

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**K-ASİT'İN FOTO-FENTON İLERİ OKSİDASYONUNUN  
MODELLENMESİ, OPTİMİZASYONU VE TOKSİSİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Arzu Betül YALABIK**

**Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği**

**Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği**

**OCAK 2010**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**K-ASİT'İN FOTO-FENTON İLERİ OKSİDASYONUNUN  
MODELLENMESİ, OPTİMİZASYONU VE TOKSİSİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Arzu Betül YALABIK  
(501071729)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009  
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)  
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU  
(GYTE)**

**OCAK 2010**



*Değerli Aileme ve Tüm Sevdiklerime,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bilgi, hoşgörü, tecrübe ve yardımlarını benden esirgemeyen ve çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a,

Deneyisel çalışmalarım süresince değerli fikirleri ve yardımları için hocam Yard. Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya

Laboratuar çalışmalarım esnasında beni yalnız bırakmayan ve deneylerime önemli katkılarda bulunan sevgili arkadaşlarıma,

Burada olmamı sağlayan, benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, daima yanımda olan ve hayatım boyunca minnettar kalacağım SEVGİLİ AİLEM'e en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2010

Arzu Betül YALABIK

Çevre Müh.





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                     |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                          | v    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | vii  |
| KISALTMALAR .....                                                                   | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                                | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                  | xv   |
| ÖZET.....                                                                           | xix  |
| SUMMARY .....                                                                       | xxi  |
| 1. GİRİŞ .....                                                                      | 1    |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ .....                                                            | 5    |
| 2.1 Naftalen Sülfonatlar .....                                                      | 5    |
| 2.1.1 Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri.....   | 5    |
| 2.1.2 Naftalen sülfonatların yarattığı çevresel sorunlar ve ayrışabilirlikleri..... | 6    |
| 2.1.3 Naftalen sülfonatların arıtılabilirlikleri .....                              | 11   |
| 2.1.3.1 Naftalen sülfonatların biyolojik arıtılabilirlikleri .....                  | 11   |
| 2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri.....                                                | 13   |
| 2.2.1 Genel prensipler .....                                                        | 13   |
| 2.2.2 İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları.....                         | 15   |
| 2.2.3 İleri oksidasyon proseslerinin türleri.....                                   | 16   |
| 2.2.3.1 Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri .....                                  | 16   |
| 2.2.3.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....                               | 20   |
| 2.3 Foto-Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler.....                                  | 25   |
| 2.3.1 Başlangıç pH'nın etkisi .....                                                 | 25   |
| 2.3.2 Oksidan ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonunun etkisi .....                           | 26   |
| 2.3.3.Kirletici konsantrasyonunun etkisi.....                                       | 27   |
| 2.3.4 Işık akısının etkisi .....                                                    | 27   |
| 2.3.5 Reaksiyon süresinin etkisi.....                                               | 27   |
| 2.3.6 Katalizör ( $Fe^{2+}$ ) konsantrasyonunun etkisi.....                         | 27   |
| 2.4 Naftalen Sülfonatların Kimyasal ve Fotokimyasal Arıtılabilirlikleri             |      |
| HakkındaYapılmış Çalışmalar .....                                                   | 28   |
| 2.4.1 Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile NS'ların arıtımı ile                 |      |
| ilgili yapılmış çalışmalar .....                                                    | 29   |
| 2.4.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile NS'ların arıtımı ile             |      |
| ilgili yapılmış çalışmalar .....                                                    | 32   |
| 2.5 Yanıt Yüzey Yöntemi.....                                                        | 37   |
| 2.5.1 Genel prensipleri .....                                                       | 37   |
| 2.5.2 YYY uygulamaları .....                                                        | 39   |
| 2.6 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri ve Toksisite Ölçümleri .....                   | 42   |
| 2.6.1 Genel prensipleri .....                                                       | 42   |
| 2.6.2 Uygulamaları.....                                                             | 44   |

|                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....</b>                                                                                                                         | <b>49</b> |
| 3.1 Naftalen sülfonat: K-asit (KA) .....                                                                                                                     | 49        |
| 3.1.1 HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması .....                                                                                                       | 50        |
| 3.2 Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler.....                                                                                                                  | 51        |
| 3.3 Foto-Fenton Reaktör Düzenegi .....                                                                                                                       | 51        |
| 3.4 Deneysel Prosedür .....                                                                                                                                  | 53        |
| 3.4.1 Foto-Fenton prosesi deneyleri.....                                                                                                                     | 53        |
| 3.5 Yanıt Yüzey Yönteminin KA'nın $Fe^{+2}/H_2O_2/UV-C$ Prosesi ile İleri Oksidasyonuna Uygulanması .....                                                    | 54        |
| 3.5.1 KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu.....                                                                                                      | 54        |
| 3.5.2 Organik karbon (KOİ ve TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu .....                                                                            | 57        |
| 3.6 Analitik Prosedürler.....                                                                                                                                | 60        |
| 3.6.1 KA ölçümü .....                                                                                                                                        | 60        |
| 3.6.2 UV spektroskopisi taramaları.....                                                                                                                      | 60        |
| 3.6.3 KOİ ölçümleri .....                                                                                                                                    | 61        |
| 3.6.4 TOK ölçümleri .....                                                                                                                                    | 61        |
| 3.6.5 pH ölçümü .....                                                                                                                                        | 61        |
| 3.7 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri .....                                                                                                                   | 61        |
| 3.7.1 Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) deneyleri .....                                                                              | 62        |
| 3.7.2 OTH ölçümleri .....                                                                                                                                    | 62        |
| <b>4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>                                                                                                                 | <b>63</b> |
| 4.1 Fotokimyasal Ön Arıtılabilirlik Çalışmaları (Kontrol Deneyleri) .....                                                                                    | 63        |
| 4.1.1 KA'nın $H_2O_2/UV-C$ , $Fe^{+2}/H_2O_2/UV-C$ ve $Fe^{+2}/H_2O_2$ ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği .....                                | 63        |
| 4.1.1.1 K-asit (KA) .....                                                                                                                                    | 64        |
| 4.1.1.2 KOİ.....                                                                                                                                             | 65        |
| 4.1.1.3 TOK.....                                                                                                                                             | 66        |
| 4.2 KA'nın $Fe^{+2}/H_2O_2/UV-C$ Prosesiyle Oksidasyonunun YYY ile Modellenmesi ve Optimizasyonu.....                                                        | 68        |
| 4.2.1 KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu .....                                                                                                     | 69        |
| 4.2.1.1 Deneysel dizayn .....                                                                                                                                | 69        |
| 4.2.1.2 KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi .....                       | 73        |
| Giriş KOİ ve $H_2O_2$ konsantrasyonlarının KA giderimi üzerine etkisi .....                                                                                  | 73        |
| Giriş KOİ ve $Fe^{2+}$ konsantrasyonlarının KA giderimi üzerine etkisi.....                                                                                  | 74        |
| 4.2.2 Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi.....                                                                                             | 76        |
| 4.2.2.1 Deneysel dizayn .....                                                                                                                                | 76        |
| 4.2.2.2 Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi..... | 82        |
| Giriş KOİ ve $H_2O_2$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....                                                                                  | 82        |
| Giriş KOİ ve $H_2O_2$ konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi.....                                                                                  | 83        |
| Giriş KOİ ve $Fe^{2+}$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....                                                                                 | 85        |
| Giriş KOİ ve $Fe^{2+}$ konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi .....                                                                                | 86        |
| 4.2.3 KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ,TOK) giderimlerinin optimizasyonu .....                           | 88        |
| 4.3 Modelin Sınanması (Validasyon Deneyleri) .....                                                                                                           | 90        |

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1 150 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi.....  | 90         |
| 4.3.2 300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi ..... | 92         |
| 4.3.3 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi ..... | 93         |
| 4.3.4 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi.....  | 94         |
| 4.3.5 600 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi ..... | 96         |
| 4.3.6 750 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi ..... | 97         |
| 4.4 Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları .....                         | 99         |
| 4.4.1 KA'nın oksidasyon ara ürünlerinin toksisitelerinin belirlenmesi .....     | 100        |
| 300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi.....        | 100        |
| 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi.....        | 102        |
| 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi .....       | 103        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                            | <b>107</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                          | <b>111</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                                               | <b>123</b> |



## KISALTMALAR

|                        |                                           |
|------------------------|-------------------------------------------|
| <b>AKM</b>             | : Askıda Katı Madde                       |
| <b>AU</b>              | : Aktivite Birimi                         |
| <b>BOİ</b>             | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı              |
| <b>DNA</b>             | : Deoksiribonükleik asit                  |
| <b>EPA</b>             | : Amerikan Çevre Koruma Ajansı            |
| <b>F-value</b>         | : Fisher Varyasyon Oranı                  |
| <b>HPLC</b>            | : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| <b>ISO</b>             | : Uluslararası Standartlar Teşkilatı      |
| <b>İOP</b>             | : İleri Oksidasyon Prosesleri             |
| <b>İ<sub>OTH</sub></b> | : Oksijen Tüketimini Engelleme Yüzdesi    |
| <b>KA</b>              | : K-asit                                  |
| <b>KO</b>              | : Kısmen Oksidasyon                       |
| <b>KOİ</b>             | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı               |
| <b>MKD</b>             | : Merkezi Kompozit Dizayn                 |
| <b>NS</b>              | : Naftalen Sülfonatlar                    |
| <b>OECD</b>            | : Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü   |
| <b>OTH</b>             | : Oksijen Tüketim Hızı                    |
| <b>R<sup>2</sup></b>   | : Korelasyon Katsayısı                    |
| <b>TO</b>              | : Tam Oksidasyon                          |
| <b>TOK</b>             | : Toplam Organik Karbon                   |
| <b>UAKM</b>            | : Uçucu Askıda Katı Madde                 |
| <b>UV</b>              | : Ultra Viyole                            |
| <b>YYY</b>             | : Yanıt Yüzey Yöntemi                     |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                    |                                                                                                                                                                                                                 |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2.1</b> | : Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri.....                                                                                                                                                                     | 16 |
| <b>Çizelge 3.1</b> | : KA'nın fizikokimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                                        | 49 |
| <b>Çizelge 3.2</b> | : Sentetik KA çözeltisinin (1 mg/L) çevresel karakterizasyonu .....                                                                                                                                             | 50 |
| <b>Çizelge 3.3</b> | : Ana madde gideriminin modellenmesinde belirlenen bağımsız<br>proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri .....                                                                                        | 55 |
| <b>Çizelge 3.4</b> | : KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi için<br>program tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin<br>bağımsız değişkenleri bazında koşulları .....                             | 56 |
| <b>Çizelge 3.5</b> | : KOİ ve TOK gideriminin modellenmesinde bağımsız proses<br>değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri . .....                                                                                                | 57 |
| <b>Çizelge 3.6</b> | : KA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile<br>arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için YYY tarafından<br>öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında<br>koşulları ..... | 58 |
| <b>Çizelge 3.7</b> | : KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımı için farklı KOİ <sub>0</sub><br>değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve YYY<br>programında seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar.....                | 60 |
| <b>Çizelge 4.1</b> | : KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KA<br>giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setlerinden<br>elde edilen sonuçlar.....                                                           | 69 |
| <b>Çizelge 4.2</b> | : KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KA<br>giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde<br>deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktıları.....                             | 71 |
| <b>Çizelge 4.3</b> | : KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KA<br>giderimi (%) için 2. dereceden model varyans analizi sonuçları<br>deneyi sonuçları.....                                                             | 72 |
| <b>Çizelge 4.4</b> | : KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve<br>TOK giderimleri (%) için YYY ile belirlenen model deneyleri ve<br>deneysel olarak elde edilen sonuçlar.....                                     | 77 |
| <b>Çizelge 4.5</b> | : KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve<br>TOK giderimleri (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde<br>deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktıları.....                  | 80 |
| <b>Çizelge 4.6</b> | : KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve<br>TOK giderimleri (%) için 2. dereceden model varyans analizi<br>sonuçları değerleri. ....                                                        | 81 |
| <b>Çizelge 4.7</b> | : KA'nın farklı giriş KOİ değerleri için kısmen ve tamamen<br>oksidasyonunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve<br>önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri) .....                     | 89 |

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 4.8 :</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen KA, KOİ ve TOK giderimleri(%)..... | 90 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.1:</b> KA'nın molekül yapısı. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 49 |
| <b>Şekil 3.2:</b> Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| <b>Şekil 3.3:</b> Foto-Fenton prosesiyle arıtım deney düzeneği. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| <b>Şekil 4.1:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C ve Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerin karşılaştırılması- zamana karşı KA giderimi (Deneyisel koşullar: KOİ <sub>0</sub> = 450 mg/L; pH <sub>0</sub> = 3.0, (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub> = 30 mM, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C prosesi için Fe <sup>2+</sup> = 0.5 mM). ....                                                   | 64 |
| <b>Şekil 4.2:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C ve Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerin Karşılaştırılması zamana karşı KOİ giderimi (Deneyisel koşullar: KOİ <sub>0</sub> = 450 mg/L; pH <sub>0</sub> = 3.0, (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub> = 30 mM, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C ve Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi için Fe <sup>2+</sup> = 0.5 mM) .... | 65 |
| <b>Şekil 4.3:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C ve Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı TOK giderimi (Deneyisel koşullar: KOİ <sub>0</sub> = 450 mg/L; pH <sub>0</sub> = 3.0, (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub> = 30 mM, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C prosesi için Fe <sup>2+</sup> = 0.5 mM). ....                                                 | 67 |
| <b>Şekil 4.4:</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ <sub>0</sub> değeri ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneyisel Koşullar: Fe <sup>2+</sup> = 0.6 mM; t <sub>r</sub> = 30 dk. ....                                                                                                                                                                                           | 74 |
| <b>Şekil 4.5:</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ <sub>0</sub> değeri ve Fe <sup>2+</sup> konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneyisel Koşullar: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 30 mM; t <sub>r</sub> = 30 dk. ....                                                                                                                                                                                            | 75 |
| <b>Şekil 4.6:</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ <sub>0</sub> değeri ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneyisel Koşullar: Fe <sup>2+</sup> = 0.6 mM; t <sub>r</sub> = 75 dk.. ....                                                                                                                                                                                         | 83 |
| <b>Şekil 4.7:</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ <sub>0</sub> değeri ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneyisel Koşullar: Fe <sup>2+</sup> = 0.6 mM; t <sub>r</sub> =75dk. ....                                                                                                                                                                                            | 84 |
| <b>Şekil 4.8:</b> KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ <sub>0</sub> değeri ve Fe <sup>2+</sup> konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneyisel Koşullar: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 30 mM; t <sub>r</sub> = 75 dk. ....                                                                                                                                                                                           | 86 |

- Şekil 4.9:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda  $KOI_o$  değeri ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar:  $H_2O_2 = 30$  mM;  $t_r = 75$ dk.....87
- Şekil 4.10:** 150 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 262$  mg/L;  $TOK_o = 52$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM; pH = 3.0. ....91
- Şekil 4.11 :** 300 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 503$  mg/L;  $TOK_o = 102$  mg/L;  $H_2O_2 = 30.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM; pH = 3.0. ....93
- Şekil 4.12 :** 450 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 791$  mg/L;  $TOK_o = 155$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.8$  mM; pH = 3.0.....94
- Şekil 4.13:** 450 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 791$  mg/L;  $TOK_o = 155$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM; pH = 3.0.....96
- Şekil 4.14 :** 600 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 1076$  mg/L;  $TOK_o = 206$  mg/L;  $H_2O_2 = 34.2$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM; pH = 3.0.....97
- Şekil 4.15 :** 750 mg/L giriş  $KOI$  değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a),  $KOI$  (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_o = 1298$  mg/L;  $TOK_o = 255$  mg/L;  $H_2O_2 = 38.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.6$  mM; pH = 3.0.....98
- Şekil 4.16 :** 300 mg/L giriş  $KOI$  değerine karşı gelen sulu KA ile TO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA,  $KOI$ , TOK giderimleri ve  $I_{OTH}$  değerleri. Deneysel koşullar:  $KOI_o = 300$  mg/L,  $KA_o = 503$  mg/L;  $TOK_o = 102$  mg/L;  $H_2O_2 = 30.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM;  $pH_o = 3.0$ ..... 101
- Şekil 4.17:** 450 mg/L giriş  $KOI$  değerine karşı gelen sulu KA ile TO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA,  $KOI$ , TOK giderimleri ve  $I_{OTH}$  değerleri. Deneysel koşullar:  $KOI_o = 450$  mg/L,  $KA_o = 770$  mg/L;  $TOK_o = 154$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.8$  mM;  $pH_o = 3.0$ .....103

**Şekil 4.18:** 450 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA ile KO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK giderimleri ve  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri. Deneysel koşullar:  $KOI_o = 450$  mg/L,  $KA_o = 795.12$  mg/L;  $TOK_o = 155.5$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM;  $pH_o = 3.0$ .....104



# **K-ASİT'İN FOTO-FENTON İLERİ OKSİDASYONUNUN MODELLENMESİ, OPTİMİZASYONU VE TOKSİSİTELERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Naftalen sülfonatlar, içerdikleri sülfonat ( $\text{SO}_3^-$ ) fonksiyonel grup sayesinde suda yüksek oranda çözünen, polar, aynı sebepten dolayı oksidatif (biyolojik, kimyasal, fotokimyasal) tepkimelere karşı da oldukça dirençli yapıya sahiptirler. Bu deneysel çalışmada, ticari önemi yüksek bir boyarmadde sentez kimyasalı olan, içerdği 3 adet sülfonat grubu nedeniyle oksidatif ayrışmaya son derece direnç gösteren K-asidin (KA) Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ) ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Prosesi etkileyen başlıca parametrelerin (giriş KOİ içeriği, başlangıç  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonları, ayrıca fotokimyasal arıtma süresi), arıtım verimleri (KA, KOİ, TOK) üzerindeki etkileri söz konusu kirleticinin tam ve kısmen oksidasyonu için ayrı ayrı olarak Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile modellenmiş ve optimize edilmiştir. Deneysel ve istatistiksel tasarım çalışmaları sonucunda, KA içeren atıksuları için tipik olan 450 mg/L giriş KOİ değeri için optimum deneysel koşullar tam oksidasyonu için  $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 37.5 \text{ mM}$ ,  $(\text{Fe}^{2+})_0 = 0.8 \text{ mM}$  ve  $t_r = 83 \text{ dk.}$  ve kısmen oksidasyonu için  $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 20 \text{ mM}$ ,  $(\text{Fe}^{2+})_0 = 0.4 \text{ mM}$  ve  $t_r = 55 \text{ dk.}$  olarak bulunmuştur. Farklı giriş KOİ değerleri ve oksidasyon dereceleri için polinomal regresyon modeli tarafından belirlenen optimum reaksiyon koşullarında Foto-Fenton arıtımına tabi tutulmuş KA çözeltilerinin sentetik olarak hazırlanmış evsel atıksuya aklime edilmiş heterotrof biyokütlenin oksijen tüketim hızına başlangıçta zaten az olan olumsuz etkinin fotokatalitik arıtma süresi sonunda tamamının giderilebildiği ve reaksiyon süresi sonunda proses oksidasyon ürünlerinin ekotoksikolojik bir risk oluşturmadığı bulunmuştur.



## **PHOTO-FENTON ADVANCED OXIDATION OF AQUEOUS K-ACID: PROCESS MODELLING, OPTIMIZATION AND INVESTIGATION OF TOXICITIES**

### **SUMMARY**

Naphthalene sulphonates are quite polar, hydrophilic and extremely resistant to oxidative (biological, chemical and photochemical degradation) reactions due to the functional sulphonate group which is included in their structure. In this experimental study, the treatability of K-acid (KA) that is used for the synthesis of dyes, has also utmost economic importance and extremely resistant to oxidative degradation due to the presence of three sulphonate groups is investigated with Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ) advanced oxidation process. Main parameters (initial COD values, initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations and in addition photochemical treatment time) affecting the treatment efficiency (KA, COD, TOC) are individually modeled and optimized for the ultimate and partial oxidation of the aforesaid pollutant by using Response Surface Methodology. As a result of experimental and statistical design studies, wastewaters containing KA with a typical COD value of 450 mg/L, optimum experimental conditionals are found for the ultimate advanced oxidation and for the partial advanced oxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sub>0</sub> = 37.5 mM, ( $\text{Fe}^{2+}$ )<sub>0</sub> = 0.8 mM ve  $t_r$  = 83 min., for; ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sub>0</sub> = 20 mM, ( $\text{Fe}^{2+}$ )<sub>0</sub> = 0.4 mM ve  $t_r$  = 55 min. respectively. Aqueous KA, which are subjected to Photo-Fenton treatment in optimum reaction conditions, determined by polynomial regression model for the different initial COD values and oxidation degrees, do not have any negative effect on oxygen utilization rate of the heterotrophic biomass acclimated to synthetic domestic wastewater at the end of the photocatalytic treatment process, while having a low negative effect at the beginning. At the end of the reaction time, oxidation product of process do not pose an ecotoxicological risk.





## 1. GİRİŞ

Naftalen sülfonatlar, sülfonlanmış azo boyarmaddeler, optik ağartıcı, ıslatıcı, pestisit, iyon değiştirici reçine, ilaç vb. kimyasal maddelerin üretiminde hammadde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). Özellikle azo boyar maddelerin üretiminde naftalen sülfonatların alternatifiz olarak kullanılması, tekstil endüstrisinde büyük bir ekonomik öneme sahiptir. Günümüzde Hindistan ve Çin, azo boyar madde sentezinin ham maddelerini sağlayan ana ülkelerdir (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005).

K-asit (KA; 2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit; 1-Amino-8-naftol-4,6-disülfonik asit) bu azo boyar madde sentezinde kullanılan ve ticari bir öneme sahip bir naftalen sülfonattır.

Mikrobiyal parçanlanmaya karşı dayanıklılıklarına bağlı olarak, naftalen sülfonatları biyolojik proseslerle arıtmak oldukça zordur. Dahası düşük oktanol-su dağılım katsayısına bağlı olarak naftalen sülfonatlar, sucul sistemde rahatlıkla hareket edebilmektedirler. Bu nedenle naftalen sülfonatlar, geleneksel atıksu arıtma tesisi çıkışında bulunduğu gibi yüzey sularında da bulunabilmektedirler. Bu sebeplerden naftalen sülfonatların arıtımı, çevrenin korunması açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir (Chiou, 2007). Bilimsel literatürde, naftalen sülfonatların aerobik ve anaerobik ortamda ayrışabilirlikleri ve akıbetleri hakkındaki bilgiler sınırlıdır (Stolz, 2001).

Son yıllarda atıksularda bulunan refrakter özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak önem kazanmaktadır. İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin ( $\bullet\text{OH}$ , redoks potansiyeli= 2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını,  $\text{CO}_2$  ve

H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül, 2006). İleri oksidasyon prosesleri, renk gideriminde, biyotoksik ve inert endüstriyel kirleticilerin etkin giderimi ve detoksifikasyonunda, içme suyunun dezenfeksiyonunda, yüksek saflıkta su üretiminde, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır (Parsons ve Williams, 2004).

Reaksiyon son ürünleri toksik niteliğe sahip olmadıkça organik kirleticinin tam mineralizasyonu gerekmemektedir. Yüksek hızlarda ve kısa arıtma sürelerinde gerçekleşen reaksiyonlar için gereken reaktör (tank) haciminin küçük olması söz konusu proseslerin avantajları arasında yer alır. Naftalen sülfonatlara uygulanan başlıca kimyasal oksidasyon prosesleri; ozonlama, Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi, genellikle boron ile doplanmış elmas anod ve paslanmaz çelik katodun kullanıldığı elektrokimyasal arıtma yöntemleri, süspanse edilmiş TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz, sabit film yataklı TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz'dir. (Swaminathan ve diğ., 2003). İOP'lerin organik kirleticilerin gideriminde kullanılması sırasında, reaksiyon sonunda ana maddeden daha toksik ve/veya inert ayrışma ürünleri oluşturmaması için reaksiyon koşullarının iyi belirlenmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir.

Proses optimizasyonu, konvansiyonel yöntemlerle yapıldıklarında, çoğu zaman, prosese etki eden bir faktörün değişiminin, diğer faktörlerin sabit tutularak belirlenmesi şeklinde olmaktadır. Bu şekilde yapılan optimizasyon çalışmalarında proses parametrelerinin birbirleriyle olan etkileşimleri tam olarak belirlenmemektedir ve ayrıca bu durum, uzun çalışma süreleri gerektirmekte ve ekonomik olamamaktadır. Bu noktada, proses optimizasyonunu hem daha kısa sürelerde hem de daha ekonomik olarak gerçekleştirebilmek ve en önemlisi, değişkenlerin birbirleri ile etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayarak daha hassas ve kesin optimizasyon çalışmaları yapabilmek, matematiksel ve istatistiksel bir yöntem olan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) kullanımıyla mümkün olabilmektedir.

Kirletici veya ayrışma ürünlerinin toksisitelerini çeşitli test yöntemleriyle belirlemek mümkündür. Bu yöntemlerden aktif çamur mikroorganizmalarıyla yapılan Aktif Çamur İnhibisyon Testi (ISO 8192), bu kirletici maddelerin atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik arıtma (aktif çamur) sistemlerine etkilerini ve daha genel olarak, araştırılan maddelerin atıksulardaki ekotoksikolojik risklerinin

değerlendirmek açısından önemlidir. Test yöntemi, söz konusu araştırılan kimyasalın bulunduğu deney çözeltisinde ve kimyasalı içermeyen kontrol çözeltisinde ölçülen oksijen tüketim hızı (OTH) değerlerinin karşılaştırılması esasına dayanmaktadır.

Bu çalışmada, ülkemizde ve dünyada ticari olarak ve yarattığı çevresel kirlilik yükü açısından önem taşıyan, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan, içerdiği 3 adet sülfonat grubu nedeniyle de biyolojik ve kimyasal ayrışabilirliği çok az olan ve bir naftalen sülfonat olan KA'nın, öncelikle kontrol deneyleri kapsamında  $H_2O_2$ /UV-C,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  (Fenton Reaktanı) ve Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ /UV-C) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Sonuçlar, ana madde (KA), KOİ, TOK konsantrasyonları bazında incelenmiş ve tüm prosesler karşılaştırılmıştır. Bu ön çalışmalar sonucunda, KA'nın ileri oksidasyonu için Foto-Fenton prosesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu kapsamda seçilen model kirleticinin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu Yanıt Yüzey Yöntemi uygulanarak tam oksidasyon ve kısmen oksidasyon olmak üzere iki durum için modellenmiş ve optimize edilmiştir. Modelleme ve optimizasyon çalışmalarında prosesi manipüle eden bağımsız değişkenler olarak, KA'nın giriş KOİ değeri ( $KOI_0$ ; 150-750 mg/L), başlangıç  $H_2O_2$  (10-50 mM),  $Fe^{2+}$  iyonu (0.2-1.0 mM) konsantrasyonları ve fotokimyasal arıtma süresi ( $t_r$ ; 10-100 dk.) seçilmiştir. Proses bağımlı değişkenleri (çıktıları) olarak ise % KA ve organik karbon (KOİ ve TOK) giderim verimleri esas alınmıştır. Biyolojik oksidasyon öncesi nispeten “ılımlı” reaksiyon koşullarında fotokimyasal arıtma uygulanarak, entegre bir arıtma sisteminin hedeflendiği kısmen oksidasyon (KO) ve tek bir fotokimyasal arıtma adımı ile tam oksidasyonun, mineralizasyonun hedeflendiği tam oksidasyon (TO) için farklı giriş KOİ değerlerinde (lokal optimumlarda) programın öngördüğü deney setleri tamamlanmış, Foto-Fenton deney sonuçları, programın oluşturduğu 2. dereceden polinomal eşitlikler yardımı ile hesaplanan çıktılarla karşılaştırılarak model sınanmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise farklı giriş KOİ değerleri için regresyon modeli tarafından belirlenen optimum reaksiyon koşullarında Foto-Fenton ileri oksidasyonuna tabi tutulmuş ve tutulmamış sulu KA çözeltilerinin heterotrof biyokütle oksijen tüketim hızına etkileri, aktif çamur inhibisyon deneyleri ile ISO 8192 test protokolüne uygun olarak belirlenmiştir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Naftalen Sülfonatlar

#### 2.1.1. Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri

Naftalen sülfonatların sucul ortamlara deşarjı, zayıf biyolojik ayrışabilirliklerine bağlı olarak ciddi çevresel risk oluşturmaktadır. Bunların arasında, H-, K- ve J- asit, sadece birkaç ülkede sınırlı üretimlerinden dolayı tekstil boyama endüstrisinde büyük ekonomik öneme sahiptir. Toksik bileşikler olarak sınıflandırılmamalarına rağmen, sahip oldukları sülfonat grupları bu bileşiklerin suda oldukça çözünür yapmaktadır ve elektrofilik parçalanmaya karşı dirençli kılmaktadır. Yüksek polar yapıları ve refrakter doğalarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma sistemlerinden geçerek, orijinal yapılarında ciddi bir değişiklik olmadan alıcı su ortamlarına ulaşmaktadırlar (Alaton ve diğ., 2009). Bu bileşiklerin biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençlerine bağlı olarak, Avrupa'daki doğal sularda önemli konsantrasyonlarda (0.2-1.0 µg/L civarında) görülürken, A.B.D'de konsantrasyonları çok daha düşük (ng/L) seviyededir (Arslan-Alaton ve Olmez-Hanci, baskıda).

Avrupa'daki akarsu ve yüzey sularında aril sülfonatların ng/L-µg/L gibi saptanabilir seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. Ancak endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki gerçek konsantrasyonları µg/L-mg/L gibi oldukça yüksek aralıktadır (Tan ve diğ., 2005). Geleneksel yöntemlerle arıtılmış olan çıkış suyunda, naftalen sülfonatların konsantrasyonlarının 3-30 mg/L seviyesinde olduğu raporlanmıştır (Altenbach ve Giger, 1995; Song ve diğ., 2003). Farklı tekstil fabrikalarında, hazırlama aşamalarında (yıkama, ıslatma, ağartma) aril sülfonatların (naftalen sülfonatları içeren) ıslatıcı olarak kullanıldığı göz önünde bulundurulursa, biyolojik olarak parçalanmayan ya da çok az parçalanan aril sülfonatların konsantrasyonunun toplamda bazen 500-1000 mg/L kadar olduğu görülmüştür (Özel Görüşme, 2008). Diğer bir yandan sülfonat fonksiyonel gruplarını içeren kalıntı boyaların konsantrasyonu düşüktür, tipik olarak 10-50 mg/L'den fazla değildir (Özel

Görüşme, 2008). Bundan dolayı aril sülfonatların ana kaynağı, azo boyarmadde sentez atıksuları ve tekstil endüstrisi atıksularıdır.

1930 yılından itibaren kullanımında büyük bir artış olan azo boyar maddeleri günümüzün en çok kullanılan boyar maddeleridir. Azo boyar maddeleri sayıları bakımından diğer boyar maddelerin sayılarının toplamına eşittir. Azo boyar maddelerinin pek çoğu yalnız yün, pamuk ve ipek değil keten, kağıt, poliester ve daha başka bazı maddeleri substantif olarak boyarlar. Bu bakımdan azo boyar maddeleri sınıfı en büyük organik boyar madde sınıfını oluşturmaktadır. Günümüzde sadece tekstil endüstrisinde kullanılan yıllık azo boyar madde miktarı  $7 \times 10^5$  ton'dan daha fazladır. Bu ise endüstride kullanılan toplam azo boyar madde miktarının %10'u teşkil etmektedir. Bu kadar fazla miktarda kullanılması beraberinde birçok sorunu da getirmektedir. Fabrikada kullanılan filtrasyon sistemleri azo boyarmaddelerinin arıtılmasında çok yetersiz kalmaktadır. Atıksularla çevreye bırakılan bu sentetik boyalar, kullanılan boyaların yaklaşık %50'sini teşkil etmektedir.

Azo boyar maddeleri kimyasal yapıları bakımından suda yüksek oranda çözünmekte ve kromofom grupları sayesinde ışığı absorbe edebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı doğada mikroorganizmalar tarafından canlı hücrelerinde enzimatik tepkimeler sonucunda indirgenerek aromatik aminlere dönüşmektedirler. Enzimatik tepkimeler sonucu oluşan aromatik aminler toksik, kanserojen ve mutajenik etkilere sahiptirler. Sebep olduğu bu zararlardan dolayı uluslararası kanser araştırma merkezi azo boyar maddelerin kullanımına sınırlama getirerek fabrikaların atık sularında % 0 olmasını istemiştir.

Azo boyar maddelerin atıksulardan giderilmesi için ilk yapılan çalışmalarda başarılı olunmasına rağmen maliyetinin fazla olmasından dolayı küçük işletmelerin kapanmasına, büyük işletmelerde ise mali sorunların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu yüzden günümüzde yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Url-4).

### **2.1.2. Naftalen sülfonatların yarattığı çevresel sorunlar ve ayrışabilirlikleri**

Özellikle son yıllarda, çevre ile ilgili denetimlerin hızla artmasıyla, endüstride su kirliliğinin gideriminde daha iyi yöntemlerin araştırılması hız kazanmıştır (Özcan, 2003). Tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından Türkiye'nin ve dünyanın

önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde, kullanılan hammaddeler, prosesler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler açısından çok karmaşık ve değişken bir yapı sergilemektedir (Ölmez ve diğ., 2006). Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atıksulardır (Kestioğlu ve diğ., 2005). Tekstil boyamacılığında kullanılan boyarmaddelerin doğrudan nehirlerle, göllere, denizlere bırakılması ve böylece bu boyaların suları kirletmesi çevre sorunlarıyla birlikte insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir (Özcan ve Tetik, 2001). Boyama sonucu oluşan atıklar, verildikleri ortamdaki suyun renginin değişmesine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına, bunun doğal bir sonucu olarak da KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerlerinin dalgalanmasına yol açmaktadırlar. Ayrıca bu tür atıklar bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etkiler yapmakta ve alıcı ortamın kendini arıtma (özümleme) kapasitesini engelleyerek ekosistemi de bozmaktadırlar (Yavuz, 1998). Yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boyama işlemlerinden kaynaklanan arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında boyar maddelerin arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır.

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyanma özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir. Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır.

Sentetik boyaların düşük konsantrasyonlarda bulunması su kütlelerinin yeniden kazanımı ve kullanımında en büyük engeldir. Renklendiriciler, tekstil, boyama, deri, baskı ve fotoğrafçılık gibi endüstrinin çok farklı alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boyama ve son işlemler sırasında bu boyaların büyük bir kısmı tekstil atıksuyu olarak sisteme verilmektedir. Atıksulardaki boyar maddeler, estetik problemler yaratmakta, mikroorganizmalara toksik olabildiklerinden dolayı biyolojik atıksu arıtımının etkisini azaltmaktadırlar. Boyalar alg büyümesi için gerekli olan ışığı absorblar ve yansıtırlar. Bu atıksular, toksisiteleri ve biyolojik arıtma yöntemlerine karşı olan dirençleri sebebiyle ekosistemi tehdit etmektedirler. Özellikle günümüzde endüstride oldukça fazla kullanılan, bir ya da daha fazla azot

bağı bulunduran (-N=N) azo boyarmaddeler, bu etkiye en fazla katkıda bulunmaktadır. Parçalanma ürünleri, uzun süreli sağlık problemlerine sebep olacak şekilde mutajenik ve kanserojenik olabilirler. Karbon adsorpsiyonu, koagülasyon, flokülasyon vb. gibi geleneksel yöntemler, genelde kirleticileri atıksudan ikinci bir atığa taşımaktadırlar. Azo boyarmaddeler aerobik arıtma prosesleri ile biyolojik olarak ayrıştırılamamaktadırlar. Anaerobik koşullar altında ise kanserojenik potansiyele sahip aromatik aminlere indirgenmektedirler (Devi ve diğ., 2009).

Sülfonlanmış aromatik aminler, anaerobik/anoksik koşullar altında sülfonlanmış azo boyar maddelerinin indirgenmesi sırasında oluşabilmektedirler (Lange ve diğ., 1998). Sülfonlanmış aromatik aminlerin en önemli kaynağı, tabakhane ve tekstil endüstrilerinde kullanılan sülfonlanmış azo boyar maddeleri formülasyonlarıdır. Boyama prosesi boyunca, sabitleme teknikleri ve boyama özellikleri günümüzde oldukça geliştirilmiş olmasına rağmen, sülfonlanmış boyalar kumaş üzerine %70-90 oranında sabitlenirken, geriye kalan %10-30'luk kısım fabrika çıkış sularına ulaşmaktadır (Özel Görüşme, 2008).

Sülfonlanmış azo boyar maddelerinin deşarjı, sadece estetik problemler yaratmaz, aromatik aminler olarak adlandırılan anoksik parçalanma ürünleri toksik ve karsinojenik olma potansiyeline sahip ürünlerin oluşumuna sebep olurlar. Buna rağmen, sülfonlu aromatik aminler zayıf lipofilik özellikleri dolayısıyla (biyoakümüle olma riski düşük) sülfon grubu taşımayan analoglarına göre daha zararsız olarak görülmektedirler. Aril sülfonatların ve parçalanma ürünlerinin hem sucul ekosistemlerde hem de biyolojik arıtma tesislerinde akıbetleri şu ana kadar çok açık değildir (Jandera ve diğ., 2001; Alonso ve diğ., 2005).

En az bir sülfonlanmış grubun varlığı, bu bileşiklerin suda oldukça fazla çözünmesini ve hareket etmesini sağladığı bilinmektedir. Bundan dolayı, farklı endüstriyel işlemlerde kullanılması ve üretilmesinden sonra, aril sülfonatlar kolaylıkla suya geçebilmektedir fakat biyolojik çamur ya da sedimetlere önemli derecede sorblanmamaktadırlar (Zerbinati ve diğ., 1997).

Naftalen sülfonatlar çok uzun zamandır üretilip, kullanılmalarına rağmen; toksikolojik, ekotoksikolojik etkileri ve çevresel davranışları hakkında çok az bilgiye ulaşılabilir durumdadır. Düşük toksik, irritant etkilere sahip ve EPA'nın envanterinde listelenmiş olan bazı aminonaftalenler, bir ve iki sülfonik asitlerin dahil oldukları



amin ailesinden farklı olarak kanserojenik özelliklerinin var olduğu hakkında kanıt yoktur. Ne sistematik toksisite ne de mutajenik ya da kanserojenik etkileri raporlanmıştır. Kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabildiği bilinen lineer alkil benzensülfonatların aksine, uzun alkil zincirlerine sahip olmayan diğer aromatik sülfonatların dirençli olduğu rapor edilmiştir (Alonso ve diğ., 2005).

Naftalen sülfonatların özellikle polar olanlarının limitli seviyede biyolojik olarak parçalandığı raporlanmıştır. Mikrobiyal parçalanmaya karşı çoğunun dirençli olmasına rağmen, bu bileşiklerden polar ve asidik olanlarının bazıları mikroorganizmalar tarafından modifiye edilebilmektedir. Organik sülfonik asit bileşiklerinin mikrobiyal desülfonizasyonunun çeşitli mekanizmaları 1998 yılında elde edilmiştir. Ne yazık ki bu parçalanma mekanizmaları laboratuvar koşulları altında iyi seçicilikteki mikroorganizma ile gerçekleştirilmiştir ve ulaşılabilir bir bilgi yoktur. Tek sülfonlu aromatik bileşikler ya da ilave metil grubu içeren bileşikler, kolaylıkla parçalanabilir. Fakat, nitro, hidroksi amino ya da ilave sülfonat gruplarının varlığı, aromatik sülfonatların parçalanmasını güçleştirmektedir. Dahası, bazı çalışmalar naftalen sülfonatların akarsularda 60 µg/L'ye ulaştığını ve biyolojik arıtma ve aktif karbon adsorpsiyonu ile yüksek polaritelerinden dolayı tamamen giderilemediklerini göstermektedir (Alonso ve diğ., 2005).

Yakın zamanda yapılan çalışmalar, atıksularda ve alıcı su kütlelerinde hiçbir yapısal değişiklik geçirmeden kalan, aktif çamur arıtımı, bazen de kimyasal çöktürme ya da koagülasyon/flokülasyon gibi geleneksel arıtma yöntemleri ile geliştirilen arıtım kombinasyonun, çok sülfonlanmış forma sahip olan bu bileşiklerin giderilmesinde yetersiz olduklarını kanıtlamışlardır. Bazı durumlarda bu bileşiklerin indirgenmiş formları, orjinal formlarından daha ciddi çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Sülfonlanmış aromatik aminler, anaerobik koşullar altında azo boyar maddelerden ve aril sülfonatlardan oluşmaktadır (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). Bu sülfonlanmış aromatik aminlerin bir çoğunun toksik, mutajenik ve/veya kanserojenik olduğu düşünülürse; sülfonlanmış azo boyarmaddelerin, aril sülfonatların ve bunların anaerobik parçalanma ürünlerinin alıcı ortamlara deşarjının ciddi ekotoksikolojik sonuçları vardır (Tan ve diğ., 1999).

