Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology

Yüksek Organik Madde İçeren Endüstriyel Bir Atıksuyun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Gökçe Didar DEĞERMENCİ[1], Yalçın Kemal BAYHAN[1], Nejdet DEĞERMENCİ[1]

ÖZET: Fenton prosesi gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik madde içeren endüstriyel atıksu arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yüksek organik madde içeren endüstriyel bir atıksuyun Fenton prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu tip atıksular yüksek kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) nedeniyle önemli çevresel problemlere sebep olabilirler. Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla; Fe^{+2}, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} dozu sırasıyla 4, 10 g L^{-1} ve 1.61 g L^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında KOİ giderim verimi %88 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Fenton prosesi, ileri oksidasyon, endüstriyel atık su arıtımı

Investigation of Treatability of Industrial Wastewater Containing High Organic Matter by Fenton Process

ABSTRACT: Advanced oxidation processes (AOPs) such as Fenton process have been used successfully treatment of industrial wastewater containing toxic and non-biodegradable substances. In this study, treatability of an industrial wastewater containing high organic matter has been investigated by fenton process. This type of wastewater contained high chemical oxygen demand (COD) may be caused important environmental problems. Optimal values of parameters such as the concentration of Fe^{+2} and H_2O_2, pH were investigated to increase the removal of COD of a raw wastewater by Fenton process. The optimum conditions were decided to be: pH 4, the dose of 10 g L^{-1} H_2O_2 and 1.61 g L^{-1} for Fe^{+2}. Under these conditions, COD removal was 88%.

Keywords: Fenton process, advanced oxidation, industrial wastewater treatment

Cilt: 4, Sayı: 2, Sayfa: 17-22, 2014
Volume: 4, Issue: 2, pp: 17-22, 2014

[1] Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gökçe Didar DEĞERMENCİ, gokceydidar@hotmail.com

Geliş tarihi / *Received:* 08.12.2013
Kabul tarihi / *Accepted:* 23.03.2014

GİRİŞ

Endüstriyel atıksuların etkin bir arıtımı, günümüzde temel mühendislik araştırmalarını göz önünde bulundurmamız gereken önemli bir sorundur (Metcalf and Eddy, 2002). Doğal çevreyi korumak amacıyla çıkarılan yeni yönergeler ve yasalar, atıksuların arıtımında tehlikeli bileşiklerin deşarj limitlerini giderek düşürmektedir. Etkin bir arıtma için, mühendisler bu düşük limitleri sağlayacak prosesleri geliştirmeli ve uygulamalıdır (Bianco et al., 2011). Biyolojik arıtım, genellikle düşük maliyet ve çevresel etkisinden dolayı tercih edilse de atıksularda bulunan toksik maddeler, yavaş parçalanan organikler ve yüksek organik madde içeren atıksularda uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Bu sebeple toksik ve yüksek organik madde içeren atıksuların arıtımında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleri daha fazla tercih edilmektedir. Fenton, ileri oksidasyon prosesi olup toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin gideriminde yada bu maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir forma dönüştürülmesinde sıklıkla kullanılan bir prosestir. Çevre dostu, diğer proseslere göre daha basit, düşük maliyet ve oda sıcaklığında uygulanabilir olması bu prosesin avantajlarıdır. Ancak pH ayarlama ve oluşan demir çamurunun ilave bir arıtım prosesine ihtiyaç duyması dezavantajlarıdır (Andreozzi et al., 1999; Neyens and Baeyens, 2003; Mitsika et al., 2013; Bagal and Gogate, 2014).

Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} tuzları karışımının doğrudan atıksuya ilave edildiği bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Bu karışım hidrojen peroksitin katalitik dekompozisyonu yoluyla hidroksil radikallerinin ortaya çıkmasına ve zararlı organik kirleticilerin daha zararsız forma dönüşmelerine (CO_2, su ve inorganik tuzlar) yol açar (Gökkuş and Çiner, 2010; Bianco et al., 2011).

