pt sıcaklık yardımıyla su ortamında çözünür; konsantre HCl'nin sulu kısımları defalarca yinelenen evaporasyonla giderilir. Bu ürün 1,00 g kristalize $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile yukarıda anlatıldığı gibi çözülür.

d. Nesler tüplerinde saf su ile 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0 ve 7,0 ml stok renk standartları 50 ml'ye seyreltilerek 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 ve 70'lik renk standartları hazırlanır. Bu standartlar kullanılmadığı zamanlarda buharlaşmaya ve kirlenmeye karşı korunur.

Deneysel İşlem:

a. Bütün numunenin tahmini: incelenecek renk numunesi 50 ml'lik etiketlenmiş nesler tüplerine doldurulur ve standartlarla karşılaştırılır. Beyaza yakın tüpler arasında düşey olarak ya da yatay olarak belirli bir açıyla tutulup, tüpün içerisindeki sıvının ışığı yansıtıp yansıtmadığına bakılır. Bulanıklık varsa ve giderilmemişse görünen renk olarak rapor edilir. Renk 70 birimden fazla ise, renk standartları arasına düşürülünceye kadar bilinen oranlarda saf su ile seyreltilir.

b. Her numunenin pH'ı ölçülür.

Hesaplama:

a. Renk birimleri aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$\text{Renk Birimi} = \frac{Ax50}{B}$$

Burada;

A= seyreltilen numunenin tahmini rengi

B= seyreltme için alınan numunenin hacmi (ml)

b. Bütün sayılara karşılık gelen renk sonuçları belirlenir ve aşağıdaki tabloda olduğu gibi kaydedilir:

Renk Birimi	En yakın değerler
1-50	1
51-100	5
101-250	10
251-500	20

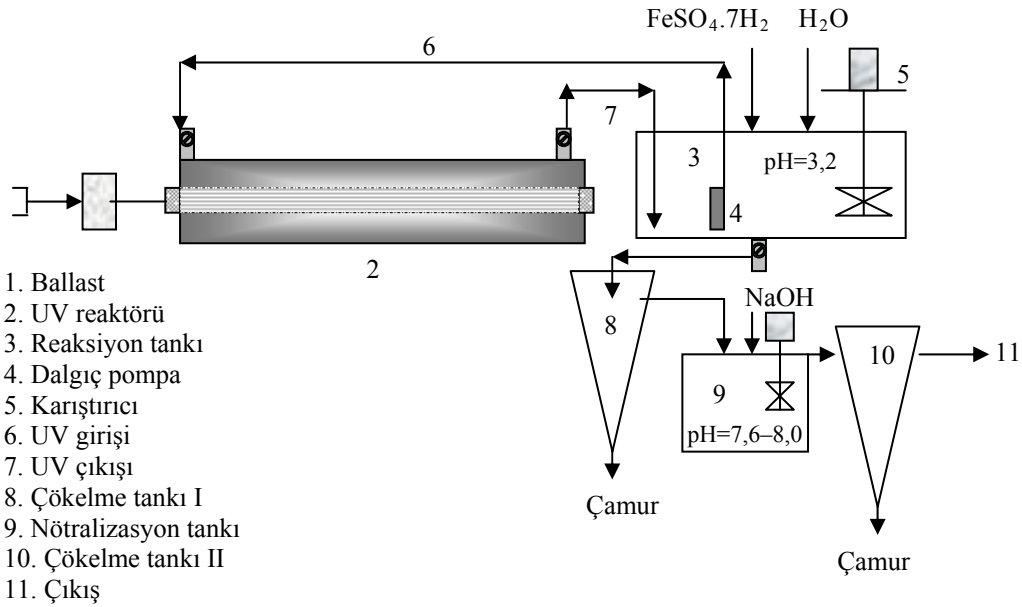
Deneysel çalışmalarda atıksularda renk tayini için numuneler 1/100 oranında seyreltilir. Çıkış sularında ise seyreltme yapılmadı.

4.3. pH Ayarı ile Fenton ve Foto-Fenton Oksidasyonu İçin Kullanılan Kimyasallar

pH ayarlamaları için % 98'lik H_2SO_4 ve saf NaOH (Merck) çözeltileri kullanıldı. Bütün çözeltiler, saf suyla hazırlandı. Doğal olarak hidroksil radikali ($OH^\bullet$) üretmek için atıksuya ağırlık/hacimce % 34'lük hidrojen peroksit (H_2O_2 ; Merck) ve % 99,5'lik Demir sülfat, ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; Merck) ilave edildi ve karıştırıldı.

4.4. Fotoreaktör

Arbiol tarafından (İstanbul, Türkiye) temin edilen tek lambalı UV pilot cihazı kullanılarak laboratuara yerleştirildi. Çalışmalarda 4,2 litre hacmindeki UV reaktörü kullanıldı. UV lambası 900 mm uzunluğunda 13 mm çapında 254 nm dalga boyunda ve 65 watt gücüne sahiptir. Lambayı mekanik olarak korumak ve sızdırmazlığı sağlamak için kuvars kılıf kullanılmaktadır. Besleme tankının merkezine, değişen hıza sahip bir karıştırıcı yerleştirildi. Laboratuvar ölçekli sistem şematik olarak da Şekil 4.1' de görülmektedir.



Şekil 4.1. Laboratuvar Ölçekli Foto-Fenton Sisteminin Şematik Görünümü.

4.5. Deneysel İşlemler

Deneyler gün ışığında Mayıs-Ağustos ayları arasında yaklaşık olarak 25–30 °C' de fenton sistemi kullanılarak yapıldı. Fenton reaksiyonları için 20cm çapında 50cm çözelti

derinliğine sahip olan cam imhoff hunileri kullanıldı. Çözeltilerin bulunduğu kısmın hacmi 1 L'dir. Atıksuyun 1 L'si ile fenton kimyasallarının tamamı karıştırılarak oluşturulan reaksiyon, bir karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırıldı. Reaksiyon tankı içinde indigo boyama atıksuyuna uygulandı. Demir iyonları ilave edilen boyama atıksuyunun uygun bir miktarı alınarak reaksiyon karışımları elde edildi. Bu karışımın pH'sını 3,2 ye getirmek için 2N H₂SO₄ ve 1M NaOH çözeltisi kullanıldı. Fenton için farklı karıştırma hızları (20–100 rpm) ve reaksiyon süreleri (15–120 dakika) kullanıldı. Foto-fenton reaksiyonlarında reaksiyon karışımının hacmi 7 L'dir. Reaksiyon, H₂O₂ ilave edilerek başlatıldı. Atıksuların oksidasyonunda kullanılan Foto-fenton deneyleri boyunca akış, reaktör içine daldırılan dalgıç pompa tarafından sağlandı. H₂O₂ miktarı FeSO₄.7H₂O miktarı pH ve karıştırma hızı gibi parametreler çalışıldı.

Fenton ve foto-fenton oksidasyonlarından sonra demirin çökmesini hızlandırmak için çıkış suyu nötral hale getirildi (pH 7,8–8,2). Çıkış suları analizlerden önce filtre edildi ve örnekler derhal analiz edildi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. pH'nın Etkisi

Yaygın olarak fenton reaksiyon sistemlerinde hesaba katılan başlıca inorganik reaksiyonlar $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren çeşitli inorganik türler arasında etkileşimler mevcuttur (Neamtu ve diğ., 2003). Bu etkileşimler aşağıda gösterilmiştir:

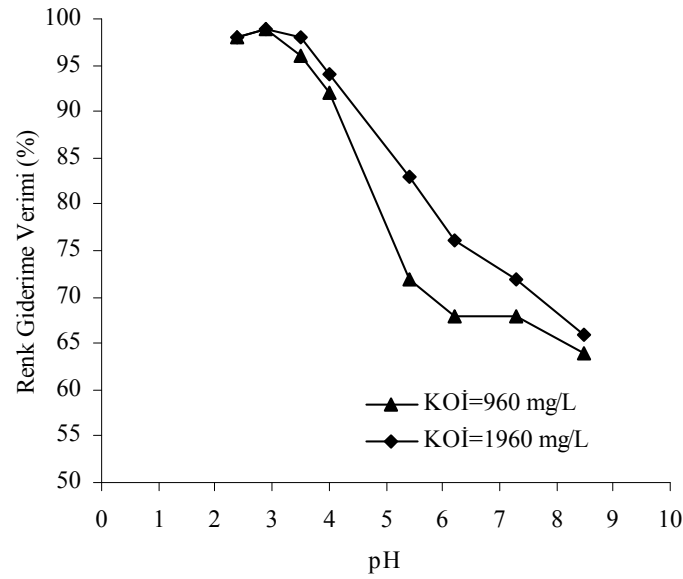


Işık altında Fe^{+3} sürekli olarak Fe^{+2} ye indirgenir.