Her ne kadar naftalen sülfonatlar düşük akut biyolojik toksisite gösterse de ne mutajenik ne de kanserojenik etkilere sahiptir. Bu bileşiklerin çevredeki dirençleri ve hareketlilikleri sudaki yüksek çözünürlük ve düşük oktanol-su dağılım katsayısı gibi

fizikokimyasal özelliklerinin bir sonucudur (Lange ve diğ., 1998; Li ve diğ., 2006). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, özellikle çok sülfonlanmış formda bulunan aril sülfonatların hiçbir yapısal değişiklik göstermeden deşarj edilen sularda ve alıcı su kütlelerinde kalabildiğini ve aktif çamur arıtmı, kimyasal çöktürme ya da koagülasyon/flokülasyon gibi geleneksel yöntemlerin bu bileşiklerin giderilmesinde etkili olamadığını kanıtlamışlardır (Lange et al., 1998; Tan et al., 2005). Birçok durumda bu bileşiklerin indirgenmiş formları, kendi orjinal formlarından çok daha ciddi çevresel riskler oluşturmaktadır (Chung and Cerniglia, 1992).

Sülfonlanmış fonksiyonel grupların (R-SO<sub>3</sub>H) aktif olmayan doğasına bağlı olarak, alkil sülfonatlar, mikrobiyal parçalanmayı içeren elektrofilik reaksiyonlara karşı oldukça düşük bir tepkiye sahiptir. Moleküler yapıları ve diğer fizikokimyasal özelliklerine rağmen, aril sülfonatlar mühendislerin geliştirdiği biyolojik arıtma sistemlerinde aklımasyon ile oldukça yavaş hızlarla biyolojik olarak parçalanabilirler (Rieger ve diğ., 2002).

Azo boyarmaddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması, azo bağlarının kırılmasına ve aromatik aminlerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Birçok aromatik aminin hayvanlara mutajenik ve kanserojenik olduğu düşünülmektedir. Azo boyarmaddelerin sucul organizmalar üzerindeki toksisitesi alg ve balıklar kullanılarak çalışılmıştır, ancak azo boyarmaddelerin su kütlelerinin en önemli canlıları olan kabuklular gibi sucul omurgasızlar üzerindeki etkileri hakkındaki bilgiler hala eksiktir. Azo boyarmaddelerin toksisitesini gösteren mekanizma, DNA ile kovalent bağ oluşturan reaktif elektrofilik ara ürünlerin metabolik aktivasyonunu içermektedir. Fakat azo boyarmaddelerin toksisitesi, birden fazla mekanizmadan oluşmaktadır. Wong ve diğ., 2006'da yaptıkları bir çalışmada, azo boyarmaddelerin *M. Macrocopa*'nın solunum ve beslenme özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir. Solunum ve beslenme özelliklerindeki azalma, üreme ve canlı kalma performanslarını etkilemiştir. Kabuklu canlıların, azo boyarmaddelerin düşük konsantrasyonlarına karşı oldukça hassas olduğu belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada, tekstil ve boyarmadde üretim fabrikaları çıkış suyu kalitesini geliştirmek amacıyla bu canlıları kullanarak ekotoksikolojik testlerin yapılabileceği de önerilmiştir (Wong ve diğ.,2006).

### **2.1.3. Naftalen sülfonatların arıtılabilirlikleri**

#### **2.1.3.1. Naftalen sülfonatların biyolojik arıtılabilirlikleri**

Atıksular, hammadde olarak kullanılan ya da üretilen bazı kimyasal maddelerin üretimi sonucunda benzen, naftalen sülfonatlar gibi organik sülfonatları içerebilmektedir. Bu zenobiyotik bileşiklerin birçok durumda nadiren biyolojik olarak arıtılabilmesine rağmen, atıksu arıtımında biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olmalarından bu bileşikler genellikle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak uzaklaştırılabilmektedir. Altenbach, B. 2006'da tekstil son işlemlerini içeren evsel atıksulardaki bazı benzen ve naftalen sülfonatların davranışlarını ve akıbetlerini incelerken, evsel atıksu arıtma işlemlerinin bazı zenobiyotik endüstriyel sülfonatları parçalayabilecek kapasiteye sahip olduğunu belirtmiştir (Nicolellea ve diğ., 2007).

Sülfonlanmış aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği konusunda bu bileşiklerin çoğunun biyolojik olarak kolay kolay parçalanmadığı ve sadece kısmen parçalanmanın gerçekleştiğini belirten literatür bilgileri sınırlıdır (Rieger ve diğ., 2002; Razo-Flores ve diğ. 1996).

Kölbener ve diğ. (1994) yaptıkları çalışmada, 3-nitrobenzensülfonat (3-NBS) ve 3-aminobenzensülfonat (3-ABS) bileşiklerinin damlatmalı filtre ile biyolojik olarak arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 4 evsel atıksu arıtma tesisinden elde edilen aktif çamur numunelerinden hiçbirisi 3-NBS ya da 3-ABS'yi parçalayamamıştır. Buna karşın tekstil endüstrisi atıksularını arıtan iki atıksu arıtma tesisinden elde edilen çamur numunelerinin 3-NBS ve 3-ABS'yi biyolojik olarak tamamen arıtabildiği bulunmuştur.

Çamur yaşının ve biyoreaktör içindeki biyokütle konsantrasyonunun artırılmasıyla biyolojik proseslerin parçalama performansında iyileşme sağlanabilir. Yüksek biyokütle konsantrasyonu ve uzun biyokütle alıkoyma süresiyle membran biyoreaktör (MBR) ve biyofilm reaktörler ile geleneksel aktif çamur ünitelerinden çok daha fazla verim elde edilebildiği bulunmuştur. Örneğin, MBR kullanılarak laboratuvar koşullarında deneysel olarak elde edilen veriler, bu arıtım tipinin 1,6- ve 2,7-naftalen ikisülfonat ve benzothiazole-2-sülfonat bileşiklerinin gideriminde yüksek verimler elde edildiğini göstermiştir (De Wever ve diğ., 2007).

Atıksulardaki nadiren biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklerin biyolojik oksidasyonu, reaktör içerisinde yavaş büyüyen mikroorganizmalar ve uzun alıkoyma

süreleri gerektirmektedir. Uzun biyokütle alıkoyma süresi elde edebilmek için, atıksu arıtımında biyolojik prosesler için iki koşul gerçekleştirilmelidir: (i) biyokütelerin uzaklaştırılma hızı düşük olmalı ve (ii) yüksek biyokütle konsantrasyonu sağlanmalıdır. Aktif çamur proseslerinde, oksidasyon tankında biyokütle alıkoyma süresi ve arıtma kapasitesi, biyokütle konsantrasyonu ile limitlidir. Bu limitleme, özellikle mikroorganizmaların yavaş büyümesi durumunda, hedef kirleticilerin parçalanmasında başarı elde edebilmek için büyük hacimler ve arıtma işlemleri için büyük alanlar gerektirmektedir. Yaptıkları çalışmada bu limitleyici etkilerin üstesinden gelebilmek amacıyla son yirmi yılda farklı tiplerde partiküle dayanan biyolojik film reaktörleri geliştirilmiştir. Bağımsız deneylerle karakterize edilmiş parçalanma kinetiklerine, biyofilm üzerindeki farklı türdeki parçalayıcı mikroorganizma oranlarına bağlı olarak, aromatik sülfonatların ve en düşük parçalanma verimi gösteren daha kompleks yapıdaki bileşiklerin, hava biyofilm-hava köprüsü süspansiyon prosesi (biofilm airlift suspension-BAS) reaktöründe farklı parçalanma verimleri gösterdiği bulunmuştur. Bu çalışmada BAS reaktörde elde edilen verim, aktif çamur proseslerinden daha fazla olarak bulunmuştur. Bu sonuç ta; yüksek biyokütle konsantrasyonuna ve aromatik sülfonatlar gibi biyolojik parçalanmaya dirençli bileşikleri parçalayabilen ancak yavaş büyüme hızına sahip mikroorganizmalar için gerekli olan uzun alıkoyma sürelerine dayandırılmıştır (Nicolellea ve diğ., 2007).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında aerobik ve anaerobik arıtım yöntemleri birlikte ya da ayrı ayrı kullanılmaktadır. Azo boyarmaddelerin ortalama %10 maksimum olarak ta %30'u aerobik biyokütle üzerine adsorblanabilmektedir. Aerobik arıtım, azo boyarmadde içeren tekstil atıksularından renk gideriminde etkili değildir. Tek başına anaerobik arıtım, tekstil endüstrisi atıksularından KOİ uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir ve aerobik arıtmayla kıyaslandığında, düşük çamur oluşumu ve düşük enerji ihtiyacı bakımından daha avantajlıdır. Co-metabolizma ya da özel olmayan enzimlerle anaerobik solunum için elektron alıcısı olarak davranıldığında, azo boyarmaddeleri içeren atıksulardan anaerobik olarak renk giderimi, aromatik aminleri oluşturarak giderilmektedir. Bu nedenle, değişken bir karbon kaynağı gerekmektedir. Oluşan aminler, anaerobik olarak parçalanmaya dirençli olabilirler fakat aerobik olarak parçalanabilirler. Anaerobik arıtım % 97 renk giderimi ve % 60 KOİ giderimi sağlarken, aerobik arıtım aromatik aminleri

uzaklaştırdığı da düşünülerek % 30 daha fazla KOİ giderimi sağlamaktadır (O'Neill ve diğ., 1999).

Yapılan bir çalışmada topraktan izole edilen bazı bakteri ve mantar suşlarının sülfonlanmış aromatik bileşiklerin varlığındaki aktiviteleri gözlenmiş ve ortamda başka kükürtlü bileşik yoksa söz konusu bileşikler kükürt kaynağı olarak kullandıkları tespit edilmiştir (Steinitz, 1981).

Biyolojik ayrışmaya dirençli bileşiklerin ve kalıntı organik bileşiklerin ozonlama, Fenton gibi ileri oksidasyon prosesleri ile oksitlenebildikleri bilinmektedir. Kimyasal madde tüketimi ve prosesin gerektirdiği enerji sarfiyatı, ileri oksidasyon proseslerinin kirletici giderimindeki başarılarının yanı sıra dezavantajları arasında sayılabilir. Alternatif metotlar arasında sayılan elektrokimyasal prosesler için aşırı yan kimyasal tüketimi gerekmemesi, pek çok kirleticiye uygulanabilirlikleri, proseslerde yüksek basınç ve sıcaklık ihtiyacının olmayışı, elde edilen verimlere göre uygulama ve maliyet uygunluğu sayılabilecek avantajlardır. Dolayısıyla elektrokimyasal oksidasyon prosesleri tekstil, tabakhane, sızıntı suları gibi kolay ayrışmayan bileşikler içeren atıksuların arıtımı açısından umut verici teknikler olarak değerlendirilmektedir. Atıksuların arıtılmasında temel elektrokimyasal metot direkt veya indirekt elektrolizdir. İndirekt elektrokimyasal proseslerde güçlü oksitleyici bir madde (klor, hidrojen peroksit) aracılığıyla organik kirleticiler mineralize edilebilir ya da daha zararsız ara ürünlere dönüştürülebilir (Panizza ve diğ., 2005). Netice itibarıyla, biyoayrışmaya dirençli olmaları ve çevresel açıdan potansiyel risk teşkil etmeleri nedeniyle, naftalen sülfonatların kimyasal oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliğini konu alan çalışmalar önem kazanmıştır.

Aerobik koşullar altında, bazı aril sülfonatlar parçalanabilmekte ve karbon ve/veye enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Ancak bu bakteri izolatları oldukça dar substrat aralığına sahiptirler, bundan dolayı farklı sülfonat bileşiklerinin sınırlı sayıda parçalanabildiği bulunmuştur (Stolz, 1999; Stolz ve diğ., 2001).

## **2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri**

### **2.2.1. Genel prensipler**

Atıksularda toksik ve organik yapıda maddelerin bulunması son yıllarda dünyada oldukça önem kazanan bir sorundur.

Bu tür atıksuların arıtımında kirleticiler biyolojik olarak parçalanamamasından ötürü klasik biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olamamaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir (CCOT, 1995). İleri oksidasyon prosesleri (İOP), “yıkıcı” su arıtım teknolojileri olarak oluşturulmuştur. Diğer proseslerin (adsorpsiyon, membran prosesleri vb.) tersine, sudaki zararlı bileşiklerin karbondioksit ya da diğer zararsız son ürünlere dönüşümünü sağlamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, atıksularda biyotoksik bileşikler bulunduğunda, biyolojik proseslere alternatif olarak oluşturulmuştur. Buna ek olarak İOP, oksidasyon son ürünlerinin birikimini engelleyecek şekilde çok geniş aralıktaki mikrokirleticilerin mineralizasyona uğramasını sağlamaktadır (Rivas ve diğ. 2008).

Son 30 yıldır, çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallara yer verilmiştir. Bu ihtiyaçları daha düşük maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri gerçekleştirilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri bu amaca uygun olarak az seçici olan yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil ( $\text{OH}^\bullet$ ) radikali üretimi ve kullanımı gerektirir (EPA, 1998).  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (EPA, 1998). Reaksiyon kinetiği genellikle hidroksil radikallerinin ve okside olan türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak birinci derecedendir. Hız sabitleri genelde  $10^8\text{--}10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  aralığındayken, hidroksil radikali konsantrasyonu  $10^{-10}$  ve  $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$  aralığında değişmektedir (Glaze ve Kang, 1989). Hidroksil radikalleri geleneksel kimyasal proseslerde kullanılan kimyasal maddelerden çok daha güçlü oksidanlardır.

İOP, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için ve yüksek KOİ konsantrasyonlu ( $<1000 \text{ mg/L}$ ) atıksular için oldukça etkindir. Ayrıca İOP sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmaktadır. Bu süreç genelde dakikalar mertebesinde ve en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. İOP'nin en önemli avantajları, bazı İOP' de oldukça etkili hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) oluşumuna dayalı bir yöntem olması, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmesidir. İOP'nin dezavantajları arasında, oksidanın seçici

olmayışı ve bu sayede hidroksil radikallerinin hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, hedeflenen kirleticilerin yanında hedeflenmeyen diğer organiklerin de oksitlenmesini sağlamaktadır (CCOT, 1995).

Ultra viyole (UV) ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli sorunlarından biri ise UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı reaksiyon süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir (Çokay ve Şengül, 2006).

Su arıtımı için kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton reaktanı (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fotokataliz (UV/TiO<sub>2</sub>), Elektron-beam radyasyonu, elektrohidrolik sonoliz ve Süperkritik su oksidasyonunu içermektedir (CCOT, 1995).

İOP'nin en önemli avantajları;

- Güçlü oksidan olan <sup>•</sup>OH radikallerinin oluşumu,
- Kısa arıtım süreleri (çok hızlı reaksiyonlar; en fazla birkaç saat, genelde dakikalar mertebesinde)
- Genelde çamur/gaz emisyonu oluşturmaması,
- Birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için etkin olması

Dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

- <sup>•</sup>OH radikallerinin seçici olmayışı, hedeflenmeyen organikleri de oksitlemesi ve radikal tutucu etkilere (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) maruz kalması
- pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği,
- KOİ < 1000 mg/L konsantrasyonlarında etkin olabilmesi,
- Bulanıklıktan (türbidite, AKM) etkilenmesi,
- Yüksek işletme maliyetinin olması (elektrik enerjisi, UV lambaların değişim masrafı) (Parson ve Williams, 2004).

### 2.2.2. İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu

kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayırsan/ayırsmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımı uygulanabilmektedir (Parsons ve Williams, 2004).

### 2.2.3. İleri oksidasyon proseslerinin türleri

Başlıca kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri, Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri (Parsons ve Williams,2004).

| İleri Oksidasyon Prosesleri      |                                                                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal                         | Fotokimyasal                                                                        |
| $O_3/OH^-$                       | Vakum Ultraviyole (VUV) fotolizi                                                    |
| $O_3/H_2O_2$                     | UV-C/Oksidasyon Prosesleri ( $O_3/UV-C$ , $O_3/H_2O_2/UV-C$ , $H_2O_2/UV-C$ )       |
| $O_3/Mn^{2+}$                    | Foto-Fenton Prosesleri ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV-A$ ; UV-C)           |
| $O_3/Fe^{2+}$                    | Sonikasyon/UV-C                                                                     |
| Fenton Prosesi                   |                                                                                     |
| Sonikasyon/ $H_2O_2$ , US/ $O_3$ | Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları ( $TiO_2/UV-A$ ) |
| Elektro-Fenton                   |                                                                                     |
| Islak Su Oksidasyonu             |                                                                                     |
| Süperkritik Su Oksidasyonu       |                                                                                     |

#### 2.2.3.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri

##### Ozonlama

Ozonun yüksek kimyasal enerjisi, onun parçalanabilirliğinin bir sonucudur. Ozonun parçalanması, pH, sıcaklık, ortamdaki organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur (Wang ve diğ., 2003) . Ozonlama ile oksidasyonun her ne kadar ana amacı dezenfeksiyon olsa da, ozonlama biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşiklerin arıtımında ve endüstriyel atıksuların ön oksidasyonu amacı ile de kullanılmaktadır (Glaze ve diğ., 1987).

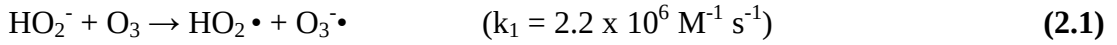
Ozon çözeltilerde, suda çözünmüş olan organik bileşiklerle moleküler halde doğrudan ya da hidroksil radikali gibi ( $\cdot OH$ ) serbest radikallerle dolaylı olarak reaksiyona girmektedir. Bu farklı reaksiyonlar, farklı oksidasyon ürünleri



oluşturmaktadır ve farklı tipte kinetiklerle kontrol edilmektedirler (Url-8). Doğrudan ozonlama pH<4 'te, pH 4-9 aralığında her iki mekanizma, pH>9'un üzerindeki pH değerlerinde ise radikal oluşumu ile oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir (Staehelin ve Hoigné, 1985).

### **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sisteminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <sup>•</sup>OH radikali oluşumunu geliştirmek amacıyla ozonla birleşir. Ozonun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyonu, <sup>•</sup>OH radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları başlatır (Denklem 2.1). Bütün reaksiyon ise Denklem 2.2'de verilmiştir (Url-8). Konjüge baz olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>; pKa = 11.8), hidroksil radikali oluşumu ile ozonun parçalanmasını sağlamaktadır (Arslan-Alaton, 2003).



### **Islak hava oksidasyonu**

Islak hava oksidasyonu, organik maddenin oksidan olarak hava ya da saf oksijenin kullanıldığı, yüksek sıcaklıklarda (100-350°C) ve basıncın 0.5-20 MPa arasında değiştiği koşullarda sulu fazdaki oksidasyonudur. Islak hava oksidasyonu prosesinde, yüksek sıcaklık ve basınç, çözülmüş oksijenin konsantrasyonunu artırarak, organik madde ile moleküler oksijen arasındaki ilişkiyi geliştirir ve böylece oksidasyon hızının artışına sebep olur (Kuşvuran ve diğ., 2004).

### **Süperkritik su oksidasyonu**

Süperkritik su oksidasyonu, karışımın sıcaklık ve basınç gibi termodinamik kritik noktalarının üzerinde sulu ortamda gerçekleşen termal oksidasyon prosesleridir. Örneğin saf su için bu noktalar, 374 °C ve 22.1 MPa'dır. Bu koşullar altında su, başka özellikler kazanır, polaritesi düşükmüş gibi davranır ve moleküler oksijen ile bazı organik bileşikler birbiri ile karışabilir durumdadır. Süperkritik su oksidasyonu, tekstil boyaları gibi çok çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu proseste, reaksiyon süresi genelde birkaç dakikadır. Ancak, yüksek sıcaklık ve basınç gibi işletim koşullarını gerektirmesi nedeniyle oldukça pahalı bir teknolojidir (Söğüt ve Akgün, 2007; Matsumura ve diğ., 2002). Reaktör korozyonu ve tuz oluşumu, bu prosesin endüstriyel alanda kullanımını kısıtlayan temel problemlerdir (Kritzer ve Dinjus, 2001).

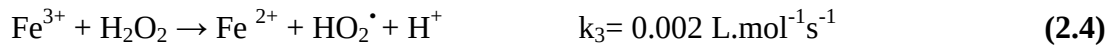
### Fenton Reaktanı

$\text{Fe}^{2+}$  'nin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile karanlık reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak bilinir ve ilk olarak 1984 yılında Fenton tarafından gözlemlenen bir deney olarak bilimsel literatürde yer almıştır. Bundan 40 yıl sonra, Haber-Weiss (1934) Fenton reaksiyonunda etkili oksidatif maddenin hidroksil radikali olduğunu meydana çıkarmış ve mekanizmayı bu şekilde kabul edilir hale getirmiştir.

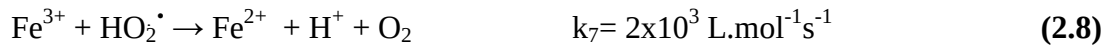
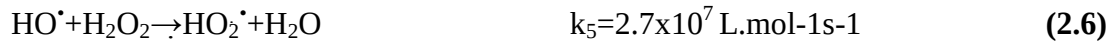
Bu proses, homojen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) radikali oluşumu esasına dayanmaktadır. Reaksiyonun basamakları aşağıdaki gibidir (Barbeni ve diğ., 1987; Walling, 1975; Fenton, 1984):



Reaksiyonda  $\text{Fe}^{3+}$  üretmek üzere  $\text{Fe}^{2+}$  ile reaksiyona giren  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin katalitik bozunması sonucu  $\cdot\text{OH}$  radikali üretilir.



Oluşan radikal moleküller çözeltide bulunan organik moleküllerle reaksiyona girer (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).



Seçici olmayan  $\cdot\text{OH}$  molekülü boyar madde veya pestisit gibi biyolojik ayrışmaya dirençli pek çok bileşikle H bağı koparma ve doymamış  $\text{C}=\text{C}$  bağlarına eklenerek oldukça hızlı parçalanma reaksiyonu verebilir (Huang ve diğ., 2007; Lucas ve Peres, 2007).

Fenton reaksiyonunun pek çok bileşik üzerindeki yüksek oksitleme potansiyeli dolayısıyla son yıllarda su arıtımında uygulanabilir bir proses olarak ilgi çekmektedir. Doğal karanlık reaksiyon olarak hidroksil radikali oluşturmanın etkin bir yolu olması sebebiyle Fenton reaksiyonu, dirençli karakterde boya molekülü içeren konsantre atıksuların arıtımı için uygun bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Jeong ve Yoon, 2005; Hislop ve Bolton, 1999).

Fenton reaksiyonunun arıtmadaki etkinliğine ek olarak reaksiyon boyunca tüketilen, toksik olmayan ve koagülasyonla ayrılması mümkün olan demir elementinin ve sonsuz çözünürlükte olup uygulanması kolay olan  $H_2O_2$ 'in kullanımı çevresel açıdan güvenlidir (Carneiro ve diğ., 2007).

Fenton reaksiyonunda asidik pH koşulları (2-5) istenmekte ve optimum değerin 2.8-3 olduğu bilinmektedir (Pignatello, 1992). Ancak pek çok durumda çözeltinin pH değeri daha yüksek olduğundan pratikteki uygulamalarda çözelti pH'nı Fenton reaksiyonunun yürüttüğü sınırlara indirmek gerekmektedir. Bu katı asidik sınırlandırma koşulunun yanı sıra reaksiyon sonunda arıtma sürecindeki bir diğer aşamada fazlaca demir içeren çamur oluşmasıdır (Jeong ve Yoon, 2005).

Fenton reaksiyonunun sayısız kirleticiye uygulanabilir olmasına rağmen görülmektedir ki reaksiyon ya da arıtma süreci sonunda kirleticiler arıtmaya dirençli birtakım ara ürünlere dönüşmekte tam mineralizasyona uğratılamamaktadır. Bu durum demirin ara ürünlerle kompleks bileşikler oluşturması ve/veya  $\cdot OH$  radikali tüketimi neden olan hedeflenmeyen reaksiyonların oluşumuyla açıklanabilir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Bu prosesin aşamaları genelde şu şekilde ifade edilmektedir;

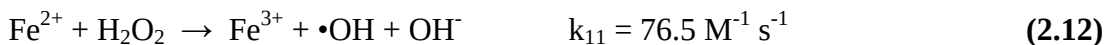
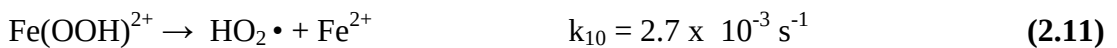
- Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3'e ayarlamak,
- Fe(II) tuzu ilave etmek,
- $H_2O_2$  eklemek,
- Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek (Hanay ve Hasar, 2007).

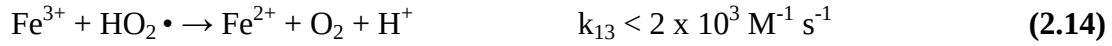
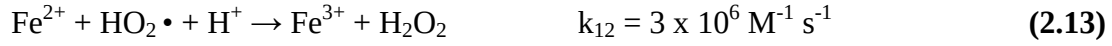
### **Fenton-benzeri prosesler**

$H_2O_2$  bozunması dışardan  $Fe^{3+}$  gibi bir geçiş metali iyonu oluşturacak kaynak eklendiğinde hız kazanır ve bu durumda oluşan reaksiyon Fenton-benzeri reaksiyon (Denklem 2.10) olarak bilinir.



Bu reaksiyon sırasında  $Fe^{2+}$  oluşur ve katalitik reaksiyon mekanizması ortamdaki yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali konsantrasyonu artırır (Nunez ve diğ., 2007; Emilio ve diğ., 2002; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).





H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin başlangıç bozunma hızı ve organik kirleticinin oksitlenme hızı Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığındaki ilk hızlara göre daha yavaştır. Çünkü hidrojen peroksit kiyasla ferrik iyonun reaktivitesi daha düşüktür. Fenton-benzeri reaksiyonun ilk aşamasında oluşan Hidro peroksil radikali (HO<sub>2</sub>•) (Denklem 2.10) organik maddenin oksitlenmesi açısından daha yavaş ve seçicidir. Fakat reaksiyonun sonunda elde edilen oksitleme hızı ve verimi her ikisi için de aynıdır (Perez ve diğ., 2002; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Pignatello, 1992).

Demir bazlı ileri oksidasyon proseslerinde ferrik iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki yavaş katalitik reaksiyonların hız sınırlayıcı basamak olduğu görülmektedir (Denklem 2.9). Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda Fenton-benzeri prosesi olarak görülmektedir. Başka bir ifadeyle Fenton prosesi aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında Fenton-benzeri prosesidir.

Benzer şekilde Fenton-benzeri proses optimum pH değeri 2.8-3 olmak üzere asidik pH koşullarında etkilidir (Pignatello, 1992). Prosesin en belirgin dezavantajı da Fenton prosesi ile aynıdır: pH aralığı sınırlayıcı faktörü ve reaksiyon sonunda aşırı çamur oluşumu. Fenton benzeri proseste % 40-60 civarında mineralizasyonun mümkün olduğu rapor edilmiştir. Bu durum Fenton-benzeri proseste kullanılan demir, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı ve çözelti sıcaklığına da bağlı olmak üzere aynıdır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). Fenton prosesinin hidroksil radikali oluşturmaının etkin bir yolu olmasına rağmen Fenton-benzeri proses ile boya oksidasyonunu konu alan birkaç çalışma rapor edilmiştir.

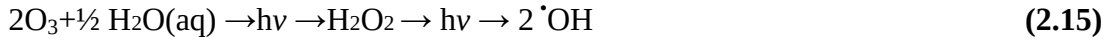
### 2.2.3.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal İOP'de, UV türü ışık kullanılmaktadır. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük, λ=100-390 nm dalga boyu aralığındadır (EPA, 1998). Güneş radyasyonu ile gerçekleştirilen fotokimyasal proseslerin çoğunda UV veya UV'ye yakın güneş ışığı kullanılmaktadır. Fakat bazı fotokimyasal prosesler 500 nm'ye kadar olan ışığı absorbe edebilmektedirler. Foto-Fenton heterojen fotokatalitik prosesleri ise 580 nm'ye kadar ışığı kullanabilmektedirler (Baycan ve Akten, 2007).

### Ozonun UV fotolizi

UV spektrumunda fotonlar, su varlığında ozonu, oksijen ve hidrojen peroksit parçalamaktadırlar. Daha sonra  $H_2O_2$ , UV ışığı ya da ozonla reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Organik moleküllerin oksidasyonu, hidroksil radikalleri ile reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşir. Genelde kullanılan dalga boyu ozonun maksimum absorpsiyon veriminin olduğu 254 nm'dir (EPA, 1998). Ozonun 254 nm'deki ekstinksiyon (molar absorpsiyon) katsayısı  $3300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  iken,  $H_2O_2$ 'in ekstinksiyon katsayısı  $19.6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu sistem hidroksil radikalleri üretmek ve organik maddeleri oksitlemek amacıyla üç bileşen içerir; UV radyasyonu, ozon ve hidrojen peroksit. Bu ileri oksidasyon yöntemi, ozonun fotolizi ile başlar (Peyton and Glaze, 1988).

$O_3$ /UV proseslerinin kombinasyonun kullanıldığı sistemlerde, sadece ozon ve UV'nin kullanıldığı koşullardan daha fazla giderim verimi elde edilmektedir.

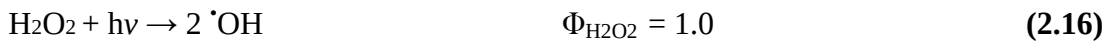


### $H_2O_2$ /UV-C prosesi

$H_2O_2$ /UV-C prosesi, en eski ve bilinen İOP'den biridir. Fenton ve foto-Fenton proseslerinin tersine atık çamur üretmemesi, geniş pH aralıklarında çalışma imkanı sunması,  $H_2O_2$ 'in ticari açıdan kolay bulunur bir kimyasal olması, ayrıca depolanabilir bir kimyasal olması ve ayrıca uygun maliyetli bir  $\cdot OH$  kaynağı olması prosesi avantajlı kılmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Prousek, 1996).  $H_2O_2$  'in maksimum absorplama kapasitesinin olduğu (ozonunkinden düşük) dalgaboyu 220 nm'dir (EPA, 1998).

$\cdot OH$ ,  $HO_2 \cdot$  gibi serbest radikallerin oluşumuna dayalı  $H_2O_2$ /UV-C prosesinde, radikal oluşum reaksiyonlarını başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak 3 aşamada incelemek mümkündür. Başlama, ilerleme ve sonlanma temel reaksiyonları denklem 2.16-2.24 arasında verilmiştir.

Başlama:



$\Phi$ : Kuantum Verimi (Madde/kirletici tarafından absorplanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen/giderilen kirleticinin mol sayısı)

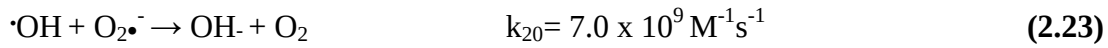
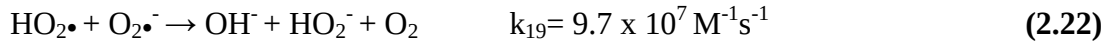
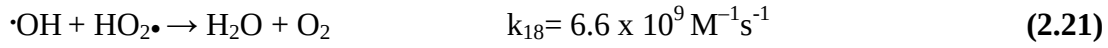
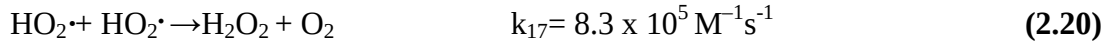
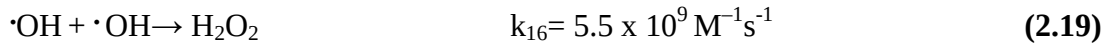
$\epsilon_{H_2O_2} = 19.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (pH = 7'de, 253.7 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı)

İlerleme:

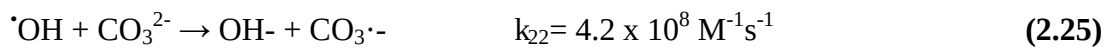
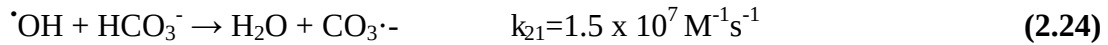


Bu reaksiyonların dışında radikallerin radikallerle oluşturdıkları reaksiyonların da gerçekleştiği bilinmelidir.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in fazla kullanıldığı durumlarda  $\cdot\text{OH}$  radikalleri, kendilerinden daha az reaktif olan hidroperoksi ( $\text{HO}_2\cdot$ ) radikallerini oluşturacaklardır ve bunun yanı sıra,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radikal tutucu olarak davranacaktır.

Sonlanma:



$\cdot\text{OH}$  radikali oluşumuna dayalı,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  prosesi ve diğer tüm oksidatif parçalanma proseslerinin en önemli dezavantajı, bu radikallerin,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  anyonları tarafından tutulup oksidasyon verimini düşürmesidir. Bu durumda oluşan karbonat radikalının oksidasyon potansiyeli de  $\cdot\text{OH}$  radikalinden daha düşüktür (Legrini ve diğ.,1993; Prousek, 1996).



### **Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örn. $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ )**

$\text{TiO}_2$ , UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir.  $\text{TiO}_2$ , anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada  $\text{TiO}_2$ 'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir. Bu form yaklaşık 400 nm dalga boyuna eş değer düşük band eşik enerjisine (3.2 eV) sahiptir. (Legrini, 1993; Wang ve Hong, 1999).

### **Sonikasyon/UV-C**

Sonikasyon/UV-C prosesi, ses dalgaları kullanılarak UV ışığıyla radikal türlerin ( $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ) oluşumuna dayalı bir prosestir. Ses ötesi (ultrasonik) dalgalar, su,

organik çözücü, sıvı helyum gibi akışkanlara verildiğinde, ya direk olarak kirleticilerin kimyasal bağlarını parçalar veya ortamda önce mikrokabarcıklar oluşur, büyür ve aniden patlar. Bu olay kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu olay süresince bölgesel olarak kabarcıklarda yüksek sıcaklık (5000 <sup>0</sup>K) ve basınç (1000 atm) gözlenmektedir. Bu sıcaklık ve basınç artışı  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi radikal yapıların oluşumuna neden olmaktadır (Gümüşdere, 2007). Prosesin en genel reaksiyon denklemleri aşağıdaki şekildedir (Prousek, 1996):



Sonikasyon prosesi ayrıca çeşitli İOP ile de kombinlenebilmektedir:  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , Fenton,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  proseslerinin sonikasyon prosesleriyle modifiye edilmiş uygulamaları mevcuttur (Okitsu ve diğ., 2008) .

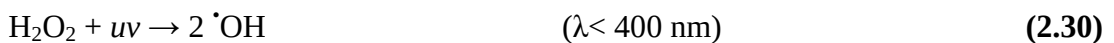
#### **UV/ $\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi**

UV/ $\text{O}_3$  prosesine  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi, hidroksil radikali oluşum hızında artışa neden olarak, ozonun parçalanmasını hızını arttırmaktadır. Bu proses önemli derecede TOK giderimi sağlayan çok güçlü bir yöntemdir. Bu proses, UV/ $\text{O}_3$  ve  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  bu ikili sistemlerin bir kombinasyonudur (Url-7).

#### **Foto-Fenton prosesi**

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. UV elektromanyetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV görünür dalga boyundan düşük ( $\lambda = 100\text{-}390\text{ nm}$  aralığı) dalga boyu aralığındadır. Bu yöntemde  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  fotolizi ve  $\text{Fe}^{+2}$  ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaksiyonuyla oluşmaktadır.

Foto-Fenton prosesinde  $\text{H}_2\text{O}_2$ , direk Fenton reaksiyonu,  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarına foto indirgenmesi ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in fotolizi olarak adlandırılan, eş zamanlı üç reaksiyon ile çok hızlı bir şekilde tüketilir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  kombinasyonu denklem 2.28 'de gösterildiği gibi stokiyometrik olarak  $\cdot\text{OH}$  vermek üzere reaksiyona girer:



Hidroksil radikali üretimi mekanizması, birçok eşitlikten oluşmaktadır, ancak bu üç eşitlik en önemli olanlardır. Fenton sisteminin oksitleme gücünün, UV ya da görünür UV ışığı ile geliştiği bilinmektedir. Bu etkinlik, sulu ortamdaki birçok organik bileşiğin tam mineralizasyonu ile kanıtlanmıştır. UV radyasyonunun parçalanma hızı üzerindeki olumlu etkisinin sebebi, yeni hidroksil radikalleri oluşturan  $Fe^{+3}$ 'ün  $Fe^{+2}$ 'ye dönüştüren mekanizmayı içermesidir (Url-7).

Bu proste katalizör olarak demir (III) de kullanılabilir ki bu durumda proses Foto-Fenton benzeri bir reaksiyon verir. Reaksiyon süresince  $H_2O_2$ , su ve oksijen molekülüne indirgenir. Bu reaksiyon süresince sırasında  $Fe(III)$  iyonu  $Fe(II)$  iyonuna dönüşür.  $Fe(II)$  iyonları  $H_2O_2$  ile reaksiyona girer ve organik kirleticilerle reaksiyona girecek olan  $\cdot OH$  radikallerini oluştururlar (EPA, 1998).

Foto-Fenton proseslerinin en önemli avantajları olarak, sistemin işletiminin kolay olması, işletme giderlerini azaltacak güneş ışığının kullanımına imkan vermesi gösterilebilir. Yapılan araştırmalar; UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın (Vis), organik bileşiklerin  $Fe^{3+}$  ile foto-oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır.

UV ile bileşiklerin direk fotolizi mümkündür. Bu özellikle  $\cdot OH$  radikali ile yavaş reaksiyona giren bileşikler Foto-Fenton prosesinde, ışığın büyük kısmı  $H_2O_2$  tarafından absorblandığı sürece,  $\cdot OH$  radikalının üretilmesi için güç tüketimi düşük olduğundan işletme masrafları düşük olacaktır (Bolton ve Cater, 1997). UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebepleri UV ışığının etkisiyle 2.29 No'lu reaksiyondan görüldüğü üzere daha fazla  $\cdot OH$  radikallerinin oluşması ve fotokimyasal olarak  $Fe^{2+}$ 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarıyla tekrar  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrim nedeniyle daha az  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  iyonlarına ihtiyaç duyulmasıdır (De Laat ve diğ.,1999).

Foto-Fenton prosesi, biyolojik olarak parçalanabilirliği oldukça zor olan bileşiklerin arıtımında, arıtma verimini artırmak ve bu bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak amacıyla kullanılabilir. Bu amaçla, örneğin güneş ışığı kullanılarak ön arıtım yapılabilir ve böylece enerji tüketimi de azaltılmış olunur (Url-7).



## 2.3. Foto-Fenton prosesini etkileyen faktörler

### 2.3.1. Başlangıç pH'nın etkisi

Zayıf bir asit olan  $H_2O_2$ 'in düşük pH değerlerinde oldukça stabil olması, yüksek pH değerlerinde ise hidroperoksit ( $HO_2^-$ ) ve hidrojen ( $H^+$ ) iyonlarına ( $pK_a = 11.8$ ) dissosiyasyonu nedeniyle, alkali ortamde kirletici madde ile reaksiyona girecek  $\cdot OH$  radikallerinin üretiminin artan pH ile azalması beklenmektedir.



Ayrıca,  $HO_2^-$  molar ekstinsiyon katsayısının ( $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $H_2O_2$ 'inkinden ( $19.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) yaklaşık olarak 10 kat fazla olması,  $HO_2^-$  anyonlarının daha fazla UV-C ışığı absorblamasına ve radikal üretimi için gerekli olan  $H_2O_2$ 'in UV-C absorpsiyon oranının azalmasına da neden olmaktadır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).

Çözeltilerin pH değerleri, organik maddelerin oksidasyonunu doğrudan ve dolaylı olarak etkilemektedir.  $H_2O_2$ 'in  $Fe^{2+}$  ile hidroksil radikali oluşturmak üzere verdiği denklem (Fenton prosesi), çözelti pH'ndan etkilenmektedir. Foto-Fenton prosesinin, tekstil endüstrisi atıksularından renk ve azot içeren toksik ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan organik maddeleri pH 3, 3.5 ve 5'te etkili bir şekilde uzaklaştırdığı rapor edilmiştir (Kang ve diğ, 1999). Bir başka deyişle, asidik ve nötral koşullar altında, kirleticileri uzaklaştırabilmektedir.

Çözeltinin pH'ı hidroksil radikal üretiminin hızını ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunu kontrol eder. Bu nedenle pH, Foto-Fenton prosesi için önemli bir parametredir. Hidrojen peroksit pH=3-4 aralığında kararlı olmamasına karşın, pH=5 üzerindeki artan pH değerlerinde bozunma hızı oldukça yükselmektedir (Meeker, 1965). pH=5'ten daha yüksek reaksiyon pH'larında hidrojen peroksitin bozunması ve demir hidroksi komplekslerle demir (II) katalizör etkisinin azalması sebebiyle, oksidasyonla KOİ giderme veriminde hızlı bir düşüş yaşanmaktadır (Bidga, 1995). pH=2 değerinde koagülasyon çok zor oluşmakta, artan pH ile koagülasyon da iyileşmektedir.