Fenton reaksiyonu asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmakta ve bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Eşitlik1-2) (Benatti and Tavares, 2012; Ay ve Kargi, 2010).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$

$$Fe^{+2} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^- \quad (2)$$

Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonları, nötralizasyon işlemi ve son olarak koagülasyon ile çöktürme işlemidir. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Birgül ve Solmaz Akal, 2007).

Bu çalışma kapsamında yüksek KOİ içeren, içerisinde anyonik yüzey aktif madde ve yağ bulunduran endüstriyel bir atıksuyun Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla, Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Fenton Prosesi Deneyleri

Fenton prosesi deneyleri Phipps&Bird marka dijital kontrollü Jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Bu proseste pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler, hacmi 500 mL olan beherlere 250 mL hacminde atıksu numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesi için uygulanan adımlar sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir.

· Fenton prosesi düşük pH'larda gerçekleştiğinden dolayı H_2SO_4 ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.

· pH'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada $FeSO_4.7H_2O$ ikinci aşamada H_2O_2 ilave edilmiştir.

· $FeSO_4.7H_2O$ ve H_2O_2 ilavesinden sonra numuneler Jartest cihazında 150 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma (HK) ve 50 rpm'de 55 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır.

· Reaksiyonların tamamlanması için 2 saat bekletildikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH'sı NaOH ile 7 – 8 aralığına getirilerek 6000 rpm de 5 dakika santrifüjlenmiştir.

· Üst fazdan numune alınarak KOİ ve H_2O_2 analizleri yapılmıştır.

Analiz Yöntemleri

Deneyde kullanılan atıksuyun pH değerleri WTW marka multiline P4 pH metre ile ölçülmüştür. KOİ ölçümleri Standart Metotlarda verilen yönteme göre belirlenmiştir (APHA et al., 1985). Ortamda kalan

H_2O_2'in KOİ ölçümüne girişim yapıp yapmadığını tespit etmek için tayin edilmesi gerekmektedir. H_2O_2 analizi spektrofotometrik olarak 351 nm'de absorbans değerine sahip I_3^- yöntemine göre yapılmıştır (Klassen et al., 1994). KOİ deneylerinde H_2O_2 girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için Eşitlik 3'ten faydalanılmıştır (Talinli and Anderson, 1992).

$$KOİ\ (mg/L) = KOİ_{ölçülen} - a.b \quad (3)$$

Eşitlik 3'te bahsedilen "a" değeri numunede kalan H_2O_2 konsantrasyonunu (mg L^{-1}), "b" değeri ise düzeltme faktörü olup 0.25 dir.

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta ve Merck markadır. Deneysel verilerin ifade edilmesinde kullanılan giderim verimleri Eşitlik 4'te verilen bağıntı yardımı ile hesaplanmıştır.

$$Verim\ (\%) = \frac{C_o - C_s}{C_o} \times 100 \quad (4)$$

Eşitlik 4'te bahsedilen "C_0" değeri başlangıç KOİ konsantrasyonunu (mg L^{-1}), "C_s" değeri ise fenton prosesi sonrası çıkış KOİ (mg L^{-1}) konsantrasyonudur.

Atıksu Karakterizasyonu

Bu araştırmada kullanılan yüksek KOİ'li atık su İstanbul'da şampuan ve krem üretimi yapan bir fabrikadan herhangi bir ön arıtıma tabi tutulmadan dengeleme havuzundan temin edilmiştir. Bu atık suya ait karakteristik özellikler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Atık suyun karakteristik özellikleri

Parametreler	**Değerler**
TKOİ (mg L^{-1})	13200
ÇKOİ (mg L^{-1})	10008
AKM (mg L^{-1})	1900
BOİ (mg L^{-1})	4000
pH	5.6
İletkenlik (µs cm^{-1})	2060
Anyonik Sürfaktan (mg L^{-1})	750
Yağ ve Gres (mg L^{-1})	32