Denklem 5.1'de gösterildiği gibi fenton sistemiyle üretilen OH miktarı pH'dan etkilenir. OH radikalleri özellikle asidik şartlar altında etkili bir şekilde biçimlenebilir. Atıksuyun maksimum döngüsünü sağlayan uygun pH'yı bulmak için reaksiyonlar 2,4–8,5 aralığındaki farklı pH değerlerinde yapıldı. pH ayarlamaları H_2SO_4 ya da NaOH kullanılarak yapıldı. Asidik, nötral ve bazik şartlar altında, farklı pH(2,4–8,5) değerlerinde sağlanan renk giderime verimleri Şekil 5.1'de gösterilmektedir.

Sonuçlar, pH değeri azalırken oksidasyon oranının arttığını göstermiştir. Her iki sistemde de uygun pH 2,8 olarak bulundu. Literatürde yüksek pH için düşük verim rapor edilmiştir (Pignatello ve diğ., 1992) ve bu durum $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'nin çökmesi ve formasyonu ile açıklanabilir (Denklem 5.1 ve 5.7).



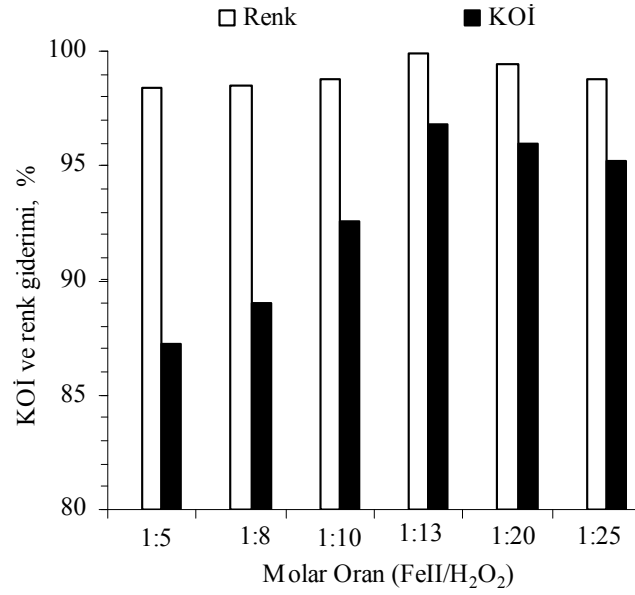
Şekil 5.1 Foto-Fenton Sisteminde İndigo Kot Boyama Atıksularının Renk Giderimi Üzerinde pH'nın Etkisi. Reaksiyon süresi 60 dakika, $C_o(KOİ)=960-1960$ mg/L, $C_o(Fe^{+2})=0,3$ mM Fe(II) ve $C_o(H_2O_2) = 4$ mM H_2O_2 .

Foto-Fenton sistemiyle yapılan uygun pH belirleme çalışmalarında iki farklı atıksu numunesi kullanıldı. Her iki atıksu numunesi için maksimum verim 60 dakikada %99 civarında renk giderme verimi sağlandı. Rivas ve diğerleri (2003) bu proseslerle zeytinyağı tesislerinin arıtımında optimum pH 2,5–3,0 arasında olduğunu bulmuşlardır. Fenton reaksiyonuyla sudan sentetik boyaların renk giderimi yapılarak elde edilen sonuçlara göre pH 3–4 arasındadır. Kwon ve diğerleri (1999) fenton kimyasalı kullanarak p-klorofenol oksidasyonunda pH 2–4 arasındaki değerlerde elde edilen sonuçlar arasında kayda değer bir farklılık gözlemlememişlerdir. Tang ve Chen (1996) aynı $Fe(II)/H_2O_2$ oranını kullanarak C.I Reaktif Kırmızı 120 boyasının parçalanmasında benzer sonuçları elde etmişlerdir. Pignatello (1999), ya göre Foto-Fenton reaksiyonu için uygun pH 2,8'dir. Elde edilen sonuçlar literatürler ile paralellik arz etmektedir.

Fenton sistemi çıkış sularındaki pH, demiri çöktürmek için en azından 8,0 olmalıdır (Stumm ve Morgan, 1996). Fakat Rivas ve diğ., (2004), koagülasyon için en uygun pH'nın 5,5 ve üzerinde olacağını belirtmektedir. Çalışmamızda fenton sistemi çıkış sularının pH'sı 2,8'den 8,0'a kadar yükseltilerek pH 8,0'da uygun çökelme ve organik madde giderimi elde edilmiştir. Bulgularımız Stumm ve Morgan, (1997) ile paralellik göstermektedir. Ancak pH 5,5'de uygun renk ve KOİ giderimi sağlanamamıştır. pH 5–7 arasında demirin çözünmesinden dolayı çıkış sularında renk giderimi düşük düzeyde kalmaktadır.

5.2. Başlangıç Fe^{+2} , Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresinin Etkisi

Fenton ve foto-fenton kimyasalıyla boyaların parçalanmasında H_2O_2 'nin maliyetinden dolayı bir uygun H_2O_2 konsantrasyonunun seçimi önemli bir noktadır. Deneylerde demir $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin 1/5, 1/8, 1/10, 1/13, 1/20 ve 1/25 başlangıç molar oranına dayanarak KOİ ve renk giderimi araştırıldı. Şekil 5.2'de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin başlangıç molar oranının bir fonksiyonu olarak KOİ renk gideriminde elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 5.2 İndigo Boyama Atıksuyunun Foto-Fentonla Arıtımı Esnasında KOİ ve Renk Giderimi Üzerine $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin Etkisi. Reaksiyon süresi 60 dakika, $C_o(\text{renk})=3860$ Pt-Co, $\text{pH}=3,2$ ve $C_o(\text{FeII})=0,30\text{mM}$.

Beklendiği gibi H_2O_2 'nin çoğu reaksiyonun ilk aşamasında tüketildi. Bu durum sistemin ilk dakikalarında fenton ve foto-fenton reaksiyonlarının kararlı oluşuyla ve tepkimeye giren maddelerin büyük bir yüzdesinin reaksiyon oranını hızlı bir şekilde artırmasıyla açıklanabilir.

Bütün H_2O_2 dozlarında, temas süresi arttıkça renk giderimi de arttığı tespit edildi. pH 2,8, 15 dakika temas süresi ve $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/13$ oranında indigo boyama atıksuyunun renk giderimi %82,6 olarak belirlendi. 60 dakika reaksiyon süresi ve aynı molar oranda renk giderimi %99,8 olarak elde edildi. İndigo boyama atıksuyunun parçalanması için fenton ve foto-fenton sistemlerinin bir kıyaslaması Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Aynı Atıksu İçin Fenton ve Foto-Fenton Proseslerinin Reaksiyon Sürelerinin Karşılaştırılması.

Zaman (dakika)	Fenton			Foto-Fenton		
	Renk verimi (%)	KOİ verimi (%)	TOK verimi (%)	Renk verimi (%)	KOİ verimi (%)	TOK verimi (%)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	86.44	66.44	36.93	96.86	97.86	46.83
40	92.22	70.62	44.82	97.42	98.22	57.96
60	96.64	76.24	56.64	99.77	98.44	68.68
120	97.17	82.64	78.26	98.96	97.41	67.81

Başlangıç şartlar: C_0 (KOİ) = 1080 mg/l; C_0 (TOK) = 618 mg/l C_0 (H_2O_2) = 4 mM; $C_0(Fe^{2+})$ = 0.30 mM.

Tüm H_2O_2 dozlarında temas süresi arttıkça renk giderimi de artmıştır. 20 dakika reaksiyon süresi, pH 3,2 ve $Fe(II)/H_2O_2=1/13$ molar oranında, indigo boyama atıksuyu için fenton ve foto-fenton sistemlerinde elde edilen renk giderimleri sırasıyla %86,44 ve %96,86'dır. Daha sonraki deneylerde bu oran kullanıldı. Dutta ve diğ. (2006) fenton sisteminde, metilen mavisinin parçalanmasında uygun $Fe(II)/H_2O_2$ oranını 1/15 olarak bulmuşlardır. 60 dakika reaksiyon süresinde fenton ve foto-fenton sistemleri için renk giderimleri sırasıyla %96,64 ve 99,77 olarak gerçekleşti. 60 dakika reaksiyon süresinde fenton sisteminde KOİ ve TOK verimleri sırasıyla %76,24 ve %56,64 idi. Foto-fenton sisteminde, aynı oksidasyon süresinde ve aynı atıksu numunesi için KOİ verimi %98,44 ve TOK giderime verimi %68,68 düzeyinde kaldı. Fenton sisteminde 120 dakika temas süresinde %97,17 oranında renk giderimi, %82,64 oranında KOİ giderimi ve %78.26 oranında TOK giderimi elde edildi. Foto-fentonda ise aynı atıksu numuneleri ve aynı oksidasyon süresi için renk, KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla %98,96, %97,41 ve %67,81 olarak bulundu. Fenton ve foto-fenton sistemleri ile yapılan çalışmalar süresince, KOİ gideriminin TOK gideriminden daha etkili olduğu görüldü. Düşük TOK giderim oranları geçerli oksidasyon şartları altında tamamıyla mineralize olmayan boyarmaddenin parçalanmasıyla ve daha küçük moleküler organik parçaların üretimiyle açıklanabilir.

