Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 32:1 (2017) 181-188

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Kozmetik atık sularından fenton prosesiyle organik madde gideriminin ve kinetiğinin incelenmesi

Yalçın Kemal Bayhan[1*], Gökçe Didar Değermenci[2]

[1]Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye
[2]Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kastamonu, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Maksimum KOİ giderimi için optimum parametreler belirlendi
- Fenton prosesi ile KOİ'nin %89,6'sı ve TOK'un %76,9'u giderildi
- Yalancı birinci derece kinetik modeli atık su arıtımını iyi tanımlamaktadır

Makale Bilgileri
Geliş: 30.12.2015
Kabul: 02.04.2016

DOI:
10.17341/gazimmfd.300609

Anahtar Kelimeler:
Kozmetik atık suyu, fenton prosesi, oksidasyon, kinetik

ÖZET

Kozmetik endüstrisi atık suların arıtımı için fenton prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Proses süresince KOİ ve TOK giderimi üzerine reaksiyon süresi, pH, sıcaklık, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkileri karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 36ºC'de optimum reaksiyon süresi, pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 90 dakika, pH 3, 1 g/L, 17,5 g/L, KOİ ve TOK giderim etkinliği ise %89,6 ve %76,9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklık değerleri araştırılarak prosesin kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Prosesin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve aktivasyon enerjisinin (E_a) 117,7 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Investigation ff kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process

H I G H L I G H T S

- Optimum parameters were determined for maximum COD efficiency
- Fenton process removed 89.6% of COD and 76.9% of TOC
- The pseudo-first order kinetic model well describes wastewater treatment

Article Info
Received: 30.12.2015
Accepted: 02.04.2016

DOI:
10.17341/gazimmfd.300609

Keywords:
Cosmetic wastewater, fenton process, oxidation, kinetics

ABSTRACT

The application of the Fenton process for the treatment of cosmetics industry wastewater was investigated. The effects of different parameters such as reaction time, pH, temperature, Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations on COD and TOC removal during the process were characterized. According to the obtained results in 36ºC temperature, the optimum reaction time, pH, Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations were 90 minutes, pH 3, 1 g/L and 17.5 g/L, respectively. COD and TOC removal efficiencies were 89.6% and 76.9%. Furthermore, the COD and TOC removal via the Fenton process at different temperatures were investigated and kinetic analysis was performed based on COD. The COD degradation during the Fenton process followed pseudo first-order reaction kinetics. The apparent activation energy (E_a) was 117.7 kJ/mol.

[*] Sorumlu Yazar/Corresponding author: ybayhan@atauni.edu.tr / Tel: +90 532 317 4694

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde artan nüfusun ihtiyacı ve tüketimi doğrultusunda endüstriler gelişmekte ve bu artan talep ile beraber mevcut olan sanayi tesislerine birçoğu daha eklenmektedir. Sanayi dallarına bağlı olarak kirlilik parametreleri de değişiklik göstermekte olup farklı karakterde atık sular oluşmaktadır. Bu sanayi dallarından kozmetik ürünlerine olan ilginin artmasıyla bitkisel şampuan, saç kremi, saç boyası, tüy dökücü krem, güneş kremleri ve nemlendiriciler gibi geniş üretim yelpazesine sahip kozmetik ürünlerden kaynaklanan atık sular açığa çıkmaktadır.

Kozmetik atık suyu organik ve inorganik çeşitli bileşikleri içerir. Organik bileşikler başlıca; hidrokarbonlar, proteinler, eterler, esterler, aldehitler, ketonlar, alkoller, karboksilik asitler ve daha karmaşık türevleri ihtiva eder. İnorganikler ise; asitler, hidroksitler, tuzlar, oksitler ve ağır metal bileşikleridir [1]. Kozmetik atık suyunun karakterizasyonu, üretilen ürün profilinin değişken olması nedeniyle atık suyun kirlilik yükü ve bileşimine bağlı olarak değişmektedir [2]. Kozmetik atık suları, içerdiği toksik kirleticiler nedeniyle arıtımı oldukça zor bir atık sudur. Bu atık suların arıtılmadan alıcı ortamlara bırakılmaları ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Kozmetik atık suları nispeten yüksek olan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), yağlar ve deterjanlardan oluşan kompleks bir atık sudur [3]. Kozmetik atık sularının arıtımı kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri veya bunların kombinasyonları ile gerçekleştirilebilir. Literatürde kozmetik atık suyun giderimi için; koagülasyon [2], Fenton prosesi [4], elektro-koagülasyon [5], katalitik ıslak peroksit oksidasyonu [6], ultrafiltrasyon [7], anaerobik arıtım [3], ardışık kesikli reaktörde ve membran biyoreaktörde aerobik arıtım [8, 9] gibi metotlar uygulanmıştır. Kozmetik atık suları biyolojik olarak kolay parçalanamayan bileşiklerden oluştuğu için klasik biyolojik arıtım prosesleri ile arıtılmaları oldukça zordur.

