

Gaziantep OSB Atıksularından UV/H₂O₂ Fotooksidasyonu ile Renk Giderimi

Yağmur UYSAL^{1*}, Derviş YILANCIOĞLU²

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Kahramanmaraş, 46100, Türkiye.

²Gaziantep Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Gaziantep, Türkiye.

ÖZET: Endüstriyel atık sulardan kalıcı ve toksik maddelerin giderimi amacıyla koagülasyon/flokülasyon, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Alıcı ortam standartlarının sağlanabilmesi için özellikle Organize Sanayi Bölgesi (OSB) gibi artılabilmesi zor olan kombine atıksuların arıtımında klasik arıtma teknikleri çoğu zaman yetersiz kalmakta ve deşarj standartlarına ulaşabilmek için ön veya son arıtma kademesi olarak ileri arıtım proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu şekilde, geleneksel arıtma tekniklerinin yeterli olmadığı durumlarda, endüstriyel atıksuların arıtımında kimyasal oksidasyon yöntemlerinin uygulanabilirliği çeşitli çalışmalarla belirlenmiştir. Bu çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden olan UV-fotooksidasyon ve UV/H₂O₂ prosesinin Gaziantep OSB atıksu arıtma tesisi atıksuları üzerindeki arıtım verimliliği incelenmiştir. Gaziantep OSB atıksu arıtma tesisi girişinden alınan atıksu numunesine farklı ışık şiddetlerinde ve farklı dozlarda UV fotooksidasyon ve beraberinde kimyasal oksidasyon prosesi uygulanarak, optimizasyon çalışmaları yapılmış ve çalışılan her deneysel ortam için atıksudan renk giderim verimleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atıksu, Dekolorizasyon, Fotooksidasyon, İleri arıtım, renk, UV/H₂O₂

ABSTRACT: Several treatment methods such as coagulation/flocculation, chemical precipitation, and biological treatment are used for the removal of persistent and toxic substances from industrial wastewater. In order to achieve the standards of the receiving environment, it is difficult to treat combined wastewaters especially coming from Organized Industrial Zone (OSB) with conventional treatment technique. Thus, there is a need for using advanced treatment processes as preliminary or final purification stage. However, there are a lot of studies on about treatment ability of advanced techniques such as chemical oxidation and photo oxidation. In this study, it was investigated that treatment efficiency of UV-photo-oxidation and UV/H₂O₂ process on color from Gaziantep OSB industrial wastewater. Wastewater samples were taken from the entrance of Gaziantep OSB wastewater treatment plant and, they were exposed to UV photo oxidation with different light intensities and to different doses of a chemical oxidation process with H₂O₂. Optimization studies have been performed to color removal, and optimization studies were made for each experimental parameter.

Keywords: Advanced treatment, color, decolorization, photo oxidation, UV/H₂O₂, wastewater

1. GİRİŞ

Renk içeren atıksuların çevrede ve özellikle su kaynaklarında neden olacakları kirliliği önlemek için deşarj öncesinde renksizleştirilmeleri gerekmektedir. Bununla birlikte, düşük alıcı ortam standartlarının sağlanabilmesi, çoğu zaman klasik arıtma tekniklerini yetersiz konuma getirmekte ve deşarj standartlarının sağlanabilmesi için ön veya son arıtma kademesi olarak ilave proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Atıksulardan rengin giderimi için çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal uygulamalar gibi çeşitli fizikokimyasal arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler kirleticilerin kısmi veya tamamen gideriminde başarılı olsalar da, en büyük sorunları yüksek miktarda atık çamur oluşturmalarıdır (Tekbaş ve ark., 2008).

Son yıllarda kimyasal arıttaki gelişmelerle birlikte ileri oksidasyon prosesleri gündeme gelmiştir. Tekstil