5.3. Fenton Oksidasyonu

Fenton ve Foto-Fenton sistemlerinin arıtma verimlerini belirlemek için yapılan çalışmalarda, farklı 14 atıksu numunesi kullanıldı. Her iki sistem için uygun pH 2,8 olarak belirlendi (Şekil 5.1). Çalışma süresince en iyi renk, KOİ, TOK ve AKM verimleri, $Fe(II)/H_2O_2=1/13$ molar oranı ve Fe^{+2} konsantrasyonunun 0.30mM ve 4mM H_2O_2 olduğu

şartlarda sağlandı (Şekil 5.2). Kim ve Huh, (1997), optimum $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ molar oranının 1/12,5 olduğunu, Lopez ve diğ., (2004) ise 1/20 olduğunu belirtmektedirler. Fenton oksidasyonu için en uygun reaksiyon süresi, 120 dakika olarak tespit edildi ve tüm çalışmalarda bu süre kullanıldı (Tablo 5.1).

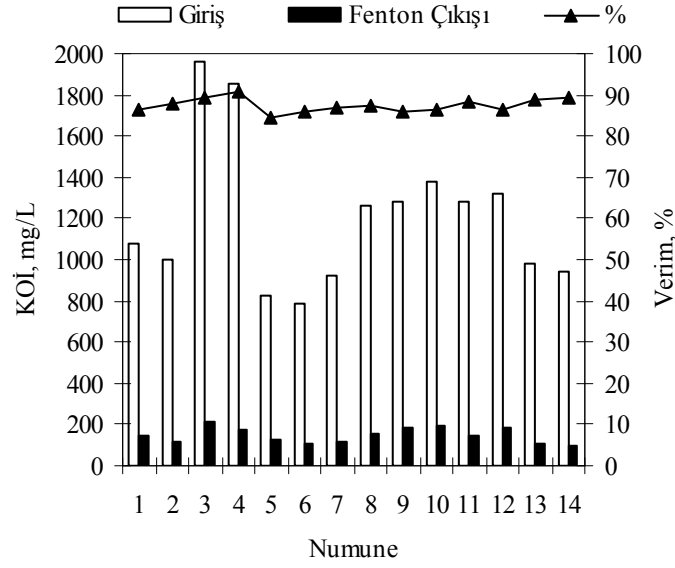
Fenton sistemi ile yaptığımız çalışmalarda, %84–91 oranında KOİ giderimi sağlanmakta (Şekil 5.3) ve çıkış sularındaki KOİ konsantrasyonu 100–210 mg/L arasında değişmektedir (Tablo 5.2).

Çalışmalarımızda, atıksudaki KOİ konsantrasyonunun 1960 mg/L olması halinde çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonunun 200 mg/L'nin üzerinde olduğu, girişteki KOİ konsantrasyonunun bu değerin altında olması durumunda çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonunun 200 mg/L sınır değerinin altında kaldığı görüldü. Bu çalışma süresince, atıksudaki KOİ yükünün sistem verimine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edildi.

Fenton sistemi ile KOİ giderim etkinliğinin %45'den (Kim ve diğ., 2001) %85'e (Roddy ve Choi, 1999) kadar aralıkta gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. Wang ve diğ., (2000) ile Lau ve diğ., (2001) ise, fenton oksidasyonunu takip eden demir çökelmesinin, KOİ'nin %20-80'inin gideriminden sorumlu olduğunu belirtmektedirler. Diğer bir çalışmada, disperse ve reaktif boya giderimi için kimyasal çökeltme ve fenton sistemleri karşılaştırılmıştır. Kimyasal koagülasyona oranla fenton sisteminin daha etkili olduğu belirtilmiştir. Kimyasal koagülasyonla % 49,63 KOİ giderilmesine karşın fenton oksidasyonu ile yaklaşık % 90 KOİ gideriminin gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir (Kim ve diğ., 2004). Fenton sistemiyle yaptığımız çalışmalarda KOİ verimi literatür bulgularıyla örtüşmektedir.

Tablo 5.2. Fenton sisteminde farklı atıksu numunelerinin KOİ giderme verimleri.

Numune Sayısı	Giriş KOİ, mg/L	Çıkış KOİ, mg/L	Verim, %
1	1080	145	86,57
2	1000	120	88,00
3	1960	210	89,29
4	1850	170	90,81
5	830	130	84,34
6	790	110	86,08
7	920	120	86,96
8	1260	160	87,30
9	1280	180	85,94
10	1380	190	86,23
11	1280	150	88,28
12	1320	180	86,36
13	980	110	88,78
14	940	100	89,36



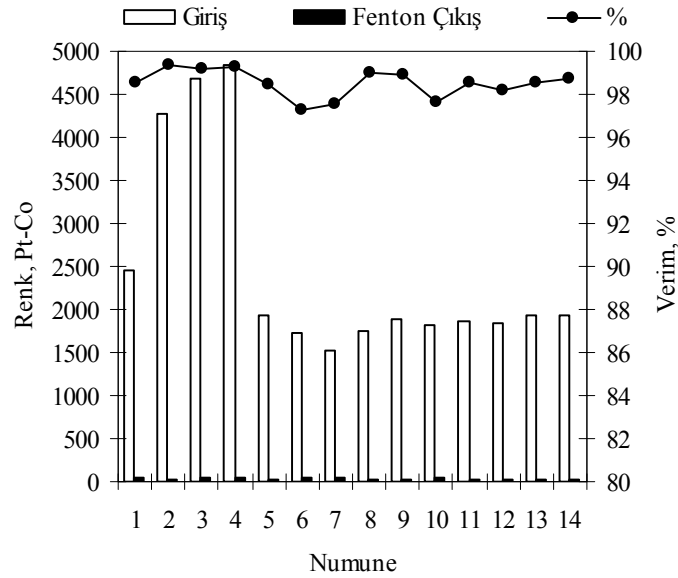
Şekil 5.3. Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin KOİ Giderme Verimleri.

Tekstil endüstrisi atıksularından alınan numunelerde yapılan analizler sonucunda renk konsantrasyonunun 1520–4830 Pt-Co olduğu ve atıksudaki rengin büyük farklılıklar gösterdiği tespit edildi. Fenton sistemiyle renk giderim çalışmaları sonucunda, çıkış suyundaki renk konsantrasyonları 16,8–47 Pt-Co düzeyine indirildiği ve KOİ’ye nispeten fenton sistemiyle renk veriminin daha yüksek düzeyde olduğu gözlemlendi. Atıksudaki rengin yüksek konsantrasyonlarında dahi %99’un üzerinde renk verimi elde edilebileceği sonucuna varıldı. Örneğin; Tablo 5.3 ve Şekil 5.4’de görüldüğü gibi 4830 Pt-Co renk konsantrasyonunda %99,24 renk giderimi sağlanmıştır. Fenton sisteminin renk verimi Tablo 5.3 ve Şekil 5.4’te belirtilmektedir. Literatürde de, renk ve koku gideriminde fenton sistemiyle önemli ölçüde azalmanın olacağı ve %92’den daha yüksek renk giderimi sağlandığı belirtilmiştir (Kim ve Huh, 1997). Kim ve diğ. (2004) fenton sistemiyle % 99, kimyasal çöktürme ile pH 6’da % 43,9 düzeylerinde renk gideriminin gerçekleştiğini vurgulamaktadırlar. Tekstil boya ürünleri çamurunda fenton sistemi ile yapılan çalışmada ise % 99,30 renk giderimi elde edilmiştir (Liu ve diğ., 2007). Aydın ve Sarıkaya (2002) ise fenton oksidasyonu ile alkaloid endüstri atıksularının ileri arıtımını çalışmışlar ve 30 dakikalık reaksiyon süresi için % 95 oranında renk giderimi sağlandığını belirtmişlerdir.

Literatürler ışığında fenton sistemiyle renk gideriminin daima % 95’in üzerinde sağlandığı, çalışmamızda ise bu oranın % 97’nin üzerinde olduğu görülmektedir (Tablo 5.3). Elde edilen bulgular, atıksuyun renk konsantrasyonlarındaki artışın sistem verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.3 Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin Renk Giderim Oranları.