Son zamanlarda biyolojik olarak zor parçalanan atık suları daha zararsız forma (örn: karbondioksit, su ve inorganik tuzlar) oksitleyerek atık suların arıtımında çevre dostu olarak bilinen ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Fenton prosesi bu yöntemlerden biridir [10, 11]. Fenton reaksiyonunda; demir ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin katalitik parçalanması aşamalarında oluşan bir dizi reaksiyon sonrasında hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$) oluştuğunu ortaya konmuştur [12]. Bu proses, homojen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$) oluşumu esasına dayanmaktadır (R1, R2). Fenton oksidasyon prosesi basamakları aşağıdaki gibidir [13, 14].

$$Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + {}^{\bullet}OH \quad \text{(R1)}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} + HO_2^{\bullet} \quad \text{(R2)}$$

Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur. Bu şekilde organik maddeler oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki aşamada giderilmektedir [15]. Literatürde yapılan çalışmalara göre Fenton prosesi; organik maddelerin giderilmesinde [16], toksisitenin azaltılmasında [17], biyolojik arıtıma verilmeden önce ön arıtım olarak [18] ve renk gideriminde [19] yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı kozmetik atık suyunun arıtımında Fenton oksidasyonu ile organik madde giderim performansını etkileyen parametrelerin (reaksiyon süresi, pH, Fe^{2+} dozajı, H_2O_2 dozajı ve sıcaklık) araştırılması ve KOİ'ye dayalı kinetik parametrelerin belirlenmesidir.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler(Materials)

Atık su örnekleri İstanbul' da bulunan bitkisel şampuan, saç kremi, saç boyası, tüy dökücü krem ve güneş kremi üreten bir kozmetik fabrikasından temin edilmiştir. Tablo 1'de bu atık suyun karakterizasyonuna ait bazı özellikler ve İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) tarafından atık suların kanalizasyona deşarj yönetmeliğinde belirtilen deşarj limitleri verilmiştir [20]. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

Tablo 1. Kozmetik atık suyunun fiziko-kimyasal karakterizasyonu ve deşarj limitleri (Physico-chemical characterization of cosmetic wastewater and discharge limit values)

Parametreler	Değerler	Deşarj limitleri
pH	4,52 ± 0,34	6 - 12
İletkenlik (μS/cm)	1124 ± 172	-
TKOİ (mg/L)	7940 ± 343	1000
ÇKOİ (mg/L)	7076 ± 127	-
TOK (mg/L)	2041 ± 85	-
$BOİ_5$ (mg/L)	4572 ± 262	-
AKM (mg/L)	1900 ± 88	500

2.2. Deneysel Sistem (Experimental System)

Fenton oksidasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar 500 mL hacminde boro silikat ceketli reaktörde 250 mL kozmetik atık suyu numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık Julabo (F25-ME) marka cihaz ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon süresince (180 dakika) karıştırma işlemi Heidolph (MR 3003) marka manyetik karıştırıcı kullanılarak sağlanmıştır. Fenton prosesi deneylerinde seyreltik H_2SO_4 ve NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır. Sırasıyla $FeSO_4.7H_2O$ ve H_2O_2 ilavesinden sonra ceketli reaktörde 150 rpm'de 180 dakika karıştırma uygulanmıştır. Önceden belirlenen zamanlarda reaktörden

alınan numunelerin pH'sı sodyum hidroksit ile 7-8 aralığına ayarlanarak çökelmesi sağlanmıştır. Daha sonra katı sıvı ayrımı için numuneler 6000 rpm de 5 dakika Hettich (EBA 20) cihazı kullanılarak santrifüjlenmiştir. Üst fazdan alınan numunelerde KOİ, H_2O_2 ve toplam organik karbon (TOK) analizleri yapılmıştır.

2.3. Analiz Yöntemleri (Analytical Procedures)

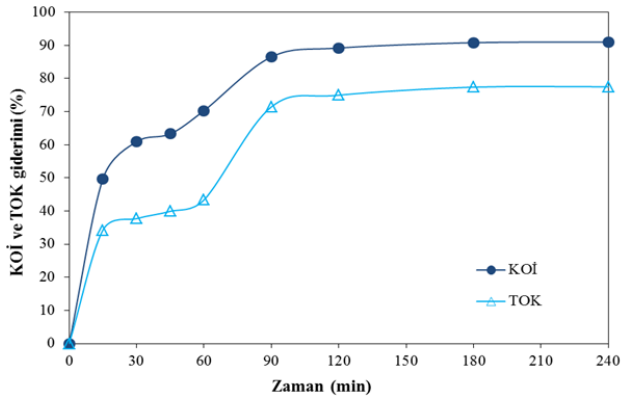
Hidrojen peroksit konsantrasyonu spektrofotometrik (WTW-Spectroflex 6600) olarak 352 nm de [21] ölçülmüş, KOİ (spektrofotometrik metotla) APHA standart metotlara göre analiz edilmiş [22], Hidrojen peroksit'in KOİ'ye yaptığı girişimi düzeltmek amacıyla Talinli ve Anderson tarafından geliştirilen denklem kullanılmıştır [23]. TOK konsantrasyonu ise Teledyne-Tekmar 9000 kullanılarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR
(RESULTS AND DISCUSSIONS)

Fenton prosesinde KOİ ve TOK giderimi üzerine reaksiyon süresi, pH, sıcaklık, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkileri aşağıda verilmiştir.

3.1. Reaksiyon Süresinin Etkisi (The effect of Reaction Time)

Reaksiyon süresinin, atık sulardaki kirlilik yükü ve organik maddenin türüne bağlı olarak değişebildiği bilinmektedir. Yüksek organik yük içeren atık sularda başlangıçtaki Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. KOİ ve TOK giderimi üzerine reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3'de, 17,5 g/L H_2O_2, 2 g/L Fe^{2+} ilavesiyle 23ºC'de 240 dakika boyunca belirli aralıklarla numuneler alınarak KOİ ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.

