



Derleme Makalesi / Review Paper
COLOR REMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATER WITH FENTON PROCESS

Engin GÜRTEKİN*, Nusret ŞEKERDAĞ

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ

Geliş/Received: 15.03.2007 Kabul/Accepted: 11.08.2008

ABSTRACT

In this study, the color removal alternative from textile wastewater with Fenton process was determined. The effects of factors such as pH, temperature, reactives (Fe^{2+} and H_2O_2), wastewater composition and Fenton-like processes in color removal with Fenton process have been investigated. As compared to the other advanced oxidation process, higher color removals with Fenton process have been obtained. Fenton process have an attractive importance in the color removal from textile wastewater because of the low costs, the lack of toxicity of the reagents (Fe^{2+} and H_2O_2), the absence of mass transfer limitation due to its homogeneous catalytic nature and the simplicity of the technology.

Keywords: Textile wastewater, Fenton process, color removal, advanced oxidation processes.

FENTON PROSES İLE TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, Fenton proses ile tekstil atıksularından renk giderimi alternatifini değerlendirilmiştir. Fenton proses ile renk gideriminde, pH, sıcaklık, reaktiflerin konsantrasyonu (Fe^{2+} ve H_2O_2), atıksu bileşenleri ve Fenton-benzeri prosesler gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. Fenton proses ile diğer ileri oksidasyon yöntemlerine göre daha yüksek renk giderim verimleri elde edildiği ve Fenton prosesinin düşük maliyeti, reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle sınırlamasının olmaması, teknolojinin basit olması gibi avantajlarından dolayı tekstil atıksularından renk gideriminde oldukça cazip bir öneme sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Tekstil atıksuları, Fenton proses, renk giderimi, ileri oksidasyon prosesleri.

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi atıksu hacmi ve kompozisyonu bakımından diğer endüstriyel sektörlere nazaran daha fazla kirletici özelliğe sahiptir [1]. Tekstil endüstrisinde su tüketimi her ton ürün için 25-250 m^3 arasında değişmektedir [2]. Tekstil endüstrisi atıksuları, kullanılan değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak yüksek organik madde ve renk parametreleri başta olmak üzere birçok değişik kirleticileri içermektedir [3]. Tekstil endüstrisinde farklı organik ve inorganik bileşiklerin kullanılmasına bağlı olarak ortaya çıkan atıksuların karakteri de farklı olmaktadır. Boya, tekstil atıksularının artımında dikkate alınması gereken en

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail/e-ileti: egurtekin@firat.edu.tr, tel: (424) 237 00 00

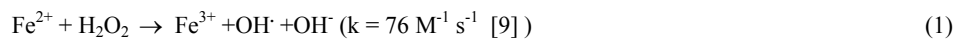
önemli parametredir. Kompozit tekstil atıksuyu; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıdaki katılar (AK) ve çözülmüş katılar (ÇK) ile karakterize edilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının tipik karakteristiği: pH (7.0-11.0), BOİ (80-6000 mg/l), KOİ (150-12000 mg/l), toplam askıda katılar (15-8000 mg/l), toplam çözülmüş katılar (2900-3100 mg/l), klor (1000-1600 mg/l), toplam kjehdahl azotu (70-80 mg/l) ve renk (50-2500 Pt-Co) [4,5].

Çok sayıda farklı boya, birçok endüstride değişik maksatlarda kullanılmaktadır. Boyalar, farklı kimyasal yapılar içermektedir. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Fonksiyonel grup ise, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlamasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [5]. Kimyasal strüktürü bakımından boyalar; azo, triaril metan, anthraquinon, heterosiklik ve ftalosiyanın boya olarak karakterize edilmektedir. Uygulama metodu bakımından boyalar; vat, reaktif, direkt, asidik, dispers ve katyonik boya olarak karakterize edilmektedir [6].

Sentetik boyar maddeler, değişik endüstrilerde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi yaklaşık 10000 farklı boya kullanmakta olup dünyadaki yıllık üretimi 7×10^5 tonun üstündedir. Bu boyaların % 10-15'i tekstil boyama proseslerinde endüstriyel çıkış olarak alıcı ortamlara verilmektedir [7]. Bu çıkış suları sadece çevresel ve estetik problemlere sebep olmakla kalmayıp, aynı zamanda toksik ve kanserojenik olmasından dolayı ekolojik ve insan sağlığı açısından da potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır. Alıcı ortamlara deşarj standartları gittikçe sıkılaştırıldığından dolayı atıksudan boyaların giderimi konusuna da dikkatler artmaktadır.

