

Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Mehtap TANYOL

Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 62000, Tunceli
mtanyol@munzur.edu.tr

(Geliş/Received: 28.09.2016; Kabul/Accepted:03.02.2017)

Özet

Bu çalışmada, cevap yüzey yönteminin deneysel dizaynlarından biri olan merkezi kompozit tasarım, malahit yeşili içeren sentetik atıksudan renk gideriminde Fenton oksidasyon prosesinin işletme parametrelerini optimize etmek için kullanılmıştır. Deneyler 25 °C ve pH= 3,4'de, sentetik olarak hazırlanan malahit yeşili çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi (5-60 dakika), Fe⁺² konsantrasyonu (0,01-0,15 mM), H₂O₂ konsantrasyonu (0,4-4 mM) ve malahit yeşili konsantrasyonu (25-100 mg/L) gibi önemli parametreler cevap yüzey yöntemi ile optimize edilmiştir. Maksimum renk giderim verimi (% 99,33), 50,97 mg/L malahit yeşili konsantrasyonu, 0,11 mM Fe⁺² konsantrasyonu, 2,14 mM H₂O₂ konsantrasyonu ve 37,70 dakika karıştırma zamanında elde edilmiştir. Optimum şartlarda KOİ giderim verimi %95 olmuştur. Sonuçlar malahit yeşili içeren atıksulardan renk giderimi için fenton prosesin etkili bir teknoloji olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Fenton proses, cevap yüzey yöntemi, malahit yeşili, renk giderimi.

Optimization of Operating Parameters on Color Removal by Fenton Oxidation Process of Wastewater Containing Malachite Green

Abstract

In this study, a central composite design, which is a response surface methodology module was used to optimize the operating parameters of the Fenton oxidation process on the removal of color from synthetic wastewater containing malachite green. The experiments were carried out using the synthetic malachite green solution at 25 °C and pH 3.4. Important parameters such as mixing time, Fe²⁺ concentration (0.01-0.15 mM), H₂O₂ concentration (0.4-4 mM), and malachite green concentration (25-100 mg/L) were optimized via response surface methodology. Maximum color removal yield (99.33%) was obtained at an malachite green concentration of 50.97 mg/L, an Fe²⁺ concentration of 0.11 mM, an H₂O₂ concentration of 2.14 mM and at 37.70 minute mixing time. Under optimal conditions, the COD removal efficiency was 95%. The results showed that the Fenton process may be used as an effective technology for the removal of color from wastewaters containing malachite green.

Key words: Fenton process, response surface methodology, malachite green, color removal.

1. Giriş

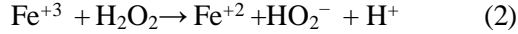
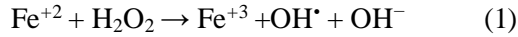
Farklı endüstrilerden boya içeren atıksuların sucul ortamlara deşarj edilmesi içerdiği renk nedeniyle güneş ışığı nüfuzunu azaltması ve sucul canlılara toksik olması nedeniyle ciddi çevresel sorunlara sebep olur. Atıksularda çok düşük konsantrasyonlarda bile renk varlığı, gözle görülebilir ve istenmeyen bir durumdur. Çoğu boya insanda deri alerjileri, kanser ve mutasyon gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu yüzden atıksulardan boya giderimi insan ve çevre sağlığı açısından gereklidir [1]. Malahit

yeşili (MY), ipek, yün, deri, pamuk ve kağıt boyamada yaygın olarak kullanılan bir boyadır. Bununla beraber yetiştiricilik ve balıkçılıkta mantar ilacı olarak da kullanılmaktadır. Ancak MY çevresel olarak kalıcıdır ve sucul ve karasal hayvanlara toksiktir [2].

Atıksulardan MY giderimi için ileri oksidasyon prosesleri, fotokataliz, membran filtrasyonu, koagülasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem geliştirilmiştir [3]. İleri oksidasyon prosesleri arasında fenton prosesini organik kirleticilerin oksidasyonunda katalizör olarak Fe⁺² varlığında H₂O₂'den elde edilen

hidroksil radikalleri ile oksidatif olarak parçalanma sağlayan en etkili yöntemlerden biridir. Fenton reaksiyonu kolay bir prostir ve oksidasyon sırasında toksik bileşikler oluşmaz [4].

Fenton prosesinde +2 değerli demir tuzları kullanıldığında, hidroksil radikali, demir iyonu ve hidrojen peroksit arasında meydana gelen hızlı reaksiyon ile hemen üretilir (Denklem (1)). +3 değerli demir tuzları kullanıldığında ise hidroksil radikali, demir iyonu ve hidrojen peroksit arasındaki yavaş reaksiyonlu iki aşamalı bir işlemde üretilir (Denklem (2)) ve akabinde üretilen demir (+2) iyonu ve ilave edilen hidrojen peroksit arasında hızlı bir reaksiyon oluşur [5,6].