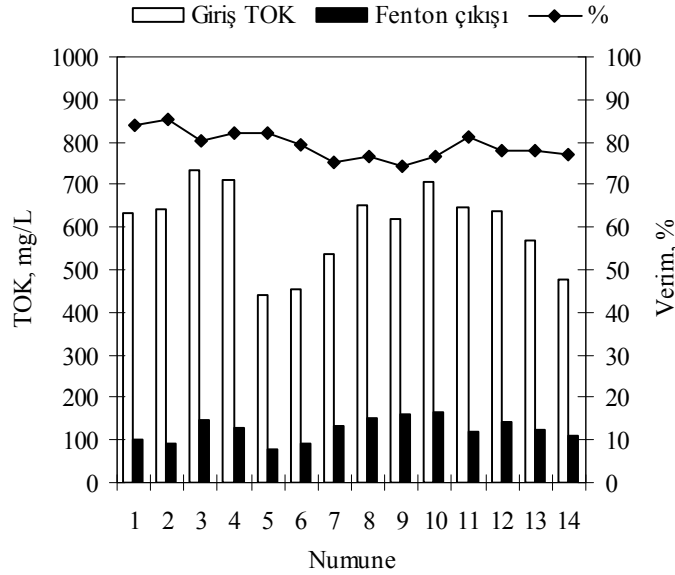
Numune Sayısı	Giriş Renk, Pt-Co	Çıkış Renk, Pt-Co	Verim, %
1	2450	35,4	98,56
2	4280	28,0	99,35
3	4680	39,6	99,15
4	4830	36,8	99,24
5	1940	29,6	98,47
6	1720	47,0	97,27
7	1520	37,0	97,57
8	1750	16,8	99,04
9	1890	20,1	98,94
10	1810	42,0	97,68
11	1860	27,0	98,55
12	1830	33,5	98,17
13	1938	28,0	98,56
14	1938	24,0	98,76

**Şekil 5.4.** Fenton sisteminde renk giderim oranları.

Fenton sistemiyle yapılan çalışmalarda atıksuda ve fenton sistemi çıkışındaki TOK konsantrasyonları ile arıtma verimleri Tablo 5.4 ve Şekil 5.5’de görülmektedir. Atıksuların TOK konsantrasyonları 442–735 mg/L arasında değişmektedir ve önemli bir salınım göstermemektedir. TOK verimi, renk ve KOİ’ye nispeten daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Fenton oksidasyonu sonucunda çıkış sularındaki TOK konsantrasyonu 79–159 mg/L aralığına düşmektedir. TOK verimi ise, %74–85 oranında sağlanmaktadır. Fenton sistemi ile yapılan benzer çalışmalarda Liu ve diğ. (2007) % 93,06, Perez ve diğ., (2002) yaklaşık % 65 oranında TOK giderimi elde etmişlerdir.

Tablo 5.4. Farklı Atıksuların Fenton Sistemiyle Arıtımında TOK verimleri.

Numune Sayısı	Giriş TOK, mg/L	Çıkış TOK, mg/L	Verim, %
1	634	102	83,91
2	642	94	85,36
3	735	146	80,14
4	712	128	82,02
5	442	79	82,13
6	453	93	79,47
7	536	132	75,37
8	650	152	76,62
9	618	159	74,27
10	705	164	76,74
11	645	121	81,24
12	639	142	77,78
13	568	126	77,82
14	476	109	77,10



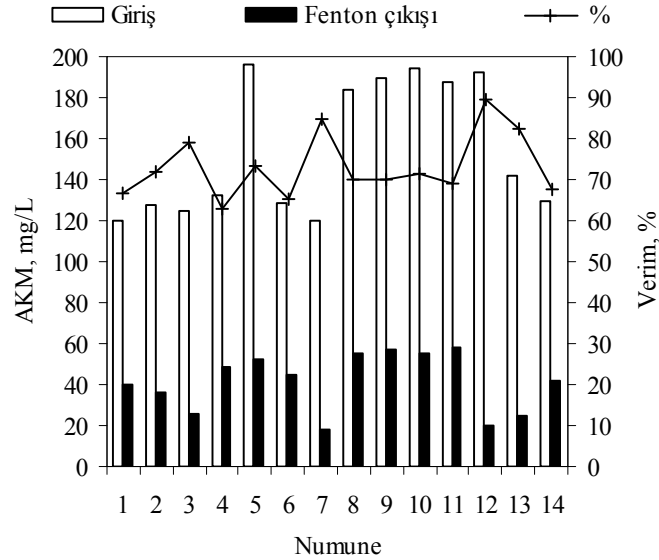
Şekil 5.5. Fenton sistemi ile TOK giderim oranları.

Fenton sistemin AKM verimleri ise Tablo 5.5 ve Şekil 5.6’da görülmektedir. Çıkış suyundaki AKM konsantrasyonu, 18–58 mg/L aralığında değişmektedir. AKM giderme verimi TOK verimi ile paralellik arz etmektedir. AKM konsantrasyonlarındaki salımlar arıtma verimini etkilememektedir. Fenton sistemi kullanılarak AKM, %62–89 oranında giderilmektedir. Fenton sistemiyle AKM giderimi konusunda literatür bilgileri sınırlı düzeydedir. Bulgularımız, Liu ve diğ. (2007)’nin sonuçlarıyla kıyaslandığında daha yüksek düzeyde AKM veriminin sağlandığını göstermektedir. Liu ve diğ. (2007) çıkış suyundaki AKM konsantrasyonunu 235 mg/L olarak bulmuşlardır.

Fenton sistemiyle yapılan deneysel çalışmalar süresince atıksudaki toplam katı madde konsantrasyonlarında zaman zaman yükselmeler görüldü. Bulgularımız, AKM'nin önemli ölçüde giderildiğini göstermektedir. Çıkış suyundaki toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı, girişe oranla çıkış sularında TKM daha yüksek çıkmaktadır. Benzer durum foto-fenton çalışmalarında da ortaya çıkmıştır.

Tablo 5.5. Farklı Atıksular için Fenton Sisteminde AKM verimleri.

Numune Sayısı	Giriş AKM, mg/L	Çıkış AKM, mg/L	Verim, %
1	120	40	66,67
2	128	36	71,88
3	125	26	79,20
4	132	49	62,88
5	196	52	73,47
6	129	45	65,12
7	120	18	85,00
8	184	55	70,11
9	190	57	70,00
10	194	55	71,65
11	188	58	69,15
12	192	20	89,58
13	142	25	82,39
14	130	42	67,69

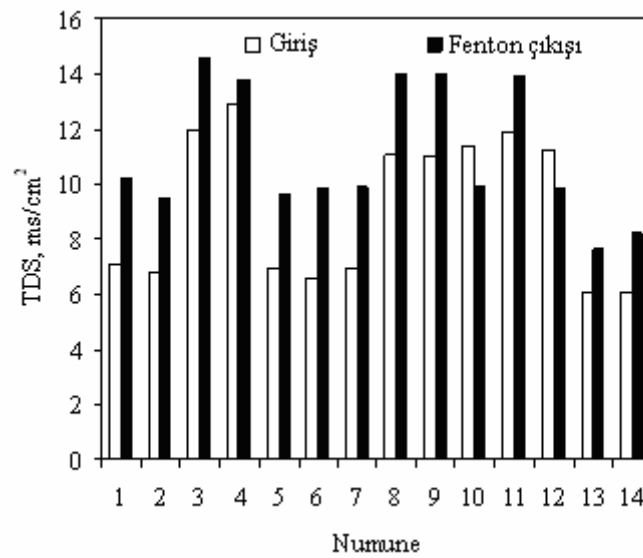


Şekil 5.6. Farklı Atıksu Numunelerinde Fenton Sisteminin AKM Giderme Verimleri.

Fenton sistemiyle sistem giriş ve çıkışında yapılan TDS ölçümleri sonucunda giriş oranla çıkışta yüksek değerler elde edildi. Sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.7’de görülmektedir. Örneğin; atıksudaki TDS konsantrasyonu 6,1–12,87 mS/cm aralığında iken fenton sistemi çıkışında 7,64–14,02 mS/cm düzeyine yükselmiştir. Bu durum nötralizasyonu sağlamak amacıyla pH ayarlamasında kullanılan sülfürik asit ve sodyum hidroksitin bir sonucu olarak açıklanabilir. Englehardt ve diğ. (2006)’de, fenton metoduyla çıkış suyundaki TDS’nin giriş suyuyla kıyaslandığında daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Tablo 5.6. Fenton Sisteminde Giriş ve Çıkışta TDS Konsantrasyonları.

Numune Sayısı	Giriş TDS, mS/cm	Çıkış TDS, mS/cm
1	7,09	10,22
2	6,8	9,46
3	11,95	14,6
4	12,87	13,82
5	6,93	9,6
6	6,56	9,85
7	6,96	9,89
8	11,02	14,02
9	10,96	14
10	11,42	9,89
11	11,87	13,96
12	11,23	9,82
13	6,1	7,64
14	6,1	8,23



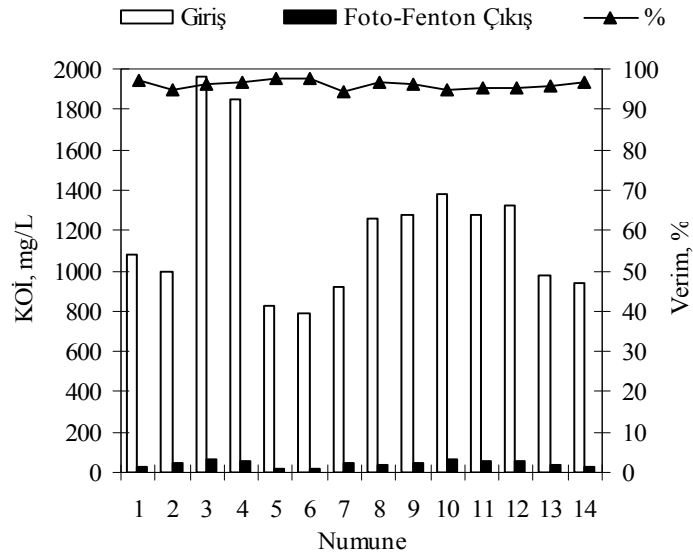
Şekil 5.7. Atıksuların Fenton Sisteminde Arıtımında Giriş ve Çıkıştaki TDS Konsantrasyonları.