Tekstil atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere birçok farklı metot kullanılmaktadır. Boyalı atıksuların klasik arıtım yöntemleri biyolojik oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyondur. Biyolojik metotların uygulanması ucuz ve basittir. Ancak, aktif çamur gibi klasik biyolojik arıtım yöntemleriyle boyalı atıksular büyük oranda giderilememektedir. Çünkü ticari boyaların çoğu kompleks bir yapıya sahiptir ve kimyasal yapısı ile moleküler büyüklüğünden dolayı biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinde ise kirleticilerin sadece bir fazdan diğer bir faza transferi söz konusu olup, büyük miktarda çamur ve atık oluşmakta ve bunların giderilmesi için daha ileri arıtım zorunlu hale gelmektedir. Bu nedenle, boya moleküllerinin tam parçalanmasını sağlayan yeni arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu arıtma teknolojileri arasında yüksek oksidatif hidroksil radikalinin (OH) oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri güçlü bir alternatiftir. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddelerle reaksiyona girmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, su ve atıksuda toksik organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. En çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri fotokatalitik oksidasyon, hidrojen peroksitle birlikte ozon (O_3/H_2O_2), ultraviyole (UV), ultraviyole ile ozon (UV/ O_3), ultraviyole ile hidrojen peroksit (UV/ H_2O_2), Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ve foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)'dur [8]. Bu ileri oksidasyon prosesleri arasında Fenton proses; düşük maliyet, reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle sınırlamasının olmaması, teknolojinin basit olmasından dolayı oldukça caziptir [9].

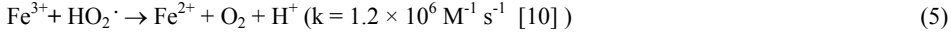
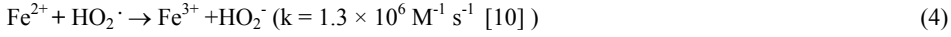
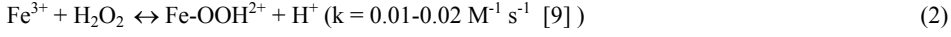
Fenton proses yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lerden sonrasına rastlamaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



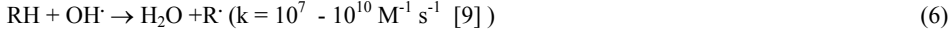
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.

Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Fe^{2+} ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

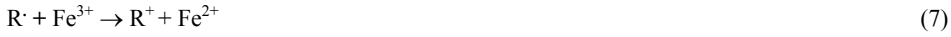
Color Removal from Textile Wastewater with Fenton ...



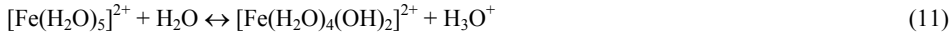
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



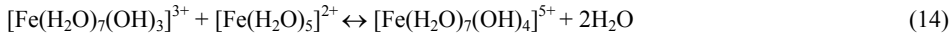
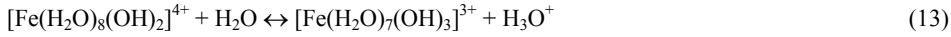
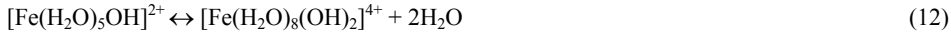
Organik serbest radikaller Fe^{3+} ile okside edilebilir, Fe^{2+} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir [10]. Enerji bakımından zenginleştirilmiş foto-Fenton ve elektro-Fenton yöntemlerinde Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretilmekte ve organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli ölçüde artmaktadır.

Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir [11].

Fenton proses, toksik organik maddelerin gideriminde uzun zamandır kullanılmasına rağmen boyalı atıksuların gideriminde kullanımı oldukça yenidir.