Bu çalışmada cevap yüzey yöntemi (CYM) kullanılarak sulu çözeltilerden fenton prosesi ile MY giderimi amaçlanmıştır. Klasik metod ile yapılan çalışmalarda diğer değişkenler belirli bir seviyede sabitlenirken bir bağımsız parametre değiştirilir. Bu nedenle, bu son derece zaman alıcı ve pahalıdır. Ayrıca önemli dezavantajı çalışılan parametreler arasında etkileşim etkilerinin belirlenememesidir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, çok değişkenli istatistiksel teknikler kullanılarak analitik prosedürler optimize edilmiştir. CYM çoklu değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan en yaygın istatistiksel ve matematiksel teknik programlardan biridir. CYM bağımsız değişkenlerin bireysel ve etkileşim etkilerini belirlemede yardımcı olur ve sınırlı sayıda deney ile proses parametreleri optimize edilebilir [7].

Bu çalışmada MY giderimi üzerine, başlangıç MY, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonu ve zamanın etkisi CYM kullanılarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Fenton prosesi deneyleri

Deneyleerde kullanılan boya çözeltileri malahit yeşili oksalattan ($\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$) hazırlanmıştır. Fe^{+2} iyonları (0,01-0,15 mM) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden, H_2O_2 ise %30'luk (w/w) H_2O_2 'den sağlanmıştır. Oksidasyon deneyleri 250 mL'lik erlenlere farklı konsantrasyonlarda (25, 43,75, 62,50, 81,25 ve 100 mg/L) 100 mL boya çözeltisi eklenerek gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerine belli konsantrasyonlarda H_2O_2 (0,4, 1,30, 2,20, 3,10 ve 4 mM) ilave edilmiştir. Literatürde MY giderimi için optimum pH'ın 3,4 olduğu rapor edildiğinden boya çözeltilerinin pH'ı seyreltik H_2SO_4 kullanılarak 3,4'e ayarlanmıştır [8]. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda Fe^{+2} iyonları (0,01, 0,05, 0,08, 0,11, 0,15 mM) boya çözeltilerine eklenerek, erlenler oda sıcaklığında (25 °C) 200 rpm'de çalışan bir çalkalayıcıda çalkalanmıştır ve CYM dizaynına göre belirlenmiş zaman aralıklarında (5-60 dakika arasında) erlenler çalkalayıcıdan alınmıştır. Örnekler 90 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Daha sonra üst kısımdan numune alınarak UV spektrofotometrede (UV-1800, Shimadzu) 615 nm dalga boyunda renk analizleri yapılmıştır. KOİ analizi Hach DR-890 kolorimetre cihazı kullanılarak standart metodlar 5220 D metoduna göre yapılmıştır (APHA, 1998) [9].

2.2. Deneysel dizayn

Cevap yüzey yönteminde kullanılan deneysel dizaynlardan biri olan merkezi kompozit tasarım fenton prosesi ile MY oksidasyonu üzerine zaman (5-60 dakika), Fe^{+2} konsantrasyonu (0,01-0,15 mM), H_2O_2 konsantrasyonu (0,4-4 mM) ve MY konsantrasyonunun (25-100 mg/L) etkisini araştırmak için kullanılmıştır. Bu dört bağımsız değişken için 2^4 faktöriyel, merkezi kompozit tasarım beş seviyede (- α , -1, 0, 1, + α) 16 faktöriyel nokta, 8 eksenel nokta ve 6 merkez

Tablo 1. Deneysel tasarımda bağımsız değişkenlerin çalışma aralığı ve değerleri.

Faktörler	Çalışma aralığı ve değerleri				
	- α (-1.682)	-1	0	+1	+ α (+1.682)
X ₁ (A): Karıştırma zamanı (dakika)	5	18,75	32,5	46,25	60
X ₂ (B): Fe ⁺² konsantrasyonu (mM)	0,01	0,045	0,08	0,11	0,15
X ₃ (C): H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)	0,4	1,30	2,20	3,10	4
X ₄ (D): MY konsantrasyonu (mg/L)	25	43,75	62,50	81,25	100

noktadan oluşan 30 deney serisi ile gerçekleştirilmiştir. Değişkenlerin çalışma aralığı ve değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Design Expert 7 (Stat-Ease, USA) programı bağımsız değişkenlerin seviyesini optimize etmek ve proses değişkenlerinin etkileşimini değerlendirmek için kullanılmıştır. Renk giderim yüzdesi tasarım deneylerinden elde edilen cevap (bağımlı değişken) olarak alınmıştır. Maksimum renk giderim verimini veren bağımsız değişkenlerin optimum değerleri Design Expert kullanılarak bulunmuştur. Design Expert ayrıca bulunan data ların istatistiksel, varyans analizi (ANOVA) ve grafiksel analizleri için kullanılmıştır.