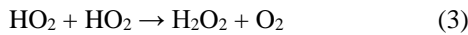
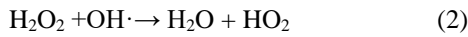
atıksuları gibi renk içeren endüstriyel atıksulardan renk giderimi ve bu atıksuların yeniden kullanıma kazandırılması için potansiyel olarak etkin ileri arıtım prosesleri, geleneksel arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi bir arıtım alternatifi sunmaktadır (Rosa ve ark., 2015). Bu ileri arıtım yöntemlerinin klor, ozon, Fenton reaktifi, UV/peroksit, UV/ozon vb. prosesleri gibi çeşitli farklı arıtım teknikleri mevcuttur. Bu oksidasyon tekniklerinin ortak özelliği, kirleticiyi CO₂ ve su gibi son ürünlere kadar parçalamaları ve bu şekilde atıksulardan renk ve kalıcı organikler gibi giderilmesi zor ve dayanıklı kirleticilerin giderimini sağlamalarıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂), oldukça kuvvetli bir oksidanttır ve ayrışma sonucunda hidroksil radikali (HO•) adı verilen oldukça reaktif bir ürün açığa çıkar. Hidroksil radikalının düşük seçiciliğinin

olduğu, bu yüzden atıksuda bulunan organik türlerin çoğunu okside edebildiği rapor edilmiştir (Sanja ve ark.,

*Sorumlu Yazar: Yağmur UYSAL, yuysal@ksu.edu.tr

2009; Aleboyyeh ve ark., 2012). İleri oksidasyon proseslerinde oksidantın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşebilmektedir.

UV/H₂O₂ oksidasyon prosesinde, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile oluşan temel oksidasyon ajanı hidroksil radikali (HO•), kirletici molekülü CO₂ ve H₂O'a dönüştürür (Bezerra ve ark., 2013, Güneş ve ark., 2012). Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar (1). Oluşan radikaller ise organik kirleticilerle reaksiyona girerek, organik maddenin kimyasal oksidasyonunu gerçekleştirirler. Bu şekilde bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsü meydana gelir (Crittenden ve ark., 1999).



Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Kirletici molekülün parçalanma hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH' a, kirleticinin molekül yapısına ve atıksuyun kimyasal bileşimine bağlıdır. Genellikle, nötr pH değerlerinde ve yüksek UV radyasyon şiddetinde ortamda yeterli miktarda H₂O₂ var ise etkili bir arıtım sağlanabilmektedir. Bu yöntemin avantajı, boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları gibi renkli atıksuların fotokimyasal yöntemler sonrasında atık çamur oluşturmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

Çalışmanın gerçekleştirildiği Gaziantep OSB'de toplam 690 adet fabrika bulunmaktadır. Bunun 302 tanesini tekstil fabrikaları oluşturmaktadır, bu fabrikaların birçoğunda ise yıkama boyama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla, OSB giriş atıksuyunda renk incelenmesi gereken kirlilik parametrelerinden birini oluşturmaktadır. Bu çalışmada, Gaziantep OSB atıksuyunun UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi ile renk giderim verimini artırmak amacıyla, UV ışık şiddeti, H₂O₂ konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT:

2.1. Materyal

2.1.1. Gaziantep OSB atıksuyu:

Çalışmada kullanılan atıksu örnekleri, Gaziantep OSB Atıksu Arıtma Tesisi çıkışından alınmıştır. Laboratuvara

getirilen atıksuların özelliklerini belirlemek için öncelikle karakterizasyon çalışması yapılmış ve karakterizasyon sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları tamamlanan atıksuların UV-fotooksidasyon reaksiyonlarıyla arıtımını sağlamak için optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir.

Tablo 1: Kombine Atıksu Arıtma Tesisinden Alınan Ham Atıksu Numunesinin Özellikleri

Parametre	Analiz Sonucu	Kompozit Numune 2 Saatlik
KOİ (mg/L)	130±46	400
AKM (mg/L)	39±44	200
Renk (Pt-Co)	240±25	280
pH	7,65±0,26	6-9

2.1.2. UV-Fotooksidasyon prosesi deney düzeneği

Fotooksidasyon deneyleri 500 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Atıksu ile reaktiflerin homojen karışımının sağlanması için erlenler manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Deney düzeneği olarak kontrollü ışık ortamını ayarlamak üzere kapalı ortam hazırlanmış ve hazırlanan bölmenin yan yüzeylerine 5 adet 15 Watt UV (C) lambaları monte edilmiştir (Şekil 1). UV fotooksidasyon deneylerinde, kombine endüstriyel atıksudan renk gideriminde ışık şiddetinin etkisi, H₂O₂ dozunun etkisi ve pH etkisi belli zaman aralıklarında numune örnekleri alınarak araştırılmıştır.



Şekil1:Deneylerde kullanılan UV-Fotooksidasyon deney düzeneği

2.1.3. Kullanılan Reaktifler:

Oksidasyon denemelerinde analitik saflıkta H₂O₂ (%30'luk) (Merck) kullanılmış, numunelerin pH'ı yine analitik saflıkta NaOH ve HCl çözeltileri hazırlanarak ayarlanmıştır.