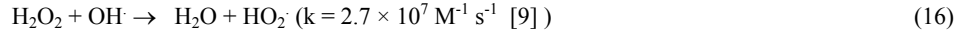
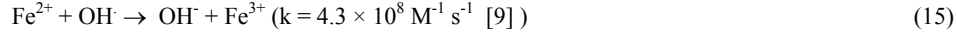
2. FENTON PROSES İLE TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

2.1. pH'ın Etkisi

Fenton proseste işletme pH'ı oldukça önemli bir faktördür. Asidik pH değerlerinde, Fenton proseste oksidasyon hakim olmaktadır. Fenton prosesle farklı yapıdaki renklerin gideriminde optimum pH 3 olarak bulunmuştur [12,13,14,15]. Optimal pH değerlerinin altında, $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. Ayrıca, hidrojen peroksit bir oksonyum (H_3O^+) iyon oluşturmak için muhtemelen bir proton çözümlenerek stabil kalabilmektedir. Bir oksonyum iyon, hidrojen peroksiti elektrofilik yaparak demir iyonu ile reaksiyonunu azaltmaktadır [15]. Optimal pH değerlerinin üzerinde ise, hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışmasından ve Fe^{2+} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalmaktadır.

2.2. Reaktiflerin Etkisi

Fenton prosesinde reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) optimizasyonu, işletme maliyetini ve kirleticilerin giderim verimini büyük ölçüde tayin etmektedir. Optimum reaktif dozajları, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi ve Fenton proses ile elde edilen renk ve KOİ giderim verimleri Tablo 1'de verilmiştir. Optimal dozaj, demir ve hidrojen peroksit iyonlarına veya reaktiflerin birbirine nispi oranlarına göre belirlenmektedir. Demir iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde bu giderim hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş katı madde miktarı artmaktadır. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla da kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak; fazla miktarda Fe^{2+} ve hidrojen peroksit aşağıda verilen reaksiyonlara göre hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir.



2.3. Atıksu Bileşenlerinin Etkisi

Atıksulardan renk giderimi hidroksil radikali ($\text{OH} \cdot$) ile sağlanmaktadır. Boya konsantrasyonundaki artış boya moleküllerinin sayısını arttıracığından renk giderimi azalmaktadır [16]. Szpyrkowicz ve diğerleri (2001), Fenton proses ile dispers boyalar için elde ettiği en yüksek KOİ ve renk gideriminin reaktif ve direkt boya için elde edilen sonuca benzer olduğunu ve Fenton prosesin boya tipinden etkilenmediğini belirtmişlerdir [17]. Bunun yanında, reaktif boyalardan Fenton prosesle renk gideriminin yüksek çözünürlük ve düşük askıda madde konsantrasyonundan dolayı dispers boyalara göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir [18]. Kusic ve diğerleri (2006), antraquinon ve azo kromoforlu iki reaktif boyanın Fenton ve Fenton-benzeri yöntemle KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Renk gideriminin boyanın yapısından etkilenmediğini, ancak mineralizasyon büyüklüğünün boyanın moleküler yapısına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir [19]. Bali ve diğerleri (2004), iki ticari boyanın (Direkt Yellow 12 ve Direkt Red 28) UV, UV/ H_2O_2 ve foto-Fenton yöntemiyle renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişler ve DR 28'in DY 12'e göre özellikle mineralizasyon açısından daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir [20].

2.4. Sıcaklığın Etkisi

Fenton prosesinde sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızı artmaktadır. Ancak, sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkmasıyla hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanması arttığından 25-35 °C arasındaki sıcaklıklar fenton proses için tavsiye edilmektedir. Tekstil atıksularının yüksek sıcaklıklarda deşarj edilmesi fenton proses için bir avantaj oluşturmaktadır [21]. Malik ve Saha (2003), Fenton prosesle renk giderme veriminin sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye artmasıyla arttığını ve Fenton prosesle renk giderimi için optimum sıcaklığın 30 °C ile 40 °C aralığı olduğunu belirtmişlerdir [22].

2.5. Fenton-Benzeri Prosesler

Farklı metal iyonları (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , vs) hidrojen peroksiti kataliz etmekte kullanılmaktadır. Xu ve diğerleri (2004) yaptıkları çalışmada dört farklı metal iyonunun katalitik aktivitesini karşılaştırmışlar ve gerek karanlık gerekse de ışıklı ortam Fenton proses reaksiyonlarında $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+$ olarak bulmuşlardır [6].