Dört bağımsız değişken arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki denklem ile verilen kuadratik model ile ifade edilmiştir [10]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

Burada:

Y= tahmin edilen cevap (renk giderim yüzdesi),
 x_i, x_j = bağımsız değişkenler,
 $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ = modelin bulunduğu katsayılarıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Varyans analizi (ANOVA)

Fenton prosesi ile atıksuların arıtımında pH, kirlenici konsantrasyonu, başlangıç Fe⁺² ve H₂O₂ dozajı gibi farklı parametrelerin etkisi vardır. Bu çalışmada proses değişkenleri olarak başlangıç MY konsantrasyonu, karıştırma zamanı, Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonu seçilerek fenton prosesi ile renk giderimi merkezi kompozit tasarım kullanılarak araştırılmıştır. Tablo 2'de merkezi kompozit tasarım kullanılarak oluşturulan

bağımsız değişkenlerin değerleri, deneysel dizayn ve bu dizayn kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

Modelin istatistiksel analizi varyans analizi (ANOVA) ile yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir.

Deneysel sonuçlara göre cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişki şöyledir:

Renk giderimi (%),

$$Y = +76,01 + 6,79A + 20,12xB + 4,14xC - 14,36xD - 0,15xAB - 0,026xAC + 0,062xAD + 0,33xBC - 0,82xBD + 0,65xCD - 6,21xA^2 - 2,48xB^2 - 2,28xC^2 - 1,73xD^2 \quad (4)$$

Eşitlik 4'deki pozitif işaretler sinerjik etkiyi gösterirken, negatif işaretler antagonistik etkiyi göstermektedir [11]. Eşitlik 4'den görüldüğü gibi zaman (A), Fe⁺² konsantrasyonu (B) ve H₂O₂ konsantrasyonu (C) pozitif etkiye, başlangıç MY konsantrasyonu ise (D) negatif etkiye sahiptir. Bu fenton prosesi ile MY gideriminin; zaman, Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonu arttırıldığı zaman artacağını ve MY konsantrasyonunun azaltıldığı zaman azalacağını gösterir. Tablo 3'den görüleceği gibi A, B, C, D ve A² önemli model terimleridir (P<0.05). Katsayılar a ait P-değerleri kıyaslandığında, zaman, Fe⁺², H₂O₂ ve MY'nin 0,1 den büyük olmayan değerleri bu dört proses değişkeninin lineer etkisinin önemli olduğunu; bu değişkenlerde yapılacak değişikliklerin renk giderim verimini değiştireceğini göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar özellikle Fe⁺² ve MY konsantrasyonunun zamana ve H₂O₂ konsantrasyonunu göre fenton prosesi üzerinde çok daha fazla etkili olduğunu belirtmektedir (daha düşük P-değerlerinden dolayı). Aynı zamanda zamanın (A) lineer etkisinin yanında ikinci dereceden etkisinin de önemli olduğu görülmektedir.

Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Tablo 2. Deneysel dizayn matrisi ve merkezi kompozit tasarım sonuçları.

Deney Sıra No	Bağımsız değişkenler				Cevap (Y)
	A Zaman, (dakika)	B Fe ²⁺ , (mM)	C H ₂ O ₂ , (mM)	D MY, (mg/L)	Renk giderimi (%)
1	18,75	0,11	1,30	43,75	99,50
2	32,50	0,08	2,20	25,00	99,80
3	18,75	0,05	1,30	81,25	33,27
4	32,50	0,08	2,20	62,50	78,05
5	32,50	0,08	2,20	62,50	75,04
6	60,00	0,08	2,20	62,50	60,44
7	46,25	0,05	3,10	43,75	72,82
8	18,75	0,05	1,30	43,75	40,87
9	32,50	0,08	2,20	62,50	74,95
10	32,50	0,01	2,20	62,50	22,92
11	46,25	0,05	1,30	43,75	67,34
12	32,50	0,08	4,00	62,50	78,42
13	18,75	0,11	1,30	81,25	53,77
14	32,50	0,08	0,40	62,50	45,83
15	18,75	0,11	3,10	81,25	65,92
16	32,50	0,08	2,20	100,00	28,90
17	46,25	0,11	1,30	81,25	82,13
18	46,25	0,11	3,10	81,25	89,30
19	32,50	0,15	2,20	62,50	99,74
20	32,50	0,08	2,20	62,50	78,05
21	5,00	0,08	2,20	62,50	32,42
22	18,75	0,05	3,10	43,75	46,87
23	46,25	0,05	3,10	81,25	35,87
24	18,75	0,11	3,10	43,75	99,78
25	46,25	0,05	1,30	81,25	31,72
26	46,25	0,11	3,10	43,75	99,95
27	32,50	0,08	2,20	62,50	75,04
28	32,50	0,08	2,20	62,50	74,95
29	18,75	0,05	3,10	81,25	32,14
30	46,25	0,11	1,30	43,75	99,83