Muruganandham ve Swaminathan, (2004) yaptıkları çalışmada, reaktif azo boyar maddesi Reaktif Turuncu 4'ü farklı pH'larda (1-7) Foto-Fenton prosesine tabi tutmuşlardır. pH'ın 1'den 3'e çıkması ile renk giderimi de % 9'dan % 96'ya çıkarken, pH'ın 3'ten 7'e çıkması ile renk giderimi de % 96'dan % 7'ye düşmüştür. Bu durumda çalışma sonucunda Foto-Fenton prosesi için en uygun pH'ın 3 olduğu

sonucuna varmışlardır. pH'ın 3'ten büyük olduğu reaksiyon koşullarında renk giderim veriminin düşmesinin sebebinin  $\text{Fe}^{3+}$ 'ün hidroksi kompleksler oluşturarak koagülasyona sebep olması olarak belirtilmiştir. Düşük pH'larda ise  $\text{H}^+$  iyonun hidroksil radikali tutucu etkisine bağlı olarak, giderim hızı limitlenmektedir. Düşük pH seviyeleri çözeltideki ferrik iyonlarını tutmak için önemlidir. pH'ın 3'ten az olduğu durumlarda ferrik iyonları çözelti içerisinde. pH'ın 3 ile 5 arasında olduğu durumlarda ferrik iyonları kolloit formda ve çözelti dışarındadır. pH'ın 5 üzeri olduğu durumlarda ferrik iyonları  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formunda çökerler.

### 2.3.2. Oksidan ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) konsantrasyonunun etkisi

Giriş  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu, Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde çok önemli bir rol oynar. Muruganandham ve Swaminathan (2004), yaptıkları çalışmada, reaktif azo boyar maddesi Reaktif Turuncu 4'ün farklı proseslerle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 5-25 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ile çalışılmış ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in proses verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buna göre reaksiyonun ilk 20 dk.'da 5 mM'da renk giderim verimi %52'den 20 dk. sonunda 20 mM için %70'e yükselmiştir. Ancak 20 mM ile 25mM için sonuçların oldukça birbirine yakın olduğu ve artışın azaldığı görülmektedir: % 70 ve %71. Renk giderim veriminin hidroksil radikali artışıyla doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. Ancak yüksek dozlardaki  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in proses verimi üzerindeki olumsuz etkisinin,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in hidroksil tutucu etkisinden (eşitlik 2.3) kaynaklandığı belirtilmiştir.



$\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun sıfır olduğu ve sadece UV-C fotolizin arıtma üzerindeki etkisini görmek üzere yapılan deneylerde, KOİ ve TOK giderimleri oldukça az bulunmuştur. Bu durum, kirleticinin parçalanmasının  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in fotolizi ile üretilen  $\cdot\text{OH}$  radikallerine bağlı olduğunu göstermektedir (Behnajady ve diğ., 2004)

Al-Momani (2003), tarafından yapılan bir çalışmada, pH önemi olmaksızın ve düşük  $\text{Fe(II)}$  konsantrasyonlarında (10 mg/L) organik maddelerin parçalanma hızlarının,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'e bağlı olduğu bulunmuştur. Ortamdaki  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu azaldığında, reaksiyon hızında azalma eğilimi saptanmıştır. Yapılan çalışmada, 2,4-ikiklorofenol

(2,4-Dichlorophenol, DCP) ve Fenolün (phenol, POH) parçalanma hızının önemli ölçüde giriş  $H_2O_2$  konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Çalışmada ayrıca,  $H_2O_2$  konsantrasyonunun artışı ile bu maddelerin biyolojik olarak arıtılabilirliğinin de kolaylaştığı belirtilmektedir (Url-6).

### **2.3.3. Kirletici konsantrasyonunun etkisi**

Kirletici konsantrasyonu artarken,  $H_2O_2$  konsantrasyonunun sabit kalması oksidasyon verimini düşürmektedir (Alaton ve Balcıoğlu, 2001).

### **2.3.4. Işık akısının etkisi**

UV ışık akısı, Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesinde proses verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Literatürde, farklı ışık akılarına sahip fotoreaktörlerle yapılan çalışmalarda ışık akısının artışıyla, giderim veriminin arttığı bildirilmiştir (Qiao ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2007; Xu ve diğ., 2009).

### **2.3.5. Reaksiyon süresinin etkisi**

Yapılan çalışmalarda, atıksuyun oksidasyonunun tamamlanıncaya kadar reaksiyon süresinin proses verimini arttırdığı görülmüştür. (Hwang ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003).

### **2.3.6. Katalizör ( $Fe^{2+}$ ) konsantrasyonunun etkisi**

$H_2O_2$ 'in  $\cdot OH$  radikalleri oluşturmak üzere bozunmasını katalizlemesi ve bu sayede oluşan  $\cdot OH$  radikallerinin de organik kirleticilerle reaksiyona girerek onların parçalanmalarını sağlaması sonucu oksidasyon reaksiyonlarını başlatması nedeniyle  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu, Foto-Fenton prosesinin etkili parametrelerinden biridir.  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun Fenton reaksiyonlarının hızında ve verimliliğinde tamamlayıcı rol oynadığı bilinmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Ghaly ve diğ., (2001), p-klorofenollerin Foto-Fenton prosesi ile arıtımını incelemişler ve ortama fazla miktarda demir tuzu ilave edilmesinin fotoliz için gerekli olan UV ışığının absorplanmasına engel olan kahverengi bir bulanıklığın meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu durumda  $Fe(II)$  hidroksil radikali tutucu olarak davranmaktadır. Ayrıca çözeltide yüksek miktarlarda Fe bulunması,  $Fe(II)$ 'nin uzaklaştırılmasını gerektiren ilave bir arıtma basamağını da gerektirmektedir. Bu

yüzden,  $H_2O_2$  ve  $Fe(II)$  molar oranları mümkün olduğu kadar küçük seçilebilirse, radikal tutma etkileri ve ilave arıtma basamakları ortadan kalkmış olacaktır.

#### **2.4. Naftalen Sülfonatların Kimyasal ve Fotokimyasal İOP ile Arıtılabilirlikleri Hakkında Yapılmış Çalışmalar**

Azo ve metal kompleks azo boyar maddelerin üretildiği ve tüketildiği endüstriyel atıksular, özellikle son yıllarda çevresel deşarj standartlarının Avrupa Birliği'ne uyum sürecinde yeniden ele alınması ve sıkılaştırılması kapsamında gerek biyolojik olarak ayrışamaz yapıda olmaları, gerekse anaerobik koşullarda ekotoksikolojik olarak istenmeyen birtakım metabolitlere dönüşüm potansiyeline sahip olmaları açılarından dikkat çekmektedir.

Azo boyar madde üretiminden kaynaklanan atıksular boya moleküllerinin yanı sıra sodyum tuzları, aromatik aminler, alkil-, halojen-, nitro-, hidroksil- tipi fonksiyonel grupları içeren aril (örneğin: benzen, naftalen) sülfonatlar gibi ara ürünleri ve üretim hammaddelerini içerir. Biyotoksik ve inert endüstriyel kirleticilerin etkin gideriminde ve detoksifikasyonunda, organik maddelerin hidroksil radikali ( $\cdot OH$ ) ile oksidatif arıtımına dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri giderek önem kazanmaktadır. Boya sentez atıksularının çevresel özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal ve demir bazlı ileri oksidasyon prosesleri, bu tür atıksuların arıtımında sıkça kullanılan kimyasal koagülasyon-flokülasyon yöntemine ciddi bir alternatif oluşturmaktadır (Sarasa ve diğ.,1998 ).

Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir. Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır.

İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici yöntemler olarak görünmektedirler. Bu proseste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik

kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örneğin siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. En önemlisi, bu prosesler doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahiptir (Auguliaro ve diğ., 1990).

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında en uygun arıtma teknolojisi uzun havalandırmalı aktif çamur sistemi olarak verilmektedir. Ancak bu arıtma yöntemi özellikle tekstil son işlemlerinden kaynaklanan atıksulardan renk, kalıntı KOİ ve biyolojik olarak güç ayrıştırılabilen organiklerin gideriminde tek başına yeterli olamamaktadır. Bu nedenle söz konusu atıksuların arıtımında biyolojik arıtma ile birlikte fizikokimyasal veya kimyasal metotlarının (flokülasyon, kimyasal ve fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri gibi birlikte) kullanıldığı arıtma düzenlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Arslan-Alaton ve diğ, 2008).

#### **2.4.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile NS'ların arıtımı ile ilgili yapılmış çalışmalar**

##### **Ozonlama prosesi**

Wang ve diğ. (2003), azo boyar madde olan Remazol Siyah 5'in (PB5), parçalanma prosesinde ozonun etkisini (20.5 mg/L) incelemişlerdir. Proses boyunca, boyar maddenin ve parçalanma ürünlerinin, KOİ, TOK, pH, iletkenlik, renk giderimi, biyolojik olarak arıtılabilirlik ve toksik etkilerini incelemişlerdir. Boya çözeltisinden renk gideriminde, ozonlamanın çok büyük bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Fakat yüksek renk giderimine rağmen, çözeltide KOİ ve TOK değerleri çok yüksek olarak bulunmuştur. 2 g/L ozonlama ve 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda Remazol Siyah 5'in sulu çözeltisinden, % 40 KOİ ve % 25 TOK giderimi elde edilmiştir. Ozonlama prosesi boyunca pH'taki hızlı azalmanın ve iletkenlikteki keskin artışın, asidik son ürünlerin ve iyonların oluşumundan kaynaklandığı yüksek performanslı iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. BOİ<sub>28</sub> değeri, 100-150 dk.'lık ozonlama prosesinden sonra, ilk ürünlerin, ana maddeden daha fazla biyolojik parçalanabilirlikte olduğunu göstermektedir ve ozonlama, azo boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmaktadır.

Bir aril sülfonat olan H-asit'in oksidasyonunu amaçlayan bir çalışmada, iyi bilinen bir proses olan ozonlama ile Swaminathan ve diğ. (2005), tarafından yapılmıştır.

Ozonlama prosesinin güçlü oksitleme potansiyeli ile sulu fazda pek çok organik bileşimin parçalanmasında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Ayrıca bu prosesin boya, fenol, pestisit içeren atıksular üzerindeki iyileştirici etkisi gözlenmiştir. Bu çalışmada H-asit'in parçalanması ve renk giderimi üzerinde pH ve ozon dozu etkisi araştırılmıştır. Etkin renk ve KOİ giderimi için pH 11' e ayarlanmıştır. 20 g/saat kapasitede ozon jeneratörü ile ozon dozu 4.33 mg/L sağlanarak 30 dakika ozonlama reaksiyonu sonunda % 98 renk, % 87 KOİ giderimi elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda H-asit'e bağlı sülfat gruplarının asetat ve oksalat ara ürünlerini oluşturduğu belirtilmiştir.

Strickland ve Perkins (1995), tarafından yapılan çalışmada 30 dk.lık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk gideriminin % 50 ile sınırlı kaldığı bulunmuştur.

Wu ve Wang (2001), yılında yaptıkları çalışmada, azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bu çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını % 27-87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır.

Sanchez-Polo ve diğ. (2002), 1,3,6-naftalenüçsülfonik asit'in ozonlama ile oksidasyon kinetiği, başlangıç asit konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi farklı deneysel koşullarda çalışılarak analiz edilmiştir. 25 °C'de doğrudan reaksiyonun hız sabiti  $k_D=6.72 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Radikal reaksiyon hız sabiti, yarış kinetik metodu ile referans bileşik olarak sodyum 4-klorobenzoat (  $k_{OH}= 3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ) kullanılmasıyla belirlenmiştir. Sonuçlar, her pH değerinde 1,3,6-naftalenüçsülfonik asit'in %80 oranında radikal reaksiyonları ile parçalandığını göstermektedir. Buna göre, çalışma sonucunda, bu asidin ozonlanmasının, bir ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılabileceği belirtilmektedir.

### **Fenton reaktanı**

Swaminathan ve diğ. (2003), tarafından yapılan bir çalışmada direkt, reaktif ve azo boyar madde üretiminde kullanılan H-asit ve iki tekstil boyar maddesinin Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/ \text{H}_2\text{O}_2$ ) prosesi ile renk giderimi ve oksidasyonu incelenmiştir. Demir ve

hidrojen peroksit konsantrasyonunun, pH'ın ve reaksiyon süresinin oksidasyon verimine olan etkisini araştırmışlardır. Maksimum renk ve KOİ giderimi, bu üç madde için pH=3'te, 400-500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ve 10-25 mg/L Fe<sup>+2</sup> dozunda elde edilmiştir. Başlangıç oksidasyon reaksiyonlarının birinci dereceden kinetiklere uyduğu ve H-asit oksidasyonunun diğer boyarla göre daha hızlı olduğu belirtilmiştir. H-asit başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L ve KOİ eşdeğeri 215 mg/L olan çözeltinin pH= 3'de 120 dk. sürdürülen reaksiyonu sonucunda yaklaşık olarak tüm KOİ içeriğinin giderildiği kaydedilmiştir.

Gürsoy ve Arslan-Alaton (2008), yılında yaptıkları bir çalışmada, bir krom kompleks disazo boyar madde (Asit Mavi 193) sentez atıksuyunun Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu incelemişlerdir. Bu amaçla atıksu, farklı demir(II) katalizör, hidrojen peroksit oksidan ve KOİ değerlerinde, renk, KOİ ve TOK giderim verimlerine göre optimize edilmiştir. Gerek renk gerekse organik karbon giderimi verimleri açısından en uygun arıtma koşulları, 245 mg/L KOİ için pH = 3'te, Fe<sup>2+</sup> = 3 mM; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 25 mM ve arıtma süresi ise = 10 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, sırası ile % 96 renk, % 82 KOİ ve % 51 TOK giderimleri elde edilmiştir (Url-5).

Arslan-Alaton ve diğ. (2008), yılında yaptıkları çalışmada, Asit Kırmızı 183 ve Asit Orange 51 azo boyar maddelerinin ve reaktif boyar madde olan Reaktif Mavi 4 'ün Fenton prosesi ile arıtılmış ve arıtılmamış durumda aerobik, anoksik ve anaerobik prosesler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. pH= 3'te optimum Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranı 1:5 (4 mM:20 mM) ve reaksiyon süresi 10 dk. olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonrasında oksidasyon son ürünü olarak asetat saptanmıştır. Anaerobik çürütme boyunca, arıtılmamış mavi ve kırmızı boyar maddeler için % 100, 29 inhibisyon gözlenirken, arıtılmamış orange boyar maddesi için hiçbir inhibisyon gözlenmemiştir. Mavi reaktif boyar maddesinin metan üretimindeki inhibisyon etkisi Fenton prosesi ile arıtımından sonra % 21'e düşmüştür. Fenton prosesi ile ne arıtılmamış ne de arıtılmış boyar maddelerin denitrifikasyonu üzerinde inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. Fenton prosesi ile arıtılan boyar maddelerin aerobik glikoz parçalamalarında herhangi bir inhibisyon etkisi görülmezken, arıtılmamış durumlarında ise % 21-23 oranında inhibisyon etkisi gözlenmiştir.

Çalışma sonunda Fenton prosesinin tamamen renk giderimi ve kısmen organik karbon giderimi için; anaerobik, anoksik, aerobik prosesler üzerinde hiçbir inhibisyon etkisine sebep olmadan boyar maddeleri içeren atıksuların organik yüklerini azaltmak ve renk deşarj standartlarını karşılayabilmek amacıyla kullanılabileceği önerilmektedir.

#### **2.4.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile NS'ların arıtımı ile ilgili yapılmış çalışmalar**

##### **Foto-Fenton ve benzeri prosesler**

Hsueh ve diğ. (2005), Kırmızı MX-5B, Reaktif Siyah 5 ve Orange G. olarak adlandırılan 3 ticari azo boyarmaddesinin düşük demir konsantrasyonlarında ( $\leq 10$  mg/L) Fenton ve Fenton benzeri proseslerle arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Prosesler sadece önemli derecede renk giderimi sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda çamur üretimini de minimize etmeyi başaramıştır. Kırmızı MX-5B'nin parçalanmasında en önemli ana faktörlerin çözeltinin pH değeri,  $H_2O_2$  ve demir konsantrasyonlarının olduğu bulunmuştur. Fenton ve Fenton benzeri prosesleri için reaksiyon çözeltisinin optimum pH'nın 2.5-3.0 olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak sonuçlar her iki proses için de çok düşük demir konsantrasyonlarında (1 mg/L) boyar madde gideriminin gerçekleşebileceğini belirtmektedir. Fenton benzeri proses için demir dozundaki artışla Kırmızı MX-5B boyar maddesinin parçalanabilirliğinde gelişme elde edildiği belirtilmiştir. 0.1 mM Kırmızı MX-5B boyar maddesi için optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu 200 mg/L olarak bulunmuştur. Her ne kadar  $H_2O_2$ ,  $^{\bullet}OH$  radikali üretimi için gerekli olsa da, yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının radikal tutma etkisinden dolayı, renk giderim veriminde azalmalara sebep olmaktadır. Her üç boyar madde için renk giderim hızının, mineralizasyon hızından çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. 1 mg/L  $Fe^{+3}$ , 100 mg/L  $H_2O_2$  ve pH 2.5'te 480 dk. reaksiyon süresi sonunda 0.1 mM Kırmızı MX-5B, Reaktif Siyah 5 ve Orange G. boyar maddeleri için sırasıyla % TOK giderimi şu şekilde bulunmuştur: %37, %28 ve %31.

Arslan-Alaton ve diğ. (2009), Asit Mavi 193 (sentetik) ve Reaktif Siyah 39 azo boyarmaddelerinin üretiminden kaynaklanan atıksuların Foto-Fenton benzeri prosesle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Azo boyarmadde üretimi atıksuları genellikle kalıntı boyarmaddeler, alkil-, halojen-, hidroksil-, sülfonik asit gibi aromatik aminleri içermektedir. Çalışmada, Yanıt Yüzey Yöntemi bazı kritik proses



parametrelerinin tek başına ve birlikte, renk giderimi ve organik karbon (KOİ, TOK) azalma hızlarındaki etkilerini belirlemek ve prosesi optimize etmek amacıyla kullanılmıştır. Prosesi etkileyen kritik bağımsız değişkenler,  $Fe^{+3}$ ,  $H_2O_2$  konsantrasyonları, başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Renk, KOİ ve TOK giderim verimleri ise bağımlı değişkenler olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, Asit Mavi 193 sentetik azo boyar maddesi için optimum koşullar,  $KOİ < 200$  mg/L olacak şekilde  $Fe^{+3} = 1.5$  mM,  $H_2O_2 = 35$  mM ve reaksiyon süresi 45 dk. olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında, % 98 renk, % 78 KOİ, % 59 TOK giderimi deneysel olarak elde edilmiş ve model çıktıları ile kıyaslandığında çok iyi uyum sağladığı görülmüştür. Aynı model, Reaktif Siyah 39 azo boyarmaddesinin arıtımı için de kullanılmıştır. Reaktif Siyah 39 ters osmoz çıkış atıksuyunun arıtımında elde edilen giderim verimlerinin, model tahminlerinin oldukça altında kaldığı görülmüştür. Arıtma performansındaki bu düşüşün nedeni gerçek atıksuyun yüksek  $Cl^-$  içeriğine bağlanmıştır.  $Cl^-$  iyonlarının  $\cdot OH$  radikali ile reaksiyonu sonucu ortamdaki aktif oksidan miktarı azalmakta, bu da organik madde gideriminin gerek hızını gerekse verimini düşürdüğü belirtilmektedir.

#### **$TiO_2$ /UV-A, fotokatalitik arıtma/oksidasyon**

Yu ve diğ. (1998), H-asit'in fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile ( $TiO_2$ /UV-A) arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 50 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonuna sahip olan çözeltileri, farklı yarı iletkenler ve 30 W gücündeki düşük cıva lambalarıyla (UV ışık kaynağı) oksidasyona tabi tutarak, en uygun iletken olarak 3 g/L ile  $TiO_2$  bulmuşlardır. Bu koşullarda H-asit için fotokatalitik oksidasyon verimi, 5 saat sonunda % 90 olarak elde edilmiştir. Çalışmada başlangıç pH değerinin 2-4 ve 8,5-10 arasında arttıkça oksidasyonun daha hızlı gerçekleştiği ancak bu değişikliğin kirlenici giderme verimini etkilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle bu proses için arıtma öncesinde pH ayarının gerekmediği sonucuna varılmıştır.

Noorjahan ve diğ. (2003), toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan H-asit'in (1-amino-8-naphthol-3,6-disulphonic acid) heterojen fotokatalitik olarak parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmada H-asit'in başlangıç konsantrasyonu olarak 0.1 mM seçilmiş ve pH 5'te deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Katalizör olarak seçilen  $TiO_2$ 'in konsantrasyonu 3 g/L'dir. UV kaynağı olarak 250 W gücündeki cıva ark lambaları kullanılmıştır. H-asit'in  $TiO_2$  katalizörü kullanılarak

fotokatalitik parçalanmasında 5 saat reaksiyon süresi sonunda, % 100 H-asit ve % 41 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Mohanty ve diğ. (2005), H-asit'in biyolojik olarak parçalanabilirliğinde gelişme elde edebilmek amacıyla  $\text{TiO}_2$ /UV-A birleştirilmiş fotokatalitik prosesini kullanmışlardır.  $\text{TiO}_2$  ve UV-A ışığı kombinasyonunun, çeşitli organik kirleticileri bazı ara ürünlerin oluşumuyla karbondioksit kadar parçalayabilen güçlü oksidanlar oluşturduğu bilinmektedir. Oluşan bu ara ürünler, biyolojik olarak kolay parçalanabilmektedir. Yapılan bu çalışmada, H-asit derişimi 50-150 mg/L arasında değişirken, katalizör olarak kullanılan  $\text{TiO}_2$ 'nin konsantrasyonu ise 1 g/L'dir. Deneysel çalışmalar pH 6.8'de gerçekleştirilmiş ve 400 W gücündeki cıva buharlı lambalar kullanılmıştır. Çalışmada en önemli sonuç olarak 5 saat sonunda, % 70-90 oranında KOİ giderimi bulunmasıdır.

Socha ve diğ. (2005), çeşitli boyaların üretiminde kullanılan H-asit'in sentezi sırasında oluşan atıksu bileşenlerinden biri olan 1-Aminonafalen-3,6-ikisülfonikası'nın (1-Aminonaphthalene-3,6-disulphonic acid ,ANDS) fotokimyasal oksidasyonla kombinlenmiş elektrokimyasal arıtımını incelemişlerdir. Çalışmada reaksiyon koşulları şu şekildedir: H-asit'in başlangıç konsantrasyonu  $1 \times 10^{-3}$  -  $8 \times 10^{-3}$  M, pH değerleri: 0.6, 7.0, 12.5, elektrot tipi: Platinyum ya da titanyum ile kaplanmış  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  (anot Platinyum (katot). Elektrokimyasal proses için optimum reaksiyon koşullarında (akım yoğunluğu,  $2.0 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>, anot yüzey alanı 20 cm<sup>2</sup> ve sıcaklık 70 °C) fotoelektro-kimyasal oksidasyon araştırılmıştır. KOİ değişimine bakılarak sonuç olarak, fotoelektro-kimyasal oksidasyonda % 58 verim elde edilirken, elektrokimyasal oksidasyonda ise % 36 verim elde edilmiştir.

### **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C**

Xu (2001), yaygın kullanımı olan tekstil boyası reaktif-brillant kırmızı X-3B'nin renk giderimini sağlamak amacıyla birkaç ileri oksidasyon prosesini kıyasladığı çalışmada  $7.7 \cdot 10^{-5}$  M başlangıç boyar madde konsantrasyonu için  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ -UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV,  $\text{TiO}_2$ -UV/vis proseslerini uygulamıştır. Renk giderim veriminin her bir proseste oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin 80 dakika tutulduğu çalışmada 75 volt ksenon lambası kullanılmıştır.  $\text{Fe}^{+3}$  bazlı proseste sadece demir veya sadece  $\text{H}_2\text{O}_2$  bulunduğu durum arasında renk giderimi açısından fark gözlenmemiştir.  $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}_2$  eklendiğinde, UV etkili durumdakinden daha yüksek

giderim sağlanmıştır.  $Fe^{+2}$  bazlı proste  $Fe^{+3}$  deki gibi  $Fe^{+2}$ , nin karanlıkta aktif olmadığı gözlenmiştir.  $H_2O_2$  ilavesi ve UV ışığının etkisiyle giderimin belirgin derecede arttığı gözlenmiştir.  $TiO_2$  süspansiyonu içinde UV ışığının da etkisiyle boyar madde giderimi olduğu belirtilmiştir. Bir miktar  $Fe^{+3}$  eklenmesinin reaksiyonu hızlandırdığı da belirtilmiştir. Ayrıca reaksiyona başlamadan önce süspense çözeltide farklı absorbans değerleri gözlenmiştir. Bu durum söz konusu boyanın  $TiO_2$  üzerine güçlü absorbe olma kapasitesinin kanıtı olarak yorumlanmıştır. Bu proses için renk giderim etkinliği sıralaması şu şekildedir:  $Fe^{+3}-TiO_2-UV > TiO_2-UV > Fe^{+3}-UV$

Kendi içinde değişen koşullarda yapılan bu üç proses için de renk giderim verimi sıralaması yapılmıştır ve şu şekildedir:

$Fe^{+2}-H_2O_2-UV \geq Fe^{+2}-H_2O_2 \geq Fe^{+3}-H_2O_2-UV \geq Fe^{+3}-H_2O_2 > Fe^{+3}-TiO_2-UV > TiO_2-UV > Fe^{+3}-UV > TiO_2-UV \text{ vis light } (>=450 \text{ nm}) > H_2O_2-UV > Fe^{+2}-UV$ .

Muruganandham ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada, Reaktif Turuncu 4 (Reactive Orange 4, RO4) ve Reaktif Sarı 14 (Reaktif Yellow 14, RY14) iki azo boyar maddesinin, üç ileri oksidasyon prosesiyle arıtmında kuantum verimini ve birim elektrik enerjisini ( $E_{E0}$ ) değerlendirmişlerdir. Bütün ileri oksidasyon prosesleri ile iki boyar madde için de tamamen renk giderimi elde edildiği belirtilmiştir.  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ,  $UV/TiO_2$  ve  $UV/H_2O_2$  prosesleri için renk giderimi kıyaslandığında şu karşılaştırma elde edilmiştir:  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ .  $UV/H_2O_2$  prosesinde elde düşük verimin sebebi olarak, 365 nm’de  $H_2O_2$ ’in düşük absorplama kapasitesi gösterilmiştir. Elde edilen  $E_{E0}$  değerlerinden,  $UV/H_2O_2$ ’nin diğer iki prosten çok daha fazla elektrik enerjisi tükettiği belirtilmiştir. Üç proses için elektrik enerjisi tüketim kıyaslaması şu şekilde verilmiştir:  $UV/H_2O_2 > UV/TiO_2 > Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ .  $UV/TiO_2$  prosesi için, düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında yüksek kuantum verimi elde edilirken,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  prosesi için yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında yüksek kuantum verimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca boyar madde molekülünün yapısının, kuantum verimini ve  $E_{E0}$  değerini etkilediği belirtilmiştir.

Birgül ve Akar Solmaz (2007), yaptıkları bu çalışmada, Bursa ilinde faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinin atıksuları üzerinde kimyasal arıtma ve ileri oksidasyon yöntemleri uygulanarak KOİ ve renk giderim verimleri araştırılmışlardır. Fabrikanın mevcut atık su arıtma tesisi dengeleme tankından alınan numuneler koagülasyon, Fenton, Fenton-like ve ozonlama deneylerine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalar

neticesinde KOİ ve renk parametreleri için en iyi giderim verimleri Fenton prosesi ve ozonlama prosesi ile elde edilmiştir. Fenton prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla % 52 ve % 96 iken, ozonlama prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla % 51 ve % 98 olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında uygulanan proseslerin işletme maliyetleri de incelenmiştir. İşletme ve ilk yatırım maliyetleri de göz önüne alındığında Fenton prosesinin, tekstil atıksularından KOİ ve renk gideriminde uygun bir yöntem olacağı kanısına varıldığı belirtilmiştir.

Sulu çözeltideki naftalensülfonik asitlerin parçalanmasında farklı ileri oksidasyon prosesleriyle ( $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3$ /Aktif karbon) UV fotoparçalanmasının verimini analiz etmek ve kıyaslamayı amaçlayan çalışma, Sanchez-Polo ve diğ. (2007), tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, UV radyasyonunun (254 nm) 1-naftalensülfonik (NS), 1,5-naftalenikisülfonik (NDS) ve 1,3,6-naftalenüçsülfonik asitlerin (NTS) fotoparçalanmasında etkili olamadığını göstermektedir. UV radyasyonu boyunca (308-410 nm) ortamda Duroquinone ve 4-karboksibenzofenon bileşiklerinin varlığının, naftalensülfonik asitlerin fotoparçalanma hızında artışlara sebep olduğu bulunmuştur.  $H_2O_2$ 'nin eklenmesi ile ortamda hidroksil radikallerinin oluşumunun, bu bileşiklerin parçalanabilirliğini geliştirdiği belirtilmiştir. 254 nm'deki UV fotodegradasyonu ile ( $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3$ /Aktif karbon) ileri oksidasyon proseslerinin kıyaslanması sonucunda, sulu ortamdaki bu bileşiklerin parçalanmasında, UV fotodegradasyonu ile daha düşük verimler elde edildiği bulunmuştur. Çalışılan yöntemler arasında, UV/ $H_2O_2$  ve  $O_3$ /Aktif karbon yöntemlerinin bu bileşiklerin oksidasyonunda çok daha etkili olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebinin, iki yöntemle oluşturulan  $\cdot OH$  radikallerinin naftalensülfonik asitler ile yüksek reaktivitesi olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, hidroksil radikallerinin bu bileşikler ile oluşturduğu reaksiyon hız sabitlerinden anlaşılabilmektedir. Bu sabitler sırasıyla NS, NDS ve NTS için  $5.7 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ ,  $5.2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  ve  $3.7 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  olarak verilmiştir.

Arslan-Alaton ve diğ. (baskıda), yaptıkları çalışmada, ticari olarak önemli dört aril sülfonatın (naftalen sülfonik asit H-asit, K-asit, J-asit ve benzen sülfonik asit Para baz)  $H_2O_2$ /UV-C prosesi ile artırılabilirliğini incelemişlerdir. Aril sülfonatların fotoparçalanma kinetikleri, ana madde konsantrasyonundaki ve kollektif çevresel parametreler olan KOİ ve TOK konsantrasyonlarındaki değişimler esas alınarak izlenmiştir.  $H_2O_2$ /UV-C artırımının verimi ayrıca reaksiyon boyunca  $H_2O_2$  tüketim

hızındaki değişikliklere bakılarak ta değerlendirilmiştir. Buldukları deneysel sonuçlar, özellikle üç sülfonlu bir bileşik olan K-asit'in fotokimyasal parçalanmaya karşı dayanıklı olduğunu göstermektedir. Çalışmada, en yüksek giderim verimi ve reaksiyon kinetikleri, yapısının diğerlerine göre basit olması nedeniyle Parabaz'a ait bulunmuştur.

Gultekin ve Ince (2004), yılında yaptıkları çalışmada, karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ve klorür ( $\text{Cl}^-$ ) iyonlarının,  $\cdot\text{OH}$  radikali tutma etkisinin, model bileşik olarak seçilen Reaktif azo boyar maddenin (C.I. Reactive Red 141)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  prosesi ile arıtılabilirliğini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Bu bileşiklerin yokluğunda, 15 dk.'lık deneysel koşullar altında %100 renk gideriminin mümkün olduğu belirtilmiştir. Renk giderim hızında, bikarbonat ve karbonat türlerinin konsantrasyonundaki artışla, belirgin bir biçimde azalma gözlenmiştir (alkalinite kaynaklı). Klorür konsantrasyonu 100-1250 mM arasında olduğunda, renk giderim hızını olumsuz etkilemekte, bu konsantrasyonlardan daha fazla olduğunda ise olumsuz etki göstermediği belirtilmektedir.

## **2.5. Yanıt Yüzey Yöntemi**

### **2.5.1. Genel prensipleri**

Geleneksel optimizasyon çalışmaları prosese etki eden bir faktörün değişiminin, diğer faktörler sabit tutularak belirlenmesi yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar faktörler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte çok sayıda deneysel çalışma yapılmasını gerektirmektedir. “Yanıt Yüzey Yöntemi” (Response Surface Methodology) (YYY) kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir. Bu yöntemde proses değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkisi ve aynı zamanda birbirleri ile etkileşimleri dikkate alınarak, oluşturulan deneysel planlama sonucu proses optimizasyonunu sağlamaktadır.

YYY, tüm istenilen cevapları birleştirerek en düşük maliyetle en yüksek verimin elde edilebileceği optimum noktalar tasarlamak için kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir yöntemdir (Anderson ve Whitcomb, 2005). YYY, deneyleri tasarlama, model oluşturma, değişkenlerin etkilerini değerlendirme ve istenilen cevaplar (çıktılar) için en uygun noktaların belirlenmesi için yaygın olarak

uygulanmaktadır (Körbahtı, 2007). Yeni proseslerin oluşturulması, var olan teknolojilerin geliştirilmesi için çok önemli bir yardımcı olarak kullanılan YYY, zaman kaybına yol açan konvansiyonel yöntemlere kıyasla büyük bir avantaj sağlamaktadır (Aleboyeh ve diğ. 2008).

Konvansiyonel yöntemlerle yürütülen optimizasyon çalışmalarının çoğunda değişkenlerin prosesi nasıl etkilediği, bir değişkenin sabit tutulması ve proses veriminin bu değişkenle ilişkisi incelenerek araştırılmıştır. Sistemin tüm değişkenleri için aynı koşullar uygulandığında, konvansiyonel yöntemler çok büyük bir zaman kaybına yol açmaktadır. Aynı zamanda, konvansiyonel optimizasyon yöntemlerinde değişkenlerin birbirleri ile etkileşimleri tam olarak belirlenememekte, bu nedenle de proses verimi hassas bir şekilde optimize edilememektedir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için, deneysel proses optimizasyonlarının istatistiksel dizayn araçlarına dayandırılması gerekmektedir. 1951 yılında G.E.P. Box ve K.B. Wilson tarafından sunulan bu yeni yöntem, bu amaç için tasarlanmış, kompleks fizikokimyasal ve biyolojik sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda sıklıkla kullanılmaya başlanan, hızlı ve ekonomik bir istatistiksel yöntemdir (Box ve Wilson, 1951).

YYY temel olarak, bilimsel proseslerle ilgili sorunlara çözümler oluşturmak amacıyla kullanılan bir dizi matematiksel ve istatistiksel metottan oluşmaktadır. Ancak YYY yürütülen prosesin mekanizmasını anlamak için değil, sistemin en uygun işletme koşullarını ve ya bu belirli işletme koşullarında bağımlı faktörler için bir alan oluşturulması için kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2002). YYY'nin en yaygın kullanıldığı endüstriyel alanlar, bir çok değişkenin proses performansını etkilediği durumlardır.

YYY bir prosesin performansını, bağımsız değişkenler (prosesle etki eden faktörler) ve bağımlı çıktılar (cevaplar) doğrultusunda hesaplamaktadır. Sistemi etkileyen parametrelerin sınırları, yürütülen ön deneyler ile saptanmaktadır. Model bu sınır değerler dahilinde, faktörler arasındaki etkileşimin tanımlanabilmesi amacıyla, farklı koşullarda deneysel çalışmalar belirlemektedir. Deneysel olarak elde edilen çıktılar, en uygun koşullarla en yüksek sistem veriminin elde edileceği sistem koşullarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu aşamada YYY'nin en yaygın olarak uygulanan bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) ile daha karmaşık bir modele geçilmektedir. İkinci dereceden polinomal eşitlik modeli, esnekliği, geniş bir

fonksiyon ve form aralığına sahip olması nedeniyle gerçekçi bir cevap yüzeyi tahmininde başarılı sonuçlar vermekte ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2002).

“Yanıt Yüzey Yöntemi” kontrol edilebilir deneysel faktörler ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem yeni proseslerin oluşturulmasında, bu proseslerin performansının optimizasyonunda, yeni ürünlerin formülasyonunda ve dizaynında kullanılan önemli bir deneysel planlama adımıdır. Kullanıldığı bu alanların yanında en önemli uygulama alanı ise proses performansına etki eden birçok değişken bulunan kompleks sistemlerin kullanıldığı araştırmalardır. YYY’de proses performansı bağımlı çıktılar (cevap), prosese etki eden faktörler ise bağımsız değişkenler olarak tanımlanmaktadır. Deneysel planlama çerçevesinde, prosese etki eden faktörler için ön deneyler ile belirlenen sınırlar, programa dahilinde değerlendirilmekte ve prosesin optimum koşullarının belirlenebilmesi ve faktörler arasındaki etkileşimin tanımlanabilmesi için gerekli deneysel çalışmalar belirlenmektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen çıktılar proses performansının değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde elde edilen çıktılar, aşağıda verilen ikinci derece polinomal denkleme uyarlanmaktadır. Bu denklemde Y elde edilen çıktıyı,  $X_i$  ve  $X_j$  prosese etki eden bağımsız faktörleri,  $b_0$  sabit katsayıyı,  $b_i$  ve  $b_{ii}$  1. derece lineer katsayıyı ve  $b_{ij}$ , ikinci derece etkileşim katsayısını göstermektedir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k \sum_j b_{ij} X_i X_j \quad (2.35)$$

Uygulanan ileri oksidasyon proseslerin optimizasyonu ise, her bir proses için tanımlanan bağımsız faktörler ile oluşturulan deneysel planlama sonucu elde edilen çıktılarının (ana madde, TOK ve KOİ parametrelerinin maksimum ayrışma/ileri oksidasyon hızları; ana madde, TOK ve KOİ giderim verimleri) değerlendirilmesi ile gerçekleştirilecektir (Körbahti, 2007).

### 2.5.2. YYY Uygulamaları

Lizama ve diğ. (2002), katalizör olarak  $TiO_2$  veya  $ZnO$ ’i kullanarak Reaktif Mavi 19’un fotokatalitik renk giderimi üzerine çalışmışlardır. YYY, pH, katalizör miktarı ve boyar madde konsantrasyonunun proses verimi üzerindeki birleşik etkilerini görebilmek ve prosesi optimize edebilmek amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada

optimum koşullar altında ZnO'in, TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek giderim verimi sağladığı belirtilmiştir.

Sudarjanto ve diğ. (2006), Avustralya'da tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Reaktif Azo Kırmızı 195A'nın (Reactive Azo Red 195A), bir ileri oksidasyon prosesi olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ile aerobik biyolojik arıtım kombinasyonunu bu bileşiğin parçalanmasında kullanmışlardır. Deneysel dizaynda, renk giderimini etkileyen faktörlerin birbiri ile etkileşiminin giderim verimi üzerindeki etkilerini belirleyebilmek ve arıtma prosesinin işletme koşullarını optimize etmek amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi esas alınmıştır. Boyarmadde ve çözünmüş KOİ konsantrasyonunun ölçülmesiyle, etkiler belirlenmiştir. Sonuçlar, boyarmadde ve çözünmüş KOİ gideriminin, bütün faktörlerin tek başına ve birlikte etkileşimlerinden etkilendiğini göstermektedir. Maksimum renk giderimi yöntem tarafından çıktı olarak verilmiş ve deneysel olarak ta doğrulanmıştır. Karıştırma olmaksızın, maksimum renk giderimi, 30 dk. UV radyasyonu ve 500 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /L koşullarında elde edilmiştir. Renk gideriminde model tahminleri, üç faktör ve beş seviyeli Box-Wilson merkezi kompozit dizayn modeline dayanmaktadır ve model tahminleri ile deneysel çıktıların birbirine çok yakın olduğu belirtilmektedir. Bu sonuç, bu yaklaşımın oldukça iyi tahminler verdiğiinden gerekli deney sayısını en aza indirmede başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

Cho ve Zoh, (2007) yaptıkları çalışmada, azo boyarmaddesi olan Reaktif Kırmızı 120'nin (Reactive Red 120) fotokatalitik parçalanmasının optimizasyonunda, deneysel dizayn metodolojisini uygulamayı amaçlamışlardır. Reaksiyonlar, TiO<sub>2</sub> miktarı (X<sub>1</sub>), boyarmadde konsantrasyonu (X<sub>2</sub>), UV ışığı yoğunluğu (X<sub>3</sub>) gibi parametrelerin fonksiyonu olarak matematiksel olarak tanımlanmış ve Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Deneyler, 8 faktör ve 6 merkezi noktadan oluşan dizaynlarla belirlenen, 20 deneyi içeren merkezi kompozit dizayn aracı ile gerçekleştirilmiştir. Her pH değeri için boyarmaddenin parçalanmasının, birinci dereceden kinetiklere uyduğu bulunmuştur. Çalışmada bağımlı değişkenler olarak renk giderimi (%) (Y<sub>1</sub>) ve TOK giderimi (%) (Y<sub>2</sub>) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, renk gideriminin (%) (Y<sub>1</sub>), UV ışık yoğunluğunun sinerjistik (X<sub>3</sub>) ve ikinci dereceden (X<sub>3</sub>)<sup>2</sup> antagonistik etkilerinden önemli derecede etkilendiğini göstermektedir. TOK giderimi (%) (Y<sub>2</sub>) için ise en önemli parametrelerin TiO<sub>2</sub> miktarı (X<sub>1</sub>) ve UV ışığı yoğunluğu (X<sub>3</sub>) olduğu belirtilmiştir. Ancak, (X<sub>1</sub>)<sup>2</sup> ve (X<sub>3</sub>)<sup>2</sup>



ikinci dereceden parametrelerin TOK giderimi (%) ( $Y_2$ ) çıktısı için antagonistik etkiye sebep olduğu bulunmuştur. Deneysel çıktılar, yöntem tarafından verilen çıktılar ile kıyaslanması ve uyumlu olması sonucu, YYY'nin fotokatalitik arıtma koşullarını modellemede oldukça başarılı olduğu belirtilmiştir.