Çizelge 1. Fenton proses ile tekstil atıklarından renk ve KOİ giderim verimleri

Boya tipi	Fenton tipi	Başlangıç boya kons. mg/l	H ₂ O ₂ , mM	Fe ²⁺ , mM	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	pH	Sıcaklık, °C	Reak. Süresi, dakika	Renk giderimi, %	KOİ giderimi, %	Ref.
Ön arıtılmış tekstil atıksuyu	Fenton	-	5,9	7,14	0,82	3,0	-	-	95	78	[8]
	Fenton-benzeri	-	5,9	7,14	0,82	3,0	-	-	71	64	
Amido black 10 B	Fenton	50	0,50	0,025	20	3,5	25	60	99,25	-	[9]
Reactive Black 5	Fenton	100	11,8	1,78	6,6	3,0	40	-	99	71	[14]
	Fenton	200	29,4	4,0	7,3	3,0	40	-	>99	84	
C.I. Acid Yellow 23	Fenton	40	14,7	0,1	147	3,0	-	10	~98	-	[15]
	Foto-fenton	40	20,6	0,1	206	3,0	-	5	~99	-	
Reactive Orange 4	Fenton	-	10	0,05	20	3,0	-	60	91,4	-	[16]
	Foto-Fenton	-	10	0,05	20	3,0	-	60	95,5	-	
Direkt yellow 12	Foto-fenton	100	25	5	5	3,0	25	5	88	-	[20]
Direkt yellow 28	Foto-fenton	100	25	25	5	3,0	25	5	85	-	
Tekstil end. atıksuyu	Fenton	-	23	5,3	4,4	3,0	40	20	89	59	[21]
Direct Blue 54	Fenton	-	1,47	0,089	16,5	3,0	30	30	~97	-	[22]
	Fenton	-	2,94	0,089	32,9	3,0	30	30	~97	-	
Polivinil alkol + R94H karışımı	Fenton	-	0,15	0,089	1,65	4,0	-	-	68	-	[25]
	Fenton benzeri	-	0,15	0,089	1,65	4,0	-	-	20	-	

Çizelge 1.'in devamı.

Boya tipi	Fenton tipi	Başlangıç boya kons. mg/l	H ₂ O ₂ , mM	Fe ²⁺ , mM	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	pH	Sıcaklık, °C	Reak. Süresi, dakika	Renk giderimi, %	KOI giderimi, %	Ref.
Poliester ve asetat fiber boyama çıkışı	Fenton	-	8,8	8,9	1	5,0	20	-	94	96	[31]
Reactive Yellow 14	Fenton	-	10	0,05	20	3,0	-	60	92,2	-	[32]
	Foto-Fenton	-	10	0,05	20	3,0	-	60	96,8	-	
Acid orange 6	Fenton	200	58,82	8,93	6,58	3,0	20	60	96,3	-	[33]
Biyolojik olarak ön arıtılmış tekstil atıksuyu	Fenton	-	2,94	1,78	1,6	4,0	-	45	95	83	[38]
C.I.Reactive Yellow 84	Foto-Fenton	100	5	0,25	20	3,0	25	15	97,53	81,34	[39]
C.I.Reactive Red 120	Foto-Fenton	100	5	0,25	20	3,0	25	15	98,02	85,05	
Üç azo boya karışımı	Fenton	-	4	4	1	3,0	-	30	98	-	[40]
Asit boya banyosu çıkışı	Fenton	90	30	10	3	3,0	20	30	92	23	[41]
Red M5B	Fenton	250	11,76	0,18	65,9	3,0	-	120	-	78	[42]
Blue MR	Fenton	250	14,7	0,36	41,2	3,0	-	120	-	82	
H-asit	Fenton	250	14,7	0,45	32,9	3,0	-	120	-	~100	
Reactive Black 5	Fenton	-	0,73	0,15	4,9	3,0	20	30	97,5	-	[43]
	Foto-fenton	-	0,73	0,15	4,9	3,0	20	30	98,1	-	

Color Removal from Textile Wastewater with Fenton ...