2.2. Metot:

2.2.1. UV Işık Şiddetinin Etkisinin Belirlenmesi Çalışmaları:

Bu çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden oksidasyon/fotooksidasyon proseslerinin Gaziantep OSG kombine atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişi atıksuları üzerindeki arıtım verimliliği incelenmiştir. Atıksu numunesine farklı UV ışık şiddetleri uygulanarak denemeler gerçekleştirilmiş meydana gelen renk giderim verimleri incelenmiştir. Atıksuyun orijinal pH'ında gerçekleştirilen fotooksidasyon deneylerinde atıksudan 500 mL alınarak reaktöre konulmuş içerisine belirlenen dozlarda H₂O₂ reaktifi eklenmiş ve hemen karıştırma ve aydınlatma işlemi başlatılmıştır. Başlangıçtan itibaren belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış, süzme işlemine tabi tutulduktan sonra renk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan giderim verimleri hesaplanmış ve aydınlatmanın reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu proseslerin ön arıtma prosesi olarak uygulandığında biyolojik arıtma katkıda bulunup bulunamayacağı değerlendirilmiştir. Bu amaçla 500 mL, pH değeri atıksuyun orijinal pH'ı 7.93 olan atıksuya 15-60 Watt değerlerinde ışık şiddeti uygulanarak 200 rpm'de 180 dk karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. UV/H₂O₂ optimizasyonu:

Işık şiddeti optimizasyonu yapıldıktan sonra 30 Watt değerinde UV ışık şiddetine maruz bırakılan atıksu örneğine farklı derişimlerde (0,21-1 M) H₂O₂ eklenerek 200 rpm'de 240 dk süresince reaksiyona maruz bırakılmış UV/H₂O₂ optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde atıksuyun renk değerlerindeki değişim incelenmiş ve optimum H₂O₂ derişimi saptanmaya çalışılmıştır.

2.2.3. UV/H₂O₂/pH optimizasyonu:

Optimum H₂O₂ derişimi belirlendikten sonra reaksiyonun gerçekleştiği optimum pH'ı belirlemek üzere denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belirlenen optimum H₂O₂ derişimi eklenen atıksu örneğinin pH'ı 4-11 aralığına getirilerek aynı reaksiyon süresince renk giderimindeki değişimler saptanmıştır.

2.2.4. Analiz Yöntemleri

Renk absorbans ölçümleri Hach Lange DR5000 spektrofotometresi gerçekleştirilmiştir. Dekolorizasyon (renk giderimi) etkinliği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

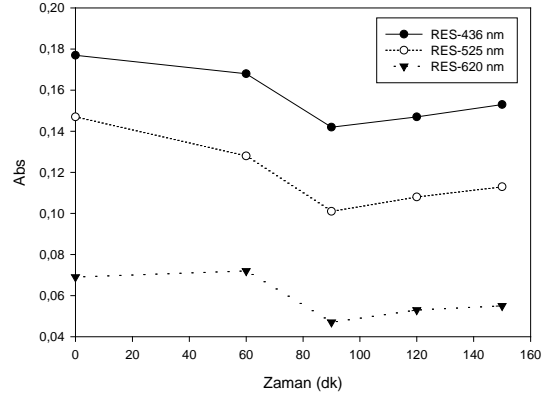
$$\% \text{Dekolorizasyon} = (1 - C/C_0) * 100$$

C ve C₀; Başlangıç ve reaksiyon sonundaki renk değeri (Abs)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. UV Işık Şiddetinin Atıksudan Renk Giderimi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi

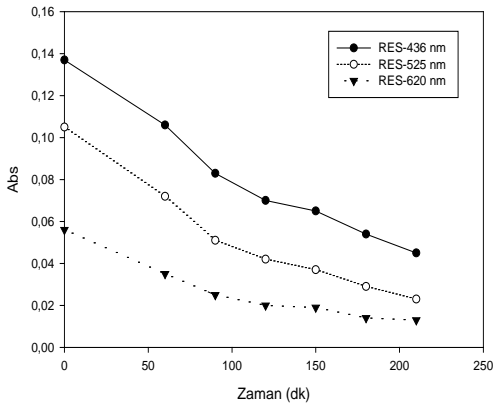
Çalışmada öncelikli olarak UV ışık şiddetinin atıksudan fotodegradasyonla renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneylerde 500 mL ham atıksu örneği orijinal pH: 7,93 değerinde ve 200 rpm de karıştırılarak farklı ışık şiddetlerinde (30-60 Watt) UV-fotodegradasyon prosesine tabi tutulmuş ve rengin zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2' de gösterilmiştir. Farklı ışık şiddetinin etkisinin incelendiği çalışmada yüksek UV ışık şiddetinde atıksu örneğinin zamanla renk değişiminin gerçekleşmemesi üzerine ışık şiddeti olarak sonraki denemelere 15 W ile devam edilmesine karar verilmiştir.