Sleiman ve diğ. (2007) UV ışığı altında katalizör olarak  $TiO_2$ 'i kullanarak bir azo boyar madde olan Metanil Sarı'nın fotokatalitik parçalanmasını incelemişlerdir. Boyar madde ve  $TiO_2$  konsantrasyonları, pH ve ışık akısının tekil ve birlikte olacak şekilde, arıtma verimi üzerindeki etkilerini değerlendirebilmek ve boyar madde giderimi için işletme koşullarını optimize etmek amacıyla YYY'ni kullanmışlardır.

Körbahtı (2007), Levafix Mavi CA, Levafix Kırmızı CA ve Levafix Sarı CA reaktif boyarmaddelerini içeren tekstil atıksularının kesikli elektrokimyasal reaktörde, NaCl elektroliti varlığında, demir elektrotlar kullanılarak, elektrokimyasal arıtmını çalışmıştır. Çalışmada atıksu 400-2000 mg/L boyarmadde konsantrasyonu içerecek şekilde sentetik olarak hazırlanmıştır. Tekstil atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı, 28 °C reaksiyon koşullarında, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu minimum, boyarmadde ve bulanıklık giderimi de maksimum olacak şekilde Yanıt Yüzey Yöntemi ile optimize edilmiştir. Maliyet kısıtlamaları dikkate alınarak optimum koşullar, 6.7 mA/cm<sup>2</sup>, 5.9 mA/cm<sup>2</sup> and 5.4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 3.1 g/L, 2.5 g/L and 2.8 g/L NaCl elektrolit konsantrasyonu şeklinde Levafix Mavi CA, Levafix Kırmızı CA ve Levafix Sarı CA reaktif boyarmaddeleri için sırasıyla verilmiştir.

Körbahtı ve Rauf (2008), yaptıkları bir çalışmada, boya endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve organik bir boya olan Bazik Kırmızı 2 (Basic Red 2; BR2)'in Yanıt Yüzey Yöntemini kullanarak  $H_2O_2$  /UV yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 20 µM BR2, 1.67mM  $H_2O_2$ , ve pH 7.6 olan optimum koşullar altında, ANOVA (Analysis of Variance) sonuçları tasarlanan aralıkları uygulayabilmek için önerilen modelin kullanılabileceğini göstermiştir. BR2'nin arıtımı, bağımsız değişkenler olan BR2 ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarına karşı oldukça hassas olarak bulunmuştur. Bu çalışmada YYY, deneysel tasarım ve BR2 arıtımının optimizasyonu için kullanılmıştır. Optimum deneysel koşullarda (20 µM BR2, 1.67mM  $H_2O_2$ , ve pH 7.6) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler ile tahmin edilen veriler birbirine uyduğu bulunmuştur. Bu da, BR2'nin foto-oksidasyonunda YYY'nin başarısını ve modelin uygunluğunu göstermiştir. Optimizasyonda, kuadratik model

için korelasyon katsayılarının  $R^2$  and  $R^2_{adj}$  'nin sırasıyla 0.89 ve 0.80 olarak bulunmuştur ve bu sonuçlar oldukça tatmin edici olarak bulunmuştur.

Körbahtı ve Rauf (2009), yaptıkları diğer bir çalışmada, tekstil, kağıt ve plastik endüstrisi gibi endüstrinin çok farklı alanlarında kullanılan Karmin (Indigocarmine) boyar maddesinin YYY'ni kullanarak optimum koşullarda  $H_2O_2$  /UV yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmada, optimum koşulları 62µM Karmin, 5.5mM  $H_2O_2$  ve pH 4 olarak bulmuşlar ve bu noktalarda yapılan deney sonuçları ile model sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Sonuçta, bu verilerin birbiri ile örtüştüğünü ve korelasyon katsayılarının da  $R^2$  and  $R^2_{adj}$  'nin sırasıyla 0.998 ve 0.997 olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlar, Karmin boyar maddesinin foto-oksidasyonunda YYY'nin başarısını ve modelin uygunluğunu göstermiştir.

Secula ve diğ. (2008), renklendirici olarak azo boyar madde Reactive Black 5 (RB5) içeren simule edilmiş boya atıksularının çeşitli fotokatalitik yöntemlerle ( $TiO_2$ /UV-A,  $TiO_2/H_2O_2$ /UV-A,  $TiO_2/Fe^{3+}/H_2O_2$ /UV-A) renk giderimini YYY kullanarak optimize etmişlerdir.

Rauf ve diğ. (2008), Acid Red 94'ün  $H_2O_2$ /UV-C prosesi ile renk gideriminde deneysel koşulları optimize etmek amacıyla YYY'ni kullanmışlardır. ANOVA sonuçlarından, Acid Red 94'ün  $H_2O_2$ /UV-C prosesi ile oksidasyonunun, boya ve  $H_2O_2$  konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresi gibi bağımsız değişkenlere karşı oldukça hassas olduğu bulunmuştur. Çalışmada, model ve deneysel verilerin birbiri ile oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur.

Arslan-Alaton ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada azo boyar madde sentez atıksularının Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtılabilirliğini incelemişler ve  $Fe^{3+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarını, numunenin başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi parametrelerini, maksimum renk, KOİ ve TOK giderimi elde etmek amacıyla YYY'yi kullanarak optimize etmişlerdir.

## **2.6. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri ve Toksisite Ölçümleri**

### **2.6.1. Genel prensipleri**

Aktif çamur mikroorganizmalarının en temel aktivitesi solunumdur. Bu nedenle solunum inhibisyonu, atıksudaki kimyasalların ekotoksikolojik riskinin değerlendirilmesi için önemli bir kriterdir. Solunum hızı parametresi, aktif biyokütle

üzerine potansiyel toksisiteyi değerlendirmek için atıksu arıtım ünitelerinde oldukça sık kullanılır. Aktif çamur solunum inhibisyon testi Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) 209 metodu ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) 8192 metodu ile standartlaştırılan, aktif çamur bakterisine kimyasalların toksisitesinin değerlendirilmesinde kullanılan etkili bir araçtır (Genç, 2007). Bu amaçla inhibisyon etkisinin göstergesi olan mikroorganizmanın oksijen tüketim hızı (OTH) değişimini esas alan ve standart bir yöntem olarak kabul görmüş olan ISO 8192 methodu sıkça kullanılmaktadır.

ISO 8192 (2007), aktif çamur inhibisyon test yöntemi, maddelerin, karışımların veya atıksuların, aktif çamur sistemlerinde potansiyel etkilerini, toksisitelerini, değerlendirerek, test maddesinin sulu ortamda, özellikle de aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde, karışık bakteri kültürleri üzerinde etkilerinin belirlenmesinde yardımcı olmaya yöneliktir. Bu yöntemde, biyolojik atıksu arıtma tesislerindeki şartlar yansıtılmaya çalışılmaktadır ve aktif çamurun kısa süreli test maddesinin sulu çözeltisine maruz bırakılmasıyla (önerilen süre 30 dakika ile 180 dakika arasındadır), test maddesinin inhibitör veya stimülatör etkileri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bu durum, oksijen tüketimiyle belirlenmektedir. Bilindiği gibi, aktif çamur, uygun ve biyolojik olarak kolay ayrışabilen bir ortamda diğer faktörler yanında mikroorganizmaların derişimiyle orantılı olarak hızla oksijen tüketmektedir. Dolayısıyla, test esnasında zehirliliği saptanmak istenen madde kullanıldığında, toksiklik söz konusu ise, madde derişiminin artmasıyla orantılı olarak oksijen tüketimi de azalacaktır (ISO 8192, 2007). Buradan yola çıkarak, ilk olarak, test maddesini içeren ve bu maddeyi içermeyen (kontrol) test numunelerinin, oksijen tüketim hızları (OTH;  $\text{mg.L}^{-1}.\text{sa}^{-1}$ ) hesaplanmaktadır. OTH'ın belirlenmesinden sonra kontrol numunesine göre, test maddesini içeren numunelerin oksijen tüketiminde meydana gelen inhibisyon yüzde olarak, 2.36 No'lu bağıntı ile bulunmaktadır. Bu karşılaştırma sonucu aşağıda verilen formülasyon kullanılarak yapılan hesaplamalar ile respirasyonun %50'sini engelleyen (inhibe eden) inhibitör konsantrasyonu  $\text{EC}_{50}$  değeri olarak rapor edilmektedir. Bu deneyler için gerekli biyokütle, prosedürde verilmiş olan yapay ortam çözeltisi (sentetik besleme çözeltisi) seyreltilerek beslenmektedir.

Oksijen tüketim hızları ( $I_{OTH}$ , %) aşağıdaki denklem yoluyla hesaplanır;

$$(\%) \dot{I}_{OTH} = [(OTH_K - OTH_N) / OTH_K] \times 100 \quad (2.36)$$

$\dot{I}_{OTH}$ : Oksijen tüketimini engelleme yüzdesi (%),

$OTH_N$ : Deney karışımının oksijen tüketim hızı ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{sa}^{-1}$ )

$OTH_K$ : Kontrol deneyinde ölçülen oksijen tüketim hızı ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{sa}^{-1}$ )

### 2.6.2. Uygulamaları

Kirleticilerin zehirlilik (toksisite) etkisinin belirlenmesi, genellikle laboratuvar ölçeğinde (*in vitro*) gerçekleştirilen biyodeneyle ile gerçekleştirilmektedir. Kirleticilerin biyoayrışabilirliğinin ve toksisitelerin belirlendiği bir deneysel yöntem ise “Aktif Çamur İnhibisyon” testidir ISO 8192 (2007). Literatürde, bu test ile biyoayrışabilirlik ve toksisite seviyelerinin belirlendiği birçok çalışma yer almaktadır.

Işık yayan deniz bakterisi olan *Vibrio fischeri* ile yapılan zehirlilik testleri özellikle son yıllarda endüstriyel atıksularda, hızlı, hassas ve tekrarlanabilir olması sebebiyle kirleticiye özgü inhibisyon ve efektif konsantrasyonların belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. *Vibrio fischeri* ile yapılan toksisite testlerinde bu mikroorganizmanın ışık yayılım özelliğinden yararlanılmaktadır. Mikroorganizmalar ATP üretimi sırasında ışık yaydıkları için ışık yayılımındaki herhangi bir azalma, ortamdaki kirleticinin metabolik faaliyetlerde yarattığı inhibisyonu göstermektedir. *Vibrio fischeri*, standart toksisite testlerinde kullanılan test organizmalarına benzer tepki veren, son derece hassas canlılar olmakla birlikte, çeşitli kirletici gruplarına rahatlıkla uygulanabilecek test protokollerinde kullanılmaya başlanmış ve gerek toksikolojik/ekotoksikolojik bakteri testlerinde, gerekse toksisite hızlı (ön) tarama test protokolleri içinde yer alan standartlaşmış bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Bir kirleticinin ve atıksuyun toksikolojisi ve ekotoksikolojisi hakkında hassas, kesin sonuç veren bu test protokolünün, aynı zamanda kısa sürede cevap veren pratik ve ekonomik bir yöntem olduğu literatürde belirtilmektedir (Parvez ve diğ., 2006).

Literatürde toksisite belirlenmesi amacıyla *Vibrio fischeri* fotobakterilerinin kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Wang ve diğ. (2002), yaptıkları çalışmada, fotobakterilerin tekstil atıksuyu, boyar maddelerin ve yardımcı kimyasalların  $EC_{20}$  ve  $EC_{50}$  toksisite değerlerini belirlemek amacıyla kullanıldığında

hassas sonuç veren, uygulanması pratik bir toksisite ölçüm aracı olduğunu, kullanımının ve hassasiyetinin sadece atıksuyun rengi tarafından sınırlandığını belirtmişlerdir.

Gutiérrez ve diğ. (2002), tarafından yapılan çalışmada yedi adet organik ve beş adet inorganik toksik kirleticinin zehirlilik etkisinin belirlenmesi için aktif çamur respirometrik inhibisyon ve *Vibrio fischeri* testleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel çalışma sonuçları ışığında, her iki test yönteminde test organizmalarının kirleticiye tepkilerinin ve hassasiyetlerinin farklı olduğunu belirlenmiş ve genellikle Microtox testinin daha hassas, fakat aktif çamur inhibisyon deneyi (referans kimyasalı: kolay ayrışan yüzey aktif maddesi LAS) daha temsil edici olduğu bulunmuştur.

Bir başka çalışmada, Reaktif Siyah 5'in (Reactive Black 5, RB) Fenton oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir (Meriç ve diğ., 2004). Deneysel çalışmalar, 100 ve 200 mg/L RB 5 içeren numunlerle boyarmadde toksisitesini gidermek amacıyla yürülmüştür. 24 saatlik süre sonunda, 75 mg/L RB 5 içeren numuneler *Daphnia magna* üzerinde % 25 toksisiteye sebep olurken, 100 mg/L RB 5 içeren numunlerin %100 toksisiteye sebep olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca optimum  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları, pH ve sıcaklık değerleri bulunmaya çalışılmıştır. 100 mg/L RB 5 için optimum pH ve sıcaklık, 3.0 ve 40 °C olarak bulunmuştur. Buna ek olarak 100 mg/L  $\text{FeSO}_4$  ve 400 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanıldığında, %71 KOİ ve % 99 renk giderimi elde edilmiştir. 200 mg/L RB 5 için %84 KOİ ve %99 renk giderimi, 225 mg/L  $\text{FeSO}_4$  ve 1000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve pH 3.0 ve 40 °C deneysel koşullarında elde edilmiştir. Bu boyar madde konsantrasyonları için optimum reaksiyon koşullarında toksisitenin tamamen giderildiği belirtilmiştir.

Neamtu ve diğ. (2004)'te yaptıkları çalışmada, Fenton reaktanı ile Disperse Kırmızı 354 boyarmaddesinin parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Renk, KOİ giderimi ve LUMISTox 300 aracı ile akut toksisite ölçümleri yapılmıştır. 20:1 oranında  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{Fe}^{2+}$  ve pH 3.0 koşullarında 30 dk. sonunda %76 renk, %90 KOİ giderimi elde edilmiştir. İz konsantrasyonlarda, okzalat, nitrat ve sülfat reaksiyon ara ürünleri olarak belirlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise Ren ve Frymier (2005), çeşitli metallerin (7 adet) ve organik kirleticilerin (25 adet) toksisitelerini *Vibrio fischeri* inhibisyonu ölçerek test

etmişlerdir. Elde ettikleri test sonuçlarını aynı kirleticiler için uyguladıkları aktif çamur inhibisyon testi ve yeni geliştirilmiş farklı iki fotobakteri türü ile yürüttükleri toksisite testleri ile karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışma, fotobakterilerden alınan tepkilerle heterotrof biyokütle kullanarak yapılan testler arasında paralellik gösterdiği belirtilmiştir.

Arslan-Alaton ve Gürses (2004), yılında yaptıkları çalışmada, antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğini ve bu proseslerin su piresi *Daphnia magna* üzerindeki akut toksisitelerini incelemişlerdir. çalışmada arıtılmamış ve bu proseslerle ön arıtımı yapılmış numunelerin *Daphnia magna* üzerindeki etkileri deneysel koşulların  $(Fe^{3+})_0 = 1.5 \text{ mM}$ ,  $(H_2O_2)_0 = 25 \text{ mM}$ ,  $pH=3.0$  ve kimyasal ön arıtma süresi= 30 dk. olduğu koşullarda, Foto-Fenton-benzeri prosesin bu tür bileşikler içeren atıksuların biyolojik olarak parçalanabilirliğinin artırılması ve detoksifikasyonunda daha uygun olduğu belirtilmiştir.

Alonso ve diğ. (2005), evsel atıksu arıtma tesisinin ön arıtma (fiziksel) ve biyolojik arıtma ünitelerinden gelen akımlardan naftalen sülfonatların (NF) ve benzen sülfonatların (BZ) izlenmesi ve toksitelerinin karşılaştırılması başlıklı çalışmalarında bu bileşiklerin *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) üzerindeki biyoparlıklık (bioluminescence) inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Seçilen kirleticilerin karışım ve saf çözeltileri test edilmiştir. Aromatik sülfonik asitlerin pek çoğunun sadece ön arıtma ile giderilemediği, bazı naftalen sülfonatlarınsa biyolojik arıtma aşamasında giderildiği kaydedilmiştir. Ancak bu bileşiklerin pek çoğunun ön arıtmaya müteakip biyolojik arıtma ile de arıtilamadığı kaydedilmiştir. Ön arıtmaya tabi tutulan atıksu toksisitesinde iyileşme gözlenmezken biyolojik arıtmadan gelen atıksuyun inhibisyon etkisinin azaldığı kaydedilmiştir. BS ve NS, bu bakteri üzerindeki inhibisyon etkileri mg/L seviyelerinde ve konsantrasyon değişimiyle doğru orantılı olarak belirlenmiştir. Naftalen sülfonatlara kıyasla benzen sülfonatların daha düşük konsantrasyonları için inhibisyon etkisi görüldüğü kaydedilmiştir. Bu bileşikler arasında sinerjistik ya da antagonistik bir etkinin olup olmadığını anlamak amacıyla karışım çözeltilerde yapılan testlerde bu tür etkiler görülmediği belirtilmiştir.

Novotný ve diğ. (2006), iki azo (Reactive Orange 16; Congo Red) ve iki antrikinin tipi (Remazol Brilliant Blue R; Disperse Blue 3) tekstil boyar maddesinin

toksisitelerini *Vibrio fischeri* test protokolü ile saptamışlar ve sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Oller ve diğ. (2007), arıtılmamış ve fotokatalitik (TiO<sub>2</sub>/UV-A, Fenton/UV-A) proseslerle arıtılmış organofosfat ve karbamatların *Vibrio fischeri* toksisitelerinin ve biyolojik ayrışabilirliklerinin paralellik gösterdiği sonucuna varmışlardır. Başka bir deyişle, pestisit fotokatalitik ayrışma derecesi artış gösterdikçe, biyolojik ayrışabilirliği artmış ve toksisitesinde azalma tespit edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Teksoy (2007), sentetik asit boya banyosu atıksuyu (SADB)'nin Fenton reaktanı ile ön arıtılabilirliğini ve bu ön arıtılabilirlik sonuçlarının (SADB)'nin akut toksisitesini nasıl etkileyeceği hakkında çalışmışlardır. Çalışma sonucunda optimum arıtma koşullarını, Fe<sup>2+</sup> = 10 mM; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 30 mM ve pH = 3 oda sıcaklığında (T = 20 °C) olarak bulmuşlar ve bu koşullarda % 23 KOİ ve % 92 renk giderimi elde etmişlerdir. ISO 8192 Aktif çamur inhibisyon test ile değerlendirdikleri akut toksisite ile ilgili olarak, arıtılmamış (SADB)'nin EC<sub>50</sub> değeri KOİ cinsinden 311 mg/L olarak bulunmuştur. Fenton reaktanı ile ön arıtım yapıldığında ise, herhangi bir toksik etkinin olmadığı görülmüştür. Yani bir başka deyişle, (SADB)'nin inhibisyon etkisi, Fenton reaktanı ile ön arıtımı yapıldığında tamamen giderilebilmiştir.

González ve diğ. (2007), sulfamethoxazole antibiyotik ana maddesinin Foto-Fenton prosesi ile arıtımını incelenmişlerdir. Söz konusu proses ile arıtılmış numunelerin biyolojik arıtılabilirliği incelenmiş ve toksisitenin belirlenmesi amacıyla da Microtox ve Aktif Çamur İnhibisyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada antibiyotik ana maddesinin (200 mg/L sulfamethoxazole) tamamen arıtıldığı durumda, toksisitenin giderildiği ve aktif çamur inhibisyonun da ortadan kalktığı saptanmıştır.

Stasinakis ve diğ. (2008), *Vibrio fischeri* fotobakterilerini bazı endokrin bozucu kimyasalların (nonil fenol ve türevleri, florlanmış organikler, etil-heksil fitalat, vb.) toksisitelerini ölçmek amacıyla kullanmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalar, biyolojik ayrışabilirliğin toksisite ile paralellik gösterdiğini, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan endokrin bozucuların biyolojik dönüşüm evreleri sırasında toksisitelerinin de artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

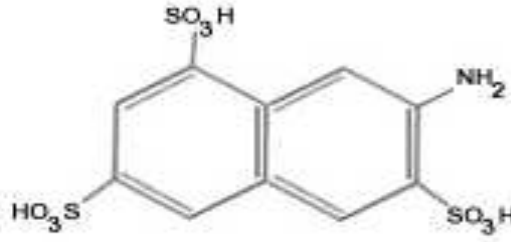




### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Naftalen sülfonat: K-asit (KA)

Bu çalışmada bir naftalen sülfonat olan; yüzey aktif madde, optik ağartıcı, ıslatıcı, pestisit, iyon tutucu, iyon değişimi reçinesi, ilaç ve boyar madde vb. pek çok kimyasalın üretiminde hammadde olarak çok yaygın şekilde kullanılan, K-asit (KA; 2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit; 1-Amino-8-naftol-4,6-disülfonik asit) kullanılmıştır. Toz (katı) formda KA ve distile su kullanılarak söz konusu kirleticinin sentetik solüsyonu hazırlanmıştır. Şekil 3.1 KA'nın moleküler yapısını ve Çizelge 3.1. KA'nın fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir.



**Şekil 3.1:** KA'nın molekül yapısı (Reife ve Freeman, 1995).

**Çizelge 3.1:** KA'nın fizikokimyasal özellikleri (Reife ve Freeman, 1995).

| Kullanılan naftalen sülfonat türü | K-asit                                                        |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Molekülün Adı                     | 2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit                           |
| Molekül Formülü                   | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> NS <sub>3</sub> |
| Molekül Ağırlığı                  | 383 g/mol                                                     |
| Görünüm                           | Toz                                                           |
| Formu                             | Katı                                                          |
| Erime Noktası                     | -                                                             |
| Çözünürlüğü                       | Suda çözünür                                                  |

KA'nın KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında standart stok çözeltisinden hazırlanan standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. Standart stok çözelti 1000 mg/L ana madde içerecek şekilde günlük olarak hazırlanmıştır. KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan standart çalışma çözeltileri, hazırlanan stok standart çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. Standart çalışma çözeltisi için, ana madde bazında KA, 0-750 mg/L aralığındaki konsantrasyonlar elde edilecek şekilde hazırlanmış ve uygun seyreltmeler yapılmıştır. Çizelge 3.2, sentetik KA çözeltisinin KOİ ve TOK eşdeğerlerini, pH ve absorbens değerleri göstermektedir.

**Çizelge 3.2:** Sentetik KA çözeltisinin (1 mg/L) çevresel karakterizasyonu

| Özellikler                        | Değerler |
|-----------------------------------|----------|
| Ana madde (KA), mg/L              | 1        |
| KOİ eşdeğeri (mg KOİ/mg KA)       | 0.63     |
| TOK eşdeğeri (mg TOK/mg KA)       | 0.18     |
| pH                                | 2-3      |
| Absorbans( $\lambda_{\max}$ , nm) | 310, 367 |

### 3.1.1. HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

KA model kirleticisinin HPLC ile kantitatif analizinde; Agilent 1100 Series – HPLC cihazında ters fazlı C18 (Nova-pack C18, 3.9×150 mm, 5 $\mu$ m, Waters) kolonu kullanılmıştır. KA'nın HPLC analizi için kullanılan kromatografik koşullar aşağıdaki gibidir:

Kolon: C18

Mobil faz: 60/40 (v/v) asetonitril/su

Mobil faz akış hızı: 1 ml/dk

Kolon sıcaklığı: 30°C

Enjeksiyon hacmi: 30 $\mu$ l

Dedektör: DAD (diode array dedector, G1315A, Agilent Series), 367 nm (K-Asit).

HPLC ölçümleri maksimum absorbansın elde edildiği 367 nm’ de gerçekleştirilmiştir. 367 nm’ de gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen kalibrasyon eğrisi korelasyon katsayısı 0.99993 olarak bulunmuştur ve ölçümlerde bu dalga boyu için çıkarılan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi  $Alan = 16.4832776 \times konsantrasyon + 30.213193$  tir.

### 3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan  $H_2O_2$  (ağırlıkça % 35’lik) Fluka’dan temin edilmiştir. Foto-Fenton reaktanını oluşturmak amacıyla  $H_2O_2$ ’e ek olarak sulu demir sülfat ( $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ) çözeltisi (%10, w/v) kullanılmıştır ve Merck markadır, numunelerin pH’sı ise farklı molaritelere sahip sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Reaksiyona girmeyerek ortamda kalan ve KOİ parametresi ölçümüne girişim yapan  $H_2O_2$ ’in parçalanması amacıyla katalaz enzimi (kaynağı: *Micrococcus lysedicticus*, 200181 AU/mL) kullanılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde oluşan  $Fe(OH)_3$  çökeltisi, çözeltiden por çapı 0.22  $\mu m$  olan Sartorius filtre ile ayrılmıştır.

### 3.3. Foto-Fenton Reaktör Düzeneği

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri, Şekil 3.2.’de şematik gösterimi verilen 3250 mL kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik, uzunluğu 84.5 cm; genişliği 8 cm olan, merkezinde bir kuartz cam kılıfın içerisine 40 W gücünde bir düşük basınç civa buharı lambası (UV-C ışık kaynağı olarak) bulunmakta olan fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı, % 85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır.

Kesikli olarak çalıştırılan reaktörde tam karışım debisi 400 mL/dk’ya ayarlı bir peristaltik pompa (Meterpump Systems marka Airpa model) yardımıyla sağlanmıştır. Bu sistemde kullanılan reaktör için uygulanan aktinometre çalışmaları ile bulunan ışık akısı ve etkin ışık yolu aşağıdaki gibidir:

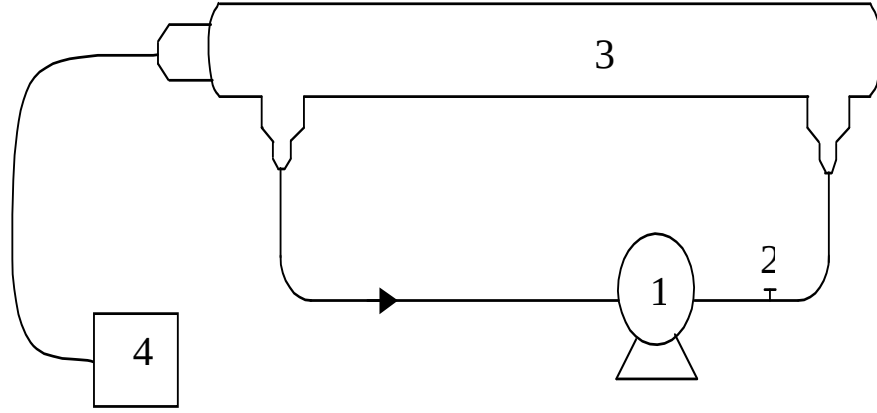
$$I_0 = 1.603 \times 10^{-5} \text{ Einstein/L s} \times 4.7 \times 10^5 \text{ J/ Einstein} = 7.534 \text{ W/L}$$

$$d = \text{efektif ışık yolu} = d \text{ (cm)} = 5.14 \text{ cm}$$

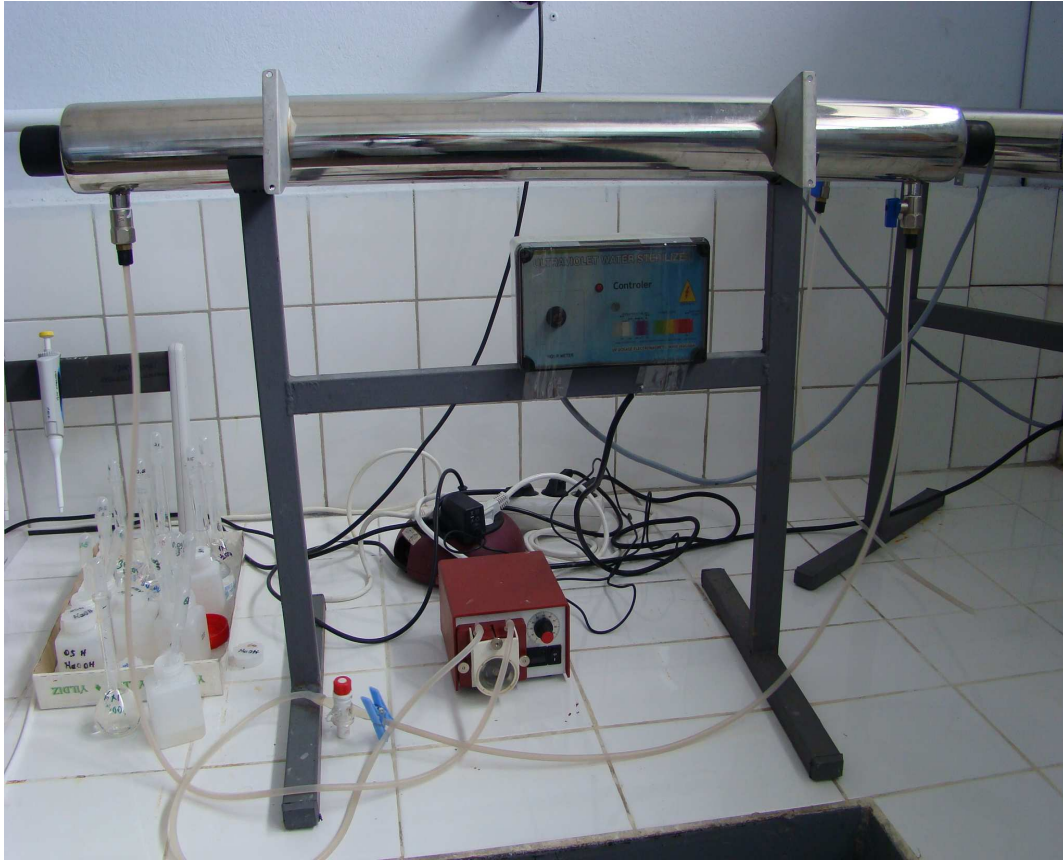
$$I_0 = \text{ışık akısı, W/L}$$

$$d = \text{efektif ışık yolu, cm}$$

Şekil 3.2’de deneysel çalışmada kullanılan fotoreaktör şematik olarak ve Şekil 3.3’de Foto-Fenton prosesiyle arıtım deney düzeneği gösterilmektedir.



**Şekil 3.2 :** Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi (1. Peristaltik pompa; 2. Numune alma musluğu; 3. Fotoreaktör (UV-C ışık kaynağı + kuartz kılıf); 4. UV-C ışık üreticisi-starter).



**Şekil 3.3 :** Foto-Fenton prosesiyle arıtım deney düzeneği

### 3.4. Deneysel Prosedür

#### 3.4.1. Foto-Fenton prosesi deneyleri

Çalışmada kullanılan KA sentetik çözeltisi 450 mg/L KOİ eşdeğeri model kirletici içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu KOİ konsantrasyonu bu tür model kirleticileri içeren tekstil endüstrisi atıksularının ayırık akımlarında tipik olarak karşılaşılan ortalama KOİ değeri olarak karşımıza çıkmaktadır. Tekstil boya üretim fabrikalarında tipik proses çeşitleri dikkate alındığında, atıksuların organik yükü genellikle 400-500 mg/L KOİ arasında değişmektedir (Zollinger, 2003). Bu amaçla istenilen KOİ değerine denk gelecek şekilde KA stok kimyasalından alınmış ve distile su ile sentetik çözeltiler hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmada bir deney için reaktör hacmi göz önünde bulundurularak 3.5 L çözelti hazırlanmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra Foto-Fenton proseslerinde optimum pH değerinin 2.9-3.0 olduğu dikkate alınarak, tüm deneylerde çözeltinin pH'ı 2.9-3.0 aralığına getirilmiştir. pH'ı ayarlanan çözeltiden 40 ml orijinal numunesi alınıp, geriye kalan hacme göre uygun miktarda %35'lik  $H_2O_2$  çözeltisinden eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu karışımdan çözeltiye doğru miktarda  $H_2O_2$  ilave edilip edilmediğini belirlemek amacıyla t=0 numunesi alınmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı reaktör düzeneğine sirküle ettirilmeye başlanmış ve sirkülasyonun son aşamasında sulu  $Fe^{+2}$  çözeltisi numuneye ilave edilmiştir. Burada  $Fe^{+2}$  sulu çözeltisinin numuneye son anda ilave edilmesinin amacı, karanlık Fenton reaksiyonunun etkisini en aza indirmektedir. Bundan sonra lamba açılarak  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  reaksiyonu başlatılmış ve belirli zaman aralıkları ile numuneler alınmış ve bu numunelerde KOİ, TOK ve ana madde ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Bakiye  $H_2O_2$ 'in ana madde, KOİ, TOK ölçümlerine girişim yapmaması amacıyla alınan numunenin pH'ı 7 civarına getirilerek  $H_2O_2$ , katalaz enzimi ile bozulmuştur. KOİ ve TOK parametrelerinin ölçümünde ise numunelerin önce pH'sı 6-8 aralığına ayarlanarak  $Fe(OH)_3$  katısının çökmesi sağlanmış, daha sonra numuneler 0.22  $\mu m$  membran filtreden geçirilmiştir. Elde edilen süzöntü KA, KOİ ve TOK ölçümlerinde kullanılmıştır.

### 3.5. Yanıt Yüzey Yönteminin KA'nın $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ Prosesi ile İleri Oksidasyonuna Uygulanması

Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak KA'nın farklı reaksiyon koşullarında Foto-Fenton prosesi ile arıtım performansı araştırılmıştır. Bu amaçla, Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)'nin “Merkezi Komposit Dizayn” aracı kullanılarak modellenmiş ve farklı giriş KOİ değerleri dikkate alınarak optimize edilmiştir. Bu kapsamda ileri oksidasyon prosesini etkileyen başlıca proses bağımsız değişkenleri tespit edilmiştir. YYY, konvansiyonel optimizasyon yöntemlerinden farklı olarak değişkenlerin birbiri ile etkileşimini belirleyebilmekte, bu nedenle de proses verimini hassas bir şekilde optimize edebilmektedir.

Yanıt Yüzey Yöntemi'nin KA'nın Foto-Fenton prosesiyle arıtımını modelleyebilmesi için, öncelikle prosese etki eden faktörler, ön deneyler ile belirlenmiştir. İleri oksidasyon proseslerinde ana maddenin (hedef model kirleticinin) genellikle oldukça hızlı bir şekilde ayrıştığı, ileri oksidasyon ara ürünlerinin ise nispeten daha yavaş olarak son ürünlerine dönüştüğü (KOİ parametresi ile ölçülen ve takip edilen oksidasyon basamağı değişimi), hatta genellikle birikim meydana getirdiği; TOK parametresi ile ölçülüp takip edilen mineralizasyonun (son kademe oksidasyonun) ise daha sonraki aşamada gerçekleştiği pek çok ilgili çalışmada gözlenmiştir. Bu durum dikkate alındığında organik madde gideriminin modellenmesi için fotokimyasal arıtım sırasında KOİ ve TOK parametre değerlerindeki değişimler ölçülmüştür ve  $X_1$  kodu ile gösterilen proses bağımsız değişkenin, başka bir deyişle reaksiyon süresinin ( $t_r$ ) değerleri daha uzun seçilmiştir. Farklı bir  $t_r$  aralığının belirlenmesi ve programa girilmesi nedeniyle, program tarafından organik karbon giderimini tarif eden ilave deney setleri öngörülmüştür. KA için modelleme, bu sebeple ana madde (KA) ve organik karbon (KOİ ve TOK) bazında olmak üzere iki şekildedir.

#### 3.5.1. KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesinin kinetiğini ve verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak;

- Reaksiyon süresi ( $X_1-t_r$ );
- Giriş KOİ değeri ( $X_2-\text{KOİ}_0$ );

- Giriş  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu ( $X_3-(\text{H}_2\text{O}_2)_0$ )
- Giriş  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu ( $X_4-(\text{Fe}^{2+})_0$ )

seçilmiştir.

Tüm Foto-Fenton deneyleri, bilimsel literatürce yüksek performans eldesi için en uygun değer olarak öngörülen (Pignatello, 1992; Parsons ve Williams, 2004)  $\text{pH} = 3.0 \pm 0.1$ 'de (asidik  $\text{pH}$ 'da) gerçekleştirilmiştir.

Proses özel çıktı olarak ise;

- Ana madde giderimi (%KA giderimi- $Y_1$ ) olarak belirlenmiştir.

Ana maddenin ayrışmasında,  $X_2$  ( $\text{KOİ}_0$ ) değerleri ise KA'nın üretildiği ve kullanıldıktan sonra deşarj edildiği atıksulardaki konsantrasyonları ve ayrıca fotokimyasal ayrışma hızları dikkate alınarak 150-300-450-600-750 mg/L değerleri olmak üzere 5 konsantrasyon seçilerek deneyler yürütülmüştür.

Optimizasyon çalışmaları için, belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kodlanmış değerleri Çizelge 3.3'de, KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi için program tarafından öngörülen deney setleri (toplam deney sayısı 26 adet) Çizelge 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.3 :** Ana madde gideriminin modellenmesinde belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri

| Proses Değişkenleri                                  | Kod   | Kod Seviyelerinin Gerçek Değerleri |     |     |     |     |
|------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                                      |       | -2                                 | -1  | 0   | 1   | 2   |
| Reaksiyon Süresi (dk.)                               | $X_1$ | 10                                 | 20  | 30  | 40  | 50  |
| Başlangıç $\text{KOİ}$ Konsantrasyonu (mg/L)         | $X_2$ | 150                                | 300 | 450 | 600 | 750 |
| Başlangıç $\text{H}_2\text{O}_2$ Konsantrasyonu (mM) | $X_3$ | 10                                 | 20  | 30  | 40  | 50  |
| Başlangıç $\text{Fe}^{2+}$ Konsantrasyonu (mM)       | $X_4$ | 0.2                                | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |

**Çizelge 3.4 :** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için YYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

|               | X <sub>1</sub>         | X <sub>2</sub>          | X <sub>3</sub>                     | X <sub>4</sub>        | Y <sub>1</sub> (Deneysel) |
|---------------|------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Deney Set No: | Reaksiyon Süresi (dk.) | KOI <sub>0</sub> (mg/L) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM) | Fe <sup>2+</sup> (mM) | KA Giderimi (%)           |
| 1             | 20                     | 600                     | 40                                 | 0.4                   |                           |
| 2             | 40                     | 600                     | 20                                 | 0.4                   |                           |
| 3             | 20                     | 300                     | 20                                 | 0.4                   |                           |
| 4             | 30                     | 450                     | 50                                 | 0.6                   |                           |
| 5             | 40                     | 300                     | 40                                 | 0.4                   |                           |
| 6             | 30                     | 750                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 7             | 30                     | 150                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 8             | 20                     | 300                     | 40                                 | 0.4                   |                           |
| 9             | 20                     | 600                     | 20                                 | 0.8                   |                           |
| 10            | 30                     | 450                     | 30                                 | 1.0                   |                           |
| 11            | 30                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 12            | 50                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 13            | 20                     | 300                     | 20                                 | 0.8                   |                           |
| 14            | 20                     | 300                     | 40                                 | 0.8                   |                           |
| 15            | 40                     | 600                     | 40                                 | 0.4                   |                           |
| 16            | 20                     | 600                     | 20                                 | 0.4                   |                           |
| 17            | 40                     | 300                     | 20                                 | 0.8                   |                           |
| 18            | 20                     | 600                     | 40                                 | 0.8                   |                           |
| 19            | 10                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 20            | 40                     | 300                     | 40                                 | 0.8                   |                           |
| 21            | 30                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                           |
| 22            | 30                     | 450                     | 10                                 | 0.6                   |                           |
| 23            | 30                     | 450                     | 30                                 | 0.2                   |                           |
| 24            | 40                     | 600                     | 20                                 | 0.8                   |                           |
| 25            | 40                     | 300                     | 20                                 | 0.4                   |                           |
| 26            | 40                     | 600                     | 40                                 | 0.8                   |                           |



### 3.5.2. Organik karbon (KOİ ve TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi kinetiğini ve verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak;

- Reaksiyon süresi ( $X_1-t_r$ );
- Giriş KOİ değeri ( $X_2-KOİ_0$ );
- $H_2O_2$  konsantrasyonu ( $X_3-H_2O_2$ )
- $Fe^{2+}$  konsantrasyonu ( $X_4-Fe^{2+}$ ) seçilmiştir.