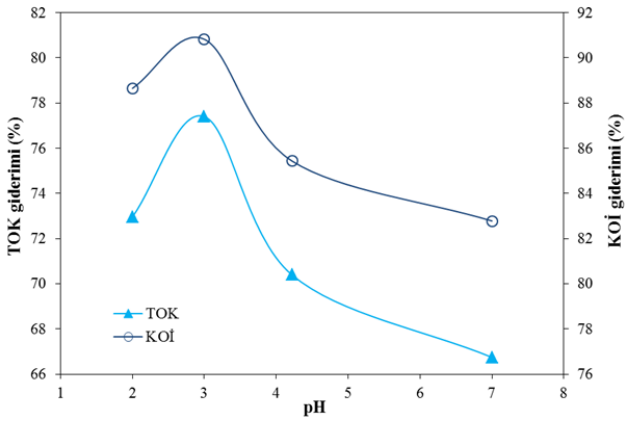


Şekil 1. KOİ ve TOK giderim verimleri üzerine reaksiyon süresinin etkisi (pH=3, T=23ºC, H_2O_2=17,5 g/L, Fe^{2+}=2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)
(Effect of reaction time on COD and TOC removal efficiencies)

Şekil 1 incelendiğinde KOİ giderimleri 90'ıncı dakikaya kadar sürekli olarak artmış ve %86,5'e ulaşmıştır. 240 dakika sonunda ise KOİ giderimi %91 olarak bulunmuştur. 90 ile 240'ıncı dakikalar arasında KOİ gideriminde az bir artış gözlemlenmiş olup kullanılan H_2O_2 ve Fe^{2+} miktarları göz önüne alındığında 90 dakikalık bir reaksiyon süresinin ekonomiklik ve zaman tasarrufu açısından yeterli olacağı görülmektedir. Bu süreden sonra KOİ değerleri 1055 mg/L'den 240 dakika sonunda 704 mg/L'ye düşmüştür. TOK değerleri KOİ değerleri ile paralellik göstermekte olup 90'ıncı dakikaya kadar artarak %71,5'e ulaşmıştır. 90 ile 240'ıncı dakikalar arasında TOK gideriminde de pek fazla bir değişim olmamıştır. KOİ ve TOK giderimleri incelendiğinde 90 dakika sonunda organik maddenin büyük bir kısmının giderildiği görülmektedir. Diğer taraftan ilave edilen H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının etkisine ait sonuçlardan, konsantrasyonun azalmasıyla ortamda üretilen $^{\bullet}OH$ radikallerinin azalmasından dolayı reaksiyonun yavaşladığı görülmüş ve bu nedenle çalışma şartlarında en uygun reaksiyon süresi olarak 180 dakika seçilmiştir. Kozmetik atık suyunun Fenton prosesiyle arıtıldığı bir çalışmada benzer bulgulara ulaşılmıştır [4].

3.2. pH'ın etkisi (The Effect of pH)

Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2-7 aralığında sabit sıcaklık, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton prosesi uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde pH 7 değerinde KOİ giderim verimi %82,8 iken atık suyun kendi pH değeri olan 4,22'de KOİ giderim verimi ise %85,4 olarak bulunmuştur.



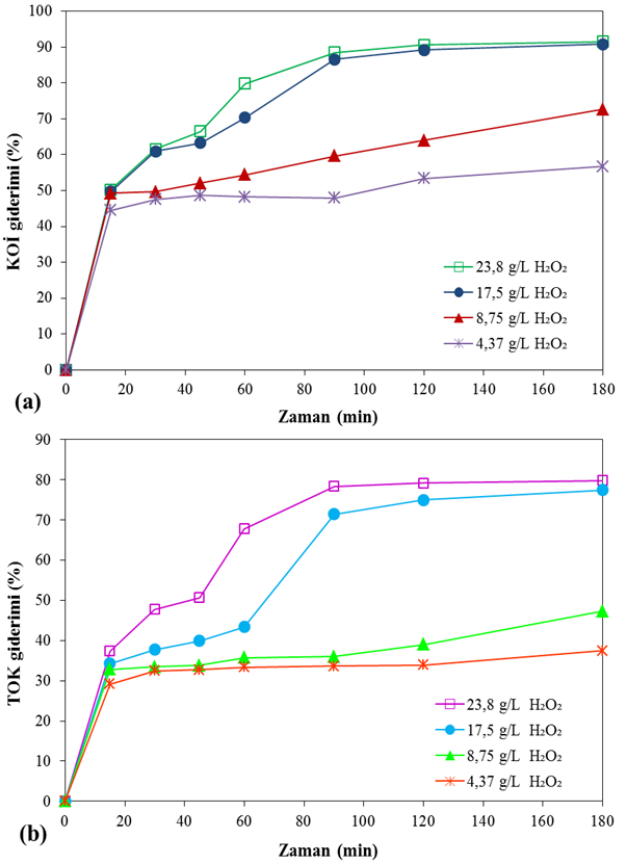
Şekil 2. Başlangıç pH değerinin KOİ ve TOK giderim verimlerine etkisi (Reaksiyon süresi= 180 dakika, T=23ºC, H_2O_2=17,5 g/L, Fe^{2+}=2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L) (The effect of initial pH on COD and TOC removal efficiencies)

En yüksek KOİ giderim verimi ise pH 3'te elde edilmiş olup %90,8 olarak hesaplanmıştır. pH 2 değerinde ise KOİ giderim verimi azalarak %88,7'ye azalmıştır. TOK giderim verimlerine bakıldığında ise en yüksek giderim verimi %77,4 ile yine pH 3'te olduğu görülmektedir. Fenton oksidasyon prosesinde en önemli parametre pH olup, bu değer 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 oksidasyon yeteneğini düşürdüğünden yüksek miktarda $^{\bullet}OH$ radikali üretmek ve organik bileşikleri okside etmek için başlangıç pH değerinin asidik aralık da (3-4) olması zorunlu bir durum gibi düşünülmektedir. Benzer açıklamalara incelenen araştırmalarda da rastlanmıştır [24, 25]. Elde edilen bulgular neticesinde etkin giderim verimlerinin pH 3'te gerçekleştiği belirlenmiş olup, yapılan benzer araştırma sonuçlarıyla da uygunluğu görülmüştür [26, 27].