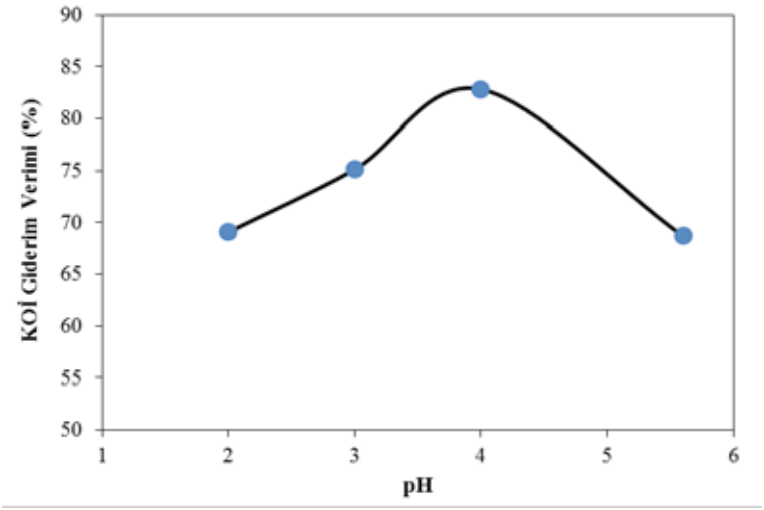
BULGULAR VE TARTIŞMA

KOİ giderim verimine pH'ın etkisi

Fenton oksidasyon prosesinde en önemli parametre pH olup 2.5 – 4 gibi dar bir aralıkta değişmektedir. Bu aralığın dışındaki pH değerlerinde daha az $^{\bullet}OH$ radikali üretildiğinden oksidasyon azalmaktadır.

Optimum pH değer aralığının üzerinde alkalinite tarafından H_2O_2'nin ayrışması, oluşan demir hidroksit komplekslerinin formasyonu ve $^{\bullet}OH$ radikallerinin süpürülmesi ile oksidasyon yeteneği düşmektedir (Singh and Tang, 2013). Düşük pH'larda ise $[Fe^{+2}(H2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

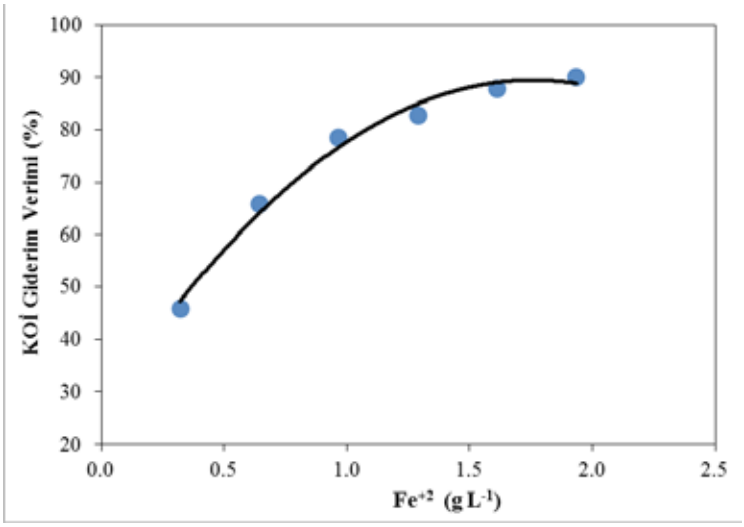
Fenton oksidasyonu sırasında Fe^{+2} ve H_2O_2 reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemli olup pH'a bağlıdır. Öncelikle optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2 – 5.6 aralığında, sabit Fe^{+2} (1.29 g L^{-1}), H_2O_2 (10 g L^{-1}) ve sıcaklıkta (T=25°C) fenton prosesi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %83 ile pH 4'te elde edilmiştir. Daha düşük ve yüksek pH değerlerinde proses veriminde azalmalar gözlenmiştir. En düşük giderim verimi ise %68 ile atıksuyun kendi pH değeri olan 5.6'da elde edilmiştir.