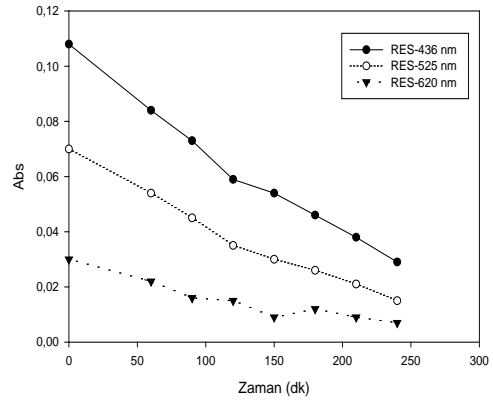
Şekil 2. 30 W UV radyasyonu uygulanan örnekte zamana bağlı renk değişimi (500 mL, 200 rpm, pH:7,93)

3.2. UV/H₂O₂ optimizasyonu:

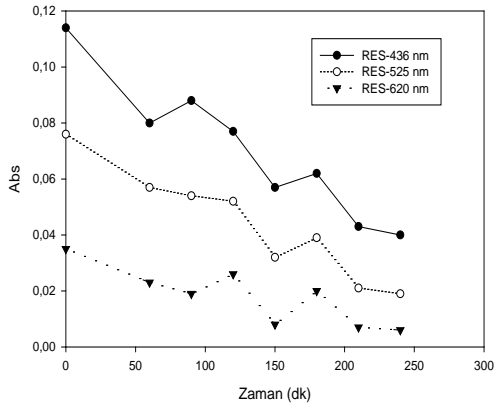
UV radyasyonu altında ortama kuvvetli oksidan olarak eklenen farklı dozlardaki H₂O₂ derişiminin etkisini belirlemek amacıyla 400 mL ve orijinal pH: 7,93 değerine sahip atıksu örneğine 200 rpm'de sürekli karıştırma işlemine tabi tutularak 0,21-1,0 M derişim aralığında H₂O₂ eklenmiştir. Bu şekilde UV/H₂O₂ optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiş ve rengin zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3-7'de gösterilmiştir.



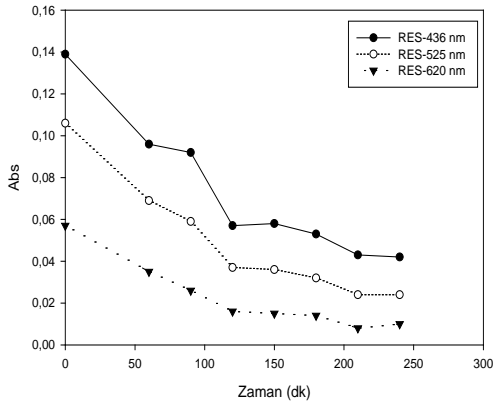
Şekil 3. H₂O₂ dozunun atıksudan zamanla renk giderimine etkisi (30 W, pH:7,93, 0,21 M H₂O₂)



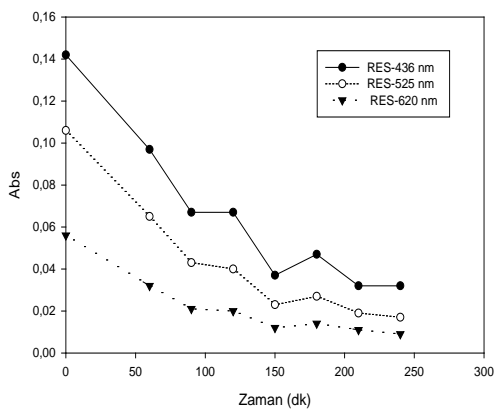
Şekil 6. H₂O₂ dozunun atıksudan zamanla renk giderimine etkisi (30 W, pH:7,93, 0,74 M H₂O₂)