ANOVA'dan bulunan sonuçlar önerilen regresyon denklemi ve verilerin modele uygunluğunu desteklemektedir. Bu çalışmada verilerin dağılımdan uzaklığının ölçüsü olan F_{model} değeri 14,04 olarak belirlenmiştir ve $P>F$ değeri modelin anlamlı olduğunu doğrulayan 0,0001'den küçüktür. Yeterli hassasiyet değeri modelin ikinci dereceden eşitliklerle deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif edebilmesi için kullanılmakta ve dörtten büyük olması istenmektedir [12]. Çalışmada elde edilen yeterli hassasiyet değeri 13,65 olup, renk giderimi için model denkleminin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. Renk giderimi için regresyon katsayısı (R^2) değerinin 0,93 olması da modelin uygunluğunun bir göstergesidir. 1'e yakın R^2 değeri deneysel ve tahmin edilen değerler arasında daha iyi korelasyon ve daha iyi model cevabını öngörür [13]. R^2 değerinin %93 olması,

renk giderimi için toplam varyasyonun %93'ünün bağımsız değişkenlere atfedildiği anlamına gelmektedir ve sadece toplam varyasyonun %7'sinin modelle açıklanamadığını göstermektedir. Ayarlanmış R^2 örnek boyutu ve modeldeki değişken sayısı için R^2 değerini düzenler. Eğer model ve örnek boyutunda birçok değişken varsa ayarlanmış R^2 , regresyon katsayısı R^2 'den daha küçük olabilir (ayarlı R^2 = % 86).

Uyum eksikliği, P -değeri 0,05'den küçük olduğu için istatistiksel olarak anlamlıdır. Uyum eksikliğinin anlamlı olması varsayılan model ile açıklanamayan bazı sistematik varyasyonların olabileceği anlamına gelir. Bu saf hata tahminini sağlayan modeldeki bağımsız değişkenlerin tekrarlı değerlerine bağlı olabilir. Ancak bu sonuç modeli geçersiz kılmaz. Çünkü R^2 değerinin 0,9'dan büyük olması ve deneyler ile iyi uyumu açıklayan standart hata değerinin

Tablo 3. Cevap yüzey kuadratik model için varyans analizi (ANOVA).

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	P-değeri P > F	Anlamlılık
Model	17378,99	14	1241,36	14,04	< 0,0001	anlamlı
A-Zaman	1105,50	1	1105,50	12,50	0,0030	
B-Fe ⁺²	9716,42	1	9716,42	109,86	< 0,0001	
C-H ₂ O ₂	411,46	1	411,46	4,65	0,0477	
D-MY	4949,69	1	4949,69	55,96	< 0,0001	
AB	0,34	1	0,34	0,0039	0,9512	
AC	0,011	1	0,011	0,0001	0,9914	
AD	0,062	1	0,062	0,0007	0,9792	
BC	1,70	1	1,70	0,02	0,8915	
BD	10,64	1	10,64	0,12	0,7335	
CD	6,82	1	6,82	0,08	0,7850	
A ²	1056,96	1	1056,96	11,95	0,0035	
B ²	168,90	1	168,90	1,91	0,1872	
C ²	142,95	1	142,95	1,62	0,2230	
D ²	81,81	1	81,81	0,93	0,3514	
Uyum eksikliği	1314,22	10	131,42	52,68	0,0002	anlamlı
Saf hata	12,47	5	2,49			

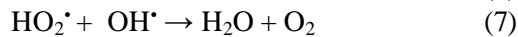
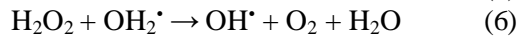
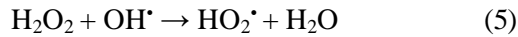
$R^2 = 0,93$, Ayarlanmış $R^2 = 0,86$, Tahmini $R^2 = 0,60$, Yeterli hassasiyet=13,65.

nispeten küçük olması nedeniyle model geçerlidir [14,15].