5.4. Foto-Fenton Oksidasyonu

Foto-fenton sistemlerinde UV radyasyonu Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve fenton reaksiyonunda olduğu gibi UV ile H_2O_2 direk olarak $\text{OH}^\bullet$ radikaline dönüşmektedir. Foto-fenton oksidasyonu için reaksiyon süresi 60 dakika olarak tespit edildi (Tablo 5.1). pH 2,8 ve katalizör (FeII) konsantrasyonu 0,30 mM ve 4 mM H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilen KOİ verimleri Tablo 7.8 ve Şekil 7.9'da verilmiştir.

Tablo 5.7. Foto-Fenton Sisteminde KOİ Verimleri.

Numune Sayısı	Giriş KOİ, mg/L	Çıkış KOİ, mg/L	Verim, %
1	1080	30	97,22
2	1000	50	95,00
3	1960	70	96,43
4	1850	60	96,76
5	830	20	97,59
6	790	20	97,47
7	920	50	94,57
8	1260	40	96,83
9	1280	50	96,09
10	1380	70	94,93
11	1280	60	95,31
12	1320	60	95,45
13	980	40	95,92
14	940	30	96,81



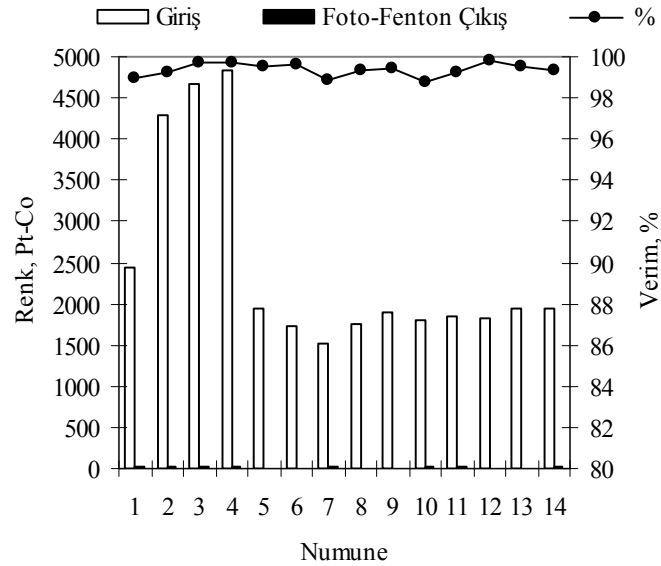
Şekil 5.8. Farklı Atıksu Numunelerinde Foto-Fenton Sisteminin KOİ Verimleri.

Sonuçlar, foto-fenton sistemiyle % 94,57–97,59 oranında KOİ giderime verimi sağlanabileceğini göstermektedir. Çıkış sularında KOİ konsantrasyonu ise 20–70 mg/L aralığında değişmektedir. Foto-fenton sistemiyle yapılan çalışmalar KOİ giderimi açısından fenton sistemine göre daha başarılı bulundu. Neamtu ve diğ. (2003) azo boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada fenton ve foto-fenton sistemlerinin oksidasyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar pH 3 ve 1/20 Fe(II)/H₂O₂ oranının olduğu şartlarda foto-fenton sisteminde KOİ veriminin %81–85 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Tekstil boyama atıksularının aynı sistemle arıtım çalışmalarında ise pH'nın 3,8 olduğu asidik şartlarda %52 KOİ verimi olduğu belirtilmektedir (Sahunin ve diğ., 2006). Kang ve diğ. (1999), boya üretim atıksularının foto-fenton sistemiyle arıtılabilirliği çalışmalarında 120 dakika reaksiyon süresinin ardından % 80'in üzerinde renk ve KOİ verimi olduğunu belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında atıksudaki KOİ yükünün artışına bağlı olarak renk gideriminin olumsuz etkilenebileceğini bildirmişlerdir (Kang ve diğ., 2000). Bulgularımıza göre, KOİ'nin iki kat artması halinde dahi renk giderimi %99'un üzerinde kalmaktadır.

Foto-fenton sisteminde çıkış sularındaki renk konsantrasyonu 25 Pt-Co renk biriminin altında kalmaktadır. Foto-fenton sistemi, fenton sistemine göre renk gideriminde de daha etkilidir. Fenton sisteminde olduğu gibi, Foto-fenton sisteminde de %98'den fazla oranda renk giderimi sağlanmıştır. Ancak 120 dakikalık temas süresi 60 dakikalık temas süresine indirilmiştir. Neamtu ve diğ. (2003), benzer çalışmalarında renk gideriminin % 98'in üzerinde olduğunu belirtmektedirler. Liu ve diğ., (2007) ise tekstil boya ürünleri çamurunun foto-fenton sistemiyle arıtılabilirliği çalışmalarında % 99,67 oranında renk giderimi sağlamışlardır. Sahunin ve diğ. (2006), tekstil boyama atıksularının aynı sistemle arıtılabilirliği çalışmalarında pH'nın 3,8 olduğu asidik şartlarda % 90 renk giderimi gerçekleştirdiğini savunmaktadırlar. Bir diğer çalışmada, Foto-fenton oksidasyon teknikleriyle tekstil atıksularında renk giderimi çalışmalarında 30 dakikalık reaksiyon süresinde pH=3–5 arasında %96'nın üzerinde renk giderimi gerçekleştirilmiştir (Kang ve diğ., 2000). Bali ve diğ. (2004) farklı boyarmaddelerle yaptıkları çalışmalarda aynı sistem için 120 dakika reaksiyon süresinde %98'in üzerinde boya mineralizasyonu olabileceğini savunmaktadırlar.

Tablo 5.8. Foto-Fenton Sisteminde Renk Giderme Verimleri.

Numune Sayısı	Giriş Renk, Pt-Co	Çıkış Renk, Pt-Co	Verim, %
1	2450	25,0	98,98
2	4280	33,0	99,23
3	4680	13,0	99,72
4	4830	13,9	99,71
5	1940	8,3	99,57
6	1720	6,7	99,61
7	1520	17,0	98,88
8	1750	11,7	99,33
9	1890	10,6	99,44
10	1810	22,0	98,78
11	1860	14,0	99,25
12	1830	3,4	99,82
13	1938	10,0	99,48
14	1938	12,4	99,36

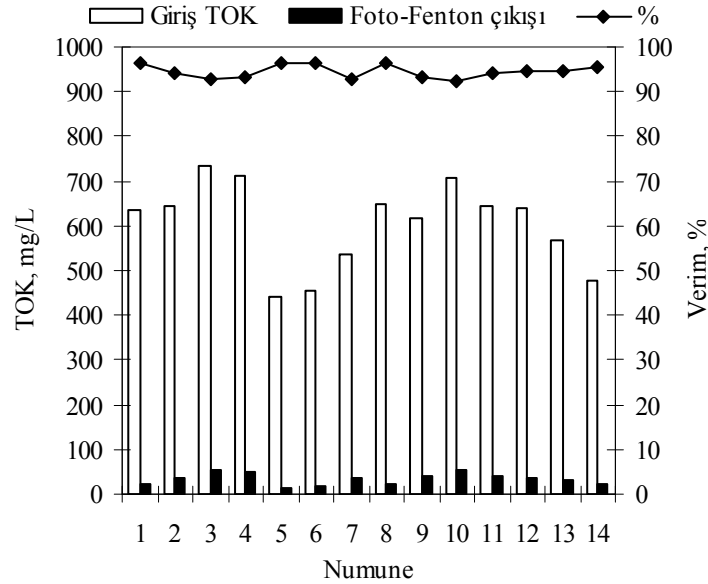
**Şekil 5.9.** Foto-Fenton Sisteminin Renk Giderme Verimleri.

TOK veriminin, KOİ ve renk verimi gibi yüksek oranda olduğu tespit edildi. Foto-Fenton oksidasyonu sonucunda çıkış sularındaki TOK konsantrasyonu 15–53 mg/L aralığında bulunmuştur (Tablo 5.9). Neamtu ve diğ. (2003) azo boyarmaddelerin fenton ve foto-fenton sistemleriyle oksidasyonu adlı çalışmalarında, foto-fenton sistemiyle TOK gideriminin reaktif sarı (RY–84) için %50 ve reaktif kırmızı (RR–120) için % 73 civarında olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada fenton sistemi ile TOK gideriminin foto-fenton sistemine oranla daha az etkili olduğu belirtilmektedir. Başka bir çalışmada aynı sistemle %94,98 TOK verimi elde edilmiştir (Liu ve diğ., 2007).

Tablo 5.9. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde TOK verimleri.