3.3. H_2O_2 Dozajının Etkisi (The Effect of H_2O_2 Dosage)

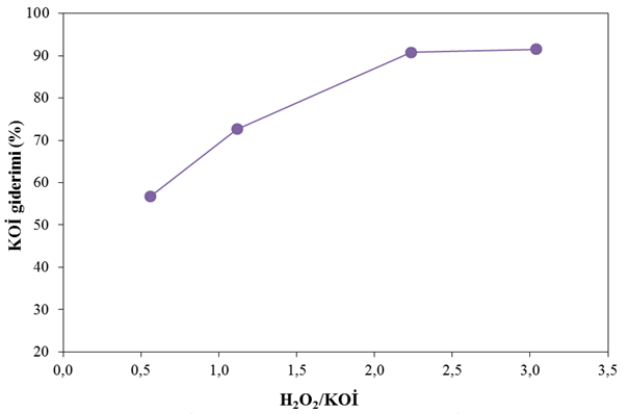
Bilindiği gibi H_2O_2, $^{\bullet}OH$ radikali kaynağıdır. H_2O_2 miktarı Fenton prosesinin tamamında rol oynamaktadır [15]. Fenton prosesinde en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında pH, Fe^{2+} konsantrasyonu ve sıcaklık sabit tutularak denemeler yapılmıştır. Fe^{2+} konsantrasyonu 2 g/L, pH 3 ve sıcaklık 23ºC'de sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 4,37 g/L, 8,75 g/L, 17,5 g/L ve 23,8 g/L olacak şekilde dozlamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı H_2O_2 dozajının KOİ (a) ve TOK (b) giderim verimlerine etkisi (KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L, pH=3, Fe^{2+}=2 g/L, T=23ºC) (Effect of different H_2O_2 concentrations on (a) COD (b) TOC removal efficiencies)

H_2O_2 konsantrasyonu 4,37 g/L'de KOİ giderim verimi 180'inci dakikada %56,7 olarak bulunmuştur. H_2O_2 konsantrasyonunun 8,75 g/L'ye çıkarılması ile KOİ giderim verimi artarak 180'inci dakikada %72,7 olarak bulunmuştur. H_2O_2 konsantrasyonu sırasıyla 17,5 ve 23,8 g/L'ye çıkarılması ile KOİ giderim verimleri 180'inci dakikada sırasıyla %90,8 ve %91,5 olarak bulunmuştur. H_2O_2 konsantrasyonunun 23,8 g/L'ye çıkarılması KOİ giderimini çok az etkilemiş olup optimum H_2O_2 konsantrasyonu olarak 17,5 g/L belirlenmiştir (Şekil 3a). H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderimleri Şekil 3b'de verilmektedir. TOK giderimleri incelendiğinde artan H_2O_2 konsantrasyonu ile 180 dakika sonunda ise %37,5, %47,3, %77,4 ve %79,8 giderim sağlanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 17,5 ve 23,8 g/L'de 180 dakika sonunda TOK konsantrasyonları sırasıyla 461 ve 412 mg/L'dir. Literatürde Fenton oksidasyonunda atık suların ihtiyaç duyduğu H_2O_2 miktarı ile KOİ arasındaki oran 2,12 olarak verilmiştir [4].

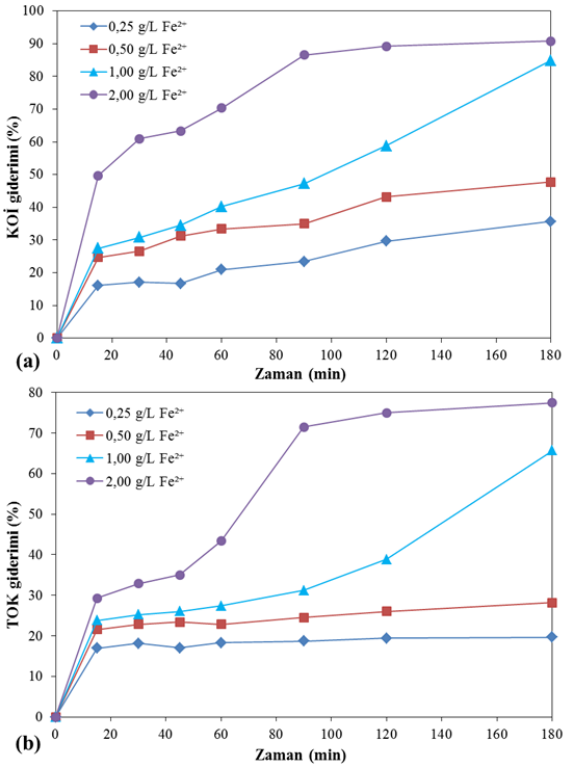
Yapılan dozlamalar sonucunda H_2O_2/ KOİ oranı sırasıyla 0,56, 1,12, 2,24 ve 3,04 olarak hesaplanmış olup H_2O_2/KOİ oranına bağlı olarak 180 dakika sonunda KOİ giderimleri Şekil 4'te verilmiştir. H_2O_2/KOİ oranına bağlı olarak KOİ giderim verimleri %56,7 ile %91,5 arasında değişmektedir. Optimum H_2O_2 konsantrasyonunda ise H_2O_2/KOİ oranı 2,24 olarak hesaplanmış olup literatürde verilen 2,12 değerine çok yakındır. H_2O_2/KOİ oranının artması ile KOİ gideriminde ki artış $^{\bullet}OH$ radikallerinin üretiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. H_2O_2/KOİ oranına bağlı olarak KOİ giderim verimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe^{2+}=2 g/L, T=23ºC) (COD removal efficincy with respect to H_2O_2/COD ratio)