Tekstil atıksuyunda boyar maddelere ilave olarak yüksek miktarda diğ er tuzlar ve iyonlar mevcuttur. Bu iyonlar, atıksudan boyaların parçalanmasını ve giderimini daha karmaş ık hale getirmektedir [23]. Fenton prosesle renk gideriminde nitrat, fosfat, sülfat ve klor iyonları renk giderim hızını azaltmaktadır [24].

3. FENTON PROSESTE KOAGÜLASYON VE OKSİDASYONUN ROLÜ

Fenton proses H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağı l olarak farklı iki arıtma fonksiyonuna (koagülasyon ve oksidasyon) sahiptir. Fe^{2+} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton prosesle renk gideriminde yüksek reaktif konsantrasyonları kullanılmış ve renk gideriminde etkili olan arıtma fonksiyonu tespit edilmemiştir. Kang ve diğ erleri (2002), yaptıkları çalışmada renk giderimi için düşük reaktif konsantrasyonlarının gerekli olduğunu, KOİ giderimi için ise daha yüksek konsantrasyonların gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Renk gideriminin oksidasyon yoluyla gerçekleştiğini, KOİ gideriminde ise koagülasyonun etkili olduğunu belirtmişlerdir. Fenton proses, mevcut kimyasal koagülasyon ünitelerine hiçbir ek üniteye ihtiyaç olmadan uygulanabilir [25].

4. FENTON PROSESLİ ARITMA KOMBİNASYONLARI

Fenton proses, biyolojik ve fizikokimyasal arıtma yöntemleriyle değı ş ik kombinasyonlarda kullanılarak toksik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. Biyolojik arıttımdan önce kimyasal arıtımın kullanılması boyar maddelerin arıtımı için biyolojik ya da biyolojik arıttımdan sonra kimyasal arıtımın kullanılmasıyla karşılaştırıldığında daha olumlu neticeler vermektedir [26]. Tantak ve Chaudri (2006), azo boyalardan renk giderimi ve mineralizasyonun artması için Fenton proses ve sonrasında aerobik biyolojik arıtımı birlikte kullanmışlardır. Çalışma sonucunda; Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Acid Orange 7 için KOİ giderme verimi sırasıyla, %81.95, %85.57 ve %77.83 olarak elde edilmiş ve bu kombinasyonun azo boyaların parçalanmasında uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir [27]. Banerjee ve diğ erleri (2007), eosin boya giderimi için Fenton proses ve nanofiltrasyonu birlikte kullandıkları çalışmalarında, Fenton prosesi izleyen nanofiltrasyon kombinasyonun ve iki kademeli nanofiltrasyon kombinasyonunun uygun olduğunu, nanofiltrasyonu izleyen Fenton proses kombinasyonun ise uygun olmadığını belirtmişlerdir [28]. Kim ve diğ erleri (2004), dispers ve reaktif boya giderimi için Fe^{3+} koagülasyon prosesi ile Fenton proses kombinasyonunu kullandıkları çalışmalarında, %90 KOİ giderme verimi ve %99 renk giderme verimi elde etmişlerdir [18].

5. FENTON PROSESİN DİĞ ER İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

Kang ve diğ erleri (2000), tekstil atıksuyundan $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (pH=4), H_2O_2/UV (pH=4), $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (pH=7), ve Fe^{2+}/H_2O_2 (pH=4), prosesleriyle renk giderme verimini sırasıyla %93, %82, %73 ve %64 olarak bulmuşlardır [29].

Farklı cins boyalardan renk giderimi için farklı oksidasyon proseslerinin karşılaştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Disperse boyaların parçalanmasında dört farklı yöntem (ozon, hipoklorit, fenton proses ve elektrokimyasal oksidasyon) karşılaştırılmış ve Fenton proses ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir [17].

Kang ve diğ erleri (2002), polivinil alkol ve R94H reaktif boya karışımından elde ettikleri sentetik tekstil atıksuyundan renk ve KOİ giderimi için Fenton proses, Fenton benzeri proses ile +2 ve +3 değerlikli demir ile koagülasyon yöntemini karşılaştırmışlar ve renk giderimi büyüklüğünün Fenton proses>Fenton benzeri proses> Fe^{3+} ile koagülasyon> Fe^{2+} ile koagülasyon olduğunu belirtmişlerdir [25].