Numune Sayısı	Giriş TOK, mg/L	Çıkış TOK, mg/L	Verim, %
1	634	22	96,53
2	642	38	94,08
3	735	53	92,79
4	712	48	93,26
5	442	15	96,61
6	453	16	96,47
7	536	38	92,91
8	650	24	96,31
9	618	42	93,20
10	705	53	92,48
11	645	39	93,95
12	639	36	94,37
13	568	31	94,54
14	476	22	95,38

Kim ve diğ. (1997) ise, çöp sızıntı sularında foto-fentonla %51 TOK giderimi elde etmişlerdir. Atıksudaki TOK konsantrasyonunun 605 mg/L olduğu şartlarda, 1/20’lik Fe (II)/H₂O₂ oranında ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonucunda % 70 oranında TOK giderimi gerçekleştiği belirtilmiştir (Perez ve diğ., 2002). Bulgularımıza göre, foto-fenton sisteminde 60 dakikalık bekleme zamanında TOK verimi %92–96 aralığında değişmektedir (Şekil 5.10).



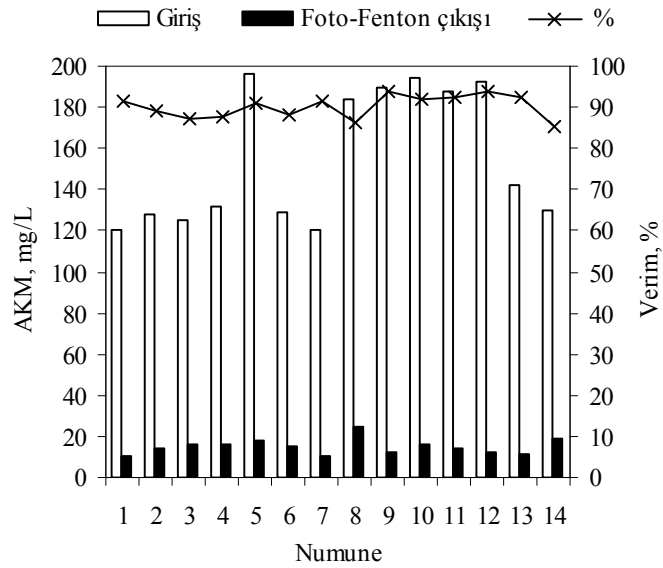
Şekil 5.10. Foto-Fenton Sisteminde Farklı Atıksu Numunelerinde TOK Giderme Verimleri.

Tablo 5.10 ve Şekil 5.11’de görüldüğü gibi Foto-Fenton sisteminde AKM verimi % 85–94 aralığında bulunmuştur. Çıkış sularında AKM konsantrasyonunun 10–25 mg/L aralığında olduğu tespit edildi. Elde edilen bulgular AKM’nin önemli düzeyde giderildiğini ve fenton

sistemine göre foto-fenton sistem veriminin daha başarılı sonuçlar ortaya koyabildiğini göstermiştir. Foto-fenton sistemiyle yapılan bir çalışmada çıkış suyundaki AKM konsantrasyonunun 129 mg/L'ye kadar düşürülebileceği belirtilmektedir (Liu ve diğ., 2007).

Tablo 5.10. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde AKM verimleri.

Numune Sayısı	Giriş AKM, mg/L	Çıkış AKM, mg/L	Verim, %
1	120	10	91,67
2	128	14	89,06
3	125	16	87,20
4	132	16	87,88
5	196	18	90,82
6	129	15	88,37
7	120	10	91,67
8	184	25	86,41
9	190	12	93,68
10	194	16	91,75
11	188	14	92,55
12	192	12	93,75
13	142	11	92,25
14	130	19	85,38

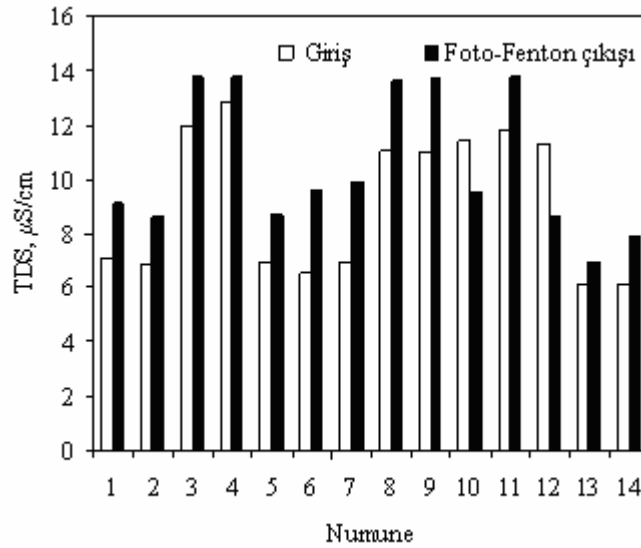


Şekil 5.11. Foto-Fenton sisteminde AKM giderim oranları.

Fenton sisteminde olduğu gibi Foto-Fenton sisteminde de çıkış suyunun TDS değerleri, giriştekenden yüksektir (Tablo 5.11 ve Şekil 5.12). Gerek TDS ve gerekse sülfat konsantrasyonlarının atıksuya oranla her iki sistem için çıkışta yüksek bulunması bu sistemlerin olumsuz yönünü ortaya koyması açısından önemli görülmüştür.

Tablo 5.11. Foto-Fenton Sisteminde Giriş ve Çıkışta TDS Konsantrasyonları.

Numune Sayısı	Giriş TDS, mS/cm	Çıkış TDS, mS/cm
1	7,09	9,08
2	6,8	8,58
3	11,95	13,76
4	12,87	13,76
5	6,93	8,7
6	6,56	9,65
7	6,96	9,87
8	11,02	13,65
9	10,96	13,67
10	11,42	9,51
11	11,87	13,8
12	11,23	8,6
13	6,1	6,99
14	6,1	7,86



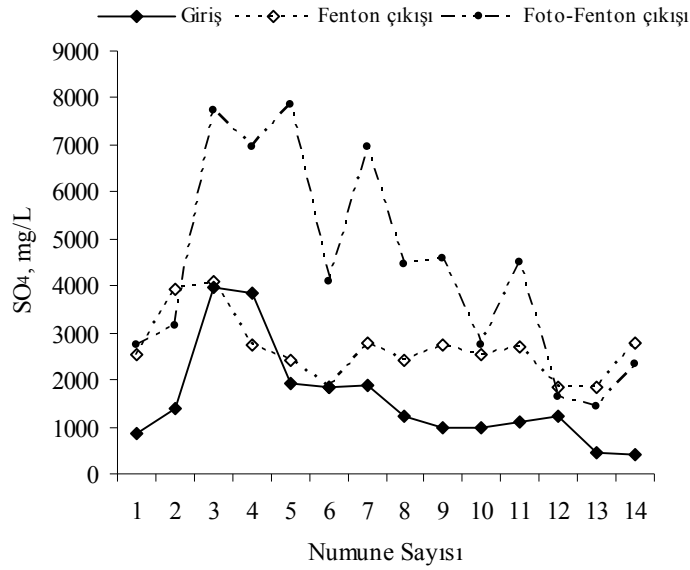
Şekil 5.12. Foto-Fenton sisteminde Giriş ve çıkış suyundaki TDS konsantrasyonları.

Fenton ve Foto-fenton sistemleriyle giriş ve çıkışta yapılan SO_4 ölçümleri sonucunda, TDS’de olduğu gibi girişe oranla çıkışta yüksek değerler elde edildi. Sonuçlar Tablo 5.12 ve Şekil 5.13’de görülmektedir. Bu durum nötralizasyonu sağlamak amacıyla pH ayarlamasında kullanılan sülfürik asitin bir sonucu olarak açıklanabilir.

Bu çalışmada nötralizasyon ve pH ayarlaması için sülfürik asit dışındaki diğer asitler kullanıldığında gerek renk ve gerekse organik madde giderimi açısından düşük verimler elde edildi. Edinilen bulgulara göre çıkış suyundaki TDS ve sülfat konsantrasyonunun düşürülmesi gerekmektedir.

Tablo 5.12. Giriş ve Çıkış Sularında Fenton ve Foto-Fenton Sistemlerinde SO₄ Konsantrasyonları.

Numune sayısı	Giriş SO ₄ , mg/L	Fenton çıkışı	Foto-Fenton çıkışı
1	850	2550	2750
2	1380	3925	3150
3	3950	4100	7750
4	3849	2750	6950
5	1920	2400	7850
6	1860	1850	4100
7	1900	2800	6950
8	1210	2400	4450
9	1000	2750	4600
10	980	2550	2750
11	1120	2680	4500
12	1240	1840	1650
13	460	1850	1450
14	400	2800	2340

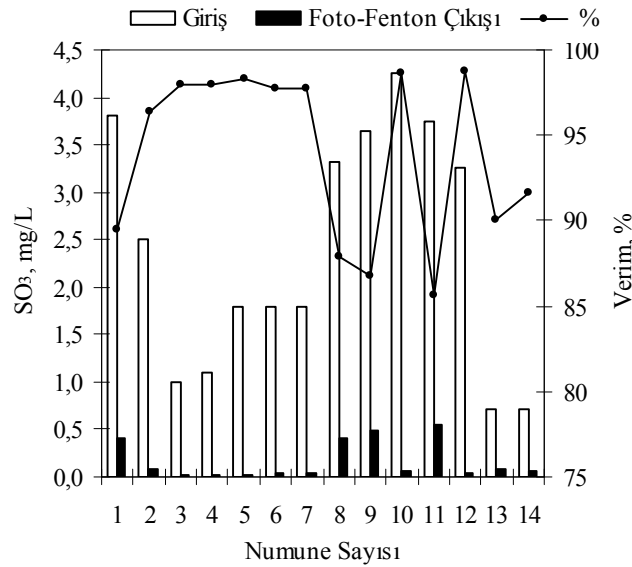


Şekil 5.13. Giriş ve Çıkış Sularında Fenton ve Foto-Fenton Sistemlerinde SO₄ Konsantrasyonları.