Şekil 4. H₂O₂ dozunun atıksudan zamanla renk giderimine etkisi (30 W, pH:7,93, 0,42 M H₂O₂)



Şekil 7. H₂O₂ dozunun atıksudan zamanla renk giderimine etkisi (30 W, pH:7,93, 1 M H₂O₂)

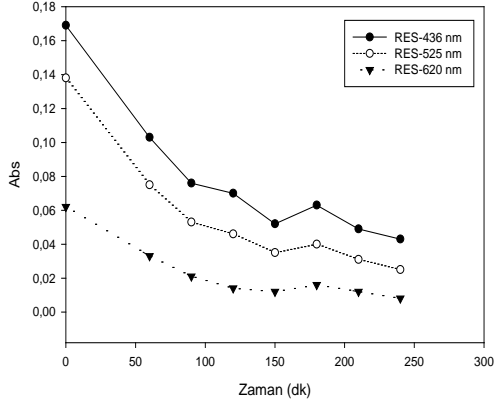


Şekil 5. H₂O₂ dozunun atıksudan zamanla renk giderimine etkisi (30 W, pH:7,93, 0,52 M H₂O₂)

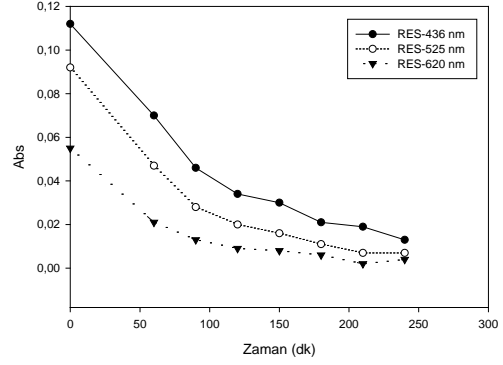
Optimum H₂O₂ dozunu tespit etmek üzere yapılan çalışmanın sonuçlarında 150 dk sonunda (%76 RES ve %75 Pt-Co) 240 dk sonunda elde edilen verim değerine (%81 RES ve %80 Pt-Co) yakın bir giderim verimine ulaşıldığı için optimum H₂O₂ dozu olarak 0,52 M derişimi ile çalışılması uygun görülmüştür. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında 0,52 M H₂O₂ dozunda deneylere devam edilmiştir.

3.3. UV/H₂O₂/pH optimizasyonu:

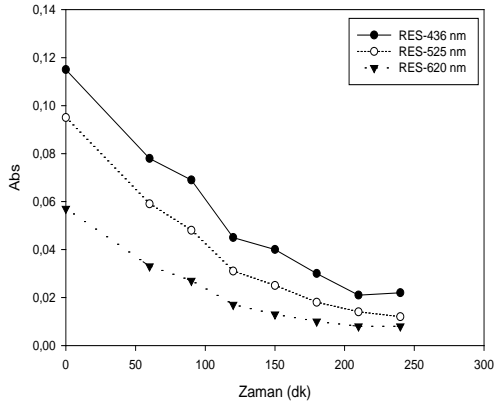
UV/H₂O₂ optimizasyonu deneylerinde optimum H₂O₂ derişimi olarak 0,52 M belirlenmiş ve pH optimizasyonu deneylerine geçilmiştir. UV/H₂O₂ oksidasyonu reaksiyona ortam pH'nın etkisini beklirmek amacıyla atıksuyun pH değeri pH'ı 4-11 aralığına getirilerek aynı reaksiyon süresince zamana bağlı olarak renk giderimindeki değışimler saptanmış ve Şekil 8-13'tür.



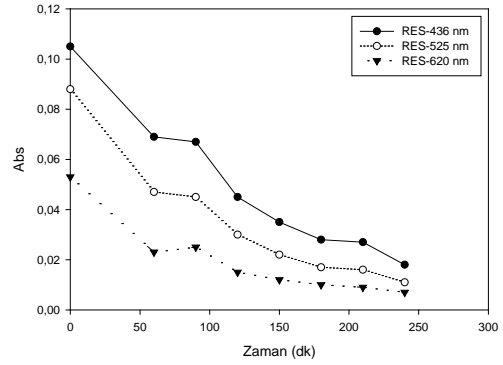
Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:11)