Neamtu ve diğerleri (2004), dispers red 354 azo boyanın giderimi için ozon, fenton UV/H₂O₂ ve foto-fenton prosesi karşılaştırmışlar ve foto-fenton yöntemin tekstil proseslerinden renk ve toksisite gideriminde en uygun ön arıtım metodu olduğunu belirtmişlerdir [30].

Azbar ve diğerleri (2004), poliester ve asetat fiber boyama çıkışlarından renk ve KOİ giderimi için çeşitli ileri oksidasyon proseslerini (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂) ve kimyasal arıtım proseslerini (Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃ ve FeSO₄) karşılaştırmışlardır. KOİ ve renk giderimi için en yüksek sonuçlar O₃/H₂O₂/UV kombinasyonu ile elde edilmesine rağmen, fenton prosesle yeterli bir KOİ ve renk giderimi elde edildiğini ve ekonomik olarak daha uygun bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir [31].

Meriç ve diğerleri (2005), tekstil atıksuyundan KOİ, renk ve toksisite giderimi için fenton proses, ozon ve koagülasyon-flokülasyon yöntemini karşılaştırmışlardır. Fenton proses ile ozon yöntemine göre daha yüksek KOİ giderimi ve benzer renk giderimi elde etmişlerdir. Ancak, fenton prosesle çamur üretimi ve kimyasal kullanımından dolayı ozon yöntemine göre uygulanabilirliğinin hala oldukça zor olduğunu savunmuşlardır [21].

Solmaz ve diğerleri (2006), biyolojik olarak ön arıtmadan geçirilmiş tekstil atıksuyundan KOİ ve renk giderimi için koagülasyon, fenton proses ve ozonlama yöntemini karşılaştırmışlar ve Fenton prosesin diğer yöntemlerden daha etkili ve ekonomik olduğunu belirtmişlerdir [8].

Muruganandham ve Swaminathan (2006), reaktif yellow 14 azo boyanın giderimi için foto-fenton, UV/TiO₂, fenton ve UV/H₂O₂ ileri oksidasyon yöntemini karşılaştırmışlar ve renk giderimi büyüklüğünün sırasıyla foto-fenton>UV/TiO₂>fenton>UV/H₂O₂ olduğunu belirlemişlerdir [32].

Alnuaimi ve diğerleri (2007), nötral red quinon boyanın UV/H₂O₂ ve fenton yöntemi ile renk giderimini karşılaştırmışlardır. Fenton prosesin renk gideriminde daha etkili bir yöntem olduğunu bulmuşlardır [24].

Hsing ve diğerleri (2007), acid orange 6 azo boyadan renk giderimi için UV/TiO₂, O₃, O₃/UV, O₃/UV/TiO₂, Fenton ve elektrokoagülasyon (EC) proseslerini karşılaştırmışlar ve renk giderme veriminde Fenton>EC>O₃/UV/TiO₂=O₃/UV>O₃ olduğunu ve TOK giderme veriminde ise O₃/UV/TiO₂>O₃/UV>EC>O₃=Fenton olduğunu bulmuşlardır [33].

6. FENTON PROSES VE TOKSİSİTE

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular kalıcı, tehlikeli ve toksik özelliğe sahip kirleticiler içermektedirler. Bu kirleticilerin çoğu biyolojik olarak parçalanmamaktadır. Bu tip kirleticilere sahip atıksuların arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri iyi sonuçlar vermekte ve tercih edilmektedir. İleri oksidasyon yöntemlerinin en büyük dezavantajı, işletme maliyetinin yüksek olmasıdır. Çoğu zaman, bu tip kirleticilerin tam olarak parçalanması gerekli değildir. Bu nedenle, biyolojik parçalanabilirlik yerine toksisite testinin kullanılmasıyla ileri oksidasyon proseslerin işletme maliyetinin azaltılacağı belirtilmiştir. Ayrıca; biyolojik parçalanma seçilen mikroorganizma tipine bağlı olup, bu yolla elde edilen sonuçlar yapılacak diğer araştırmalar için bir karşılaştırma olanağı vermemektedir. Toksikite testi ise, standart hale getirilebilir ve güvenilir bir yöntemdir. Üç farklı biyotest (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* ve mikroalg türleri (*Selenastrum capricornutum* veya *Phaeodactylum tricornutum*)), arıtma sırasında toksisite değişimini gözlemlemek için kullanılmaktadır [34]. *Daphnia magna* biyotesti kullanılarak yapılan çalışmalarda, Fenton proses ile toksisitenin tamamen giderildiği belirtilmiştir [14,35]. Alaton (2007), Fenton prosesin; ozon, TiO₂/UV-A ve TiO₂/UV-A/H₂O₂ proseslerine nispeten daha kötü biyolojik parçalanma, aromatik bileşiklerin giderimi ve toksisite giderimi sağladığını belirtmiştir [36].