Alınan atıksu numunelerinde oldukça düşük sülfat konsantrasyonları tespit edilmiştir. Foto-fenton sistemiyle yapılan çalışmalarda atıksuda ve Foto-fenton çıkışındaki SO₃ konsantrasyonları ile arıtma verimleri Tablo 5.13 ve Şekil 5.14’de görülmektedir. Atıksuların SO₃ konsantrasyonları 0,72–4,25 mg/L arasında değişmektedir. Foto-fenton oksidasyonu sonucunda çıkış sularındaki SO₃ konsantrasyonu 0,02–0,54 mg/L aralığına düşmektedir. SO₃ verimi ise, %85,60–98,33 oranında sağlanmaktadır. Sülfat giderimi ile ilgili literatür bilgisine rastlanılmamıştır.

Tablo 5.13. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde SO₃ verimleri.

Numune sayısı	Giriş SO ₃ , mg/L	Çıkış SO ₃ , mg/L	Verim, %
1	3,8	0,4	89,47
2	2,5	0,09	96,40
3	1	0,02	98,00
4	1,1	0,022	98,00
5	1,8	0,03	98,33
6	1,8	0,04	97,78
7	1,8	0,04	97,78
8	3,32	0,4	87,95
9	3,64	0,48	86,81
10	4,25	0,06	98,59
11	3,75	0,54	85,60
12	3,25	0,04	98,77
13	0,72	0,072	90,00
14	0,72	0,06	91,67

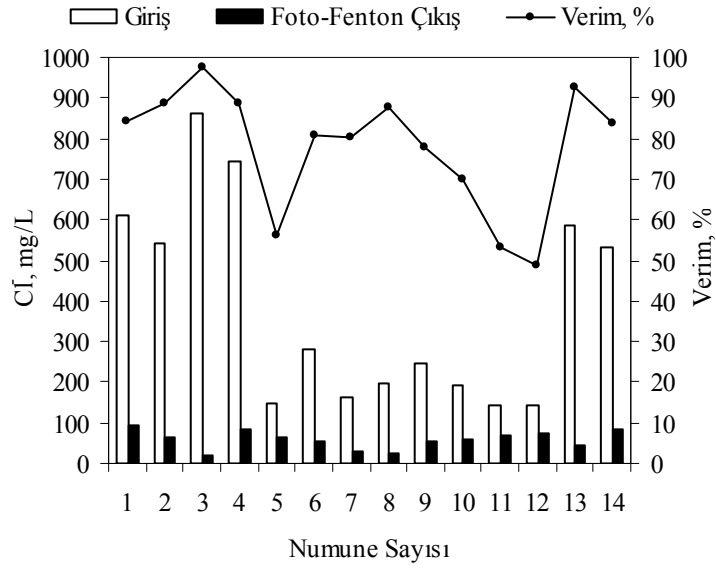


Şekil 5.14. Farklı Atıksular için Foto-Fenton Sisteminde SO₃ verimleri.

Aynı işletme şartları altında fenton sistemi için klor giderme oranı %75–89, foto-fenton sisteminde ise %85–93'tür. Foto-fenton sisteminin Cl⁻ verimleri ise Tablo 5.14 ve Şekil 5.15'de görülmektedir. Çıkış suyundaki Cl⁻ konsantrasyonu, 21–96 mg/L aralığında değişmektedir. Atıksudaki Cl⁻ konsantrasyonu arttığında verim artmaktadır. Giriş konsantrasyonunun 860 mg/L olduğu durumda, verim %97,56 iken konsantrasyonun 145 mg/L olduğu durumda verim %48,97 olmaktadır.

Tablo 5.14. Foto-fenton Sisteminde Giriş ve Çıkış Sularında Cl⁻ Konsantrasyonları.

Numune Sayısı	Giriş Cl ⁻ , mg/L	Çıkış Cl ⁻ , mg/L	Verim, %
1	610	96	84,26
2	540	62	88,52
3	860	21	97,56
4	746	85	88,61
5	150	66	56,00
6	280	54	80,71
7	162	32	80,25
8	196	24	87,76
9	245	54	77,96
10	192	58	69,79
11	145	68	53,10
12	145	74	48,97
13	586	42	92,83
14	532	86	83,83

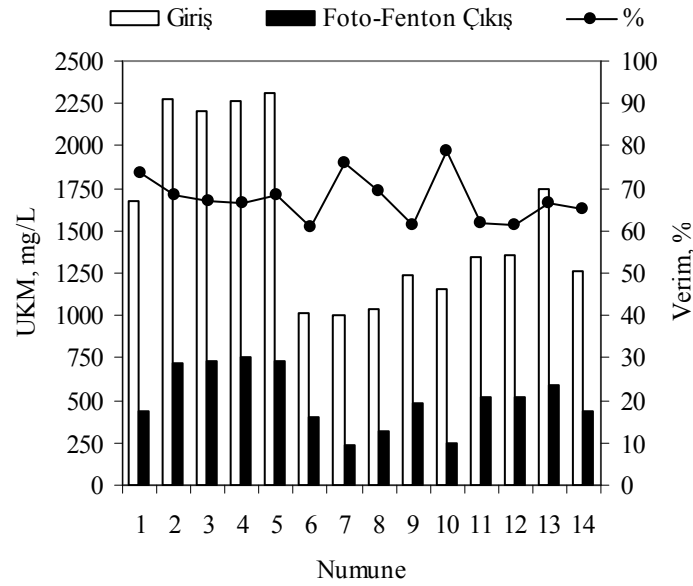


Şekil 5.15. Foto-fenton Sisteminde Giriş ve Çıkış Sularında Cl⁻ Konsantrasyonları.

Atıksulardaki UKM konsantrasyonu 1020–2280 mg/L arasında değişmektedir (Tablo 5.15). Reaksiyon süresinin 60 dakika olduğu şartlarda foto-fenton sistemiyle % 60,78–78,70 oranında UKM verimi gerçekleşmektedir. Çıkış sularında UKM konsantrasyonu ise, 240–760 mg/L arasında bulunmaktadır. Sonuçlar Şekil 5.16’da görülmektedir. UKM verimi ile TOK verimi paralellik arz etmektedir. Bulgularımıza göre, atıksudaki UKM artışı verimi önemli ölçüde değiştirmemektedir.

Tablo 5.15. Foto-fenton Sistemi Giriş ve Çıkışında UKM Konsantrasyonları ve Verimi.

Numune sayısı	Giriş UKM, mg/L	Çıkış UKM, mg/L	Verim, %
1	1680	440	73,81
2	2280	720	68,42
3	2200	731	66,77
4	2260	760	66,37
5	2310	735	68,18
6	1020	400	60,78
7	1000	240	76,00
8	1040	320	69,23
9	1240	480	61,29
10	1150	245	78,70
11	1348	514	61,87
12	1357	524	61,39
13	1740	586	66,32
14	1260	440	65,08



Şekil 5.16. Foto-fenton Sisteminde Giriş ve Çıkış Sularında UKM Konsantrasyonları ve Verimi.

Atıksulardaki toplam azot konsantrasyonunun 0,1–5 mg/L gibi düşük miktarlardadır. Atıksulardaki toplam fosfor konsantrasyonu ise 0,5 mg/L'nin altında bulunmuştur. Bu nedenle fenton ve foto-fenton sistemlerinin azot ve fosfor giderimi incelenememiştir. Bu çalışmada nötralizasyondan sonra kalıntı H_2O_2 ve Fe konsantrasyonları 0,001 mg/L altındadır.

6. SONUÇLAR

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, pH, temas süresi ve ışınlamanın etkisi indigo boyama atıksuyundaki fenton ve foto-fenton sistemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elde edilen sonuçlar, asidik ortamda yani pH 2,8 de oksidasyon oranındaki artışın en yüksek düzeyde olduğunu göstermiştir. İndigo boyama atıksuyundaki en çok tercih edilen $Fe(II)/H_2O_2$ oranı 1/13 olarak belirlenmiştir. Yine bu sistemler, ister UV ışını altında, isterse de solar ışınlama altında yapılırsın reaksiyonun ilk dakikaları boyunca önemli bir farklılık olmadığı sonuçlardan görülmektedir. Fenton ve foto-fenton sistemlerinin her ikisinde de KOI giderimi TOK gideriminden daha etkilidir. Foto-fenton sisteminde, renk, TOK, KOI ve AKM verimleri fenton sisteminden daha fazladır. Bu yüzden foto-fenton sistemi tavsiye edilen bir arıtma metodudur.