3.2. Üç boyutlu cevap yüzey eğrileri (3D), kontur grafikleri ve optimizasyon analizi

Renk giderim verimi üzerine iki bağımsız parametrenin etkileşim etkilerinin 3D ve kontur grafikleri Şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Şekil 1a incelendiğinde renk giderimi üzerine artan Fe⁺² konsantrasyonunun H₂O₂ konsantrasyonuna göre daha etkili olduğu görülmektedir. Ortama artan H₂O₂ ilavesinin hidroksil radikalleri oluşumunda artış sağlayarak boyanın bozulma hızını arttırdığı bilinmektedir [16]. Bunun sonucu olarak parçalanma hızının artması beklenmektedir. Ancak H₂O₂'nin yüksek konsantrasyonları güçlü bir OH^{*} sürükleyicisidir. Bu nedenle, yüksek konsantrasyonlarda H₂O₂ eklenmesi boyanın parçalanmasını artırmaz. Bu, fazla H₂O₂ mevcudiyetinde hidroperoksil radikallerinin (HO₂^{*}) oluşmasına bağlı olabilir:



HO₂^{*} radikal zincir reaksiyonları (Denklemler 5, 6 ve 7) teşvik etmesine ve etkili bir oksidan olmasına rağmen oksidasyon potansiyeli OH^{*}'den çok daha düşüktür. Hidroperoksil radikalleri çok daha az reaktiftir ve sadece OH^{*} ile

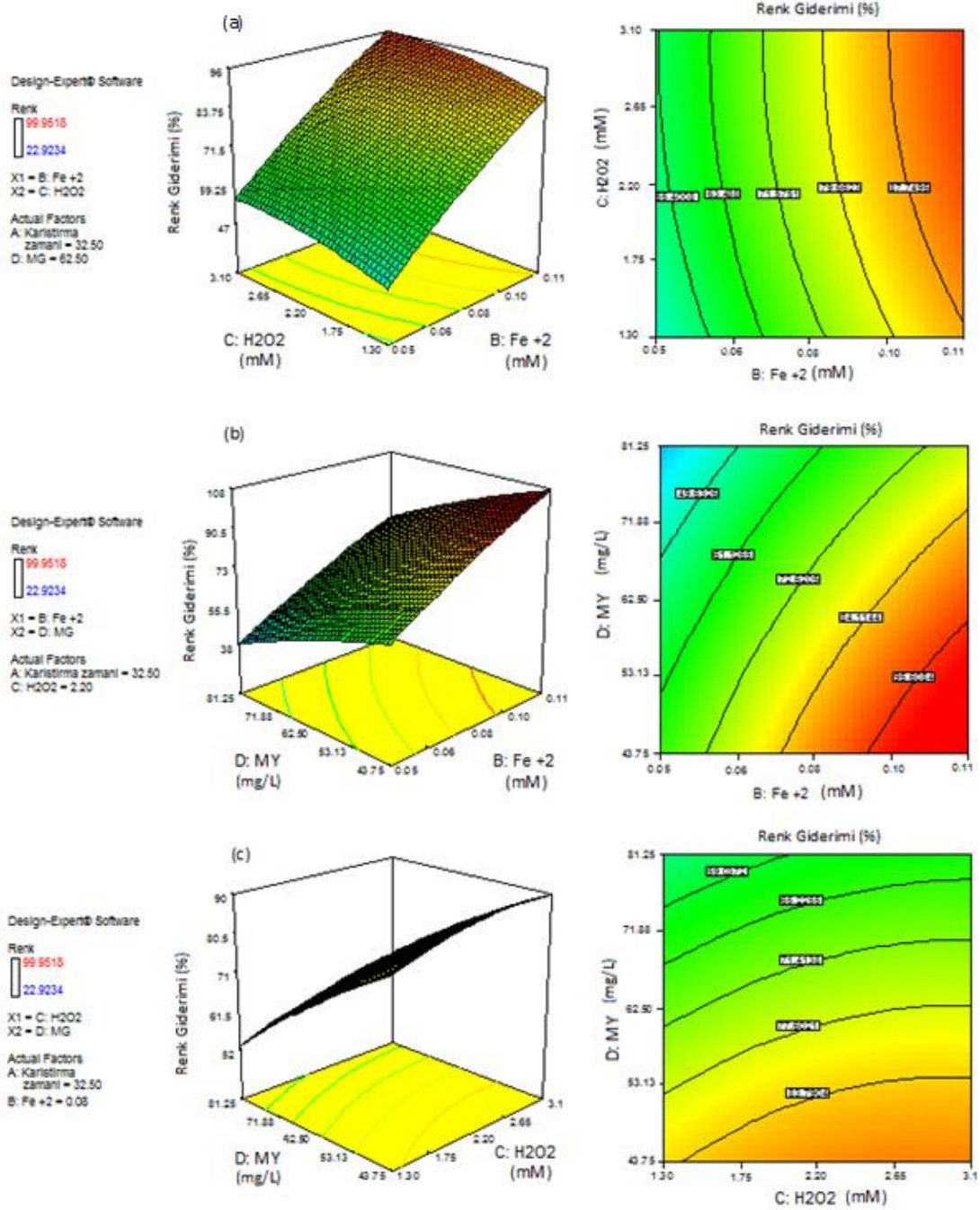
reaksiyon sonucu oluşan organik bileşiklerin oksidatif bozulmalarına katkıda bulunmazlar [17, 18]. Ayrıca Fe⁺² konsantrasyonunun artması ile giderme veriminin yükselmesi rengi oluşturan maddelerin oksidasyon ile çok kolay bozunduğu ve fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birlikte içeren bir proses olması nedeniyle hızlı bir şekilde koagülasyon/çökeltme ile giderilebildiğini göstermektedir [19]. Şekil 1b ve 1c'den görüldüğü gibi başlangıç MY konsantrasyonundaki artış boya moleküllerinin sayısını artıracığından renk giderim verimi azalmaktadır.