Prosesle ait özel çıktılar olarak ise;

- KOİ giderimi (%KOİ- $Y_2$ )
- TOK giderimi (%TOK- $Y_3$ )

olarak seçilmiştir.

Organik karbon gideriminin modellenmesi ve optimizasyon çalışmaları için, belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kodlanmış değerleri Çizelge 3.5’de ve bu amaçla KOİ ve TOK bazında program tarafından öngörülen deney setleri (toplam deney sayısı 26 adet) Çizelge 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3.5:** KOİ ve TOK gideriminin modellenmesinde bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri

| Proses Değişkenleri                     | Kod   | Kod Seviyelerinin Gerçek Değerleri |     |     |     |     |
|-----------------------------------------|-------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                         |       | -2                                 | -1  | 0   | 1   | 2   |
| Reaksiyon Süresi (dk.)                  | $X_1$ | 25                                 | 50  | 75  | 100 | 125 |
| Başlangıç KOİ Konsantrasyonu(mg/L)      | $X_2$ | 150                                | 300 | 450 | 600 | 750 |
| Başlangıç $H_2O_2$ Konsantrasyonu (mM)  | $X_3$ | 10                                 | 20  | 30  | 40  | 50  |
| Başlangıç $Fe^{2+}$ Konsantrasyonu (mM) | $X_4$ | 0.2                                | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |

**Çizelge 3.6 :** KA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile Arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için YYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

|           | X <sub>1</sub>         | X <sub>2</sub>          | X <sub>3</sub>                     | X <sub>4</sub>        | Y <sub>2</sub>   | Y <sub>3</sub>   |
|-----------|------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Deney No: | Reaksiyon Süresi (dk.) | KOI <sub>0</sub> (mg/L) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM) | Fe <sup>2+</sup> (mM) | KOI Giderimi (%) | TOK Giderimi (%) |
| 1         | 75                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 2         | 100                    | 300                     | 20                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 3         | 100                    | 300                     | 40                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 4         | 25                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 5         | 75                     | 450                     | 10                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 6         | 50                     | 600                     | 20                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 7         | 100                    | 300                     | 40                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 8         | 75                     | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 9         | 75                     | 450                     | 30                                 | 1                     |                  |                  |
| 10        | 50                     | 600                     | 20                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 11        | 75                     | 750                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 12        | 75                     | 450                     | 50                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 13        | 50                     | 300                     | 40                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 14        | 75                     | 450                     | 30                                 | 0.2                   |                  |                  |
| 15        | 50                     | 300                     | 40                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 16        | 100                    | 300                     | 20                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 17        | 100                    | 600                     | 20                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 18        | 50                     | 300                     | 20                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 19        | 100                    | 600                     | 20                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 20        | 125                    | 450                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 21        | 100                    | 600                     | 40                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 22        | 50                     | 600                     | 40                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 23        | 75                     | 150                     | 30                                 | 0.6                   |                  |                  |
| 24        | 100                    | 600                     | 40                                 | 0.8                   |                  |                  |
| 25        | 50                     | 600                     | 40                                 | 0.4                   |                  |                  |
| 26        | 50                     | 300                     | 20                                 | 0.4                   |                  |                  |

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için program tarafından oluşturulan modele hedeflenen giderim verimlerinin (Y-kodlu proses çıktılarının) belirtilmesi (bildirilmesi) gerekmektedir. Modeli işleten program, hedeflenen çıktılar doğrultusunda, farklı ve azalan "istenme" (desirability) değerlerine göre listelediği reaksiyon koşulları sunmaktadır. Bunların arasından en uygun/istenileni seçmek mümkündür.

Çalışma kapsamında hedeflenen giderim verimleri, KA'nın ve sonunda KA'dan kaynaklanan organik maddenin i) kısmen ve ayrıca ii) tamamen oksidasyonunu sağlamaktır. Kısmen oksidasyon (KO) seçeneğinde, öncelikli hedef olarak yönetmelikte öngörülen alıcı ortam atıksu deşarj standartlarının (KOİ esas alındığı için 200 mg/L'nin) altına inilmesi seçilirken (SKKY, 2004), tamamen oksidasyon/mineralizasyon (TO) seçeneğinde ise KOİ ve TOK olarak ölçülen organik maddenin tamamen oksidasyonu (mineralizasyonu) hedeflenmiştir. Bunu sağlarken modele beslenen girdilerde i) oksidan ve katalizör konsantrasyonlarının, ii) bakiye (reaksiyona girmeden geriye kalan)  $H_2O_2$ 'in, ayrıca elektrik enerjisi tüketimini doğrudan etkileyeceğinden reaksiyon süresinin, makul (düşük) seviyelerde tutulmasına da özen gösterilmiştir. KO hedefi dikkate alındığında, hedefin sağlandığından emin olmak ve en kötü koşulları (arıtım sisteminin yeterli performansta çalışmaması durumu) da hesaba katmak adına, kısmen/oksidatif arıtma sonrası KOİ değerini 180-190 mg/L civarına (<200 mg/L) karşı gelen bir giderim verimi hedeflenmiştir ve söz konusu hedefi sağlayacak "ılımlı" reaksiyon koşulları tespit edilmiştir. KO ve TO hedefli lokal optimizasyonlar  $KOI_0$  ( $X_2$ ) parametresi esas alınarak yapılmıştır. Bu kapsamda, KA için TO,  $KOI_0 = 150, 300$  ve  $450$  mg/L, KO ise  $KOI_0 = 450, 600$  ve  $750$  mg/L değerleri için optimize edilmiştir.

Çizelge 3.7'de KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımı için farklı  $KOI_0$  değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve YYY programında seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar gösterilmektedir.

**Çizelge 3.7 :** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımı için farklı KOİ<sub>0</sub> değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve YYY programında seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar.

| KOİ <sub>0</sub> (mg/L) | Ana Madde Giderimi (%) | KOİ, TOK Giderimleri (%) |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 150-TO                  | Maksimize et           | Maksimize et             |
| 300-TO                  | Maksimize et           | Maksimize et             |
| 450-TO                  | Maksimize et           | Maksimize et             |
| 450-KO                  | Maksimize et           | KOİ < 200 mg/L sağla*    |
| 600-KO                  | Maksimize et           | KOİ < 200 mg/L sağla*    |
| 750-KO                  | Maksimize et           | KOİ < 200 mg/L sağla*    |

*\*Alıcı ortam KOİ deşarj kriteri için gerekli % KOİ gideriminin sağlanması hedeflenmektedir.*

Bu şekilde, her iki durum için de (tam ve kısmen arıtım) istenen hedefler programa girilmiş ve programdan, bu hedeflerin sağlanabilmesi için optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, her iki durum için optimum proses koşulları tanımlanmıştır. Son olarak, saptanan optimum deney koşullarıyla da doğrulama deneyleri yapılarak, modelin uygunluğu tespit edilmiştir.

### 3.6. Analitik Prosedürler

Foto-Fenton deneylerinde, belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, KOİ, TOK parametrelerinin ve ana madde (KA) konsantrasyonlarının değişimine bakılmıştır.

#### 3.6.1. KA ölçümü

İncelenen model kirleticinin ileri oksidasyon sırasındaki ayrışması Agilent 1100 Series – HPLC cihazında ters fazlı C18 (Nova-pack C18, 3.9×150 mm, 5µm, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişikliklerinin belirlenmesinde DAD (diode array dedector, G1315A) dedektöründen yararlanılmıştır.

#### 3.6.2. UV spektroskopisi taramaları

UV spektroskopisi taramaları 1 cm lik ışık yoluna sahip quartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede yapılmıştır.

### 3.6.3. KOİ ölçümleri

KOİ ölçümleri, ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır.

### 3.6.4. TOK ölçümleri

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri (oksidasyon sırasındaki mineralizasyon dereceleri) Shimadzu Marka VPCN model cihazla bir otomatik örnekleyici (otosampler) ile yapılmıştır.

### 3.6.5. pH ölçümü

Fotokimyasal deneyler için, pH ölçümü Orion marka 720 A+ model pH metre ve biyoreaktörlerin günlük pH kontrolü ise Orion marka 520 A+ model pH metre ile yapılmıştır.

## 3.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneylerinin yürütülmesinde ISO 8192 (2007) standardı esas alınmıştır. Bu amaçla, aşı olarak Paşaköy atıksu arıtma tesisinden çamur alınmış ve çamurlar sentetik evsel atıksu (SEA) çözeltisine alıştırılmıştır. 2L'lik kesikli reaktörlerde yetiştirilen heterotrofik biyokütle, standart esas alınarak SEA çözeltisiyle, yaklaşık  $F/M \approx 0.33 \text{ mg.KOİ}_0/\text{mg.UAKM.gün}^{-1}$  (KOİ değerine göre örneklerde UAKM değeri 3000 mg/L olacak şekilde) değerini sağlayacak şekilde (50 mL/L) beslenmiştir.

Toksisite deneyleri bu reaktörlerden alınan çamurlarla gerçekleştirilmiştir. Toksisite deneyleri hem arıtılmamış KA'nın toksisitesinin belirlenmesi, hem de tam veya kısmen oksidasyona tabi tutulan KA ara ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesi amacıyla her iki durum için de gerçekleştirilmiştir.

Aktif çamur inhibisyon deneylerinin yürütülmesi için, validasyon deneyleri koşullarında fakat farklı arıtma sürelerine sahip Foto-Fenton deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen numunelerin, mikroorganizmalara inhibisyon etkisi oluşturmaması amacıyla, toksisite deneyleri öncesinde pH değerleri 7'ye getirilerek katalaz enzimiyle bakiye  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in bozulması sağlanmıştır. Daha sonra, tüm deneylerde, 2000 mg/L UAKM'ye denk gelecek miktarda evsel çamur ve 480 mg/L KOİ değerine eşdeğer gelen SEA (8 ml) çözeltisi kullanılmıştır ve tek karbon kaynağının SEA çözeltisi olduğu kabul edilmiştir. Deney süresi 180 dakika

tutulmuş ve belirlenen zaman aralıklarında ( $t= 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180$  dk.) numuneler alınmıştır. Deneysel işlemler  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Her bir deneyde içinde sadece SEA çözeltisi bulunduran numune o deney için “kontrol” numunesi olarak kabul edilmiş ve diğer numunelerin  $\dot{I}_{\text{OTH}}$  (%) değerleri bu kontrol numunesinin OTH ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{sa}^{-1}$ ) değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneylerde genel olarak seçilen inkübasyon süresi 15 veya 30 dk.’dır. Deneyler 500 mL kapasiteli, eşit hızda karıştırılan ve havalandırılan beherlerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla deneylerde 3 çeşit çözelti kullanılmıştır:

- İçinde sadece SEA çözeltisi ve aktif çamur bulunduran kontrol numunesi,
- İçinde SEA çözeltisi, aktif çamur ve Foto-Fenton prosesine (TO veya KO) tabi tutulmuş KA numuneleri bulunduran çözeltiler,
- İçinde SEA çözeltisi, aktif çamur ve Foto-Fenton prosesine tabi tutulmamış KA numunesi bulunduran çözelti.

Bu çözeltilerin hacimleri toplamı 500 mL’yi oluşturacak şekilde ayarlanmış ve deneyler başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, 50 mL’lik erlene alınmış ve oksijen metrenin, erlene hava geçirmeyecek şekilde daldırılmasıyla oksijen konsantrasyonundaki azalma, zamana bağlı olarak ölçülmüş ve OTH değerleri bulunmuştur. İnhibisyon değerleri ise 2.36 No’lu bağıntıyla hesaplanmıştır.

### **3.7.1. Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) deneyleri**

İnhibisyon deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla peptonla beslenen evsel atıksu çamuru içeren reaktörlerin izlenmesi için yürütülen askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) deneyleri ise, Standart Metotlara (APHA, 1998) göre yapılmıştır.

### **3.7.2. OTH ölçümleri**

Aktif çamur inhibisyon deneylerinde oksijen tüketimi hızının tespiti için kullanılan oksijen metre WTW marka InoLab® Oxi Level 2 modelidir.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Fotokimyasal Ön arıtılabilirlik Çalışmaları (Kontrol Deneyleri)

#### 4.1.1. KA'nın $H_2O_2$ /UV-C, $Fe^{2+}/H_2O_2$ /UV-C ve $Fe^{2+}/H_2O_2$ ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği

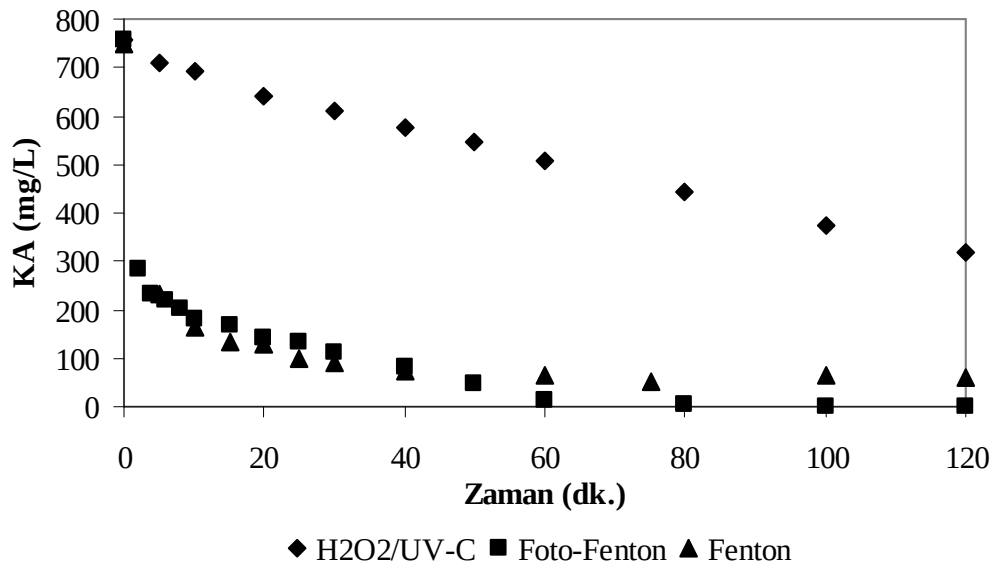
KA'nın fotokimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında,  $H_2O_2$ /UV-C,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2$ /UV-C prosesleri ile çalışılmıştır. Bu amaçla, öncelikle KA'nın 450 mg  $O_2$ /L KOİ eşdeğeri konsantrasyonunda  $H_2O_2$ /UV-C fotokimyasal arıtılabilirlik deneyleri 30 mM  $H_2O_2$  başlangıç konsantrasyonu ve  $pH_0=3.0$  için gerçekleştirilmiştir. Daha sonra,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ile ileri oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Bu amaçla, yine benzer koşullarda KA'nın 450 mg  $O_2$ /L KOİ eşdeğeri konsantrasyonunda, 30 mM  $H_2O_2$  ve 0.5 mM  $Fe^{2+}$  dozajları kullanılarak karanlık Fenton reaksiyonu  $pH_0=3.0$  için gerçekleştirilmiştir. Diğer bir ön deney olarak ta KA'nın Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ /UV-C) prosesi ile arıtılabilirliği ise 30 mM  $H_2O_2$  ve 0.5 mM  $Fe^{2+}$  dozajları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başka bir deyişle  $H_2O_2$ /UV-C prosesine  $Fe^{2+}$  iyonları, Fenton prosesine ise UV-C ışığı ilave edilmiştir. Sonuçlar, ana madde (KA), KOİ ve TOK konsantrasyonları bazında incelenmiş ve tüm prosesler arıtma performansları bakımından karşılaştırılmıştır.

Foto-Fenton prosesinde asidik pH koşulları (2-5) istenmekte ve optimum değer 2.8-3 olduğu bilinmektedir (Pignatello, 1992). Bu amaçla, Foto-Fenton prosesinde optimum pH değerinin 2.8-3.0 olduğu dikkate alınarak, tüm Foto-Fenton deneyleri, pH 2.9-3.0 aralığında gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ /UV-C) ileri oksidasyon prosesinin KA'nın ileri oksidasyonunun araştırıldığı deneysel çalışmalar kapsamında kullanılacak Fe (II) katalizör ve  $H_2O_2$  oksidan konsantrasyonları, bilimsel literatürde belirtilen değerler göz önünde tutularak belirlenmiştir.

#### 4.1.1.1. K-asit (KA)

Organik maddenin Fenton, Fenton-benzeri prosesle arıtılabilirliği UV ışığı varlığında geliştirilebilir. UV ışığının Fenton, Fenton-benzeri proseslerle kombinasyonu, sadece ilave hidroksil radikali oluşumunu sağlamaz aynı zamanda katalizör geriçevrimini de sağlamaktadır (Lipczynska-Kochany, 1991).

Kontrol deneyleri kapsamında yapılan deneylerde 3 fotokimyasal arıtma yöntemi sonuncunda zamana bağlı olarak KA (mg/L) konsantrasyonundaki azalmalar Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



**Şekil 4.1 :** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ve Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı KA giderimi (Deneysel koşullar: KOİ<sub>0</sub> = 450 mg/L; pH<sub>0</sub> = 3.0, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = 30 mM, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi için Fe<sup>2+</sup> = 0.5 mM).

Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi, 0.5 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda ve 30 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında UV-C ışığı varlığında, 60 dk. sonunda KA konsantrasyonunun Foto-Fenton prosesi ile 13.4 mg/L’ye düşerken, 30 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuyla gerçekleştirilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ile ileri oksidasyon deneyinde 120 dk. sonunda ancak 319 mg/L’ye kadar düştüğü görülmektedir. 120 dk. sonunda ise Foto-Fenton prosesiyle % 100 KA giderimi elde edilirken, Fenton prosesi ile bu sonuç % 90 değerine ulaşabilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesine Fe<sup>2+</sup> iyonları eklendiğinde Foto-Fenton prosesi koşulları oluşmaktadır. 60 dk. sonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile KA konsantrasyonu 509 mg/L’ye düşerken, Foto-Fenton prosesi ile 13.4 mg/L’ye düşmüştür. Beklendiği gibi bu durum, 0.5 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun KA gideriminde oldukça önemli

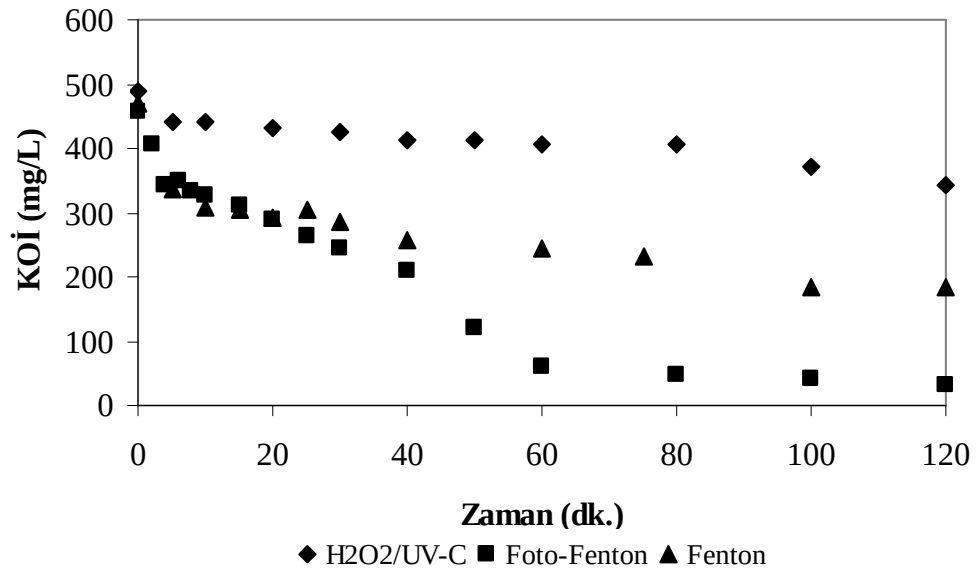


olduğunu göstermektedir. Bu sonuç,  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun Foto-Fenton prosesi üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisini göstermektedir (Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007).  $H_2O_2$ 'in  $\cdot OH$  radikalleri oluşturmak üzere bozunmasını katalizlemesi ve bu sayede oluşan  $\cdot OH$  radikallerinin de organik kirleticilerle reaksiyona girerek onların parçalanmalarını sağlaması sonucu oksidasyon reaksiyonlarını başlatması nedeniyle  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu, Foto-Fenton prosesinin etkili parametrelerinden biridir.  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun Foto-Fenton reaksiyonlarının hızında ve verimliliğinde tamamlayıcı rol oynadığı bilinmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Al-Momani (2003), yaptığı çalışmada,  $Fe^{2+}$  iyonlarının eklenmesiyle DCP maddesindeki parçalanmasında artış olduğunu belirtmektedir.  $Fe^{2+}$  iyonlarının konsantrasyonlarının artışıyla ana madde gideriminde artış elde edildiği belirtilmektedir. Benzer sonuç KA için,  $H_2O_2/UV-C$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  proseslerinin kıyaslanması ile elde edilmiştir (Url-6).

#### 4.1.1.2. KOİ

Şekil 4.2 incelendiğinde, başlangıç 450 mg/L KOİ konsantrasyonu 120 dk. sonunda Foto-Fenton prosesi için 33 mg/L'ye, Fenton prosesi 185 mg/L' ye düşerken bu değerin  $H_2O_2/UV-C$  prosesi için ise 341 mg/L' ye düştüğü görülmektedir. Bu durumda % giderim açısından Foto-Fenton, Fenton ve  $H_2O_2/UV-C$  prosesleri için sırasıyla verimler şu şekildedir: % 93 , % 61 ve % 30.



**Şekil 4.2:**  $H_2O_2/UV-C$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2$  proseslerin karşılaştırılması zamana karşı KOİ giderimi (DeneySEL koşullar:  $KOI_0 = 450$  mg/L;  $pH_0 = 3.0$ ,  $(H_2O_2)_0 = 30$  mM,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2$  prosesi için  $Fe^{2+} = 0.5$  mM).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi için, Foto-Fenton prosesine kıyasla, ortamda demir olmadığı için reaksiyon katalizörsüz yürüdüğünden oksidasyon yavaş ve verim düşüktür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile iki hidroksil radikali oluşturulurken, Fenton ve/veya Foto-Fenton prosesinde Fe (II)/Fe(III) türlerinin kullanılmasıyla hidroksil radikali oranı arttırılabilmektedir (Xu, 2001). Ayrıca demir iyonları, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in parçalanmasını katalize ettikleri için reaksiyon hızı ve verimi açısından oldukça önemlidirler (Arslan-Alaton ve Gurses, 2004).

Fenton prosesinde ise Foto-Fenton prosesinden daha düşük KOİ verimleri elde edilmesinin sebebi ise, ortamdaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in reaksiyona girerek ( $\lambda < 370$  nm) daha fazla hidroksil radikali oluşturacak UV ışığının bulunmamasıdır (Xu, 2001). Wu ve diğ. (1999), yaptıkları çalışmada, Malachite Green (MG) boyar maddesinin arıtımında, UV ışığının Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında, renk giderimi üzerindeki belirgin etkisini dile getirmişlerdir.

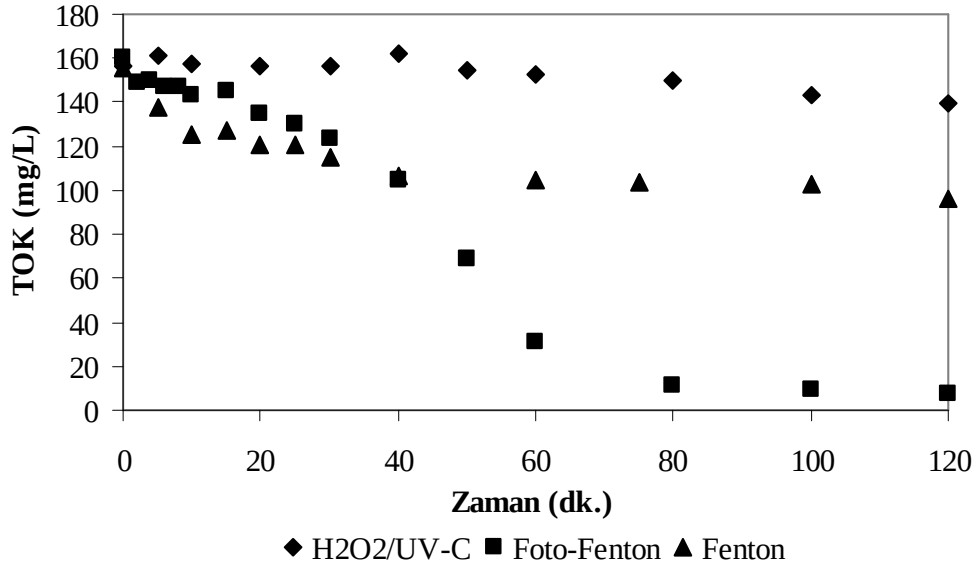
Fenton prosesi için, ortamda bulunmayan UV ışığının, Fe<sup>2+</sup> ve hidroksil radikallerinin üretimine neden olan Fe<sup>3+</sup>'ün fotolizine sebep olmasından dolayı reaksiyon verimini önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir (Arslan-Alaton ve Gurses, 2004).

#### 4.1.1.3. TOK

Şekil 4.3'te H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ve Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin zamana karşı TOK konsantrasyonları (mg/L) açısından kıyaslanması sonucu elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Foto-Fenton prosesi için bakıldığında 120 dk. sonunda tam mineralizasyonun sağlanamadığı bununla birlikte 158 mg/L başlangıç TOK değerinin 8 mg/L'ye düştüğü, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi için ise bu değerin ancak 140 mg/L'ye düştüğü, Fenton prosesi için ise başlangıç TOK değerinin 97 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. Aynı reaksiyon süresi sonunda Foto-Fenton prosesi için % 95, Fenton prosesi için % 38, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile ise sadece % 11 giderim verimi elde edilmiştir. UV-C ışığının KA'nın ileri oksidasyonu için TOK giderimi açısından önemi oldukça açıktır. UV-C ışığının, Fenton ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proseslerine kıyasla, Foto-Fenton prosesinde TOK giderimi üzerinde hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Alaton ve Gurses (2004), aynı etkiyi antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğini inceledikleri çalışmada UV-A ışığının TOK giderimi üzerine etkileri açısından belirtmişlerdir.



**Şekil 4.3 :**  $H_2O_2/UV-C$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2$  proseslerin karşılaştırılması-zamana karşı TOK giderimi (Deneysel koşullar:  $KOI_0 = 450$  mg/L;  $pH_0 = 3.0$ ,  $(H_2O_2)_0 = 30$  mM,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  prosesi için  $Fe^{2+} = 0.5$  mM).

KA'nın fotokimyasal olarak  $H_2O_2/UV-C$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$  ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelendiği bu ön çalışmalar (kontrol deneyleri) sonucunda, gerek ana madde gerekse  $KOI$  ve TOK parametreleri bazında  $H_2O_2/UV-C$  ve Fenton proseslerinin Foto-Fenton prosesine kıyasla oldukça yetersiz kaldığı görülmüştür. Foto-Fenton prosesi ile, hem tüm parametreler bazında daha yüksek giderim verimleri elde edilmiş hem de  $H_2O_2$  tüketimi çok yüksek bir oranda iyileştirilmiştir. Buna bağlı olarak KA'nın fotokimyasal arıtım masrafları (elektrik enerjisi,  $H_2O_2$ ) açısından da Foto-Fenton prosesi çok daha avantajlıdır. Bütün bunlar dikkate alınarak KA'nın ileri oksidasyonu için özellikle Foto-Fenton prosesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Arslan-Alaton ve diğ. (2009), boya üretim atıksularının yüksek boyar madde içermelerine rağmen, düşük hacimleri ve düşük organik yük içeriklerine bağlı olarak ( $KOI < 500$  mg/L) fotokimyasal oksidasyon yöntemleri (Foto-Fenton prosesi) ile arıtımının oldukça uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2004), yaptıkları çalışmada, reaktif azo boyar maddesi Reaktif Turuncu 4'ün farklı prosesle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Buna göre, (i) boyar madde + UV, (ii) boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + karanlık, (iii) boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV, (iv) boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> (Fenton prosesi), (v) boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> + UV (Foto-Fenton prosesi), (vi) boyar madde + UV + Fe<sup>2+</sup> şeklinde 6 farklı yöntem denemişlerdir. Bu yöntemler kıyaslandığında, boyar maddenin direk fotolize (boyar madde + UV) ve boyar madde + UV + Fe<sup>2+</sup> prosesine karşı dirençli olduğu bulunmuştur. Renk giderimi açısından, 40 dk. sonunda UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile %48, Fenton prosesi ile %80 ve Foto-Fenton prosesi ile de %96 giderim verimi elde edilmiştir. Azo boyar madde azo bağları içerdiğinden, bu azo bağların kırılmasında güçlü hidroksil radikallerinin çok önemli olduğu belirtilmektedir. Sonuç olarak 6 proses kıyaslanmış ve şu şekilde sıralama elde edilmiştir: boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> + UV (Foto-Fenton prosesi) > boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> (Fenton prosesi) > boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV > boyar madde + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + karanlık > boyar madde + UV = boyar madde + UV + Fe<sup>2+</sup>.

#### **4.2. KA'nın Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Prosesiyle Oksidasyonunun YYY ile Modellenmesi ve Optimizasyonu**

Yapılan ön arıtılabilirlik deneyleri sonucunda KA'nın tamamen ayrışması ile birlikte yüksek organik karbon gideriminin sağlanabilmesi için, Foto-Fenton prosesinin daha uygun bir fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir. KA'nın YYY'nin "Merkezi Komposit Dizayn" (MKD) aracı kullanılarak Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunun modellenmesinde öncelikle prosesi etkileyen faktörler dikkate alınmıştır. Bu faktörlerin arıtım performansına etkilerini saptamak amacıyla modeller oluşturulmuştur. Yöntem, KA için ana madde ve organik madde bazında olmak üzere iki çeşit, her biri 26 setten oluşan model deney setleri oluşturmuştur. Kullanılan MKD, 4 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşmaktadır. En uygun koşullarda, maksimum proses veriminin elde edilebilmesi amacıyla oluşturulan bu deney setleri tamamlandıktan sonra sonuçlar model programına girilmiştir. Bundan sonra model, her iki durum için en uygun deneysel koşulları vermiştir. Modelin verdiği bu koşullarda deneyler (validasyon deneyleri) yapılarak, modelin seçilen arıtım hedeflerini ne kadar doğru ve temsil edici şekilde sağladığı sorgulanmıştır.

#### 4.2.1. KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

##### 4.2.1.1. Deneysel dizayn

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenenebilmesi için programa girilen kod değerlerinden giriş KOİ değerleri, KA'nın üretildiği ve kullanıldıktan sonra deşarj edildiği atıksulardaki konsantrasyonu dikkate alınarak 150-300-450-600-750 mg/L değerlerinde seçilmiştir. 150-750 mg/L KOİ<sub>0</sub> eşdeğerinde hazırlanan KA çözeltileri ile Foto-Fenton ileri oksidasyon deneyleri yapılmış ve ana madde giderimi (%) modellenmiştir. 4 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen KA giderimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KA giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setlerinden elde edilen sonuçlar.

| Deney Set No: | Y <sub>1</sub> (Deneysel) |
|---------------|---------------------------|
|               | KA Giderimi (%)           |
| 1             | 65±3                      |
| 2             | 80±4                      |
| 3             | 81±4                      |
| 4             | 93±5                      |
| 5             | 100±5                     |
| 6             | 77±4                      |
| 7             | 100±5                     |
| 8             | 87±4                      |
| 9             | 75±4                      |
| 10            | 93±5                      |
| 11            | 90±5                      |
| 12            | 100±5                     |
| 13            | 89±4                      |
| 14            | 93±5                      |
| 15            | 87±4                      |
| 16            | 70±4                      |
| 17            | 100±5                     |
| 18            | 81±4                      |
| 19            | 64±3                      |
| 20            | 100±5                     |
| 21            | 90±5                      |
| 22            | 81±4                      |
| 23            | 76±4                      |
| 24            | 88±4                      |
| 25            | 95±5                      |
| 26            | 92±5                      |

Modelce oluşturulan deney setlerinin tamamlanmasından sonra, elde edilen sonuçlarla modelce, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasında ampirik bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki ikinci derece polinom eşitlikleri ile ifade edilmiştir. 2. dereceden polinomal eşitlikler, hem kodlanmış (Denklem 4.1) hem de gerçek (Denklem 4.2) değişkenler cinsinden aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{KA Giderimi (\%)} = & 89.60 + 7.11 \times X_1 - 6.41 \times X_2 + 2.09 \times X_3 + 3.69 \times X_4 + 0.69 \times \\ & X_1 \times X_2 - 0.99 \times X_1 \times X_4 + 0.28 \times X_1 \times X_3 + 0.98 \times X_2 \times X_4 - 0.24 \times X_2 \times X_3 - 6.250 \times \\ & 10^{-3} \times X_4 \times X_3 - 1.86 \times (X_1)^2 - 0.098 \times (X_2)^2 - 0.41 \times (X_3)^2 - 1.09 \times (X_4)^2 \\ & (-2 \leq X_i \leq 2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{KA Giderimi (\%)} = & 45.46375 + 1.83387 \times t_r - 0.067453 \times \text{KOİ}_0 + 0.44637 \times \text{H}_2\text{O}_2 + \\ & 51.31875 \times \text{Fe}^{2+} + 4.62500 \times 10^{-4} \times \text{KOİ}_0 \times t_r - 0.49687 \times \text{Fe}^{2+} \times t_r + 0.032708 \times \text{KOİ}_0 \\ & \times \text{Fe}^{2+} - 1.62500 \times 10^{-4} \times \text{KOİ}_0 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 3.12500 \times 10^{-3} \times \text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2 + 2.81250 \times \\ & 10^{-3} \times \text{H}_2\text{O}_2 \times t_r - 0.018617 \times (t_r)^2 - 4.35185 \times 10^{-6} \times (\text{KOİ}_0)^2 - 4.11667 \times 10^{-3} \times \\ & (\text{H}_2\text{O}_2)^2 - 27.16667 \times (\text{Fe}^{2+})^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

(10 dk.  $\leq t_r \leq$  50 dk.; 150 mg/L  $\leq \text{KOİ}_0 \leq$  750 mg/L; 10 mM  $\leq \text{H}_2\text{O}_2 \leq$  50 mM; 0.2 mM  $\leq \text{Fe}^{2+} \leq$  1.0 mM)

Kodlanmış değerlere göre oluşturulan eşitlik (Denklem 4.1) incelendiğinde, KA giderimi (%) için “+7.11” olarak belirlenen  $X_1$  değişkenine ait katsayının pozitif ve ayrıca diğer katsayılardan daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla KA giderim verimini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin  $X_1$  katsayısı ile ifade edilen reaksiyon süresi ( $t_r$ ) olduğu görülmektedir. Buradan sonuçla, KA bağımlı değişkeni için, fotokimyasal arıtma süresinde artış, KA giderimininde (%) de artışa sebep olur. Giriş KOİ değeri için -6.41 değerini taşıyan  $X_2$  katsayısı, reaksiyon süresinden sonra KA giderimini (%) etkileyen en kuvvetli katsayıdır. Giriş KOİ değerine ait katsayının negatif oluşu bu parametrenin KA giderimi üzerindeki etkisinin “olumsuz”/negatif olduğuna işaret etmektedir. Bu durumda giriş KOİ konsantrasyonu arttıkça, kirlilik yükü arttığından, prosesin arıtma verimi düşecek ve bundan KA giderimi de olumsuz yönde etkilenecektir. Bu sonuç, arıtma veriminin, çözeltinin organik yükünün bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KA giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktılarının bir arada gösterildiği Çizelge 4.2 aşağıda sunulmaktadır.

**Çizelge 4.2:** KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KA giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktıları

| Deney Set No: | Y <sub>1</sub> (Deneysel) | Y <sub>1</sub> (Model) |
|---------------|---------------------------|------------------------|
|               | KA Giderimi (%)           | KA Giderimi (%)        |
| 1             | 65±3                      | 68                     |
| 2             | 80±4                      | 82                     |
| 3             | 81±4                      | 80                     |
| 4             | 93±5                      | 92                     |
| 5             | 100±5                     | 100                    |
| 6             | 77±4                      | 76                     |
| 7             | 100±5                     | 100                    |
| 8             | 87±4                      | 85                     |
| 9             | 75±4                      | 76                     |
| 10            | 93±5                      | 93                     |
| 11            | 90±5                      | 90                     |
| 12            | 100±5                     | 96                     |
| 13            | 89±4                      | 88                     |
| 14            | 93±5                      | 92                     |
| 15            | 87±4                      | 86                     |
| 16            | 70±4                      | 65                     |
| 17            | 100±5                     | 98                     |
| 18            | 81±4                      | 79                     |
| 19            | 64±3                      | 68                     |
| 20            | 100±5                     | 100                    |
| 21            | 90±5                      | 90                     |
| 22            | 81±4                      | 84                     |
| 23            | 76±4                      | 78                     |
| 24            | 88±4                      | 89                     |
| 25            | 95±5                      | 95                     |
| 26            | 92±5                      | 93                     |

Regresyonun kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi kullanılarak F-testiyle gerçekleştirilmektedir (Url-1). Varyans analizinde, bir ya da daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bir veya daha fazla bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılır ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde (%95, %99 gibi) anlamlı (önemli) olup olmadığı test edilir (Url-2). Varyans analizi için, kareler toplamlarına ek olarak, serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. F (Fisher) değeri ise, istatistiksel olarak, faktörlerin (değişkenlerin) değişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse, değişkenler (faktörler) değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyorlar demektir (Liu ve Chiou, 2005). KA giderimi (%) için oluşturulan modelin yeterliliğini test etmek amacıyla yapılan varyans analizine ait sonuçlar Çizelge 4.3’de sunulmaktadır.

**Çizelge 4.3:** KA’nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KA giderimi (%) için 2. dereceden modelin varyans analizi sonuçları

|                                                          | Kareler<br>Toplamı | Serbestlik<br>Derecesi | Ortalamanın<br>Karesi | F-Değeri | P>F      |
|----------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|----------|----------|
| Model                                                    | 2753.62            | 14                     | 196.69                | 18.17    | < 0.0001 |
| Kalan                                                    | 119.05             | 11                     | 10.82                 |          |          |
| Uyumsuzluk                                               | 119.05             | 10                     | 11.91                 |          |          |
| Saf Hata                                                 | 0                  | 1                      | 0                     |          |          |
| R <sup>2</sup> = 0.9586      Yeterli Hassasiyet = 15.447 |                    |                        |                       |          |          |

Çizelge 4.3’den de görüldüğü üzere KA giderimi (%) için elde edilen F-Değeri 18.17’dir. Söz konusu değer, % 0.01’den küçük bir ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir ( $P > F < 0.0001$ ). Burada,  $P > F$  değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdir.  $P > F$  değerleri 0.05’ten küçük ise, modelin anlamlı olduğunu, gösterir. 0.1 değerinden büyük olması ise anlamsız olduğunu belirtmektedir (Körbahtı, 2007; Körbahtı ve Rauf, 2009). Dolayısıyla model tahminlerinin son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. Yeterli hassasiyet değerinin ise 4’ten büyük olması istenmektedir çünkü yeterli hassasiyet değeri, modelin (2. dereceden polinom denklemlerle deneysel sonuçlar arasındaki) ilişkiyi tarif edebilmesi için uygundur (Körbahtı, 2007). KA giderimine ait yeterli hassasiyet değeri ise 15.447 olarak hesaplanmış olup, 4’den büyük olan bu değer model denkleminin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret



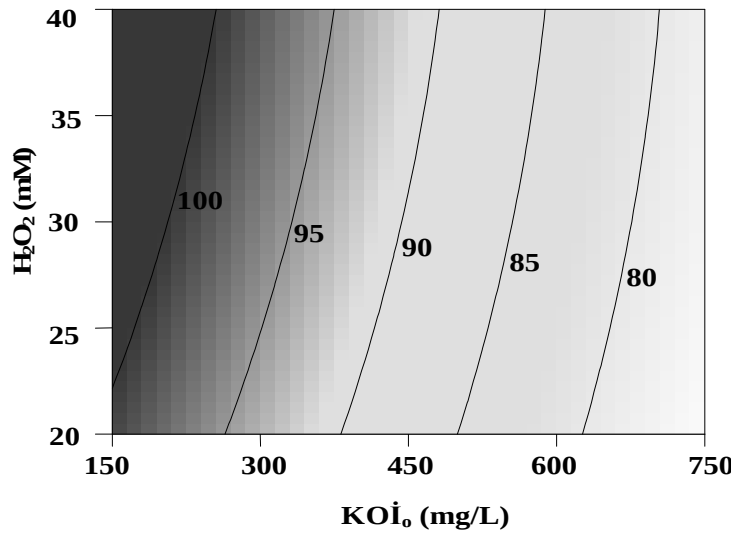
etmektedir. İkinci dereceden eşitliğe uygunluk ise,  $R^2$  ile ifade edilmektedir.  $R^2$  değerleri, bağımlı (cevap) değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür.  $R^2$  değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve ne kadar 1'e yaklaşırsa, modelin kestirimi o kadar iyidir (Liu ve Chiou, 2005; Jianfeng ve diğ., 2007; Aleboyeh ve diğ., 2008).  $R^2 = 1$  ise bağımlı değişkende meydana gelen değişmelerinin %100 ünün bağımsız değişken tarafından açıklandığını göstermektedir (Url-3). 0.9586 olarak elde edilen  $R^2$  değeri de modelin KA giderimini (%) yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.1.2. KA gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi

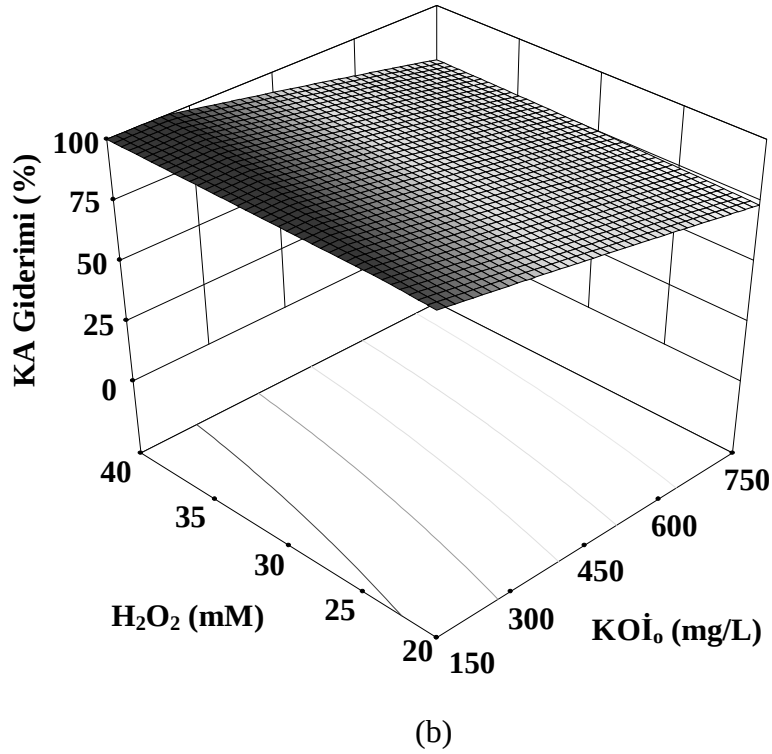
KA'nın Foto-Fenton prosesi ile gideriminin YYY ile modellenmesi çalışmalarında elde edilen sonuçların yorumlanması amacıyla, Design-Expert yazılımı kullanılarak modelin 2. dereceden polinomal eşitliklerine dayanan 2 boyutlu kontür grafikleri model tarafından oluşturulmuştur. Oluşturulan bu grafiklerle, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin birbirleriyle etkileşimini daha iyi görülebilmektedir.