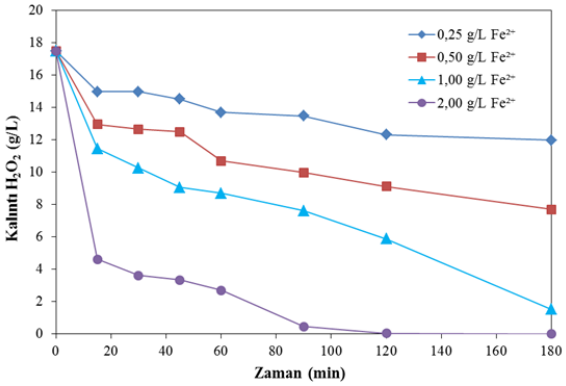
3.4. Fe^{2+} Dozajının Etkisi (The Effect of Fe^{2+} Dosage)

Fenton prosesinin çalışma verimi ve proses maliyeti açısından Eş. 1'de görüldüğü gibi Fe^{2+} nin miktarı önemlidir [28]. Fe^{2+} dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 0,25 ile 2 g/L Fe^{2+} arasında değişen konsantrasyonlarda, sabit H_2O_2, pH ve sıcaklıkta Fenton prosesi uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir. 180 dakika süren deneyler sonucunda KOİ giderim verimi (Şekil 5a) Fe^{2+} dozajına bağlı olarak %35,6-90,8 arasında değişmektedir. Fe^{2+} konsantrasyonunun TOK giderimine olan etkisi ise Şekil 5b'de verilmiştir.



Şekil 5. Fe^{2+} dozajının KOİ (a) ve TOK (b) giderimine etkisi (T=23ºC, H_2O_2=17,5 g/L, pH=3, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L) (Effect of Fe^{2+} concentraion on (a) COD (b) TOC removal efficiencies)

Fe^{2+} konsantrasyonu 0,25 g/L'de TOK giderimi %19,6 iken Fe^{2+} konsantrasyonunun 0,5 g/L'de %28,1'e çıkmıştır. Fe^{2+} konsantrasyonu 1 g/L olduğunda ise %65,6'ya ulaşmıştır. En yüksek Fe^{2+} konsantrasyonunda (2 g/L) ise 180 dakika sonunda TOK giderim verimi %77,4 olarak elde edilmiştir. Farklı Fe^{2+} dozajlarında reaktör içerisinde kalıntı H_2O_2 miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 6'da verilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonu 0,25, 0,5 ve 1 g/L'de reaktör içerisinde kalıntı H_2O_2 miktarı 180 dakika sonunda sırasıyla 12, 7,7 ve 1,5 g/L'ye kadar düşmüştür. Ancak Fe^{2+} konsantrasyonu 2 g/L'de kalıntı H_2O_2 tespit edilememiştir.

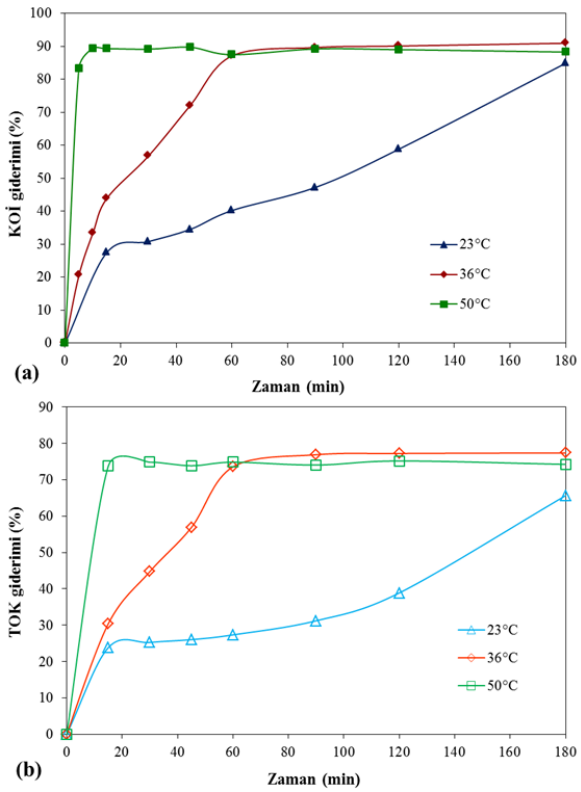


Şekil 6. Farklı Fe^{2+} dozajlarında kalıntı H_2O_2 miktarlarının zamanla değişimi (T=23ºC, H_2O_2=17,5 g/L, pH=3, TOK=2041 mg/L, KOİ=7826 mg/L) (The variation in residual H_2O_2 concentration with respect to time at different Fe^{2+} concentrations)

Fe^{2+} konsantrasyonunun artışı ile $^{\bullet}OH$ radikallerinin üretimi ve bunun sonucu olarak da oksidasyon hızı artar (R1). Fe^{2+} konsantrasyonunun 1 g/L'den 2 g/L'ye çıkarılması ile KOİ ve TOK giderimlerinde çok fazla artış gözlenmemiştir. Bu nedenle optimum Fe^{2+} konsantrasyonu 1 g/L olarak seçilmiştir. Bu demir dozajında KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla %84,9 ve %65,6 olarak belirlenmiştir. Birim KOİ giderimine karşılık tüketilen H_2O_2 miktarı hesaplanabilir. Bu tüketim reaksiyon süresi boyunca değişebilir. Reaksiyon süresi sonunda (180 dakika) 1 gram KOİ giderimi için 2,41 gram H_2O_2 tüketilmiştir. Bu değer teorik olarak ihtiyaç duyulan H_2O_2/KOİ oranının 1.13 katıdır. Optimum demir dozajında (1 g/L) Fe^{2+}/H_2O_2 oranı ağırlıkça %5,7'dir. Fenton oksidasyonu ile atık su arıtımında literatürde Fe^{2+}/H_2O_2 oranı için geniş bir aralık önerilmektedir. Fe^{2+}/H_2O_2 oranı, 2,4-diklorofenol giderimi için %15 [29], kağıt hamuru atık sularının arıtıldığı bir çalışmada %0,6 [30], fenol içeren atık suların arıtımında %50 [31] ve kozmetik atık suyunun arıtımında ise %3,8 olarak verilmiştir [4].