Her iki deney şartları çok iyi sonuçlar vermiştir. İndigo kot boyama atıksuyu için bir foto-fenton sistemi kullanılarak 60 dakikalık ışınlama süresinden sonra renk giderimi ve organik madde giderimleri %99'un üzerindedir. Sonuçlardan da anlaşılıyor ki, düşük ışınlama periyodu boyaların parçalanması için uygulanabilir. Daha düşük maliyetli olan foto-fenton sistemi, indigo boyama atıksuyundaki renk, KOI ve TOK giderimi için uygundur. Fenton sistemiyle de etkili renk ve organik madde giderimi mümkündür. Ancak foto-fenton sistemine göre nispeten daha düşük mineralizasyon verimi ve uzun reaksiyon periyotları gerekmektedir.

Renk KOI, TOK ve AKM verimlerinin çok yüksek düzeylerde olmasına rağmen fenton ve foto-fenton sistemlerinde kimyasallarının kullanımı çok yüksektir. Bu durum, her iki sistemi de ekonomik olmayan bir durum haline getirmektedir. Asıl amaç atıksuda bulunan okside olabilir kaynakların miktarlarını alıcı ortam standartları seviyesine düşürmek ise bu durumda kimyasal tüketiminin gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tekstil boyama atıksularının fenton ve foto-fenton sistemleriyle arıtımı sonucu çıkış sularının sulama suyu olarak kullanımını engelleyebilecek miktarlarda sülfat ve tuz mevcuttur. Bu durumda tuz giderim sistemlerinin ilave edilmesi gibi, yüksek maliyet içeren sistemlerin ilave edilmesi gereği ortaya çıkmaktadır.

7. KAYNAKLAR

- Aydın, A.F. ve Sarıkaya , H.Z., 2002, Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, İTÜ Dergisi Mühendislik 1,1, 55–63.
- Bali, U., Çatalkaya, E. ve Şengül F., 2004, Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study, Journal of Hazardous Materials, B114, 159–166.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R.,1996, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, Bioresource Technology, 58, 3, 217-227.
- Başıbüyük, M., Yüccer, A. ve Yılmaz, T., 1998, Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu 22–24 Haziran, 82–86.
- Bauer, R. and Fallmann, H., 1997, The photo-Fenton oxidation Fa cheap and efficient wastewater treatment method. Res Chem Intermed, 23, 341–354.
- Calabrò, V., Drioli, E and Matera, F., 1991, Membrane distillation in the textile wastewater treatment, Desalination, 83, 1-3, 209-224.
- Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., 2001, Use of Fenton reagent to improve the biodegradability of effluents. Water Res., 35, 1995–1999.
- Churchley, J. H., 1994, Removal of the waste colour from sewage-the use of a full scale ozone plant, Water Science and Technology, 3, 275–284.
- Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., 1994, Characterization of textile wastewaters-a review. Environ. Technol., 15, 917–929.
- Dubrow, S. F., Boardmann, G. D. and Michelsen, D. L., 1996, Chemical pretreatment and aerobic-anaerobic degradation of textile wastewater, Enviromental Chemistry of Dyes and Pigments, Edited by Reiffee and Freeman, John Wiley & Sons, 75–76.
- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S. and Chaudhuri, B., 2001, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, J. of Hazardous Materials, 84, 57–71.
- Elliot, J., 1996, Membran filtration techniques in dyestuff recovery, Enviromental Chemistry of Dyes and Pigments, Edited by Reiffee and Freeman, John Wiley Press, 215–219.
- Englehardt, J.D. and Deng, Y., 2006, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, Water Research, 40, 3683–3694.
- Edwards, J. C., 2000, Investigation of colour removal by chemicl oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater, Master Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, pp.64

- Goi A., Trapido M., 2002, Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study *Chemosphere*, 46, 913–922.
- Hazel, B.G., 1995, Industry evaluation of colour reduction and removal, colour in dyehouse effluent, 59–63.
- Kang, S.F. and Chang, H.M., 1997. Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.*, 36, 215–222.
- Kang, S-F., Liao, C-H. and Po, S-T., 2000, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere*, 41, 1287–1294.
- Kang, S-F., Liao, C-H. and, Hung, H-P., 1999, Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions *Journal of Hazardous Materials B65*, 317–333.
- Kim, J.S., Kim, H.Y., Won, C.H., and Kim, J.G., 2001, Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and fenton oxidation process, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 32, 5, 425–429.
- Kim, Y.K. and Huh, I.R., 1997, Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation, *Environ. Eng. Sci.*, 14, 1, 73–79.
- Kim, T-H., Park, C., Yang, J., Kim, S., 2004, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *J. of Hazardous Materials B112*, 95–103
- Klare, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacobs, H. and Broekaert, J.A.C., 1999, Degradation of nitrogen containing compounds by combined photo-catalysis and ozonation, *Chemosphere*, 38, 2013–2025.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. and Yoon, J., 1999, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, 33, 2110–2118.
- Lau, I.W.C., Wang, P. Fang, H.H.P., 2001, Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation, *J. Environ. Eng.*, 27, 7, 667–669.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28, 2, 277–282.
- Lin, S. H. and Peng C. F., 1995, A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater, *Environmental Technology*, 16, 693–699.
- Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C-S., Yeh, R.Y-L. and Hung, Y-T., 2007, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 73, 1–6.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A., 2004, Fenton's pretreatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, 54, 7, 1000–1005.

- Marmagne, O. and Coste, C., 1996, Color removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reporter*, 15–21.
- Mc Kay, G., 1982, Adsorption of dyestuff from aqueous solutions with activated carbon, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 32, 759–772.
- Montaño, J.G., Ruiz, N., Muñoz, I., Domènech, X., Hortal, J.A.G., Torrades, F. and Peral, J., 2006, Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 218–225.
- Naassar, M. M., El Guindi, M. S., 1991, Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 50, 257–264.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Kettrup, A., 2003, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161, 87–93.
- Özcan, Y., 1978. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 364.
- Pérez, M., Frances, T., Domènech, X. and Peral, J., 2002, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 36, 2703–2710.
- Pignatello, J.J., Liu, D. and Huston, P., 1999, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ Sci. Technol.*, 33, 1832–1839.
- Pignatello, J.J., 1992, Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944–951.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O. and Alvarez, P., 2003, Treatment of brines by combined Fenton's reagent–aerobic biodegradation: II. Process modeling, *Journal of Hazardous Materials*, 96, 259–276.
- Rivas, F.J., Beltran, F., Carvalho, F., Acedo, B. and Gimeno, O., 2004. Stabilized leachates: Sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process, *J. Hazardous Mater.*, 116, 1–2, 95–102.
- Roddy, R.M. and Choi, H.J., 1999, Research project using the fenton process to treat landfill leachate: problems encounings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, PA, USA, 654–657.
- Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G., 1993, The photo-Fenton reaction and effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73, 75–78.
- Sánchez, L., Peral, J. and Domènech, X., 1998, Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *App. Catal B: Environ.*, 19, 59–65.

- Sahunin, C., Kaewboran, J. and Hunsom M., 2006, Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagents, *Science Asia*, 32, 181–186.
- Shu, H-Y., Huang, C-R. and Chang, M-C., 1994, Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of acid red 1 and acid yellow 23, *Chemosphere*, 29, 12, 2597-2607.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC. 1995.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*, third ed. Wiley- Interscience, New York.
- Sun, Y. and Pignatello, J.J., 1993, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environ. Sci. Technol*, 27, 304–310.
- Şengül, F., 1982, *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, İzmir, 476.
- Tang, W.Z. and Chen, R.Z., 1996, Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system, *Chemosphere*, 32, 5, 947–958.
- Tang, W.Z., Huang, C.P., 1996, 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, 17, 1371–1378.
- Torrades, F., Peral, J., Pérez, M., Doménech, X., Garcia-Hortal, J.A. and Riva, M.C., 2001, Application of heterogeneous photocatalysis and ozone to destruction of organic contaminants in bleaching kraft mill effluents, *Tappi J.*, 84, 6, 1–10.
- Tünay O., 1996, *Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler*, İTÜ Yayınları, 186 s.
- Wang, P.I., Lau, W.C., Fang, H.H.P. and Zhou, D., 2000, Landfill leachate treatment with combined UASB and fenton coagulation, *J. Environ. Sci. Health A: Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, 35, 10, 1981–1988.
- Wilcock, A.E., Brewster, M. and Peck G., 1996, Use of electrochemical technology to remove color from textile mill effluents, *Chemistry of Dyes and Pigments*, 61–74.
- Yeh Ruth, Y.L, Liu, R., Chiu, H.M. and Hung, Y.T., 1993, Comparative study of adsorption capacity of various adsorbents for treating dye wastewaters, *Int. J. Environ. Stu. Environ. Sci. Technol.*, 44, 259–284.
- Yeh Ruth, Y.L. and Adrian, T., 1995, Color removal for dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 63, 48–54.