#### Giriş KOİ ve $H_2O_2$ konsantrasyonlarının KA giderimi üzerine etkisi

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile  $H_2O_2$  konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Burada başlangıç  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu ile reaksiyon süresi bağımsız değişkenleri 0.6 mM ve 30 dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a)

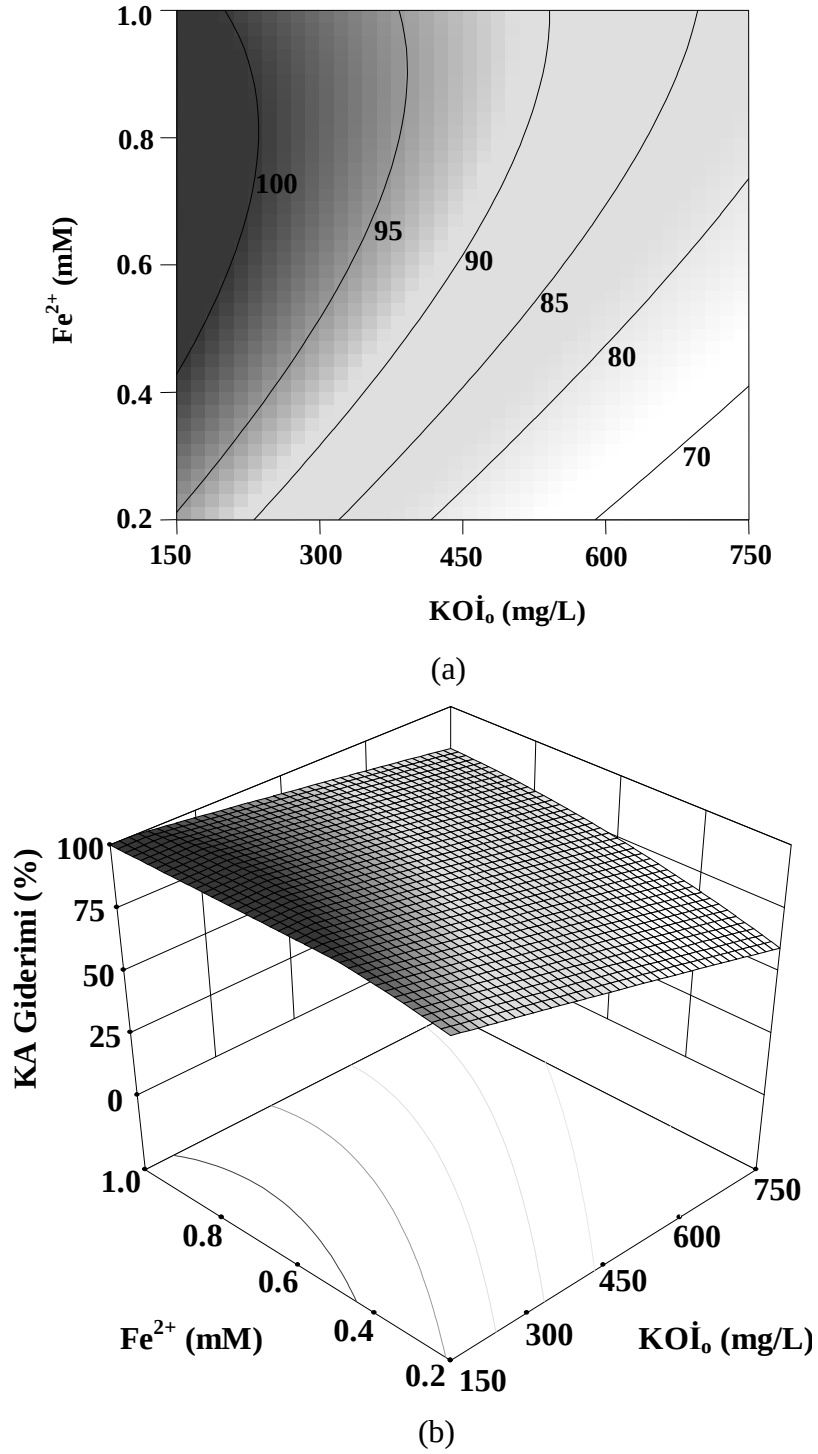


**Şekil 4.4:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ<sub>0</sub> değeri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe<sup>2+</sup> = 0.6 mM; t<sub>r</sub> = 30 dk.

Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere KA giderim verimi (%), tüm başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için artan organik kirlilik yüküne (giriş KOİ değeri) paralel olarak azalmaktadır. Örnek olarak giriş KOİ'si 150 mg/L civarında iken KA %100 verimle giderilmekte, 750 mg/L KOİ<sub>0</sub> değerine çıkıldığında ise verim % 80'in altına düşmektedir. Öte yandan, artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun % KA giderim verimi üzerindeki etkisi belirgin değildir.

#### **Giriş KOİ ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının KA giderimi üzerine etkisi**

Sabit başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 mM) konsantrasyonu ve reaksiyon süresinde (30 dk.) giriş KOİ değeri ile Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.5 :** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda  $\text{KOI}_0$  değeri ve  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunun KA giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 30$  mM;  $t_r = 30$  dk.

Şekil 4.5 incelendiğinde KA gideriminin (%) artan başlangıç  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu ile beraber arttığı görülmektedir. Artan  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunun KA giderimi üzerindeki olumlu etkisi, yüksek giriş  $\text{KOI}$  değerleri için daha fazladır. Bunun sebebi yüksek

organik kirlilik yüklerinin arıtımı için daha fazla reaktana ihtiyaç duyulması ve ortamda bulunan fazla  $Fe^{2+}$  iyonunun bu durumda daha verimli kullanılmasıdır. Örneğin, 300 mg/L giriş KOİ değerinde  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun 0.2 mM'den 0.8 mM'a çıkarılmasıyla KA giderimi %10 civarında bir artış gösterirken, 750 mg/L giriş KOİ değerine sahip KA çözeltisinde aynı miktardaki  $Fe^{2+}$  artışıyla beraber giderim verimi %20 oranında yükselmektedir. Artan giriş KOİ konsantrasyonunun KA giderim verimini olumsuz etkilediği Ek A.1'de bulunan Çizelge A.1'de model terimler için belirlenen ANOVA değerlerinden de açıkça görülmektedir.

#### **4.2.2. Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi**

##### **4.2.2.1. Deneysel dizayn**

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda bağımsız değişkenlerin organik karbon (KOİ, TOK) giderimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla YYY tarafından belirlenen koşullarda deneyler yapılmıştır. Söz konusu model deney setleri ile bu deney setlerinden elde edilen KOİ, TOK giderimleri (%) Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.4:** KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için YYY ile belirlenen model deneyleri ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar.

| Deney No: | Y <sub>2</sub> (Deneysel) | Y <sub>3</sub> (Deneysel) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|
|           | KOİ Giderimi (%)          | TOK Giderimi (%)          |
| 1         | 90±9                      | 84±8                      |
| 2         | 82±8                      | 97±10                     |
| 3         | 98±9                      | 100±10                    |
| 4         | 50±5                      | 26±3                      |
| 5         | 40±4                      | 31±3                      |
| 6         | 54±5                      | 36±4                      |
| 7         | 98±9                      | 98±10                     |
| 8         | 90±9                      | 84±8                      |
| 9         | 88±9                      | 91±9                      |
| 10        | 41±4                      | 22±2                      |
| 11        | 64±6                      | 42±4                      |
| 12        | 77±8                      | 100±10                    |
| 13        | 94±9                      | 92±9                      |
| 14        | 83±8                      | 74±7                      |
| 15        | 98±9                      | 100±10                    |
| 16        | 95±10                     | 100±10                    |
| 17        | 56±6                      | 40±4                      |
| 18        | 97±10                     | 100±10                    |
| 19        | 57±6                      | 41±4                      |
| 20        | 90±9                      | 87±9                      |
| 21        | 85±9                      | 89±9                      |
| 22        | 85±9                      | 74±7                      |
| 23        | 100±10                    | 94±9                      |
| 24        | 94±9                      | 92±9                      |
| 25        | 55±6                      | 42±4                      |
| 26        | 75±8                      | 92±9                      |

Deneyisel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimleri ile bağımsız değişkenler arasında kurulan ampirik ilişkiyi gösteren 2. dereceden polinomal eşitlikler, kodlanmış ve gerçek değişkenler cinsinden aşağıda verilmektedir:

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderimi (\%)} &= 89.50 + 6.10 \times X_1 - 11.77 \times X_2 + 9.28 \times X_3 + 4.13 \times X_4 + 3.00 \times \\ &X_1 \times X_2 - 3.00 \times X_1 \times X_4 + 1.32 \times X_1 \times X_3 + 0.71 \times X_2 \times X_4 + 4.56 \times X_2 \times X_3 - 0.16 \times \\ &X_3 \times X_4 - 4.05 \times (X_1)^2 - 1.04 \times (X_2)^2 - 6.90 \times (X_3)^2 - 0.15 \times (X_4)^2 \\ (-2 \leq X_i \leq 2) \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderimi (\%)} &= 15.00000 + 1.05700 \times t_r - 0.20244 \times \text{KOİ}_0 + 3.35000 \times \text{H}_2\text{O}_2 + \\ &61.87500 \times \text{Fe}^{2+} + 8.00000 \times 10^{-4} \times t_r \times \text{KOİ}_0 + 5.30000 \times 10^{-3} \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.60000 \times \\ &t_r \times \text{Fe}^{2+} + 0.023750 \times \text{KOİ}_0 \times \text{Fe}^{2+} + 3.04167 \times 10^{-3} \times \text{KOİ}_0 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.081250 \times \text{Fe}^{2+} \\ &\times \text{H}_2\text{O}_2 - 6.48000 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 4.61111 \times 10^{-5} \times (\text{KOİ}_0)^2 - 0.069000 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 - \\ &3.75000 \times (\text{Fe}^{2+})^2 \end{aligned}$$

$$(25 \text{ dk.} \leq t_r \leq 125 \text{ dk.}; 150 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ}_0 \leq 750 \text{ mg/L}; 10 \text{ mM} \leq \text{H}_2\text{O}_2 \leq 50 \text{ mM}; 0.2 \text{ mM} \leq \text{Fe}^{2+} \leq 1.0 \text{ mM}) \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} &= 84.40 + 9.23 \times X_1 - 18.60 \times X_2 + 12.42 \times X_3 + 4.31 \times X_4 + 4.77 \\ &\times X_1 \times X_2 + 2.66 \times X_1 \times X_3 - 3.48 \times X_1 \times X_4 + 1.72 \times X_2 \times X_4 + 9.83 \times X_2 \times X_3 + 1.31 \\ &\times X_3 \times X_4 - 5.79 \times (X_1)^2 - 2.79 \times (X_2)^2 - 3.41 \times (X_3)^2 + 0.86 \times (X_4)^2 \\ (-2 \leq X_i \leq 2) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \text{TOK Giderimi (\%)} &= 113.36250 + 1.28517 \times t_r - 0.33886 \times \text{KOİ}_0 - 0.84792 \times \text{H}_2\text{O}_2 + \\ &2.56250 \times \text{Fe}^{2+} + 1.27167 \times 10^{-3} \times t_r \times \text{KOİ}_0 + 0.010625 \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.69625 \times t_r \\ &\times \text{Fe}^{2+} + 6.55417 \times 10^{-3} \times \text{KOİ}_0 \times \text{H}_2\text{O}_2 + 0.057292 \times \text{KOİ}_0 \times \text{Fe}^{2+} + 0.65313 \times \text{H}_2\text{O}_2 \\ &\times \text{Fe}^{2+} - 9.26167 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 1.23935 \times 10^{-4} \times (\text{KOİ}_0)^2 - 0.034135 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 + \\ &21.53646 \times (\text{Fe}^{2+})^2 \end{aligned}$$

$$(25 \text{ dk.} \leq t_r \leq 125 \text{ dk.}; 150 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ}_0 \leq 750 \text{ mg/L}; 10 \text{ mM} \leq \text{H}_2\text{O}_2 \leq 50 \text{ mM}; 0.2 \text{ mM} \leq \text{Fe}^{2+} \leq 1.0 \text{ mM}) \quad (4.6)$$

% KOİ giderimi için kodlanmış değişkenler cinsinden ifade edilen model denkleminde (Denklem 4.3) bakıldığında 11.77 olarak belirlenen  $X_2$  değişkenine ait katsayının mutlak değer olarak diğer katsayılardan daha büyük ve negatif (-11.77) olduğu görülmektedir. KA için KOİ giderimini (%) en fazla etkileyen parametre  $\text{KOİ}_0$  olup,

bu parametrenin giderim verimi üzerindeki etkisi olumsuz olduğu söylenebilmektedir. Dolayısıyla artan başlangıç KOİ değerine paralel olarak arıtım KOİ giderim veriminin düştüğü söylenebilir.  $X_2$  değişkeninden sonraki en yüksek katsayı, başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonunu temsil eden  $X_3$ 'e aittir. +9.28 katsayısı ile  $X_3$  parametresi KOİ giderimi üzerinde en kuvvetli olumlu etkiye sahip parametredir. Bağımsız değişkenlerden giriş KOİ değeri ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun birbirleri ile etkileşimlerini gösteren  $X_2 \times X_3$ 'e ait +4.56 katsayısı, söz konusu etkileşimin de KOİ giderim verimini olumlu etkilediğini göstermektedir.  $X_1$  katsayısı ile gösterilen reaksiyon süresi ( $t_r$ )'nin KOİ giderimindeki etkisi,  $X_4$  ile gösterilen  $(Fe^{2+})$ 'nin KOİ giderimi üzerinde etkisinden daha çoktur.

Denklem 4.5'e bakıldığında ise KOİ gideriminde olduğu gibi TOK gideriminde de en kuvvetli etkiye sahip parametrenin -18.60 katsayısı ile  $X_2$ , yani giriş KOİ değeri olduğu görülmektedir. Bunu +12.42 katsayısı ile başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ve +9.23 katsayısı ile reaksiyon süresi değişkenleri takip etmektedir. KOİ<sub>0</sub>'ın aksine  $H_2O_2$  konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametrelerinin TOK giderim verimi üzerindeki etkisi olumludur, bu da beklenen bir sonuçtur. Parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelendiğinde ise, +9.83 katsayısına sahip giriş KOİ değeri ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun birbirleri ile etkileşimlerinin TOK giderimi üzerindeki etkisinin diğerlerinden fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5'te KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktıları tablo halinde sunulmuştur.

**Çizelge 4.5:** KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için YYY ile belirlenen model deneylerinde deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve model çıktıları

| Deney No: | Y <sub>2</sub> (Deneysel) | Y <sub>2</sub> (Model) | Y <sub>3</sub> (Deneysel) | Y <sub>3</sub> (Model) |
|-----------|---------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
|           | KOİ Giderimi (%)          | KOİ Giderimi (%)       | TOK Giderimi (%)          | TOK Giderimi (%)       |
| 1         | 90±9                      | 90                     | 84±8                      | 84                     |
| 2         | 82±8                      | 86                     | 97±10                     | 100                    |
| 3         | 98±9                      | 99                     | 100±10                    | 100                    |
| 4         | 50±5                      | 61                     | 26±3                      | 43                     |
| 5         | 40±4                      | 43                     | 31±3                      | 46                     |
| 6         | 54±5                      | 52                     | 36±4                      | 29                     |
| 7         | 98±9                      | 98                     | 98±10                     | 100                    |
| 8         | 90±9                      | 90                     | 84±8                      | 84                     |
| 9         | 88±9                      | 97                     | 91±9                      | 97                     |
| 10        | 41±4                      | 36                     | 22±2                      | 13                     |
| 11        | 64±6                      | 62                     | 42±4                      | 36                     |
| 12        | 77±8                      | 81                     | 100±10                    | 96                     |
| 13        | 94±9                      | 83                     | 92±9                      | 80                     |
| 14        | 83±8                      | 81                     | 74±7                      | 79                     |
| 15        | 98±9                      | 96                     | 100±10                    | 95                     |
| 16        | 95±10                     | 100                    | 100±10                    | 100                    |
| 17        | 56±6                      | 62                     | 40±4                      | 45                     |
| 18        | 97±10                     | 89                     | 100±10                    | 92                     |
| 19        | 57±6                      | 58                     | 41±4                      | 43                     |
| 20        | 90±9                      | 100                    | 87±9                      | 100                    |
| 21        | 85±9                      | 88                     | 89±9                      | 90                     |
| 22        | 85±9                      | 77                     | 74±7                      | 71                     |
| 23        | 100±10                    | 100                    | 94±9                      | 100                    |
| 24        | 94±9                      | 92                     | 92±9                      | 97                     |
| 25        | 55±6                      | 61                     | 42±4                      | 49                     |
| 26        | 75±8                      | 76                     | 92±9                      | 83                     |



Çizelge 4.6’da, KOİ ve TOK giderim verimleri için elde edilen varyans analizi sonuçları sunulmaktadır.

**Çizelge 4.6:** KA’nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için 2. dereceden model varyans analizi sonuçları

|                         | Kareler Toplamı             | Serbestlik Derecesi | Ortalamanın Karesi | F-Değeri | P>F    |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|----------|--------|
| KOİ giderimi (%)        |                             |                     |                    |          |        |
| Model                   | 8523.62                     | 14                  | 608.83             | 8.33     | 0.0006 |
| Kalan                   | 804.07                      | 11                  | 73.10              |          |        |
| Uyumsuzluk              | 804.07                      | 10                  | 80.41              |          |        |
| Saf Hata                | 0                           | 1                   | 0                  |          |        |
| R <sup>2</sup> = 0.9138 | Yeterli Hassasiyet = 11.226 |                     |                    |          |        |
| TOK giderimi (%)        |                             |                     |                    |          |        |
| Model                   | 17747.17                    | 14                  | 1267.65            | 8.40     | 0.0006 |
| Kalan                   | 1660.31                     | 11                  | 150.94             |          |        |
| Uyumsuzluk              | 1660.31                     | 10                  | 166.03             |          |        |
| Saf Hata                | 0                           | 1                   | 0                  |          |        |
| R <sup>2</sup> = 0.9145 | Yeterli Hassasiyet = 10.458 |                     |                    |          |        |

Modeller aynı zamanda, bağımsız değişkenlerin her birinin varyans analizi sonuçlarını da belirtmektedir. Bağımsız değişkenler için belirlenen bu değerler Ek A.1’deki Çizelge A.1’de KA giderimi ve Organik karbon giderimi için verilmiştir. Bir değişkenin, P>F değerlerinin 0.05’ten küçük olması, o değişkenin cevap üzerinde önemli ölçüde etkin olduğunu göstermekteydi. Bu değerlendirmeye göre, Çizelge A.1’de reaksiyon süresi ( $X_1$ ), giriş KOİ konsantrasyonu ( $X_2$ ), giriş  $H_2O_2$  miktarlarının ( $X_3$ ) KA, KOİ ve TOK cevap değişkenlerinin üzerinde etkin olduğunu, ancak giriş Fe(II) konsantrasyonunun ( $X_4$ ), TOK giderim verimi üzerinde etkisinin olmadığını görmek mümkündür.

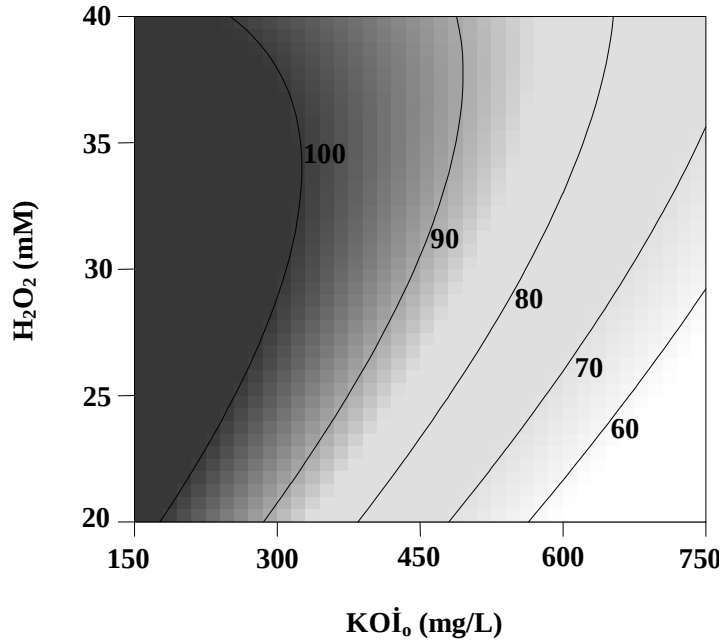
P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdi ve 0.05’ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmekteydi (Körbahtı, 2007; Körbahtı ve Rauf, 2009). Çizelge 4.6’dan da görüldüğü gibi KA’nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ giderimi (%) için bulunan F-Değeri 8.33, P>F ise 0.006’dır. Bu değerler % 0.06 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermekte ve model tahminlerinin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. 11.226 olarak bulunan yeterli hassasiyet değeri de model denkleminin KOİ giderimini tahmin etmede başarılı olduğunu göstermektedir. TOK giderimi için varyans analizi sonuçları değerlendirildiğinde F-Değeri ve P>F değerinin KOİ modeli için bulunanlara çok

yakın olduğu görülmektedir. TOK gideriminde yine % 0.06 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceği söylenebilmektedir. 10.458 olan yeterli hassasiyet değeri de 4'un üzerinde olup, model denkleminin başarılı olduğuna işaret etmektedir.  $R^2$  değerleri KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla, 0.9138 ve 0.9145 olarak bulunmuştur. 1'e yakın olan bu  $R^2$  değerlerinden uygulanan modelin gerçeği iyi bir şekilde yansıttığı sonucuna varılabilmektedir.

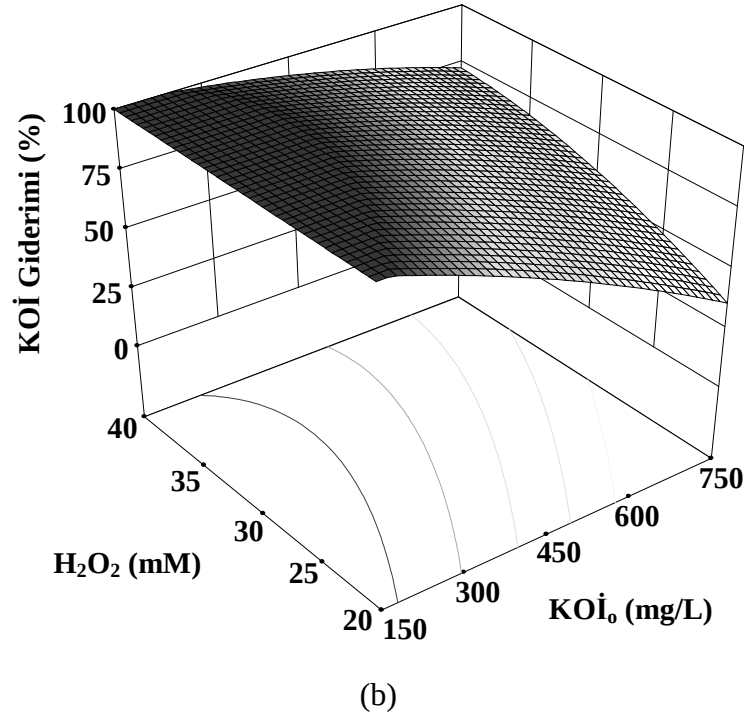
#### 4.2.2.2. Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi ve optimizasyonunda YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi

##### Giriş KOİ ve $H_2O_2$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.6'da sabit başlangıç  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu (0.6 mM) ve reaksiyon süresinde (75 dk.), giriş KOİ değeri ile  $H_2O_2$  konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren model grafikleri sunulmaktadır.



(a)

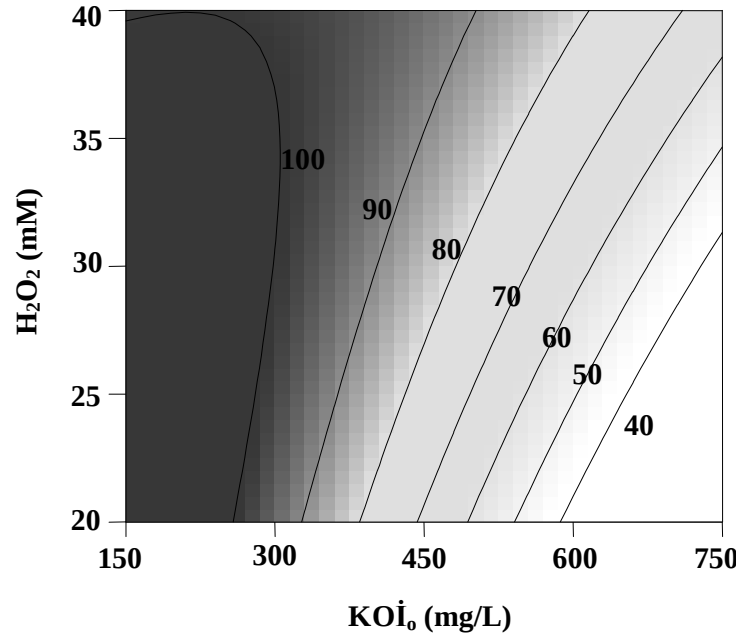


**Şekil 4.6:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ<sub>0</sub> değeri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. DeneySEL Koşullar: Fe<sup>2+</sup> = 0.6 mM; t<sub>r</sub> = 75 dk.

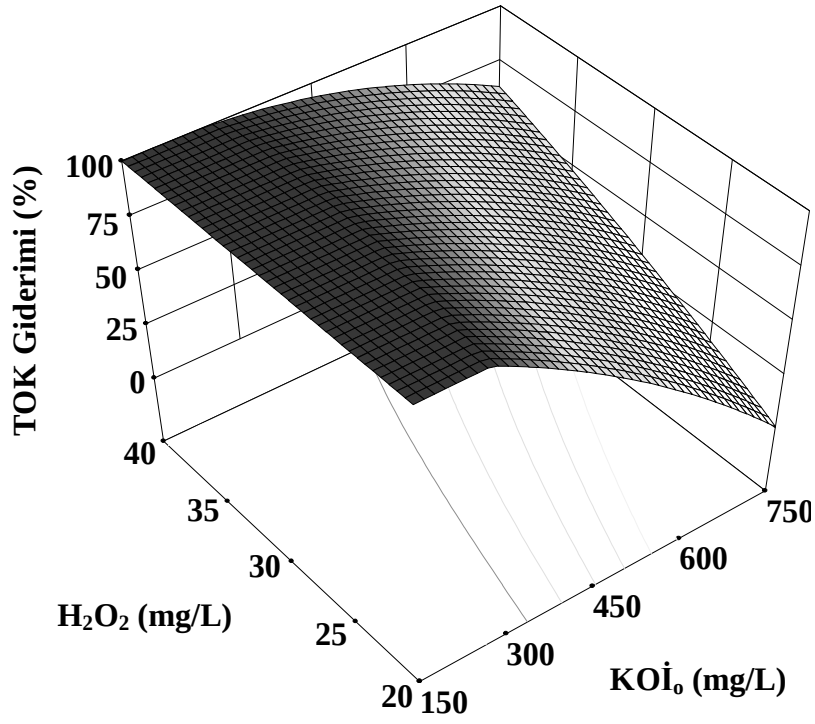
Şekil 4.6'ya bakıldığında artan organik karbon yüküyle birlikte KOİ giderim veriminde belirgin bir azalma olduğu göze çarpmaktadır. 300 mg/L'den küçük giriş KOİ değerleri için tüm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında %100 civarı bir verimle KOİ giderimi gerçekleşirken, 600 mg/L'den büyük KOİ<sub>0</sub> yüklerinde giderim verimi başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak %60'ın altına kadar düşebilmektedir. Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelendiğinde özellikle 450 mg/L'den büyük giriş KOİ değerleri için artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderim performansını olumlu etkilediği görülmektedir.

#### **Giriş KOİ ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi**

Giriş KOİ değeri ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisinin sunulduğu model grafikleri ise Şekil 4.7'de verilmektedir. Bu grafikler Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutularak oluşturulmuştur (Fe<sup>2+</sup> = 0.6 mM; t<sub>r</sub> = 75 dk.).



(a)



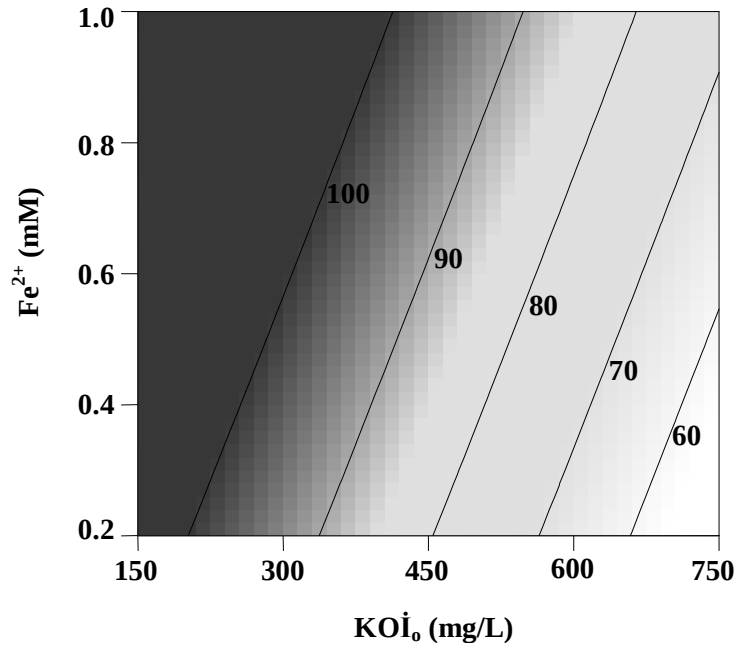
(b)

**Şekil 4.7:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda  $KOI_0$  değeri ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar:  $Fe^{2+} = 0.6$  mM;  $t_r = 75$  dk.

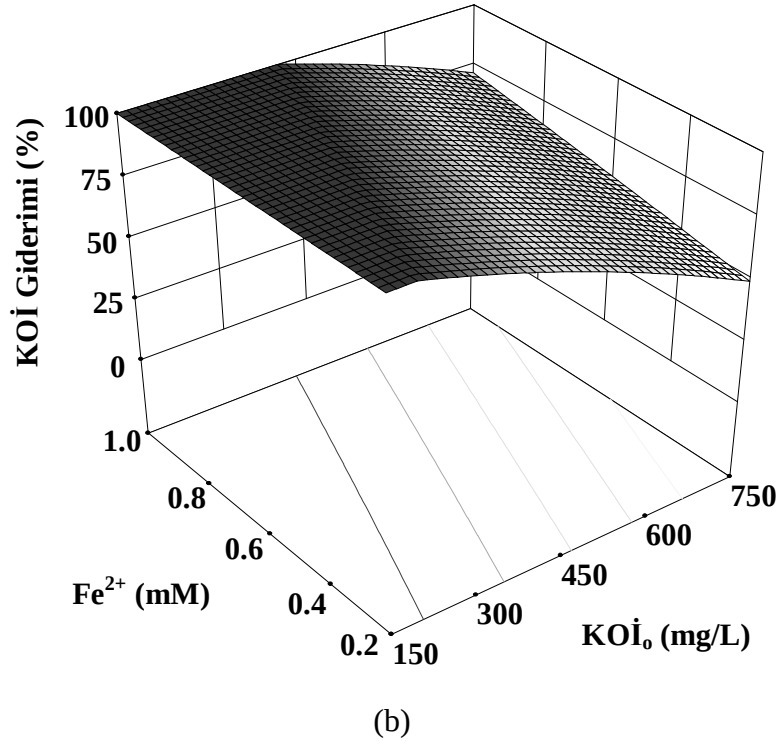
Şekil 4.7’den görüleceği üzere artan giriş KOİ değerinin TOK giderimi üzerindeki negatif etkisi KOİ giderimine kıyasla daha fazladır (bkz. Şekil 4.6). Başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonunun TOK giderimi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, 300 mg/L’den düşük giriş KOİ değerleri için  $H_2O_2$  miktarındaki değişimin belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Daha yüksek organik kirlilik yüklerinde ( $KOI_o > 450$  mg/L) ise verimli bir artım için daha fazla oksidana ihtiyaç duyulmakta olup, artan  $H_2O_2$  konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi olumludur.

#### **Giriş KOİ ve $Fe^{2+}$ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi**

KA’nin Foto-Fenton oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.8’de sunulmaktadır. Bu grafikler oluşturulurken başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu ve reaksiyon süresi  $H_2O_2 = 30$  mM ve  $t_r = 75$  dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a)

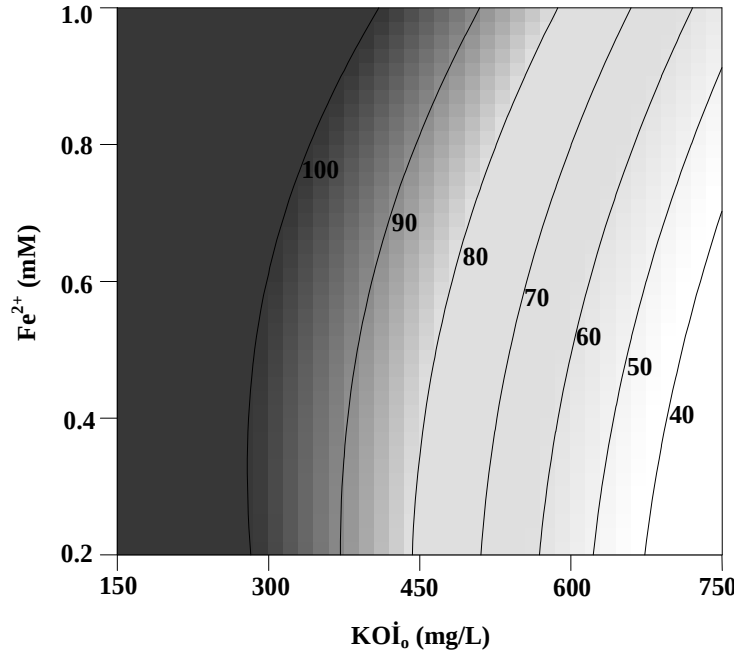


**Şekil 4.8 :** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda  $KOI_0$  değeri ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun  $KOI$  giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar:  $H_2O_2 = 30$  mM;  $t_r = 75$  dk.

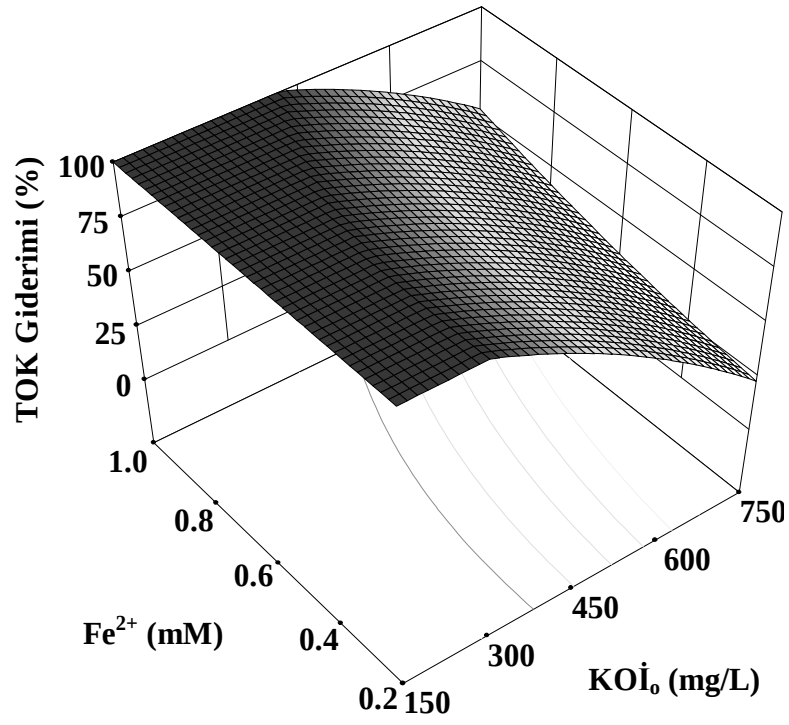
Şekil 4.8 incelendiğinde artan  $Fe^{2+}$  konsantrasyonun her noktada  $KOI$  giderimini arttırıcı bir etkisi olduğu görülmektedir.  $Fe^{2+}$ 'nin yüksek konsantrasyonlardaki  $\bullet OH$  tutucu etkisi, KA için söz konusu olmamıştır. 450 mg/L giriş  $KOI$  değeri için örnek verecek olursak; 0.2 mM  $Fe^{2+}$  kullanıldığında  $KOI$  giderim verimi % 80 civarında seyrederken, başlangıç  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun 1.0 mM'a artırılmasıyla verim % 95'in üzerine çıkmıştır. Daha önceki grafiklerde de görüldüğü üzere artan giriş  $KOI$  konsantrasyonu  $KOI$  giderim verimini düşürmektedir.

#### **Giriş $KOI$ ve $Fe^{2+}$ konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi**

Şekil 4.9'da TOK giderimi (%), giriş  $KOI$  değeri ile  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sunulmaktadır. Bu model grafiklerinde başlangıç  $H_2O_2$  konsantrasyonu 30 mM, reaksiyon süresinde ise 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a)



(b)

**Şekil 4.9:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda  $KOI_0$  değeri ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar:  $H_2O_2 = 30$  mM;  $t_r = 75$  dk.

Artan  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunun TOK giderimini (%) arttırıcı etkisinin KOİ için elde edilen değerlendirmeye benzer olduğu Şekil 4.8 ve 4.9 karşılaştırıldığında görülmektedir. 450 mg/L giriş KOİ yüküne sahip KA çözeltisi için 0.2 mM  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunda elde edilen TOK giderimi % 80 olup, 1.0 mM  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunda bu giderim verim % 90'ın üzerine çıkmıştır. Artan giriş KOİ değerinin, giderimi daha zor bir parametre olan ve oksidasyonun en son basamağını temsil eden TOK parametresi üzerindeki olumsuz etkisi KOİ'de olduğundan daha fazladır. 300 mg/L ve daha küçük giriş KOİ değerlerinde tam mineralizasyon gerçekleşirken, giriş KOİ değerinin 750 mg/L'ye çıkarılmasıyla TOK giderimi  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonuna bağlı olarak % 40'ın altına kadar düşmüştür.