3.5. Sıcaklığın Etkisi (The Effect of Temperature)

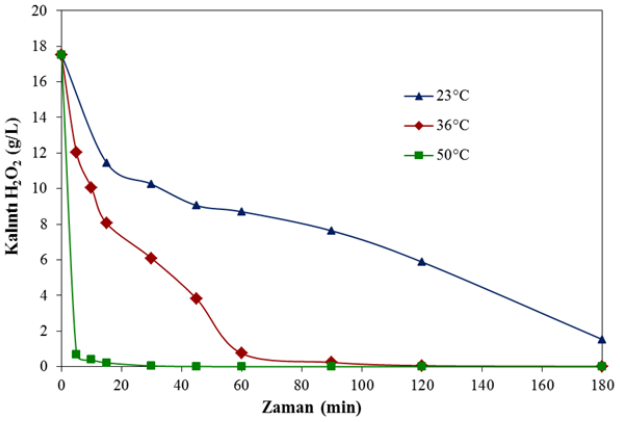
Sıcaklığın etkisini belirlemek için pH, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (23-50ºC) kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon giderimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Farklı sıcaklıkların KOİ (a) ve TOK (b) giderimine etkisi (KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L, pH=3, Fe^{2+}=1 g/L, H_2O_2=17,5 g/L) (Effect of different temperatures on (a) COD and (b) TOC removal efficiencies)

Yapılan denemelerde 23ºC'de 180 dakika sonunda KOİ giderimi %84,9 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 36ºC'ye yükseltildiğinde ise KOİ giderimi 90'ıncı dakikada %89,6 iken 180'inci dakikada %90,9 olarak bulunmuştur. 36ºC'de Fenton prosesi ile giderilebilecek organik maddenin neredeyse tamamı 90'ıncı dakikada giderilmiştir. Sıcaklık 50ºC'ye çıkarıldığında ise 5'inci dakikada KOİ giderimi %83,4 iken 10'uncu dakikada %89,4, 180'inci dakika sonunda ise %88,3'tür. 180 dakika sonunda KOİ gideriminde ki düşüşün sebebi olarak yüksek sıcaklıkta meydana gelen buharlaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 7a). TOK değerleri 23, 36 ve 50ºC'de sırasıyla 702, 462 ve 526 mg/L olarak bulunmuştur. 50ºC'de 15 dakikada 36ºC'de ise 60 dakikada TOK giderimleri kararlı hale ulaşmıştır. Ancak 23ºC'de 180 dakikadan sonra reaksiyonun devam ettiği söylenebilir (Şekil 7b). Tablo 1'de belirtilen İSKİ kanalizasyona deşarj limitlerini sağlamak amacıyla kozmetik atık suyunun arıtımında 36ºC'de optimum reaksiyon süresi, pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 90 dakika, pH 3, 1 g/L ve 17,5 g/L olarak belirlenmiştir. KOİ çıkış konsantrasyonu ise 811 mg/L olup deşarj limitleri sağlanmıştır.

Kalıntı H_2O_2 konsatrasyonlarının değişimi ise Şekil 8'de verilmiş olup 50ºC'de 5 dakikada 36ºC'de ise 60 dakikada ilave edilen H_2O_2'in %95'i tükenmektedir. Ancak 23ºC'de 180 dakika sonunda 1,5 g/L H_2O_2 kalmakta olup tüketilen miktar ilave edilen H_2O_2'nin %91,4'üne karşılık gelmektedir.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda kalıntı H_2O_2 konsatrasyonlarının değişimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe^{2+}=1 g/L, H_2O_2=17,5 g/L) (The variation in residual H_2O_2 concentration with respect to time at diffrent temperatures)

3.6. Sıcaklığa Bağlı Olarak KOİ Giderim Kinetiği
(Kinetics of COD Removal Depending on the Temperature)

Endüstriyel atık suların karmaşık doğası nedeniyle Fenton oksidasyonu ile bir kinetik analiz çıkarmak kolay değildir. Ancak bu durumda, KOİ gibi organik maddeyi temsil eden bir parametreye göre kinetik çalışma yapmak mümkündür [27]. Bu amaçla farklı sıcaklıklar için 180 dakika boyunca KOİ değişimleri verilen atık suyun birinci derece (Eş. 1), yalancı birinci derece (Eş. 2) ve ikinci derece (Eş. 3) reaksiyon kinetikleri [32, 33] incelenmiştir.

$$\ln C = \ln C_o - k_1 t \quad (1)$$

$$\ln\left(C - C_e\right) = \ln\left(C_o - C_e\right) - k_{1'} t \quad (2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad (3)$$

Bu eşitliklerde C_0 başlangıç KOİ konsantrasyonu (mg/L); C herhangi bir zamandaki KOİ konsantrasyonu (mg/L); C_e denge konsantrasyonu olup oksitlenemeyen KOİ konsantrasyonu (mg/L); k_1, $k_{1'}$ ve k_2 sırasıyla 1.derece, yalancı 1.derece ve 2.derece reaksiyon kinetiğine ait kinetik sabitleri; ve t reaksiyon süresini (dakika) ifade etmektedir.