Şekil 2'de zamanın Fe⁺², H₂O₂ ve MY konsantrasyonu ile etkileşim etkileri ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 2a'dan Fe⁺²'nin proses üzerine pozitif etkisi olduğu ve daha yüksek giderim verimi için daha fazla Fe⁺² gerekli olduğu görülmektedir. Fe⁺² konsantrasyonu arttıkça, eklenen Fe⁺² miktarının verimsiz olduğu noktaya kadar, atık suyun kirlilik derecesi ne olursa olsun kirlenici giderimi hızlanır [20]. Benzer şekilde H₂O₂'nin fenton prosesi üzerine pozitif etkisi olduğu (Şekil 2b), ancak renk giderimi üzerine H₂O₂'ün zamana bağımlı etkisinin Fe⁺²'ye göre daha az olduğu görülmektedir (Şekil 2a ve 2b). Şekil 2a ve 2b'den görüldüğü gibi, renk giderimi yaklaşık 40. dakikaya kadar artan karıştırma zamanı ile artmıştır. Bu renk giderimi için demir iyonları ve hidroksil radikalleri arasındaki reaksiyonun tamamlanabilmesi için yaklaşık olarak 40. dakikalık karıştırma süresinin yeterli

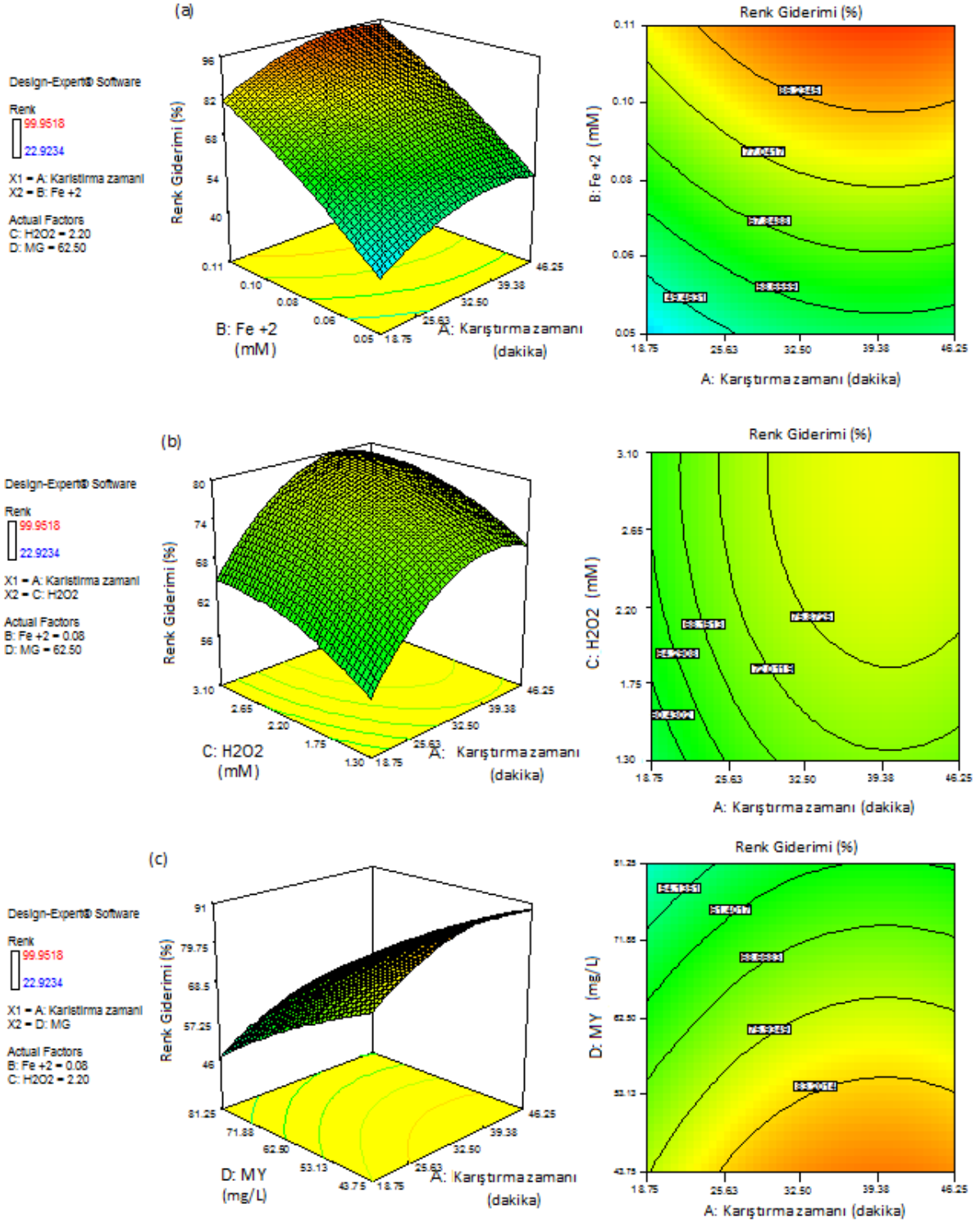
Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