#### **4.2.3. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KA ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu**

İstenilen yanıtlar için, optimum deneysel koşulların belirlenmesi YYY'nin en önemli amaçlarından biridir. Modelin sunduğu optimum deneysel koşullar, yanıtların tümünü en yüksek verim için istenilen aralıkta veya en azından birini istenilen değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için program tarafından oluşturulan modele hedeflenen giderim verimlerinin (Y-kodlu proses çıktılarının) belirtilmesi (bildirilmesi) gerekmektedir. Modeli işleten program, hedeflenen çıktılar doğrultusunda, farklı ve azalan “istenme” (desirability) değerlerine göre listelediği reaksiyon koşulları sunmaktadır. Bunların arasından en uygun/istenileni seçmek mümkündür. Çalışma kapsamında hedeflenen giderim verimleri, KA'nın ve sonunda KA'dan kaynaklanan organik maddenin i) kısmen ve ayrıca ii) tamamen oksidasyonunu sağlamaktır. Kısmen oksidasyon (KO) seçeneğinde, öncelikli hedef olarak yönetmelikte öngörülen alıcı ortam atıksu deşarj standartlarının (KOİ esas alındığı için 200 mg/L'nin) altına inilmesi seçilirken (SKKY, 2004), tamamen oksidasyon/mineralizasyon (TO) seçeneğinde ise KOİ ve TOK olarak ölçülen organik maddenin tamamen oksidasyonu (mineralizasyonu) hedeflenmiştir. Bu amaçla, KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla iki adet optimizasyon çalışması yapılmış olup, bu iki farklı çalışma; tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon (TO) ve fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyon (KO) hedeflenmesi halinde, optimum koşulların belirlenmesi için yürütülmüştür.



Optimizasyon prosedürü farklı giriş KOİ değerlerindeki (150-750 mg/L) KA çözeltileri için yürütülmüştür. Foto-Fenton prosesi ile KA arıtımında ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Çizelge 4.7’ de sunulmuştur.

**Çizelge 4.7:** KA’nın farklı giriş KOİ değerleri için kısmen ve tamamen oksidasyonunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

| Validasyon<br>Deney No | KOİ <sub>0</sub><br>(mg/L) | KOİ<br>Giderimi<br>Hedefi | TOK<br>Giderimi<br>Hedefi | Optimum<br>t <sub>r</sub> (dk.) | Optimum<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mM) | Optimum<br>Fe <sup>2+</sup><br>(mM) | İstenme |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|---------|
| 1                      | 150-TO                     | maksimize et              | aralık içerisinde tut     | 51                              | 37.7                                             | 0.7                                 | 1.0     |
| 2                      | 300-TO                     | maksimize et              | aralık içerisinde tut     | 58                              | 30.7                                             | 0.7                                 | 1.0     |
| 3                      | 450-TO                     | maksimize et              | aralık içerisinde tut     | 83                              | 37.5                                             | 0.8                                 | 1.0     |
| 4                      | 450-KO                     | 60*                       | aralık içerisinde tut     | 55                              | 20.0                                             | 0.4                                 | 1.0     |
| 5                      | 600-KO                     | 70*                       | aralık içerisinde tut     | 62                              | 34.2                                             | 0.4                                 | 1.0     |
| 6                      | 750-KO                     | 76*                       | aralık içerisinde tut     | 75                              | 38.5                                             | 0.6                                 | 0.9     |

*\*Alıcı ortam KOİ deşarj kriteri için giriş KOİ değerine bağı olarak gerekli % KOİ gideriminin sağlanması hedeflenmektedir.*

KA’nın Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonu için model tarafından oluşturulanve Çizelge 4.6’da gösterilen optimum koşullarda 6 adet Foto-Fenton deneyi yürütülmüştür. Bu koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçlar Çizelge 4.8’de sunulmuştur.

Optimum reaksiyon süresi için hesaplanan model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine yakın olup, bu durum KA için oluşturulan model denklemlerinin organik karbon giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir. Deneysel sonuçların model sonuçları ile kıyaslanması sırasında deneysel veriler için belirlenen hata aralıkları (ana madde için  $\pm$  % 5, KOİ ve TOK için  $\pm$  % 10) dikkate alınarak kıyaslama yapılmıştır.

**Çizelge 4.8:** KA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen KA, KOİ ve TOK giderimleri (%)

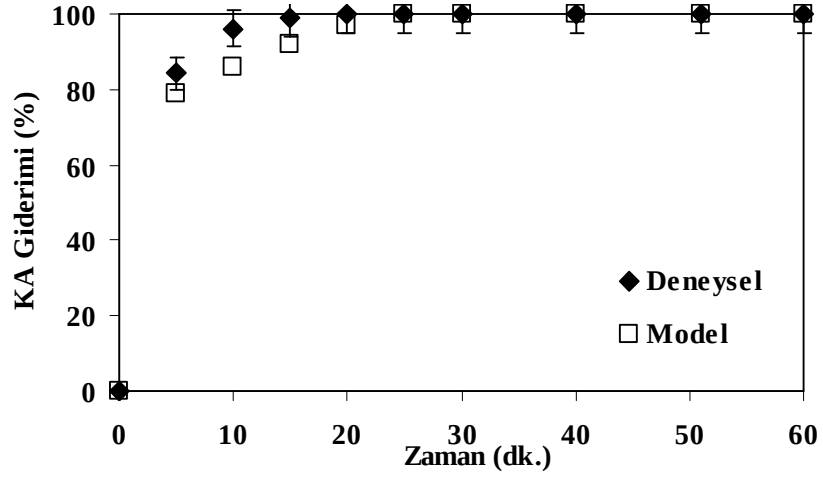
| Valid. Deney No | KOİ <sub>0</sub> (mg/L) | t <sub>r</sub> (dk.) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM) | Fe <sup>2+</sup> (mM) | KA giderimi (%) |          | KOİ giderimi (%) |          | TOK giderimi (%) |          |
|-----------------|-------------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                 |                         |                      |                                    |                       | Model           | Deneysel | Model            | Deneysel | Model            | Deneysel |
| 1               | 150-TO                  | 51                   | 37.7                               | 0.7                   | 100             | 100±5    | 100              | 100±10   | 100              | 94 ± 9   |
| 2               | 300-TO                  | 58                   | 30.7                               | 0.7                   | 100             | 100±5    | 100              | 99 ±10   | 97               | 91 ± 9   |
| 3               | 450-TO                  | 83                   | 37.5                               | 0.8                   | 100             | 100±5    | 97               | 95 ±10   | 100              | 97 ± 10  |
| 4               | 450-KO                  | 55                   | 20.0                               | 0.4                   | 90              | 95±5     | 60               | 74 ± 7   | 55               | 48 ± 5   |
| 5               | 600-KO                  | 62                   | 34.2                               | 0.4                   | 100             | 96±5     | 69               | 74 ± 7   | 55               | 56 ± 6   |
| 6               | 750-KO                  | 75                   | 38.5                               | 0.6                   | 100             | 100±5    | 73               | 78 ± 8   | 61               | 65 ± 7   |

Şekil 4.10-4.15'da ise validasyon deneylerine ait modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar zamana karşı ana madde, KOİ ve TOK giderimleri cinsinden verilmektedir. KOİ ve TOK bağımlı değişkenleri için modellenmenin yapıldığı reaksiyon süresi aralığı (25-125dk.) dikkate alınarak, bu parametreler için 25. dk.'dan sonraki giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

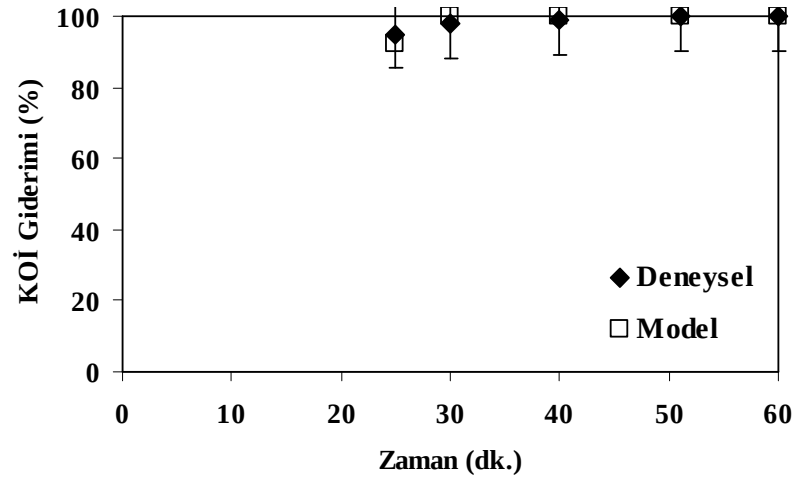
#### 4.3. Modelin Sınanması (Validasyon Deneyleri)

##### 4.3.1. 150 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

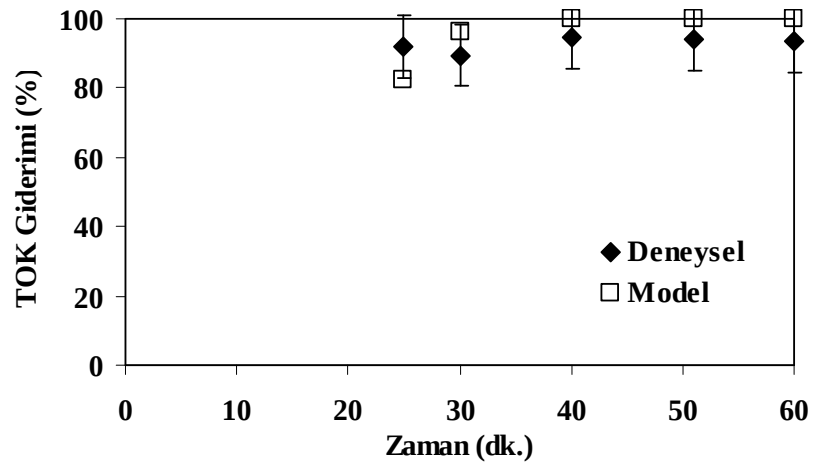
Deneysel çalışmada seçilen en düşük giriş KOİ değerine sahip 150 mg/L KA sulu çözeltisi ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyleri sonucunda elde edilen deneysel sonuçlar ile bu optimum koşullarda model tarafından öngörülen çıktılar kıyaslandığında, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 60 dk.'lık arıtım süresi sonunda sırasıyla % KA, KOİ ve TOK giderimleri deneysel olarak % 100, % 100 ve % 94 olarak bulunmuştur. Modelin öngördüğü çıktılar ise sırasıyla KA, KOİ ve TOK için % 100'dür. Bu durumda deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile model çıktılarının oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.



(a)



(b)

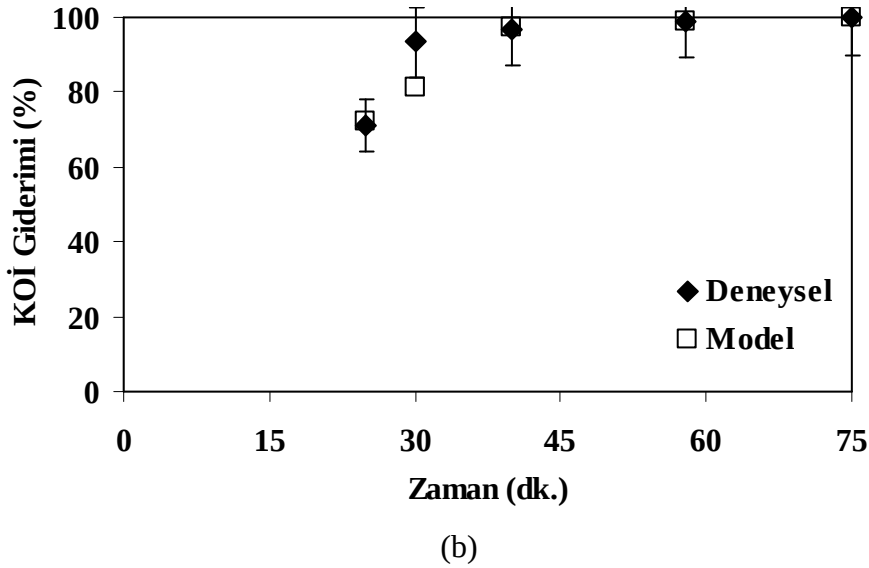
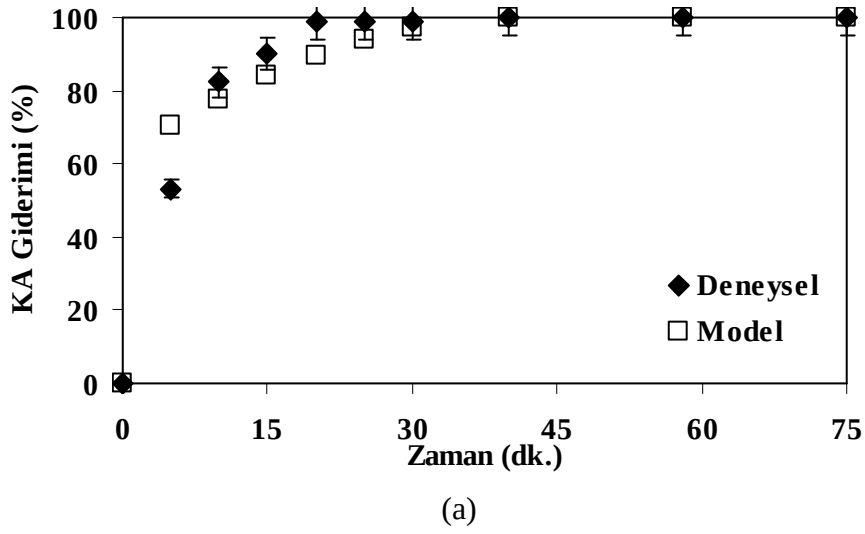


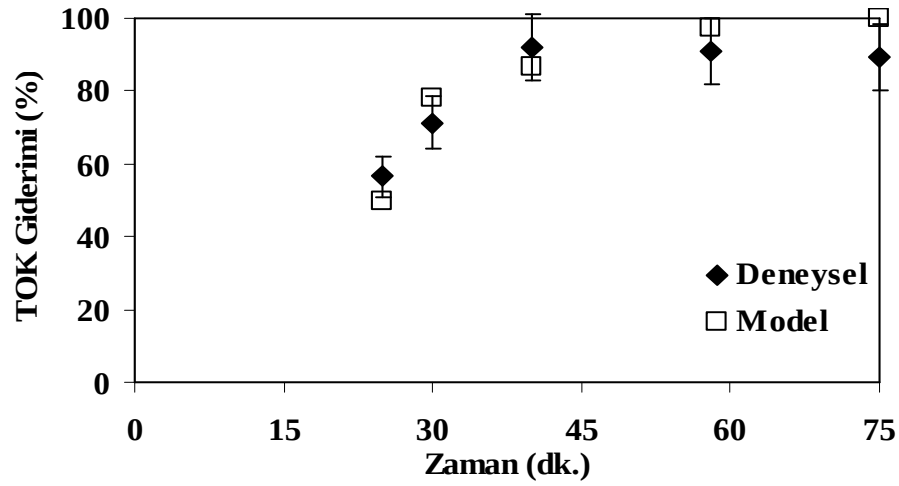
(c)

**Şekil 4.10:** 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 262$  mg/L;  $TOK_0 = 52$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM; pH = 3.0.

#### 4.3.2. 300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

300 mg/L giriş KOİ değeri ile gerçekleştirilen deney sonucunda 75 dk.'lık reaksiyon süresinde deneysel olarak sırasıyla KA, KOİ ve TOK için %100, %100 ve %90 giderim verimleri elde edilmiştir. Model her 3 giderim için çıktı olarak ise %100 giderim verimi öngörmüştür. Bu durumda Şekil 4.11'den deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile model çıktılarının oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.



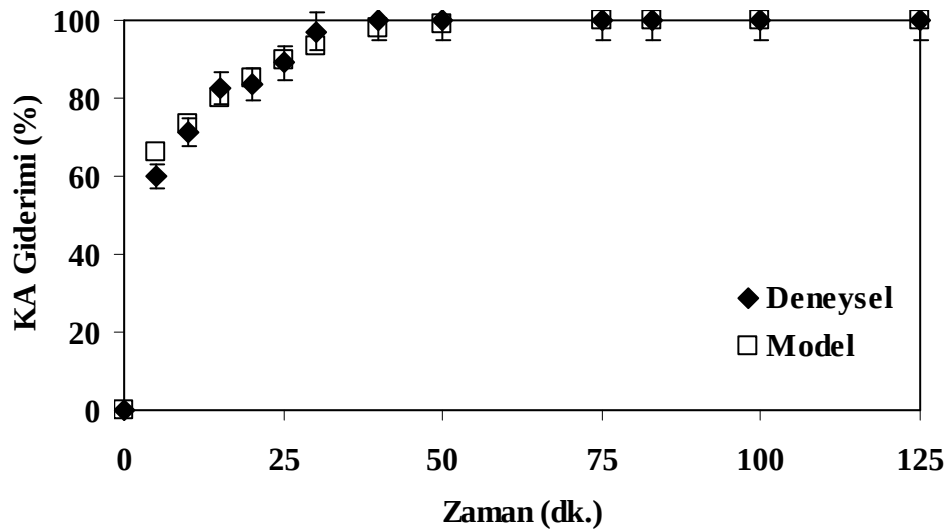


(c)

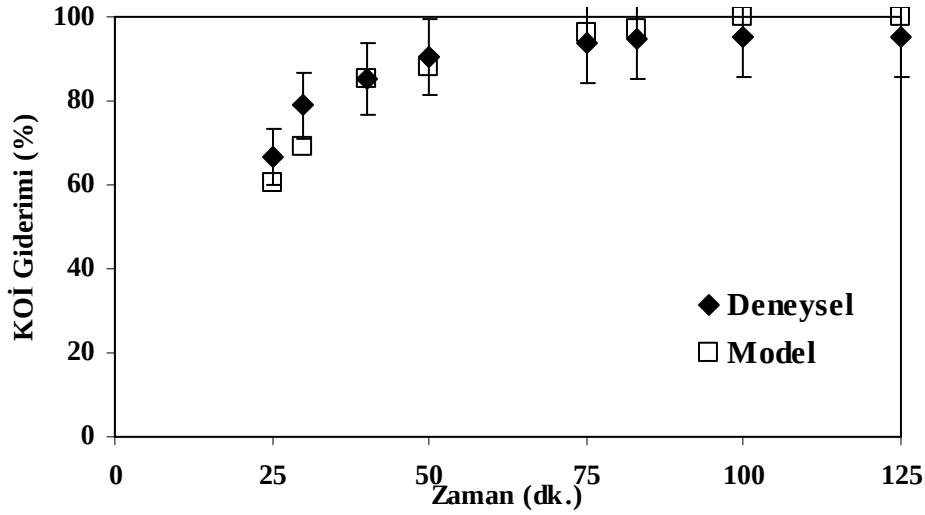
**Şekil 4.11:** 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 503$  mg/L;  $TOK_0 = 102$  mg/L;  $H_2O_2 = 30.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM; pH = 3.0.

#### 4.3.3. 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

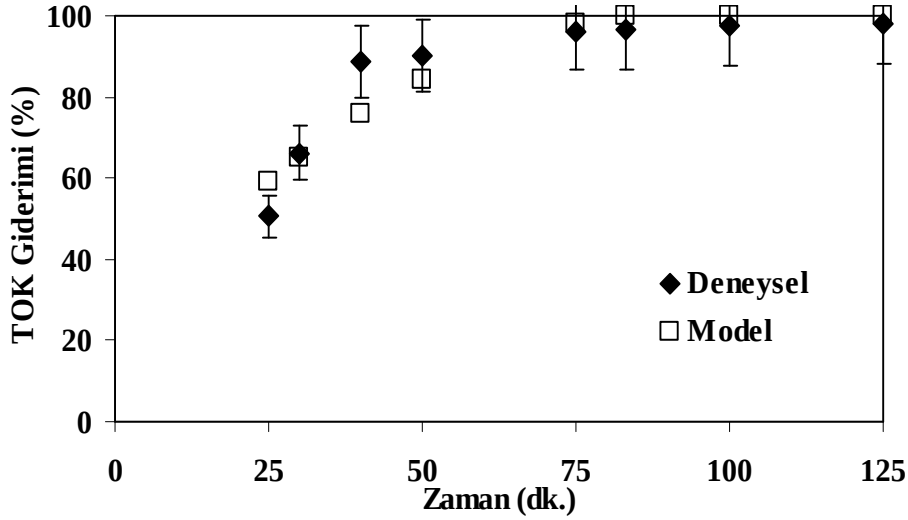
Şekil 4.12'den giriş KOİ değeri 450 mg/L olan ve TO'nun hedeflendiği validasyon deneyinde, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile model tahminlerinin KA giderimi için bütün dakikalar için oldukça uyumlu olduğu, ancak KOİ ve TOK giderimleri için ilk birkaç dakika dışında oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



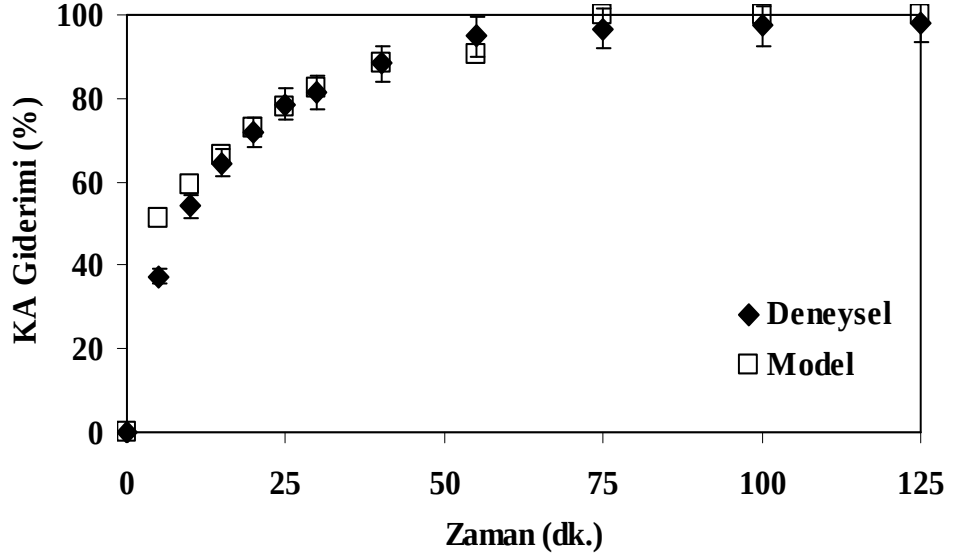
(c)

**Şekil 4.12:** 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 791$  mg/L;  $TOK_0 = 155$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.8$  mM; pH = 3.0.

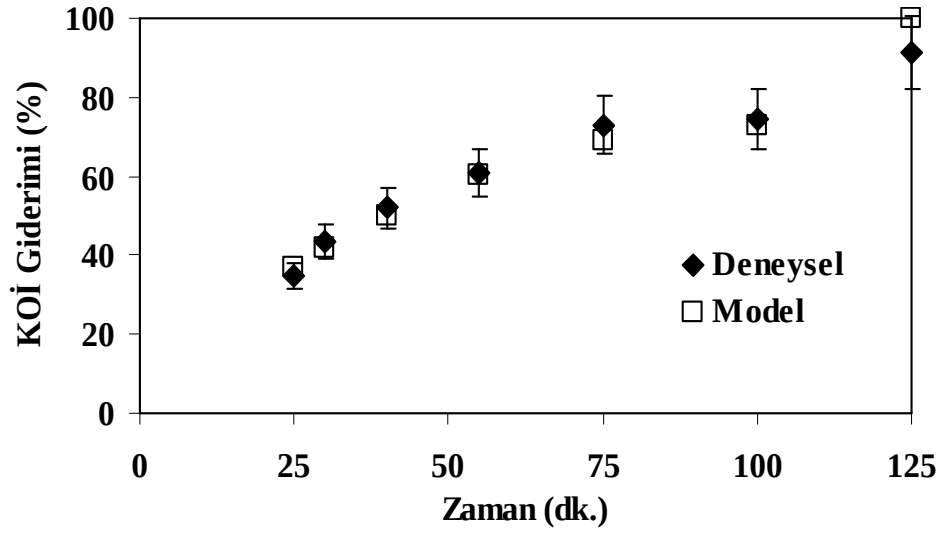
#### 4.3.4. 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

Deneysel koşulların  $KOİ_0 = 450$  mg/L,  $KA_0 = 812$  mg/L;  $TOK_0 = 156$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM; pH = 3.0 olduğu ve KA'nın kısmen oksidasyonunun hedeflendiği koşullarda 125 dk. sonunda KA, KOİ ve TOK giderimleri deneysel olarak sırasıyla % 98, % 91 ve %71 olarak bulunurken, model ise % 100,% 100 ve %72 çıktılarını öngörmüştür.

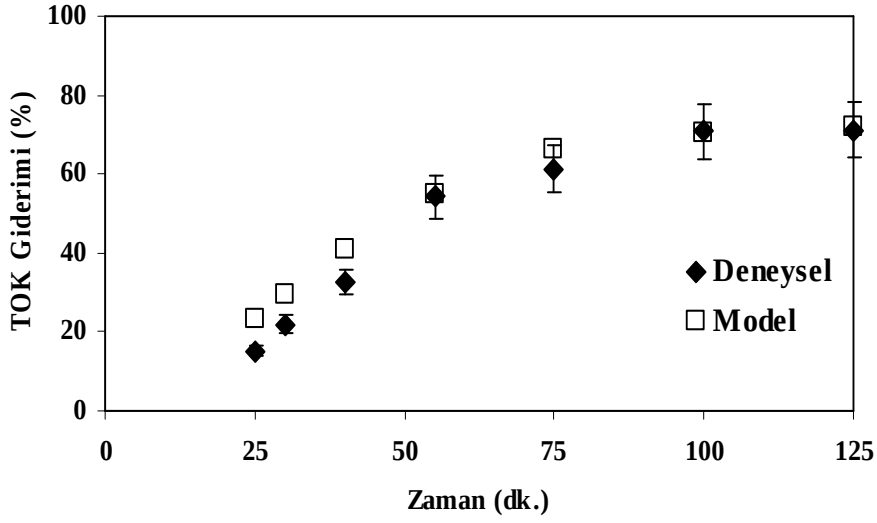
Bu deneyde, KA ve KOİ giderimleri açısından deneysel sonuçlar ile model çıktılarının her bir dakika için oldukça iyi örtüştüğü görülmektedir. Deneyde TOK gideriminde öngörülen birkaç giderim (%) hariç tüm sonuçlar, deneysel veriler için belirlenen hata aralıkları (ana madde için  $\pm \% 5$ , KOİ ve TOK için  $\pm \% 10$ ) içinde kalmaktadır. Bütün bu sonuçlar Şekil 4.13’de sunulmuştur.



(a)



(b)

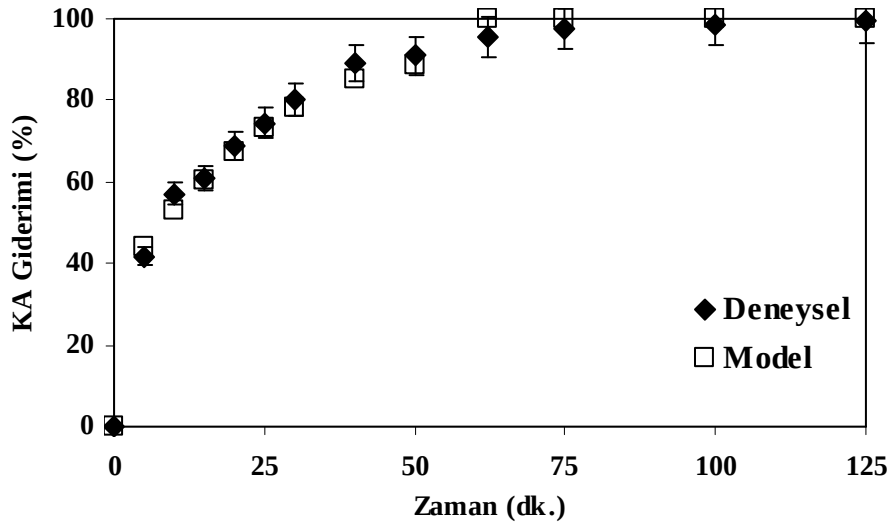


(c)

**Şekil 4.13:** 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 791$  mg/L;  $TOK_0 = 155$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM; pH = 3.0.

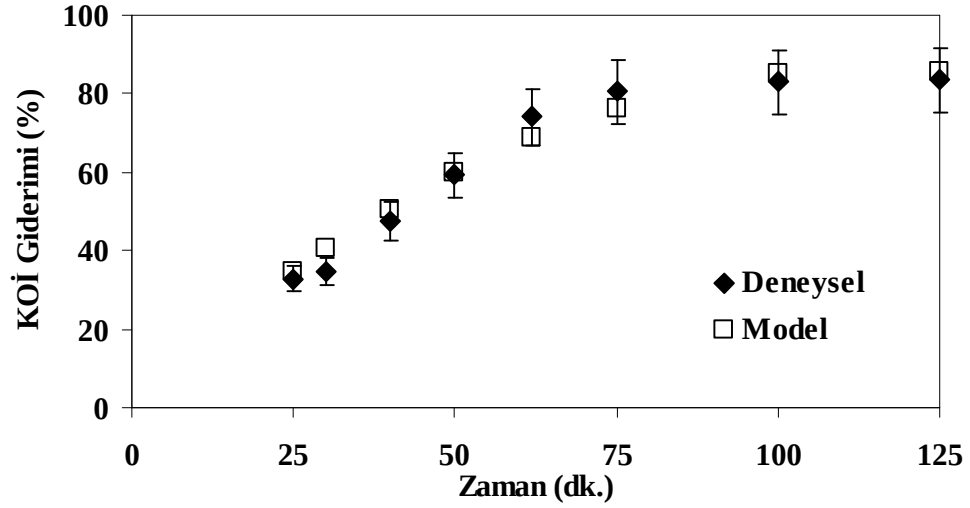
#### 4.3.5. 600 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

600 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile gerçekleştirilen ve kısmen oksidasyonun hedeflendiği deneyde (Şekil 4.14) KA, KOİ ve TOK giderim verimleri için elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminlerinin birbirine oldukça yakın olduğu göze çarpmaktadır.

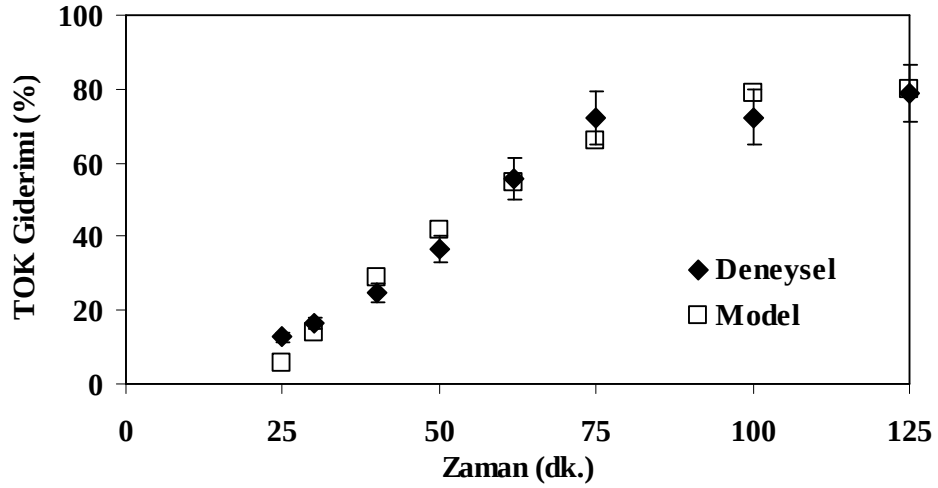


(a)





(b)

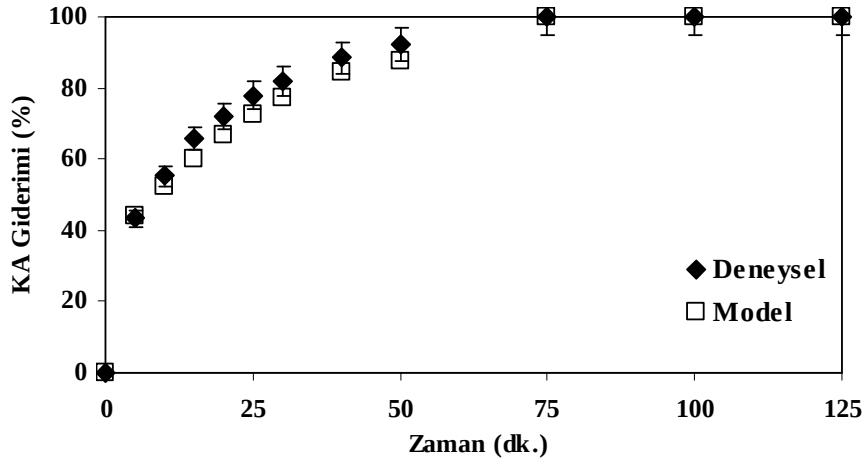


(c)

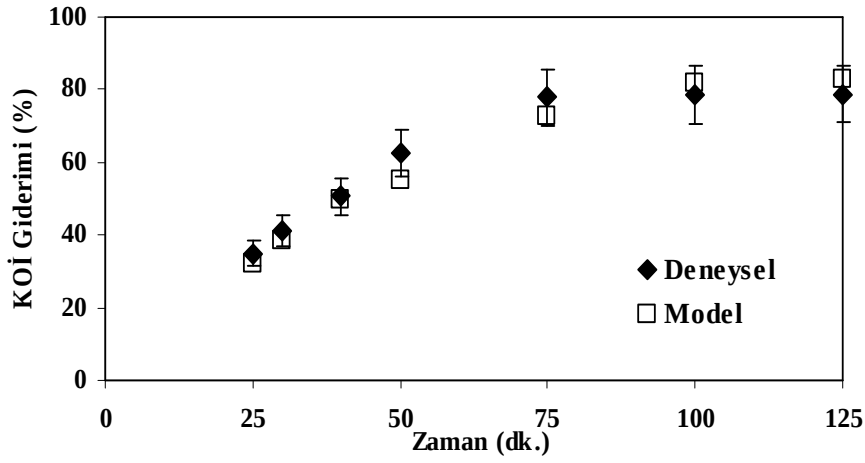
**Şekil 4.14:** 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 1076$  mg/L;  $TOK_0 = 206$  mg/L;  $H_2O_2 = 34.2$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM; pH = 3.0.

#### 4.3.6. 750 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

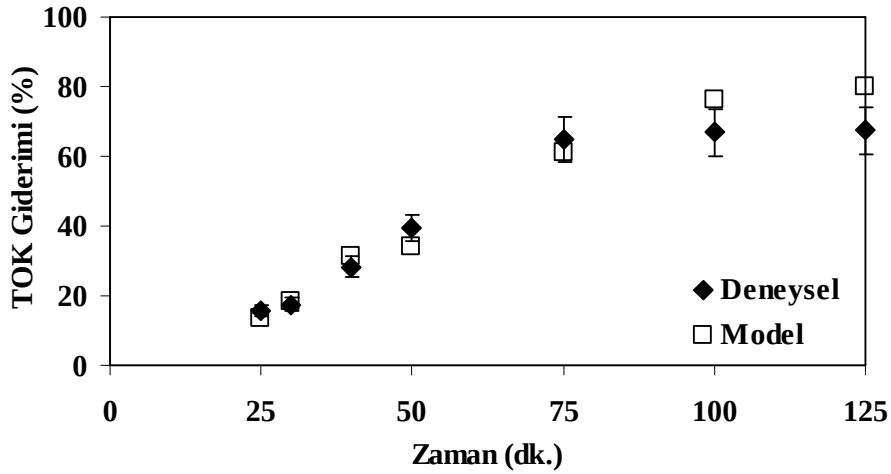
Kısmen oksidasyonun hedeflendiği başlangıç koşullarında 750 mg/L giriş KOİ için yürütülen fotokatalitik arıtım süresi sonunda deneysel sonuçlar ile modele ait çıktıların KA, KOİ ve TOK giderimleri açısından uyuşmakta olduğu Şekil 4.15’de görülmektedir. Buna göre, toplam arıtma süresi sonunda % 100, 79 ve 68 giderim verimleri KA, KOİ ve TOK deneysel olarak elde edilmiştir. Buna paralel olarak modelin öngördüğü KA, KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla % 100, 83 ve 80’dir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.15:** 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b), TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar:  $KA_0 = 1298$  mg/L;  $TOK_0 = 255$  mg/L;  $H_2O_2 = 38.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.6$  mM; pH = 3.0.

#### 4.4. Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları

Biyolojik arıtma, (foto)kimyasal arıtmadan elektrik enerjisi gereksinimleri ve işletme maliyetleri açısından çok daha avantajlıdır. Ancak, kimyasal ve biyokimyasal arıtma kombinasyonu, biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan endüstriyel atıksuların arıtımında en ekonomik, uygun ve etkili bir seçenektir. ISO 8192 aktif çamur inhibisyon test protokolü, model kirletici ve onun oksidasyon ara ürünlerinin aktif çamur oksijen tüketim hızının üzerindeki inhibisyon etkilerinin belirlenmesi için uygun bir araçtır. Bu method ile, K-asit'in oksidasyon ara ürünlerinin sucul ortamda özellikle aerobik biyolojik arıtma sistemlerindeki bakteri kominiteleri üzerindeki etkilerini tahmin etmek için bilgi toplamada yardımcı olacaktır (Arslan-Alaton ve diğ. baskıda).

İleri oksidasyon proseslerinin yüksek maliyeti, bu yöntemlerin biyolojik arıtma ile kombinlenebilirliğini uygun kılmaktadır. Biyolojik parçalanabilirliği düşük bileşikler içeren atıksuların İOP ile oksidasyonu, genellikle oksitlenmiş formdaki ürünlerin ve biyolojik olarak kolay parçalanabilir düşük moleküler ağırlıklı asitlerin oluşumunu sağlar. Toksik bileşikler için, toksisiteye bağlı olarak hiçbir inhibisyonun gözlenmediği noktaya kadar İOP kullanılabilmektedir (Url-6).

Antibiyotikler, ticari parlaticılar ve organik tekstil atıksuları gibi zenobiyotik kimyasalların, aerobik biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduğu bilinmektedir. Ancak biyolojik parçalanmaya dayanıklı toksik kirleticileri içeren endüstriyel atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile ön arıtımı biyolojik olarak arıtılabilir, daha az toksik oksidasyon ara ürünlerinin oluşumunu sağlamaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilirliğinin yanında, atıksuyun toksisite parametresi İOP'nin etkinliği hakkında da bilgi verir. Bu sonuç, tekstil boyar maddelerini ve boya banyosu atıksularını arıtmak amacıyla Fenton reaktanı, ozonlama, fotokatalitik arıtım yöntemleri, Foto-Fenton prosesi ve ultrasonik İOP yöntemlerini ve *Daphnia magna* Microtox ve Aktif çamur inhibisyon toksisite test prosedürlerini kullanarak birçok çalışma tarafından kanıtlanmıştır (Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007).

Yapılan deneysel çalışmalar, fonksiyonel grupları fazla olan benzen sülfonatların ve naftalen sülfonatların biyolojik ayrışmaya dirençli olduklarını göstermiştir. Toksisite deneyleri, söz konusu biyolojik olarak zor ayrışan kirleticilerin seçilen test organizmaları üzerinde herhangi bir toksik etki yaratmadıklarını ortaya koymuştur (Tan ve diğ., 2004).

#### **4.4.1 KA'nın oksidasyon ara ürünlerinin toksisitelerinin belirlenmesi**

Çeşitli deneysel çalışmalarda fotokimyasal ön oksidasyonun biyolojik arıtmaya olumlu etkisi olduğundan bahsedilmektedir (Adams ve Kuzhikannil, 2000; Ledakowicz ve diğ., 2001). Bu olumlu etki, kısmen oksidasyonla organik kirleticilerin, daha kolay parçalanabilir yapılara dönüşmesindendir. Bununla birlikte, fotokimyasal oksidasyon sonrası oluşan ara ürünlerin, ana maddeden daha az toksik olması şarttır. Bu amaçla, KA'nın Foto-Fenton prosesi ile tam ve kısmen oksidasyonunda, reaksiyon sırasında oluşabilecek ara ürünlerin aktif çamur sistemlerine toksik etkisinin olup olmadığı belirlenmek istenmiştir. Bu amaçla YYY ile oluşturulan modelin verdiği tam ve kısmen oksidasyon koşullarında farklı giriş KOİ değerlerinde ve farklı arıtma sürelerinde Foto-Fenton deneyleri gerçekleştirilmiş ve deneyler sonunda elde edilen numuneler ile aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür.