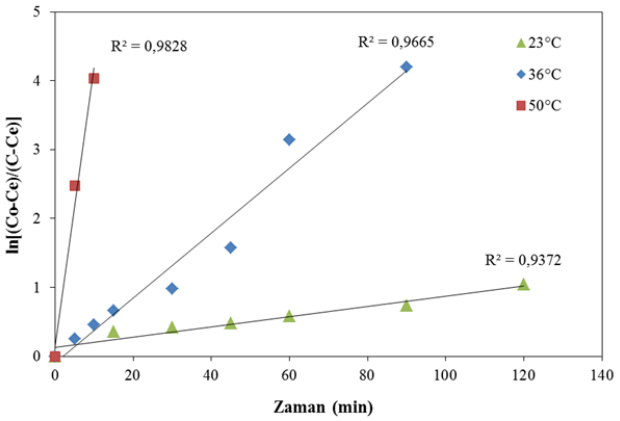
Eş. 2'de belirtilen denge konsantrasyonu değeri oksitlenemeyen KOİ değeri olup tüm sıcaklıklar için eşit alınmıştır. 23°C'de reaksiyon tamamlanmamış olsa dahi diğer sonuçlar göz önüne alındığında (farklı Fe^{2+} dozajı, H_2O_2 dozajı ve sıcaklıklar için) 180 dakika sonunda oksitlenmeyen kısım aynı olacaktır. Bu nedenle Ce değeri olarak en düşük KOİ değeri olan ve Şekil 1'de belirtilen 240 dakika sonunda elde edilen KOİ değeri (704 mg/L) alınmıştır. Kinetik parametreler hesaplanırken kinetik eşitliğin derecesine göre lineer hale getirilen grafiklerin eğimleri kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerden elde edilen veriler kullanılarak (Şekil 7-a) her bir reaksiyon kinetiği için hesaplanan kinetik parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

Kinetik parametreler incelendiğinde birinci derece, yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik için ortalama R^2 değerleri sırasıyla 0,9278, 0,9622 ve 0,9574 olarak hesaplanmıştır. Tüm sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetiğe ait ortalama R^2 değeri diğerlerinden daha yüksektir. Bu değerler göz önüne alındığında kozmetik atık

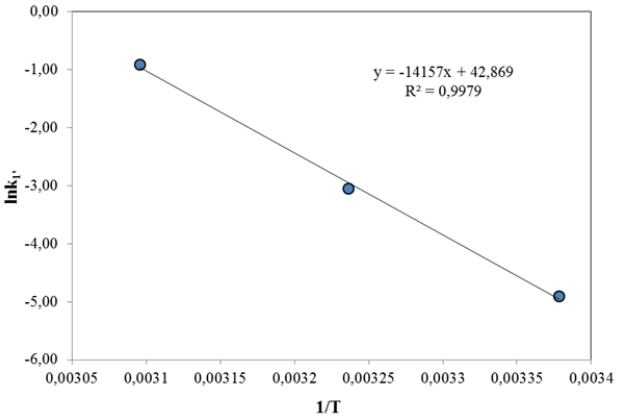
Tablo 2. Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için hesaplanan kinetik sabitler
(The kinetic constants calculated for COD removal by Fenton oxidation)

Sıcaklık (°K)	1.derece kinetik		Yalancı 1. derece kinetik		2.derece kinetik (*1000)	
	k_1 (1/min)	R^2	$k_{1'}$ (1/min)	R^2	k_2 (L/mg.min)	R^2
296	0,0063	0,9299	0,0074	0,9372	0,0013	0,9543
309	0,0262	0,9603	0,0472	0,9665	0,0129	0,9298
323	0,2244	0,8931	0,4035	0,9828	0,1077	0,9881

suyunun Fenton oksidasyonu ile gideriminde yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu söylenebilir. Şekil 9'da farklı sıcaklıklar için lineer hale getirilmiş yalancı birinci derece kinetik gösterilmektedir.



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda lineer hale getirilmiş yalancı birinci derece kinetik
(Linearized pseudo-first order kinetic graphs obtained at different temperatures)



Şekil 10. Gözlenen yalancı birinci dereceden kinetik sabitler için Arrhenius grafiği
(Arrhenius graph for observed pseudo-first order kinetic constants)

Arrhenius denklemi (Eş. 4) reaksiyon sıcaklığı ve spesifik reaksiyon hızı (k) arasındaki ilişkiyi gösterir.

$$\ln k_{1'} = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Arrhenius denkleminde $1/T$'ye karşı ln$k$ grafiği çizilirse (Şekil 10) E_a (aktivasyon enerjisi) ve A_0 (ön üstel faktör/frekans faktörü/moleküllerin birbirine çarpma hızı) parametreleri hesaplanabilir. Bu denklemde R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol°K) ve T mutlak sıcaklığı (°K) göstermektedir. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun başlayabilmesi için bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerji olarak tanımlanır. Sıradan bir termal reaksiyonun aktivasyon enerjisi 60 - 250 kJ/mol arasındadır [34]. Şekil 10 yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) 117,7 kJ/mol, A_0 ise 4.15×10^{18} dakika^{-1} olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma sonucunda kozmetik atık suyunun giderimi için Fenton prosesinin uygun bir yöntem olduğu söylenebilir. Kozmetik üretimi atık sularından KOİ ve TOK giderimine ait uygulamada yararlanılabilecek önemli sonuçlar elde edilmiştir. Fenton prosesinde optimum değerler başlangıç H_2O_2=17,5 g/L, Fe^{2+}=1 g/L, pH=3, T=36ºC, reaksiyon süresi 90 dakika için KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %89,6 ve %76,9 olarak bulunmuştur. KOİ çıkış konsantrasyonu 811 mg/L olup deşarj limitleri sağlanmıştır. KOİ'ye dayalı bir kinetik analiz gerçekleştirilmiş ve KOİ gideriminin yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiş olup Arrhenius eşitliğinde aktivasyon enerjisi 117,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İşletme maliyeti düşünüldüğünde daha düşük sıcaklık, Fe^{+2}, H_2O_2 konsantrasyonlarında ve daha uzun reaksiyon süresinde yüksek organik madde içeriği azaltılabilir.