olduğunu göstermektedir [21]. Daha öncede belirtildiği gibi yüksek konsantrasyonlarda ortama ilave edilen H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları OH^{\cdot} radikallerini süpürdüğünden renk giderim verimleri

düşmektedir [19]. Şekil 2c incelendiğinde başlangıç MY konsantrasyonu ile zamanın etkileşiminde renk giderimine MY'nin negatif zamanında pozitif etkisi olduğu görülmektedir.



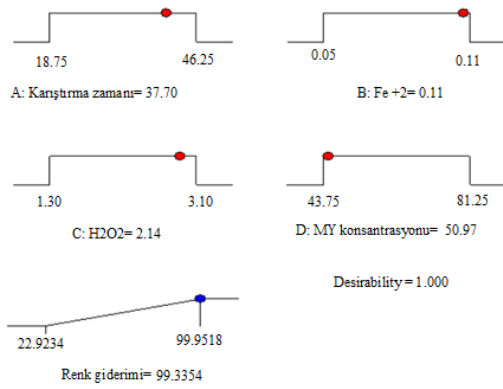
Şekil 1. Renk giderim veriminin üç boyutlu cevap yüzey eğrileri (3D) ve kontur grafikleri. (DeneySEL koşullar: a) Karıştırma zamanı=32,5 dakika, MG konsantrasyonu= 62,50 mg/L; b) Karıştırma zamanı=32,5 dakika, H_2O_2 konsantrasyonu=2,20 mM; c) Karıştırma zamanı=32,5 dakika, Fe^{+2} konsantrasyonu 0,08 mM)



Şekil 2. Renk giderim veriminin üç boyutlu cevap yüzey eğrileri (3D) ve kontur grafikleri (Deneysel koşullar: a) H_2O_2 konsantrasyonu=2,20 mM, MG konsantrasyonu=62,50 mg/L; b) Fe^{+2} konsantrasyonu 0,08 mM, MG konsantrasyonu= 62,50 mg/L; c) Fe^{+2} konsantrasyonu 0,08 mM, H_2O_2 konsantrasyonu=2,20 mM).

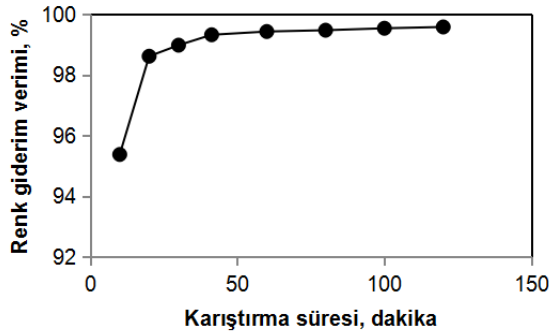
Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Fenton proses kullanılarak renk giderimi için maksimum giderim etkinliğini veren optimum deneysel şartlar Desing Expert'in desirability fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3). Seçilen optimum şartlar başlangıç MY konsantrasyonu 50,97 mg/L, Fe^{+2} konsantrasyonu 0,11 mM, H_2O_2 konsantrasyonu 2,14 mM ve karıştırma zamanı 37,70 dakikadır. Bu şartlarda giderim verimi %99,33'dür. Bu ortam şartlarında başlangıçta 108 mg/L olan KOİ değeri 10 mg/L'ye düşmüştür.



Şekil 3. Maksimum renk giderimini veren işletme parametrelerinin optimum nümerik değerleri.