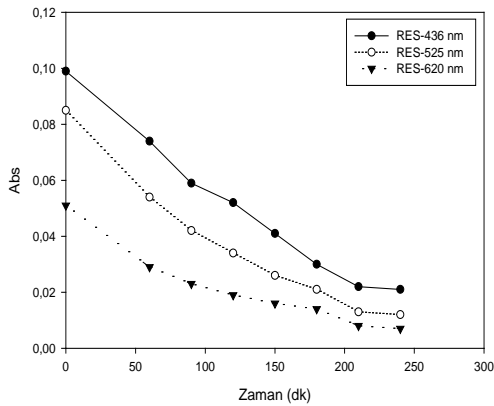
Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:5)



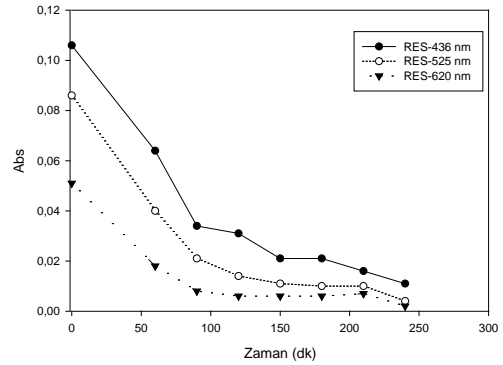
Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:9)



Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:6)



Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:8)



Şekil 8. UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisi (30 W, 0,52 M H₂O₂, pH:4)

UV/H₂O₂ oksidasyonuna pH'nin etkisini belirlemek üzere yapılan deneylerde, pH 4 ve pH 5 değerlerinde renk gideriminde oldukça yüksek verimler elde edildiği, ancak atıksu pH'ını 4'e indirmek ek bir kimyasal maliyeti gerektireceğinden pH 5 değerinin optimum pH değeri olarak seçilmesine karar verilmiştir. pH 5'de 240 dk sonunda %90 RES ve %91 Pt-Co giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4'ten de görüleceği üzere maksimum giderim verimi 240 dk sonunda elde edilse de, 180 dk sonunda oldukça yüksek bir renk giderim verimine ulaşılmıştır. Karıştırma hızının etkisini

belirlemek üzere atıksu örneği 100-300 rpm değerlerinde karıştırmaya tabi tutulmuş ve en yüksek giderim veriminin (%98 Pt-Co) çalışmanın gerçekleştirildiği 200 rpm değerinde elde edildiği belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR

Fotooksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen sonuçlar atıksudan renk gideriminde sadece UV radyasyon şiddetinin değil, dekolorizasyon için maruz kalma süresinin de etkili bir parametre olduğunu göstermiştir. Ortama eklenen H₂O₂ gibi kuvvetli bir oksidan maddenin varlığı, UV ışığının yarattığı dekolorizasyon etkisini artırmış, atıksuyun pH değerinin renk giderimini etkileyen önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, atıksudaki renk şiddetinin pH değişimine bağlı olarak değişmesidir. Bu çalışmada, 30 W UV ışık şiddetinde pH 5 değerinde ve H₂O₂ varlığında %90'ın üzerinde bir renk giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmada atıksuyun renk şiddetinin değişimi 240 dk süresince takip edilmiş ancak ortalama olarak 120 dk bir reaksiyon süresinde renk gideriminde oldukça verimli bir sonuçlar elde edilebileceği bulunmuştur.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma KSÜ-BAP Birimi tarafından desteklenen 2014/2-16 YLS nolu Proje verilerinden oluşturulmuştur. Çalışmanın yürütülmesinde sağladığı finansal desteğinden dolayı KSÜ-BAP birimine teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

[1].Tekbas, M, Yatmaz HC, Bektas, N (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous Mesoporous Mater* 115(3):594–602.

[2].Sanja P, Dinko V, Natalija K, Danijel S (2009). Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J Hazard Mater* 164:1137–1145.

[3]. Crittenden JC, Hu S, Hand DW, Gren SA (1999). A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor. *Water Research* 33: 2315-2328.

[4].Aleboyeh A, Kasiri MB, Aleboyeh H (2012). Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management* 113: 426-431

[5].Poon CS, Huang Q, Fung PC (1999). Degradation kinetics of Cuprophenyl Yellow RL by UV/H₂O₂/Ultrasonication (US) process in aqueous solution. *Chemosphere* 38(5) 1005-1014,

[6].Rosa JM, Fileti AMF, Tambourgi EB, Santana JCC (2015). Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 90: 60-65.