Ayrıca Fenton prosesi yüksek organik madde içeren atık suların arıtımında biyolojik arıtma ünitelerine ön arıtma prosesi olarak entegre edilerek biyolojik arıtım prosesinin giderim verimlerine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından 2012/97 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Bogacki J., Naumczyk J., Marcinowski P., Kucharska M., Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods, Chemik, 65, 94-97, 2011.
2. Naumczyk J., Bogacki J., Marcinowski P., Kowalik P., Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes, Environ. Technol., 35 (5), 541-548, 2014.
3. Puyol D., Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Sanz J.L., Rodriguez J.J., Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor, J. Hazard. Mater., 185 (2-3), 1059-1065, 2011.
4. Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, J. Hazard. Mater., 143 (1-2), 128-1, 2007.
5. Boroski M., Rodrigues A.C., Garcia J.C., Sampaio L.C., Nozaki J., Hioka N., Combined electrocoagulation and TiO2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries, J. Hazard. Mater., 162 (1), 448-454, 2009.
6. Bautista P., Mohedano A.F., Menendez N., Casas J.A., Rodriguez J.J., Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, Catal. Today, 151 (1-2), 148-152, 2010.

7. Huisman I., Optimising UF for wastewater treatment through membrane autopsy and failure analysis, Filtr. Sep., 41 (3), 26-27, 2004.

8. Monsalvo V.M., Lopez J., Somer M.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., Short-term fouling control by cyclic aeration in membrane bioreactors for cosmetic wastewater treatment, Desalin. Water Treat., 56 (13), 3599-3606, 2015.

9. Tobajas M., Polo A.M., Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., Analysis of the operating conditions in the treatment of cosmetic wastewater by sequencing batch reactors, Environ. Eng. Manage. J., 13 (12), 2955-2962, 2014.

10. Primo O., Rivero M.J., Ortiz I., Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates J. Hazard. Mater., 153 (1-2), 834-842, 2008.

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

12. Haber F., Weiss J., The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 147 (861), 332-351, 1934.

13. Walling C., Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res., 8 (4), 125-131, 1975.

14. Fenton H.J.H., LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron, J. chem. Soc. Trans., 65, 899-910, 1894.

15. Kang Y.W., Hwang K.Y., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, Water Res., 34 (10), 2786-2790, 2000.

16. Fan C., Horng C.-Y., Li S.-J. Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process, Chemosphere, 93 (1), 178-183, 2013.

17. Zhang J., Chen S., Zhang Y., Quan X., Zhao H., Zhang Y., Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process, J. Hazard. Mater., 274, 198-204, 2014.

18. Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C., Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, Chemosphere, 54 (7), 1005-1010, 2004.

19. Santana C.S., Aguiar A., Effect of biological mediator, 3-hydroxyanthranilic acid, in dye decolorization by Fenton processes, Int. Biodeterior. Biodegrad., 104, 1-7, 2015.

20. İSKİ Genel Müdürlüğü Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, 2013, http://www.iski.gov.tr/web/assets/SayfalarDocs/Mevzuat%20ve%20Y%C3%B6netmelikler/ISKI_Atiksularin_Kanalizasyona_Desarj_Yonetmeligi.pdf, Erişim Tarihi Ocak 18, 2017.

21. Klassen N.V., Marchington D., McGowan H.C.E., H2O2 Determination by the I_3^- Method and by KMnO4 Titration, Anal. Chem., 66 (18), 2921-2925, 1994.

22. Clesceri L.S., Eaton A.D., ve Greenberg A.E., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, California, 1998.

23. Talinli I., Anderson G.K., Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, Water Res., 26 (1), 107-110, 1992.

24. Elmolla E.S., Chaudhuri M., The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment, Desalination, 285, 14-21, 2012.

25. Lin S.H., Lo C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater, Water Res., 31 (8), 2050-2056, 1997.

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

27. Lucas M.S., Peres J.A., Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, J. Hazard. Mater., 168 (2-3), 1253-1259, 2009.

28. Özdemir C., Öden M.K., Şahinkaya S., Güçlü D., The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127, Color. Technol., 127 (4), 268-273, 2011.

29. Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent, Environ. Technol., 17 (12), 1371-1378, 1996.

30. Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J., Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study, Jo J. Chem. Technol. Biotechnol., 77 (5), 525-532, 2002.

31. Eisenhauer H.R., Oxidation of phenolic wastes, J. Water Pollut. Control Fed., 36 (9), 1116-1128, 1964.

32. Basturk E., Karatas M., Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comprasion between Fenton and Sono-Fenton Process, Ultrason. Sonochem., 21 (5), 1881-1885, 2014.

33. Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid vıolet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (3), 677-686, 2016.

34. Kasiri M.B., Aleboyeh H., Aleboyeh A., Mineralization of C.I. Acid Red 14 azo dye by UV/Fe□ZSM5/H2O2 process, Environ. Technol., 31 (2), 165-173, 2010.