Şekil 1. Başlangıç pH değerinin KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L^{-1})

KOİ giderim verimine Fe^{+2} dozajının etkisi

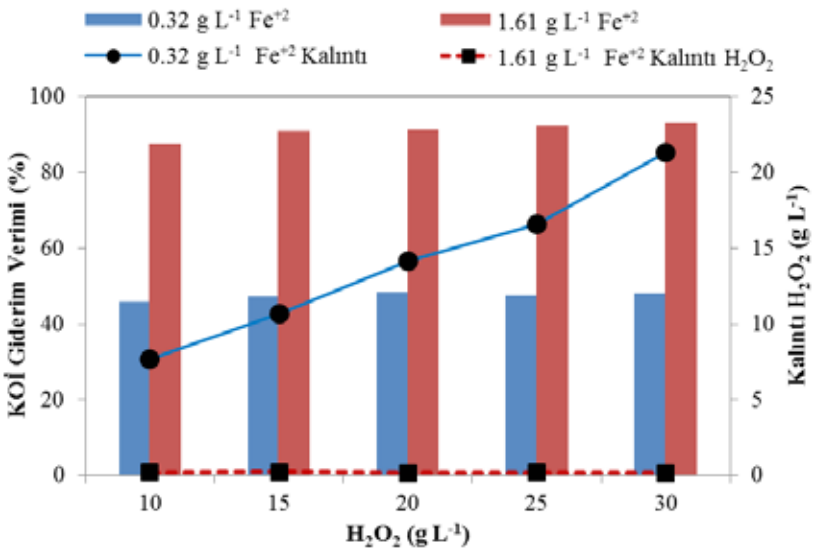
Fe^{+2} iyonunun yokluğunda ortamda $^{\cdot}OH$ radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton oksidasyonuna dayalı etkin bir giderim gerçekleşmemektedir. Fe^{+2} dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 0.32 ile 1.93 g L^{-1} Fe^{+2} arasında değişen konsantrasyonlarda, H_2O_2 konsantrasyonu 10 g L^{-1}, pH 4 ve sıcaklık 25°C sabit tutularak fenton prosesi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim verimi Fe^{+2} dozajına bağlı olarak %46 – 90 arasında değişmekte olup ortamdaki Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça giderim verimlerinin de arttığı görülmektedir. Fe^{+2} dozajı 1.61 g L^{-1} den 1.93 g L^{-1} ye çıkarıldığında KOİ giderim verimi %88'den %90 ulaşmıştır. Fakat maliyetin göz önünde bulundurulması halinde Fe^{+2} dozajı 1.61 g L^{-1} olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu ile yüksek KOİ (99 g L^{-1}) içeriğine sahip ilaç sanayi atıksularının arıtımında optimum Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, Fe^{+2} konsantrasyonu 4 g L^{-1} ve H_2O_2 konsantrasyonu 50 g L^{-1} de optimum KOİ gideriminin (%75) sağlanacağı bulunmuştur (Keriş, 2008).



Şekil 2. Farklı Fe^{+2} dozajının KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L^{-1}, pH=4, H_2O_2=10 g L^{-1}, T=25°C)

KOİ giderim verimine H_2O_2 dozajının etkisi

Fenton prosesinde en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında pH, Fe^{+2} konsantrasyonu ve sıcaklık sabit tutularak denemeler yapılmıştır. Literatürde Fenton oksidasyonunda atıksuların ihtiyaç duyduğu H_2O_2 miktarı KOİ değerlerine göre H_2O_2/KOİ oranı 2.12 olarak verilmiştir (Bautista et al., 2007; Altıkat, 2012). 10 – 30 g L^{-1} arasında 5 farklı H_2O_2 konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu H_2O_2 konsantrasyonlarında, Fe^{+2} konsantrasyonları 0.32 ve 1.61 g L^{-1}, pH 4 ve sıcaklıkta 25°C'de sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. H_2O_2 miktarı arttıkça KOİ gideriminde fazla bir artış gözlenmemiştir. Düşük Fe^{+2} konsantrasyonunda giderim verimleri %46 ile %48 arasında değişmekte olup kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu 7.5 g L^{-1} den 21.3 g L^{-1} ye kadar artış göstermiştir. Yüksek Fe^{+2} konsantrasyonunda ise giderim verimleri %88 ile %93 arasında değişmek olup kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu 0.2 g L^{-1} nin altında kalmıştır. Hem düşük hemde yüksek Fe^{+2} konsantrasyonlarında giderim verimini arttırmak amacıyla H_2O_2 konsantrasyonunu arttırmak çok etkili değildir. Bu sebeple optimum H_2O_2 konsantrasyonu olarak 10 g L^{-1} seçilmiştir.