Belirlenen optimum şartların kontrolünü yapmak ve zamanın proses üzerine etkisini görmek için seçilmiş olan optimum şartlarda yapılan kontrol deneylerinde %99'un üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4). Şekil 4'den görüldüğü gibi prosesin yaklaşık olarak ilk 40 dakikasında bu giderim verimine ulaşılmıştır. Bu durumda model çıktılarının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4. Karıştırma süresi ile renk gideriminin değişimi (MY konsantrasyonu= 50,97 mg/L, Fe^{+2} konsantrasyonu= 0,11 mM, H_2O_2 konsantrasyonu= 2,14 mM).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada MY içeren atıksulardan Fenton oksidasyon prosesi kullanılarak cevap yüzey yöntemi ile en yüksek renk giderim verimi ve optimum proses şartları belirlenmiştir. Bu ileri oksidasyon prosesi için optimum şartlar 50,97 mg/L MY konsantrasyonu, 0,11 mM Fe^{+2} konsantrasyonu, 2,14 mM H_2O_2 konsantrasyonu ve 37,70 dakika karıştırma süresidir. Renk giderimi için varyans analizi ile bulunan regrasyon katsayısı yüksektir ($R^2= 0.93$). Bu şartlarda maksimum renk giderimi % 99,33'dür. Bu nedenle fenton oksidasyon prosesi MY içeren atıksulardan renk giderimi için etkili bir yöntemdir.

5. Kaynaklar

1. Zhang, J., Li, Y., Zhang, C. and Jing, Y. (2008). Adsorption of malachite green from aqueoussolution onto carbon prepared from Arundo donax root. *J. Hazard. Mater.*, **150**: 774-782.
2. Srivastava, S., Sinha, R. and Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquat. Toxicol.*, **66**: 319-329.
3. Zhou, Y., Min, Y., Qiao H., Huang, Q., Wang, E. and Ma, T. (2015). Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride. *Int. J. Biol. Macromol.*, **74**: 271-277.
4. Lucas, M. and Peres, J. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments*, **71**: 236-244.
5. Bishop, F., Stern, G., Fleischman, M. amd Mar Shall, L.S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **7**: 1110-1117.
6. Kiwi, J. Pulgarin, C. Peringer, P. and Gratzel, M. (1993). Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**: 85-99.
7. Mirzabe, G.H. and Keshtkar, A.R. (2015). Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/ Fe_3O_4 / SiO_2 /APTES nanohybrid adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* **26**: 277-285.
8. Hameed, B.H. and Lee, T.W. (2009). Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, **164**: 468-472.

9. Standard Methods (1998) Standard Methods for the examination of water and wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA.
10. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., Arami, M. (2012). Application of wood waste for removal of reactive blue 19 from aqueous solutions: optimization through response surface methodology. *Environ. Eng. Manag. J.* **1(4)**: 795–804.
11. Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K. and Bishnoi, N. (2009). Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr (VI), Ni (II) and Zn (II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*. *Chem. Eng. J.*, **146**: 401–407.
12. Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Karahan, Pala, İ. ve Orhon, D. (2011). Yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı: Proses optimizasyonu ve toksisite analizi. *İtüdergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, **21**: 69-80.
13. Tepe, O. and Dursun Y.A. (2014). Exo-pectinase production by *Bacillus pumilus* using different agricultural wastes and optimizing of medium components using response surface methodology. *Environ. Sci. Pollut. R.*, **21**: 9911-9920.
14. Bashir, M.J.K., Aziz, H.A., Yusoff, M.S., Adlan, M.N. (2010). Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. *Desalination*, **254**: 154–161.
15. Saldana-Robles, A., Guerra-Sanchez, R.a, Maldonado-Rubio M., Peralta-Hernandez, J., (2014). Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solution. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**: 848–857.
16. Rathinam, A., Nishtar, N.F. Jonnalagadda, R.R. and Balachandran, U.N. (2006). Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn–salen–Y zeolite: a potential catalyst, *J. Hazard. Mater.*, **B138**: 152-159.
17. Neamtu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M. and Kettrup, A. (2004). Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL, *Appl. Catal. B: Environ.*, **48**: 287-294.
18. Harber, F. and Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A134**: 332-351.
19. Elçin G. ve Cihan, M.T. (2015). Atıksulardan KOI ve renk giderimi: Fenton prosesinin optimizasyonu. *Pamukkale Univ. Muh. Bilim. Derg.*, **21(6)**: 239-247.
20. Tepe, Ö., Yadigar-Dursun, A., ve Dursun, G., (2012). Sulu çözeltilerdeki fenolün fenton yöntemiyle gideriminde proses parametrelerinin optimizasyonu. *Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, (3-6 Eylül 2012) Bildirileri*, Koç Üniversitesi, İstanbul, 1-6.
21. Tengui, L., Al-Harbawi, A., Jun Z., Lin M.B., (2007). The effect and its influence factors of the fenton process on the old landfill leachate. *J. App. Sci.*, **7(5)**: 724-727.