7. FENTON PROSESİN İŞLETME MALİYETİ

Tekstil endüstrisi atıksularından tam ölçekli olarak Fenton proses ile KOİ ve renk gideriminde maliyet büyük ölçüde, atıksuyun debisi, karakteristiği ve kullanılan reaktörün biçimine bağlıdır. Azbar ve diğerleri (2004), poliester ve asetat fiber boyama çıkışlarından Fenton proses ile KOİ ve renk giderimi için işletme maliyetini 0.23 \$/m³ olarak bulmuşlardır [31]. Birgül ve Solmaz (2007), bir tekstil atıksuyundan Fenton proses ile KOİ ve renk gideriminin işletme maliyetinin, laboratuvar ve çamur bertaraf maliyetlerini hariç tutarak, 0.59 \$/m³ olduğunu bulmuşlardır [37]. Sevimli (2005), biyolojik ön arıtılmış tekstil atıksuyundan KOİ ve renk gideriminin işletme maliyetini çamur bertarafı için gerekli maliyeti hesaba katmayarak 0.19 \$/m³ olarak bulmuştur. Ayrıca; Fenton prosesin, ozon ve ozon/H₂O₂ proseslerine göre birim atıksu arıtım maliyetinin daha ekonomik olduğunu belirtmiştir [38].

8. SONUÇLAR

Fenton proses ile oldukça yüksek renk giderme verimleri elde edilmektedir. Fenton prosesinde, pH, sıcaklık ve reaktiflerin konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, gerek boyar madde yapısı ve gerekse de atıksuda bulunan boya yardımcı kimyasalların ve iyonların renk giderimini etkilediği ve bu faktörlerinde fenton prosesle renk gideriminde dikkate alınması gerektiği görülmektedir. Fenton proses ile diğer ileri oksidasyon yöntemlerinin renk giderimi bakımından karşılaştırıldığı çalışmalarda, fenton proses ile daha yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton proses; kimyasal madde kullanımı, çamur oluşumu gibi dezavantajları mevcuttur. Ancak, fenton proses düşük maliyet, reaktiflerin (Fe²⁺ ve H₂O₂) toksik olmaması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle sınırlamasının olmaması, teknolojinin basit olmasından dolayı tekstil atıksularından renk gideriminde oldukça cazip bir öneme sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstrete, W., "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302, 1998.
- [2] Chacon, J.M., Leal, M.T., Sanchez, M., Bandala, E.R., "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process", *Dyes and Pigments* 69, 144-150, 2006."
- [3] Gönder, Z.B., Barlas, H., "Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimi", II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, Kasım 2005, 562-567.
- [4] Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C.T., "Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes- A review", *Global Nest: the Int. J.*, 6, 3, 222-230, 2004 .
- [5] Kaykioğlu, G., Debik, E., "Anaerobik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi", *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma*, 4, 59-68, 2006.
- [6] Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., Gu, J.D., "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process", *Chemosphere*, 57, 595-600, 2004.
- [7] Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan, M.A., "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process", *Environmental Chemistry Letters*, 1, 38-44, 2003.
- [8] Solmaz, S.K.A., Birgül, A., Üstün, G.E., Yonar, T., "Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes", *Coloration Technology*, 122, 102-109, 2006.
- [9] Sun, J.H., Sun, S.P., Liang, G., Qiao, L.P., "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process", *Dyes and Pigments*, 1-6, 2006.
- [10] Neyens, E., Baeyens, J., "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50, 2003.