Şekil 3. Farklı H_2O_2 dozlarının KOİ giderimine etkisi (KOİ=13200 mg L^{-1}, pH=4, Fe^{+2} =0.32 ve 1.61 g L^{-1}, T=25°C)

SONUÇLAR

Yüksek KOİ içeren endüstriyel bir atıksuyun Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada ham atıksuya uygulanan fenton prosesi sonucunda optimum pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} miktarları belirlenmiştir.

Öncelikle optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2 – 5.6 aralığında, sabit Fe^{+2}, H_2O_2 ve sıcaklıkta fenton prosesi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda en yüksek KOİ giderim verimi pH 4'te %83 olarak bulunmuştur.

Fe^{+2} dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı Fe^{+2} (0.32 – 1.93 g L^{-1}) konsantrasyonlarında sabit H_2O_2, pH ve sıcaklıkta fenton prosesi uygulanmış olup KOİ giderim verimi Fe^{+2} dozajının artmasına bağlı olarak %46'dan %90'a kadar artmıştır. Fenton prosesinde optimum H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla 10 – 30 g L^{-1} arasında 5 farklı H_2O_2 konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu H_2O_2 konsantrasyonlarında yüksek Fe^{+2} konsantrasyonunda (1.61 g L^{-1}), pH 4'te sıcaklık 25°C'de yapılan deneyler sonucunda giderim verimleri %88 ile %93 arasında değişmektedir.

Fenton oksidasyon prosesi ile KOİ giderim verimini arttırmak amacıyla yapılan bu çalışmada; Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerinin optimum değerleri sırasıyla 1.61 g L^{-1}, 10 g L^{-1} ve 4 olarak belirlenmiş olup %88 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyon prosesinin yüksek KOİ içeren atıksularda uygulanabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Altıkat, A., 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1): 51-59.

Anonymus, 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington DC, USA.

Ay, F., Kargi, F., 2010. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. Journal of Hazardous Materials, 179(1-3): 622-627.

Bagal, M.V., Gogate, P.R., 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. Ultrasonics Sonochemistry, 21(1): 1-14.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. Journal of Hazardous Materials, 143(1-2): 128-134.

Benatti, C.T., Tavares, C.R.G., 2012. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention Environmental and Analytical Update. Puzyn, D.T. (ed), p. 247, In Tech.

Bianco, B., De Michelis, I., Veglio, F., 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. Journal of Hazardous Materials, 186(2-3): 1733-1738.

Birgül, A., Solmaz Akal, S.K., 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması. Ekoloji, 15(62): 72-80.

Gökkuş, Ö., Çiner, F., 2010. Dispers sarı 119 ve dispers Kırmızı 167 içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk ve KOİ giderimlerinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25(1): 49-55.

Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008. Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3): 229-236.

Keriş, Ü.D., 2008. Yüsek KOİ içeriğine sahip ilaç sanayi atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C.E., 1994. H_2O_2 Determination by the I^{-3} Method and by $KMn0_4$ Titration. Analytical Chemistry, 66(18): 2921-2925.

Metcalf and Eddy, 2002. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill.

Mitsika, E.E., Christophoridis, C., Fytianos, K., 2013. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. Chemosphere, 93(9): 1818-1825.

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, 98(1-3): 33-50.

Singh, S.K., Tang, W.Z., 2013. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. Waste Management, 33(1): 81-88.

Talinli, İ., Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standart COD test. Water Research, 26(1): 107-110.