- [11] Bidga, R.J., "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment", *Chemical Engineering Progress*, 91, 12, 62-66, 1995.
- [12] Kuo, W.G., "Decolorising dye wastewater with Fenton's reagent", *Water Research*, 26, 881-886, 1992.
- [13] Lin, S.H., Lo, C.C., "Fenton process for treatment of desizing wastewater", *Water Research*, 31, 2050-2056, 1997.
- [14] Meriç, S., Kaptan, D., Ölmez, T., "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process", *Chemosphere*, 54, 435-441, 2004.
- [15] Modirshahla, N., Behnajady, M.A. and Ghanbary, F., "Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo Fenton processes", *Dyes and Pigments*, 73, 305-310, 2007.
- [16] Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton's and photo Fenton oxidation technology", *Dyes and Pigments*, 63, 315-321, 2004.
- [17] Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent", *Water Research*, 35, 9, 2129-2136, 2001.
- [18] Kim, T.H., Park, C., Yang, J., Kim, S., "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation", *Journal of Hazardous Materials B112*, 95-103, 2004.
- [19] Kusic, H., Bozic, A.L., Koprivanac, N., "Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization", *Dyes and Pigments*, 1-8, 2006.
- [20] Bali, U., Çatakaya, E., Şengül, F., "Direkt yellow 12 ve direkt yellow 28 tekstil boyar maddelerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı", *I. Ulusal Çevre Kongresi*, 13-15 Ekim 2004, 207-216.
- [21] Meriç, S., Selçuk, H., Belgiorno, V., "Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes", *Water Research*, 39, 1147-1153, 2005.
- [22] Malik, P.K., Saha, S.K., "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Separation and Purification Technology*, 31, 241-250, 2003.
- [23] Ashraf, S.S., Rauf, M.A., Alhadrami, S., "Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts", *Dyes and Pigments*, 69, 74-78, 2006.
- [24] Alnuaimi, M.M., Rauf, M.A., Ashraf, S.S., "Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes", *Dyes and Pigments* 72, 367-371, 2007.
- [25] Kang, S.F., Liao, C.H., Chen, M.C. "Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process", *Chemosphere*, 46, 923-928, 2002.
- [26] Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., Yamasmit, N., "Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry", *Biochemical Engineering Journal*, 21, 213-220, 2004.
- [27] Tantak, N.P., Chaudari, S., "Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment", *Journal of Hazardous Materials B136*, 698-705, 2006.
- [28] Banerjee, P., DasGupta, S., De, S., "Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration", *Journal of Hazardous Materials*, 140, 95-103, 2007.
- [29] Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T., "Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology", *Chemosphere*, 41, 1287-1294, 2000.
- [30] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A., "Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study", *Dyes and Pigments*, 60, 61-68, 2004.

- [31] Azbar, N., Yonar, T., Kestioğlu, K. "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere*, 55, 35–43, 2004.
- [32] Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study", *Separation and Purification Technology*, 48, 297–303, 2006.
- [33] Hsing, H.J., Chiang, P.C., Chang, E.E., Chen, M.Y., "The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 141, 8-16, 2007.
- [34] Alba, A.R.F., Hernando, D., Agüera, A., Caceres, J., Malato, S., "Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency", *Water Research*, 36, 4255-4262, 2002.
- [35] Meriç, S., Selçuk, H., Gallo, M., Belgiorno, V., "Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent", *Desalination*, 173, 239-248, 2005.
- [36] Alaton, İ.A., "Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone", *Journal of Environmental Management*, 82, 145-154, 2007.
- [37] Birgül, A., Solmaz, S.K., " Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması", *Ekoloji*, 15, 72-80, 2007.
- [38] Sevimli, M.F., "Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes", *Ozone: Science and Engineering*, 27, 37-43, 2005.
- [39] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A., "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, 2003.
- [40] Acarbabacan, S., Vergili, I., Kaya, Y., Demir, G., Barlas, H., "Removal of color from textile wastewater containing azo dyes by Fenton's reagent", *Fresenius Environmental Bulletin*, 11, 840-843, 2002.
- [41] Alaton, İ.A., Teksoy, S., "Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity", *Dyes and Pigments*, 73, 31-39, 2007.
- [42] Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, A.C., Pachhade, K., Subrahmanyam, Y.V., "Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system", *Chemosphere*, 50, 619-625, 2003.
- [43] Lucas, M.S., Peres, J.A., "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *Dyes and Pigments*, 71, 236-244, 2006.