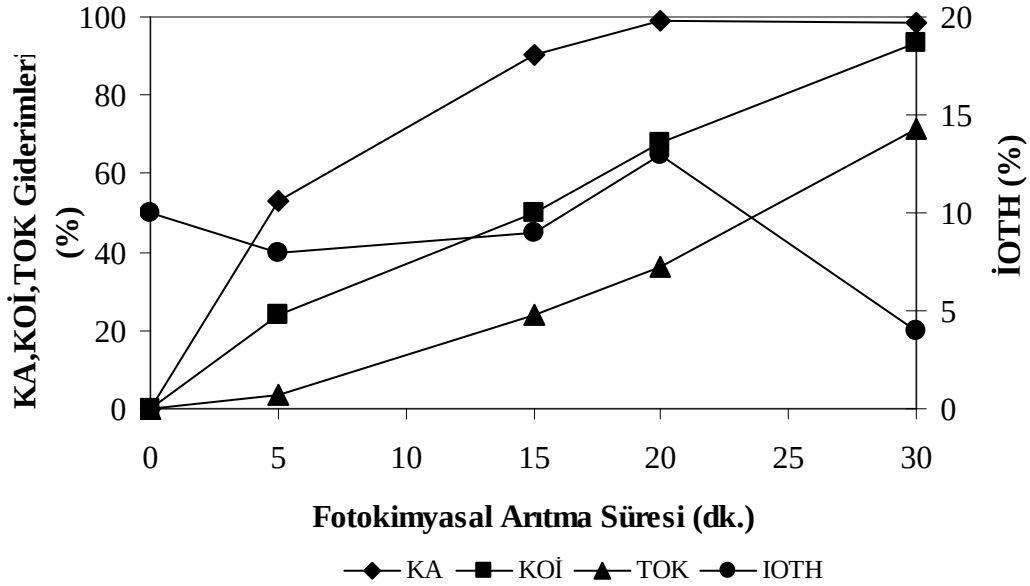
#### **300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi**

Başlangıç giriş KOİ değeri 300 mg/L olan bu deneyde, arıtma süreleri 0, 5, 15, 20 ve 30 dk. olarak seçilmiştir. Bu arıtma süreleri sonunda KA'dan daha toksik ara ürünlerin oluşup oluşmadığı araştırılmıştır.

Şekil 4.16'da, 300 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA'nın TO için optimize edilen Foto-Fenton prosesi ile fotokatalitik arıtımı için arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK ve  $I_{OTH}$  (aktif çamur inhibisyon değerleri, % olarak) giderimlerindeki değişimleri göstermektedir.

Arslan-Alaton ve Teksoy, (2007), sentetik asit boya banyosu atıksuyu (SADB)'nin Fenton reaktanı ile ön arıtılabilirliğini ve bu ön arıtılabilirlik sonuçlarının (SADB)'nin akut toksisitesini nasıl etkileyeceği hakkında çalışmışlardır. ISO 8192 Aktif çamur inhibisyon test ile değerlendirdikleri akut toksisite ile ilgili olarak, arıtılmamış (SADB)'nin  $EC_{50}$  değeri KOİ cinsinden 311 mg/L olarak bulunmuştur.

Fenton reaktanı ile ön arıtım yapıldığında ise, herhangi bir toksik etkinin olmadığı görülmüştür. Yani bir başka deyişle, (SADB)'nin inhibisyon etkisi, Fenton reaktanı ile ön arıtımı yapıldığında tamamen giderilebilmiştir.



**Şekil 4.16:** 300 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA ile TO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK giderimleri ve  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri. Deneyel koşullar:  $KOİ_0 = 300$  mg/L,  $KA_0 = 503$  mg/L;  $TOK_0 = 102$  mg/L;  $H_2O_2 = 30.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM;  $pH_0 = 3.0$ .

$KOİ_0 = 300$  mg/L,  $KA_0 = 503$  mg/L;  $TOK_0 = 102$  mg/L;  $H_2O_2 = 30.7$  mM;  $Fe^{2+} = 0.7$  mM;  $pH_0 = 3.0$  reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen Foto-Fenton deneylerinde 30 dk. sonunda, KA konsantrasyonları 503 mg/L'den 6 mg/L'ye, KOİ 300 mg/L'den 19 mg/L'ye, TOK ise 102 mg/L'den düşmüştür. Arıtılmamış KA sulu çözeltisi için  $\dot{I}_{OTH}$  değeri ise başlangıçta % 10 iken 30 dk. arıtım süresi sonunda bu değerin % 4'e düştüğü görülmektedir. Diğer arıtma süreleri için  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri yaklaşık olarak aynı kalmıştır. Bu nedenle arıtma süresindeki artışa bağlı olarak KA'dan daha toksik ara ürünlerin oluşmadığı söylenebilir. Başka bir deyişle, 0, 5, 15, 20 ve 30 dk. arıtma süreleri sonunda heterotrof biyokütle üzerinde  $\dot{I}_{OTH}$  değerlerini artıracak etkiye sahip ara ürünler oluşmamıştır.

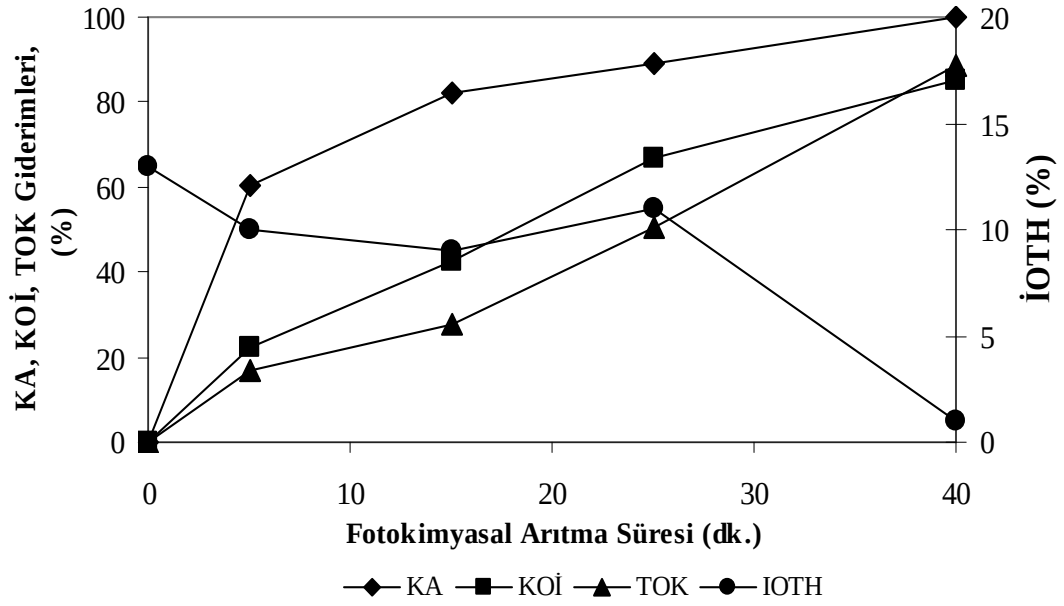
González ve diğ. (2007), sulfamethoxazole antibiyotik ana maddesinin Foto-Fenton prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Söz konusu proses ile arıtılmış numunelerin biyolojik arıtılabilirliği incelenmiş ve toksisitenin belirlenmesi amacıyla da Microtox

ve Aktif Çamur İnhibisyon testleri gerçekleştirilmiştir. Toksisite testleri, düşük  $H_2O_2$  dozları için sulfamethoxazole antibiyotik ana maddesinin erken oksidasyon ara ürünlerinin akut toksisite riskine sebep olabileceği belirtilmiştir. 400 mg/L'den daha yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonları ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyleri sonucunda ise, sulfamethoxazole antibiyotik ana maddesinin ve ara ürünlerinin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde hiçbir inhibisyon etkisi yaratmadığı ve  $BOI_5/KOI$  oranının 0.25'ten daha yükseğe çıktığı yani biyolojik arıtılabilirliğin arttığı belirtilmiştir.

#### **450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi**

Şekil 4.17'de, 450 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA'nın TO için optimize edilen Foto-Fenton prosesi ile fotokatalitik arıtımı için arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK ve  $I_{OTH}$  (aktif çamur inhibisyon değerleri, % olarak) giderimlerindeki değişimleri göstermektedir. Bu deneyde arıtma süreleri, 0, 5, 15, 25 ve 40 dk. olarak seçilmiştir.

Arslan-Alaton ve diğ. (baskıda), yaptıkları çalışmada J-asit'in  $H_2O_2/UV-C$  ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğini ve farklı fotokimyasal arıtma süreleri sonucunda oluşan J-asit'in oksidasyon ara ürünlerinin ISO 8192 test protokolü ile heterotrof biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla, J-asit'in 450 mg/L giriş KOİ değerindeki sulu çözeltisi hazırlanmış ve 100 mM  $H_2O_2$  ile 15, 30, 60 ve 100 dk. sürelerle fotokimyasal arıtma deneyleri yürütülmüştür. DeneySEL çalışmada inkübasyon süresi 15 dakika olarak seçilmiştir. Arıtılmamış J-asit sulu çözeltisi için (orijinal numune), fotokimyasal arıtma süresinin ilk 30 dk. boyunca,  $I_{OTH}$  değerinin % 13'ten % 0'a indiği belirtilmiştir. 60 dk.'lık arıtma süresi sonunda ise  $I_{OTH}$  değerinin % 8'e yükseldiği, 100 dk. sonunda ise % 4'e düştüğü belirtilmiştir. Aktif çamur inhibisyon deneyi sonuçlarından, fotokimyasal oksidasyon ara ürünlerinin konsantrasyonları (organik içerikleri) ile reaksiyon çözeltilerinin aktif çamur biyokütlesi üzerindeki inhibisyon etkisi arasında pozitif bir ilişki olduğunu belirtilmiştir. Çalışma sonunda, J-asit'in kendisinin toksik olmadığı, fotokimyasal oksidasyon ara ürünlerinin ise alıcı ortamlara zararlı olabileceği belirtilmiştir. Bu amaçla, fotokimyasal arıtma süresinin dikkatli bir şekilde seçilmesi gerektiği belirtilmiştir.



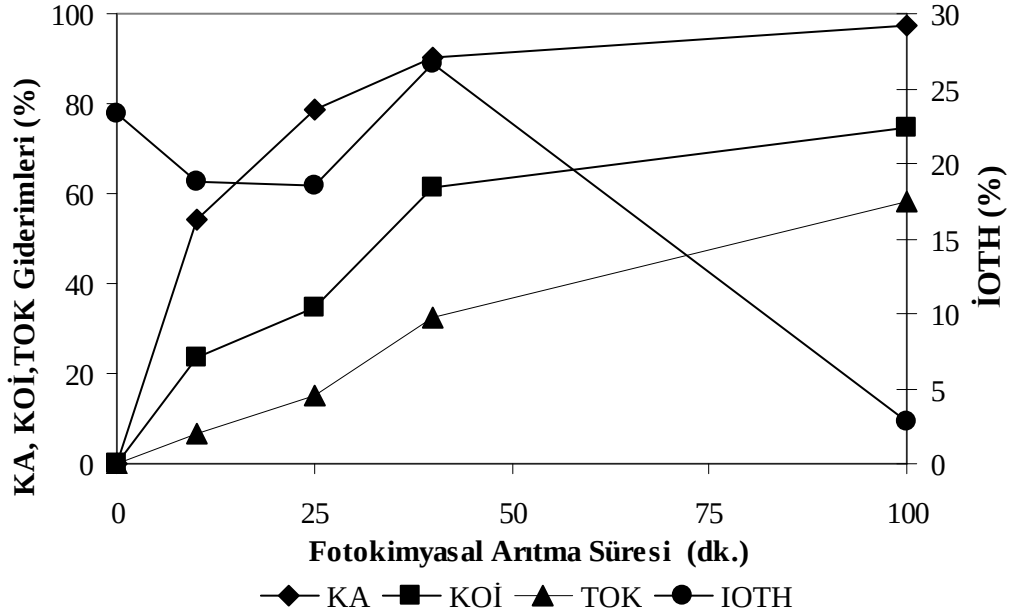
**Şekil 4.17:** 450 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA ile TO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK giderimleri ve  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri. Deneysel koşullar:  $KOI_0 = 450$  mg/L,  $KA_0 = 770$  mg/L;  $TOK_0 = 154$  mg/L;  $H_2O_2 = 37.5$  mM;  $Fe^{2+} = 0.8$  mM;  $pH_0 = 3.0$ .

15 dk.'lık inkübasyon süresi sonunda elde edilen sonuçlardan, Şekil 4.17'de koşulları verilen ve TO'nun hedeflendiği Foto-Fenton deneyinde, başlangıç anında (arıtılmamış KA sulu çözeltisi için)  $\dot{I}_{OTH}$  değeri % 13'tür.  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri fotokimyasal arıtma süresince azalma eğilimi göstermiş ve 40 dk.'lık reaksiyon süresi sonunda zaten toksik olmayan etkinin % 1'e kadar indiği görülmektedir. 40 dk.'lık reaksiyon süresi boyunca ortamda bulunan KA ve KA ara ürünlerinin heterotrof biyokütle üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı  $\dot{I}_{OTH}$  değerlerinden anlaşılabilmektedir.

#### 450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

Deneysel koşullar:  $KOI_0 = 450$  mg/L,  $KA_0 = 795$  mg/L;  $TOK_0 = 156$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM;  $pH_0 = 3.0$ , 4 farklı sürede ( $t_r = 10, 25, 40, 100$  dk.) Foto-Fenton deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen numuneler ile daha sonra Aktif Çamur İnhibisyon Testi (ISO 8192) yapılmıştır.

Şekil 4.18’de, 450 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA’nın KO için optimize edilen Foto-Fenton prosesi ile fotokatalitik arıtımı için arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK ve  $\dot{I}_{OTH}$  (aktif çamur inhibisyon değerleri, % olarak) giderimlerdeki değişimleri göstermektedir. Fotokatalitik arıtım süreleri, 0, 10, 25, 40 ve 100 dk.’dır.



**Şekil 4.18:** 450 mg/L giriş KOİ değerine karşı gelen sulu KA ile KO koşulunu sağlayan optimum reaksiyon koşullarında yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında arıtma süresine karşı % KA, KOİ, TOK giderimleri ve  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri. Deneyel koşullar:  $KOI_0 = 450$  mg/L,  $KA_0 = 795.12$  mg/L;  $TOK_0 = 155.5$  mg/L;  $H_2O_2 = 20.0$  mM;  $Fe^{2+} = 0.4$  mM;  $pH_0 = 3.0$ .

Şekil 4.18’de verilen reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde, 100 dk.’nın sonunda % KA, KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla; % 97, % 75 ve % 58 olarak bulunmuştur. KA’nın KO’nun hedeflendiği düşünülmesi durumunda, arıtım süresi sonunda 450 mg/L giriş KOİ konsantrasyonunun 115 mg/L’ye düştüğü ve KO hedef için belirlenen değerin (alıcı ortama deşarj veya fotokimyasal ön arıtmadan çıkış KOİ değeri  $\leq 180$  mg/L) sağlandığı görülmektedir.  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri dikkate alındığında ise, arıtılmamış sulu KA çözeltisi için  $\dot{I}_{OTH}$  değerinin 15 dk.’lık inkübasyon süresi sonunda % 23 olduğu görülmektedir. 40 dk.’lık arıtım süresi sonunda ise, bu değer hafifçe, % 27’ye çıkarken, 100 dk. sonunda ise % 3’e düşmektedir. Bu durumda, zaten çok fazla olmayan toksik etkinin ancak 100 dk.’nın sonunda tamamen giderilebildiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, KA’nın Foto-Fenton



prosesi ile ileri oksidasyonu sonucunda toksik etkisinin % 20 oranında azaldığını ve reaksiyon süresi sonunda proses oksidasyon ürünlerinin ekotoksikolojik bir risk oluşturmadığı, heterotrofik biyokütle üzerinde herhangi bir toksik etki yaratmadığı bulunmuştur.

Farklı giriş KOİ değerleri için regresyon modeli tarafından belirlenen optimum reaksiyon koşullarında 600 ve 750 mg/L KOİ konsantrasyonları için de inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. Yukarıda verilen diğer KOİ konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, 600 ve 750 mg/L KOİ konsantrasyonları için de arıtılmamış sulu KA çözeltilerinin  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri ile farklı sürelerde fotokimyasal arıtıma tutulmuş sulu KA çözeltilerinin  $\dot{I}_{OTH}$  değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Yapılan bu tüm aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucunda, zaten çok fazla olmayan toksik etkinin, bütün giriş KOİ değerleri için fotokimyasal arıtma süresi sonunda tamamının giderilebildiği ve reaksiyon süresi sonunda proses oksidasyon ürünlerinin ekotoksikolojik bir risk oluşturmadığı bulunmuştur.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde özellikle azo boyarmadde üretiminde sıklıkla kullanılan, ticari önemi oldukça büyük, barındırdığı üç sülfonat grubu nedeniyle biyolojik ve kimyasal arıtılabilirliği zor, bir naftalen sülfonat olan K-asit'in (KA) ileri oksidasyon proseslerinden  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  ile farklı giriş KOİ değerleri için tam ve kısmen oksidasyonu YYY kullanılarak modellenmiş ve bu proses için optimum deneysel koşullar her iki durum için belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra ise farklı giriş KOİ değerleri için regresyon modeli tarafından belirlenen optimum reaksiyon koşullarında Foto-Fenton ileri oksidasyonuna tabi tutulmuş ve tutulmamış sulu KA çözeltilerinin akut toksisiteleri (heterotrof biyokütlenin oksijen tüketim hızına etkileri) belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- KA'nın fotokimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  prosesleri ile çalışılmış, sonuçlar ana madde (KA), KOİ ve TOK konsantrasyonları bazında incelenmiş ve tüm prosesler arıtma performansları bakımından karşılaştırılmıştır. Bu ön çalışmalar (kontrol deneyleri) sonucunda, gerek ana madde gerekse KOİ ve TOK parametreleri bazında  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  ve Fenton proseslerinin Foto-Fenton prosesine kıyasla oldukça yetersiz kaldığı görülmüştür. Bütün bunlar dikkate alınarak KA'nın ileri oksidasyonu için Foto-Fenton prosesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Seçilen model kirleticinin  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında, YYY kullanılarak istatistiksel olarak anlamlı modeller (tam ve kısmen oksidasyon seçenekleri için) elde edilmiştir. Bu sayede tam ve kısmen oksidasyon için gerekli deneysel koşullar istenen hedeflere göre optimize edilmiştir.
- Doğrulama deneyleri göz önünde bulundurularak, YYY ile oluşturulan model denklemlerin, KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu için gerek

ana madde (KA), gerekse organik karbon giderimlerinin (KOİ, TOK) tahmininde oldukça başarılı ve tutarlı sonuçlar verdiği söylenebilir.

- Yapılan çalışmalar sonucunda, 450 mg/L giriş KOİ değerine sahip sulu KA çözeltisi için optimum deneysel koşullar, tam oksidasyonu için;  $pH_0=3.0$ ,  $(H_2O_2)_0 = 37.5$  mM,  $Fe^{2+} = 0.8$  mM ve  $t_r=83$  dk. ve kısmen oksidasyon için  $pH_0=3.0$ ,  $(H_2O_2)_0 = 20$  mM,  $Fe^{2+} = 0.4$  mM ve  $t_r = 55$  dk. olarak bulunmuştur.
- Farklı giriş KOİ değerleri için model tarafından ön görülen optimum Foto-Fenton reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen akut toksisite deneylerin sonucunda, arıtılmamış sulu KA çözeltileri için 15 dk.'lık inkübasyon süresi sonunda  $\dot{I}_{OTH}$  değerlerinin bütün giriş KOİ değerleri için yaklaşık olarak % 10-20 arasında olduğu yani inhibisyon etkisinin çok az olduğu görülmüştür. Buna ek olarak fotokimyasal arıtma süresindeki artışa paralel olarak  $\dot{I}_{OTH}$  değerleri aynı seviyede kalma eğilimi göstermiş ve toplam reaksiyon süreleri sonunda tamamen (<%4) giderildiği bulunmuştur. Bu sebeple, tüm giriş KOİ değerleri için farklı arıtma süreleri ve toplam arıtma süreleri sonunda, proses oksidasyon ürünlerinin ekotoksikolojik bir risk oluşturmadığı, heterotrofik biyokütle üzerinde herhangi bir toksik etki yaratmadığı bulunmuştur.
- KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda kısa sürelerde çok yüksek giderim verimleri elde edildiğinden ve KO ya da TO hedefleri ile istenilen arıtma performanslarına ulaşılabilirdiği için Foto-Fenton prosesinin KA gibi zor ayrışan naftalen sülfonların arıtımı için uygun, alternatif bir arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Bununla birlikte; KA'nın Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonunun YYY ile modellenip optimize edildiği dikkate alınarak, YYY'nin bu tür zenobiyotik bileşikleri içeren atıksuların Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunun modellenmesinde ve optimize edilmesinde oldukça başarılı olduğu söylenebilir. Ancak, bu tür atıksuların YYY kullanılarak arıtma proseslerinin optimizasyonunda bağımsız değişkenlerin çalışma aralıklarının düzgün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.
- Yapılan çalışmalar sonucunda, 2 arıtma alternatifi önerilebilir: Bunlardan biri Foto-Fenton prosesiyle *Tam Oksidasyondur*. Tek başına fotokimyasal arıtmayla, tam mineralizasyonun yanı sıra, sadece alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtma yapılması da mümkündür. Tek başına

fotokimyasal arıtma, ayrıca biyolojik arıtma için yer sorunu olduğu durumlarda veya biyolojik arıtma açısından uygunsuz hava koşullarının varlığında da bir alternatif olarak düşünülebilir. Bir öneri ise, aktif çamur ile biyolojik arıtma öncesinde zehirlilik giderimi ve alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak düzeyde *Kısmen Oksidasyon*'dur.

- Söz konusu prosesin model kirleticinin (KA) toksisitesine etkisi değerlendirildiğinde, fotokimyasal arıtım süresindeki artışa paralel olarak,  $I_{OTH}$  % değerlerinin azalma eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Bu nedenle, KA'nın oksidasyon ara ürünlerinin ekotoksikolojik risk oluşturmaması dikkate alındığında Foto-Fenton prosesi bu tür zor ayrışan bileşiklerin arıtımında uygulanabilir.



## KAYNAKLAR

- Adams, C. D., Kuzhikannil, J. J.,** 2000: Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peroxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants, *Wat. Res.*, **34(2)**, 668-672.
- Aleboyeh, A., Daneshvar, N., Kasiri, M.B.,** 2008: Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832.
- Alonso M.C., Tirapu, L., Ginebreda, A., Barcelo, D.,** 2005: Monitoring and toxicity of sulfonated derivatives of benzene and naphthalene in municipal sewage treatment plants, *Environmental Pollution*, **137**, 253-262.
- Altenbach, B. & Giger, W.,** 1995: Determination of benzene- and naphthalenesulfonates in wastewater by solid-phase extraction with graphitized carbon black and ion-pair liquid chromatography with UV detection. *Analytical Chemistry*, **67**, 2325-2333.
- Anderson M.J., Whitcomb, P.J.,** 2005: RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments, Productivity Press, New York.
- APHA,** 1998: WEF., AWWA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association: Washington, DC.
- Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I. A.,** 2001: Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.
- Arslan-Alaton, I.,** 2003: A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater, *Coloration Technology*, **119**, 345-353.
- Arslan-Alaton, I., Gurses, F.,** 2004: Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**, 165-175.
- Arslan-Alaton, I., Erdinç E.,** 2006: Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *Water Research*, **40**, 3409-3418.
- Arslan-Alaton, I., Teksoy, S.,** 2007: Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, **73**, 31-39.

- Arslan Alaton, I., Gursoy, B. H., Schmidt, J.-E.,** 2008: Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes and Pigments*, **78**, 117-130.
- Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B., Şahin, Y., Türkoğlu, G., Tünay, O.,** 2008. Asit, Dispers ve Reaktif Boya Banyo Atıksularından Elektrokoagülasyon Prosesi ile Renk ve Organik Madde Giderimi, *İ.T.Ü. 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İ.T.Ü, İstanbul, 151-212.
- Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Gursoy, B. H., Tureli, G.,** 2009: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products, *Chemosphere*, **76**, 587–594.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T.,** 2009: Treatment of azo dy production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **202**, 142–153.
- Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T.,** Chemical and Photochemical Treatment of Commercially Important Naphthalene Sulphonates, baskı aşamasında.
- Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z.,** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Treatment of the Economically Important Naphthalene Sulfonate J-Acid: Process Optimization, Kinetic Evaluation and Activated Sludge Inhibition, baskı aşamasında.
- Auguliario, V., Davi, E., Polmisano, L.,** 1990: Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, *Applied Catalysis*, **65**, 101-116.
- Barbeni, M., Minero, C., Pelezzitti, E., Borgarello, E. and Serpone, N.,** 1987: Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **16**, 2225-2237.
- Başer, İ., İnanıcı, Y.,** 1990. Boyarmadde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Yayınları*, Yayın No: **482**, İstanbul, 217 s.
- Baycan, N., Akten, D.,** 2007. Güneş ışığı/Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> prosesi ile sentetik atıksularda renk ve organik madde giderimi, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi-Yasa Çevre Teknoloji*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 24-27 Ekim.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M.,** 2004: Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Bidga, R. J.,** 1995: Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 12, 62-66.
- Birgül, A., Akal Solmaz, S. K.,** 2007: Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, **62 (15)**, 72-80.
- Bolton, J.R. and Cater, S.R.,** 1997: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in the contaminated water, *Water Res.*, **31 (4)**, 787-798.



- Box, G.E.P., Wilson, K.B.**, 1951: On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *Journal of the Royal Statistical Society*, **B13**, 1-45.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman W. P., Ross, A. B.**, 1988: Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P. and Zanoni, M. V. B.**, 2007: Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes and Pigments*, **74**, 127-132.
- Chiou, C.S.**, 2007: Application of steel waste with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, **55**, 110–116.
- Cho, I. H., Zoh, K. D.**, 2007: Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes and Pigments*, **75**, 533-543.
- Chung, K. T., Cerniglia, C. E.** 1992: Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, **277 (3)**, 201-220.
- Çokay E., Şengül F.**, 2006. Toksik organik kirleticilerin ileri oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **8**, 1-9.
- Devi, L.G., Kumar, S.G., Reddy, K.M., Munikrishnappa, C.**, 2009: Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 459–467.
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B.**, 1999: Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chemosphere*, **39 (15)**, 2693-2706.
- De Wever, H., Weiss, S., Reemtsma, T., Vereecken, J., Müller, J., Knepper, T., Rörden, O., Gonzalez, S., Barcelo, D., & Hernando, M.D.** 2007: Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment, *Water Research*, **41**, 935-945.
- Emilio, C.A., Jardim, W.F., Litter, M.I. and Mansilla, H.D.**, 2002: EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology-comparison with solar photo-Fenton treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 121–127.
- EPA**, 1998: Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, Office of Research and Development Washington DC, 2-4.
- Fenton, H. J. H.**, 1894: Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society*, **65**, 899.

- Genç N.**, 2007, Solunum parametrelerinin organik atık arıtımında kullanım amaçları., *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **6-11**, 1-16.
- Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer R., Haseneder, R.**, 2001: Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study”, *Wat. Management*, **21**, 41-47.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H.**, 1987: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation. *Ozone Sci. Eng.*, **9**, 335–352.
- Glaze, W. H., Kang, J. W.**, 1989: Advanced oxidation processes description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind Eng Chem Res*, **28**, 1573-1580.
- Gonzalez, O., Sans,C., Esplugas, S.**, 2007: Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 459–464.
- Gultekin, I., Ince, N.H.**, 2004: Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Impact of Radical Scavengers, *Journal of Environmental Science and Health*, **A39**, (4), 1069–1081.
- Gutierrez, M., Etxebarria, J., Fuentes, L. de las**, 2002: Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Water Research*, **36**, 919–924.
- Gümüşdere, H.T.**, 2007. Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasında Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hanay, Ö., Hasar,H.**, 2007. Fenton Oksidasyon Prosesi ile Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **19** (4), 505-509.
- Hislop K. A., Bolton, J. R.**, 1999: The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3119-3126.
- Hsueh, C.L., Huang, Y.H. Wang, C.C., Chen, C.Y.**, 2005: Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, **58**, 1409-1414.
- Huang, Y. H., Tsai, S. T., Huang, Y. F., and Chen, C. Y.**, 2007: Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 382–388.
- Hwang, S., Bouwer, E., Larson, S.L.**, 2003: Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Haz. Mat.*, **108**, 61-67.
- ISO 6060**, 1989. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, ISO 6060/TC 147: 2<sup>nd</sup> ed., Geneva.
- ISO 8192**, 2007. Water quality -- Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, ISO copyright Office Case postale 56 CH-1211, Geneva 20.

- Jandera, P. Fischer J. & Prokes B.** 2001: HPLC determination of chlorobenzenes, benzenesulphonyl chlorides and benzenesulphonic acids in industrial wastewater, *Chromatographia*, **54**, 581-587.
- Jeong, J., Yoon, J.,** 2005: pH effect on OH<sup>•</sup> radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, **39**, 2893-2900.
- Jianfeng, F., Yaqian, Z., Quili W.,** 2007: Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 499-505.
- Kang, J-W., Hung, H-M. , Lin, A., Hoffmann, M.R.,** 1999: Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, frequency and power density”, *Environ. Sci. & Technol.*, **33**, 3199 –3205.
- Kestioğlu, K., Yalılı, M., Naharcı, B.,** 2005. Yüksek KOİ İçeren Tekstil Atıksularının Fizikokimyasal, Ozon/UV ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **10 (1)**, 23-32.
- Kölbener, P., Baumann, U., Cook, A.M. & Leisinger, T.** 1994: 3-Nitrobenzenesulfonic acid and 3aminobenzenesulfonic acid in a laboratory trickling filter: biodegradability with different activated sludges, *Water Research*, **28**, 1855-1860.
- Körbahti, B. K.,** 2007: Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Körbahti, B.K., Rauf, M.A.,** 2008: Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye, *Chemical Engineering Journal*, **138**, 166–171.
- Körbahti, B.K., Rauf, M.A.,** 2009: Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 281–286.
- Kritzer, P. and Dinjus, E.,** 2001: An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, **83**, 207–214.
- Kurbus, T., Slokar, Y. M., Le Marechal, A. M.,Voncina, D. B.,** 2003: The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of model textile waste water, *Dyes and Pigments*, **58**, 171–178.
- Kuşvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., Yavuz, H. I. and Erbatur, O.,** 2004: Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **B109**, 85–93.
- Lange F.T., Knepper T.P., Sacher F., Brauch, H.J., Karrenbrock F., Roerden O., Lindner, K. ,** 1998: Detection of polar organic substances relevant for drinking water, *Waste Management*, **19**, 77-79.

- Ledacowicz, S., Solecka, M., Zylla, R.,** 2001: Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*, **89**, 175–184.
- Legrini, O., Olivers, E., Braun, A. M.,** 1993: Photochemical processes for water treatment, *Chem. Res.*, **93**, 671–698.
- Li, S.J., Zhang, L., Chen, H.L., Chai, H., Gao, C.J.,** 2006: Complex extraction and stripping of H acid wastewater, *Desalination*, **206**, 92–99.
- Lipczynska-Kochany, E.,** 1991 : Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction, *Chemosphere*, **22**, 529–536.
- Liu, H. L., Chiou, Y. R.,** 2005: Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, **112**, 173–179.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H. D.,** 2002: Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *Catalysis Today*, **76**, 235–246.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A.,** 2007: Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar light processes, *Dyes and Pigments*, **74**, 622–629.
- Masten S. J., Davies S. H. R.,** 1994: “The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters”, *Env.Sci.Technol.*, **28**, 180A–185A.
- Matsumura, Y., Urase, T., Yamamoto, K., Nunoura, T.,** 2002: Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol, *Journal of Supercritical Fluids*, **22**, 149–156.
- Meeker, R. E.,** 1965. Stabilization of Hydrogen Peroxide. US Pat.3.208-606.
- Meriç, S., Kaptan, D., Ölmez, T.,** 2004: Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation, *Chemosphere*, **54**, 435–441.
- Mohanty, S., Rao, N.N., Khare, P., Kaul, S.N.,** 2005: A coupled photocatalytic-biological process for degradation of H-acid, *Water Research*, **39**, 5064–5070.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M.,** 2004: Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments*, **63**, 315–321.
- Muruganandham, M., Selvam,K., Swaminathan, M.,** 2007: A comparative study of quantum yield and electrical energy per order ( $E_{E0}$ ) for advanced oxidative decolourisation of reactive azo dyes by UV light, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 316–322.
- Myers, R. H., Montgomery, D.C.,** 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, USA.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanua, I.,** 2004: Decolorization of Disperse Red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study, *Dyes and Pigments*, **60**, 61–68.

- Nicolella, C., Zolezzi, M., Furfaro, M., Cattaneo, C., Rovatti, M.,** 2007: High-Rate Degradation of Aromatic Sulfonates in a Biofilm Airlift Suspension Reactor, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **46** (21), 6674-6680.
- Novotny C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova', K., Vandrovcova', M., Itavaara, M., Lima, N.,** 2006: Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes, *Chemosphere*, **63**, 1436–1442.
- Nunez, L., Garcia-Hortal, J.A., Torrades, F.,** 2007: Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, **75**, 647-652.
- Okitsu, K., Kawasaki, K., Nanzai, B., Takenaka, N., Bandow, H.,** 2008: Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water, *Chemosphere*, **71**, 36-42.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A. M.,** 1997: Industrial wastewater treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 397-405.
- Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I., Gasso, R.,** 2007: Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system, *Catalysis Today*, **129**, 69–78.
- O'Neill, C., Hawkes F. R., Hawkes, D.L., Esteves S., Wilcox, S. J.,** 1999: Anaerobic and aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Research*, **34**, 2355-2361.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O.,** 2006. Reaktif Boya Banyolarında Kullanılan İyon Tutucuların Yüksek pH'da Ozon Oksidasyonu İle Renk Giderimi Üzerine Etkisi, *İstanbul Teknik Üniversitesi İTÜ Dergisi*, **1-3**, 67-75.
- Özcan, A.S.,** 2003. Aktifleştirilmiş Bentonit Üzerine Asit Mavisi 294'ün Adsorpsiyonu, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, **6**, 157-167, Eskişehir.
- Özcan, A.S., Tetik, Ş.,** 2001. Asit Boyalarının Killer Üzerine Adsorpsiyonunda pH'ın Etkisi, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, **6**, 139-146, Eskişehir.
- Özel Görüşme,** 2008: Private communications with the textile manufacturing plants Pisa and Akin Tekstil, and the dye manufacturing plant Setas Chemical Company.
- Panizza M., Zolezzi M., Nicolella C.,** 2005: Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, 225-232.
- Parsons, S., Williams, M.** 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, Chapter 1, 5.

- Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S.,** 2006: A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environment International*, **32**, 265-268.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J.,** 2002: Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, **36**, 2703-2710.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E., Namboodri, C.G.,** 1995: A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, **28(1)**, 31-37.
- Peyton, G. R., Glaze, W. H.,** 1988: Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 761-767.
- Pignatello, J.J.,** 1992: Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, **26**, 944-951.
- Prousek, J.,** 1996: Advanced oxidation processes for water treatment: Photochemical processes, *Chem. Listy*, **90**, 307-315.
- Qiao, R-P., Li, N., Qi, X-H., Wang, Q-S., Zhuang, Y-Y.,** 2005: Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogenperoxide, *Toxicon*, **45**, 745–752.
- Rauf, M.A., Marzoukia, N., Körbahti, Bahadır K.,** 2008: Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and data optimization using response surface method, *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 602–609.
- Razo-Flores, E., Donlon, B., Field, J. & Lettinga, G.** 1996: Biodegradability of N-substituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge. *Water Science and Technology*, **33**, 47-57.
- Reife, A., Freeman, H. S.** 1995. Environmental chemistry of dyes and pigments, John Willey, New York, NY, 329 pp.
- Ren, S., Frymier, P. D.,** 2005: Toxicity of metals and organic chemicals evaluated with bioluminescence assays, *Chemosphere*, **58**, 543-550.
- Rieger, P. G., Meier, H. M., Gerle, U., Groth, T. & Knackmuss, H. J.** 2002: Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Biotechnology*, **94**, 101-123.
- Rivas, F.J., Carbajo, M., Beltran, F., Gimeno,O., Frades, J.,** 2008: Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 407–414.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R.,** 1997: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, **31**, 787-798.

- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Mendez-Diaz, J.D., Canonica, S., von Gunten, U.**, 2007: Photooxidation of naphthalenesulfonic acids: Comparison between processes based on O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/activated carbon and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chemosphere*, **68**, 1814–1820.
- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A.**, 2002: Advanced oxidation with ozone of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**, 148-154.
- Sarasa, J., Roche, M. P., Ormad, M., P., Gimeno, E., Puig, A., Ovelleiro, J. L.**, 1998: Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Wat. Res.*, **32**, 2721-2727.
- Secula, M. S., Suditu, G. D., Poullos, I., Cojocaru, C., Cretescu, I.**, 2008: Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent, *Chemical Engineering Journal*, **141**, 18-26.
- SKKY**, 2004. *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete, **25687**, 31 Aralık Cuma 2004.
- Sleiman, M., Vildozo, D., Ferronato, C., Chovelon, J.M.**, 2007: Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**, 1-11.
- Socha, A., Chrzescijanska, E., Kusmierek, E.**, 2006, Photoelectrochemical treatment of H-acid at electrode covered with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, *Dyes and Pigments*, **71**, 10-18.
- Song, Z., Edwards, S.R., Howland, K. & Burns, R.G.** 2003: Analysis of a retan agent used in the tanning process and its determination in tannery wastewater, *Analytical Chemistry*, **75**, 1285-1293.
- Söğüt, O. Ö., Akgün, M.**, 2007: Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor, *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 106–111.
- Staehelin, J. and Hoigné, J.**, 1985: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction, *Environmental Science and Technology*, **19**, 1206-1213.
- Stasinakis, A. S., Mamais D., Thomaidis N. S., Danika E., Gatidou G., Lekkas, T. D.**, 2008: Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **70**, 199–206.
- Steinitz Y.L.**, 1981: Microbial desulfonation of lignosulfonate: A new approach, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, **13**, 216-221.
- Stolz, A.**, 1999 : Degradation of substituted naphthalenesulfonic acids by *Sphingomonas xenophaga* BN6. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **23**, 391-399.
- Stolz, A.**, 2001: Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **56**, 69-80.

- Stolz, A., Contzen, M., Wittich, R. M. & Knackmuss, H. J.,** 2001: Degradation of benzene 1,3-disulfonate by a mixed bacterial culture. *FEMS Microbiology Letters*, **136**, 45-50.
- Strickland, A. F., Perkins, W. S.,** 1995. Decoloration of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, **27**, 11.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B., Keller, J.,** 2006: Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **B138**, 160–168.
- Swaminathan, K., Pachhade, K., Sandhya S.,** 2005: Decomposition of a dye intermediate 1 amino-8naphthol-3,6 disulfonic acid (H-acid) in aqueous solution by ozonation, *Desalination*, **186**, 155-164.
- Swaminathan, K., Sandhya S., Sophia A.C., Pachhade, K., Subrahmanyam Y.V.,** 2003: Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, **50**, 619-625.
- Tan, N.C.G., Lettinga, G. & Field, J. A.** 1999: Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen. *Bioresource Technology*, **67**, 35-42.
- Tan N.C.G., Leeuwen, A., Voorthuizen E.M., Slenders, P. ,** 2004: Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, **16**, 527-537.
- Tan, N.C.G., van Leeuwen, A., van Voorthuizen, E. M., Slenders, P., Prenafeta-Boldū, Temmink, H., Lettinga, G. & Field, J.** 2005: Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, **16**, 527-537.
- The AOT Handbook, 1995:** Calgon Carbon Oxidation Technologies, Markham, Ontario.
- Url-1** <<http://www.deu.edu.tr/userweb/kemal.sehirli/dosyalar/regresyon1-2.pdf> >, alındığı tarih 20.03.2009.
- Url-2** <[http://www.istatistikanaliz.com/varyans\\_analizi.asp](http://www.istatistikanaliz.com/varyans_analizi.asp)>, alındığı tarih 21.05.2009.
- Url-3** <[web.sakarya.edu.tr/~adurmus/en%20son.doc](http://web.sakarya.edu.tr/~adurmus/en%20son.doc)>, alındığı tarih 21.05.2009.
- Url-4** <<http://www.bilesim.com.tr/tr/index.nsf?lf=/tr/leftbarfuarcilik.html&rf=http://www.bilesim.com.tr/mistportal/showmakale.nsf?xd=4746.xml>. >, alındığı tarih 12.03.09.
- Url- 5** <[http://cevre.club.fatih.edu.tr/webbyeni/konfreweb/2008\\_pdf/sayfa263.pdf](http://cevre.club.fatih.edu.tr/webbyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa263.pdf) >, alındığı tarih 24.12.09.
- Url-6** <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0702103-125031/TEXTTOL.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0702103-125031/TEXTTOL.pdf)>, alındığı tarih 24.09.09.
- Url-7** < [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0718103-115659//TOL208.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0718103-115659//TOL208.pdf) >, alındığı tarih 08.09.09.



- Url-8** < <http://www.staff.brad.ac.uk/ctizaoui/AOPs.html#o3h2o2> >, alındığı tarih 14.10.09.
- Walling, C.**, 1975. Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research* 8, 125-131.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A.**, 2002: Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*, *Chemosphere*, **46**, 339-344.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A.**, 2003: Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products,, *Chemosphere*, **52**, 1225-1232.
- Wang, Y., Hong, C-S.**, 1999: Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Wat. Res.*, **33**, 2031-2036.
- Wong, C.K., Liu, X.J., Lee, A.O.K., Wong, P.K.**, 2006: Effect of Azo Dyes on Survivorship, Oxygen Consumption Rate, and Filtration Rate of the Freshwater Cladoceran *Moina macrocopa*, *Human and Ecological Risk Assessment*, **12**, 289-300.
- Wu, J., Wang, T.** 2001: Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, **35(4)**, 1093-1099.
- Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., Mol. J.**, 1999: Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **144**, 77-84.
- Xu, B., Gao, N-Y., Cheng, H., Xia, S-J., Rui, M., Zhao, D-D.**, 2009: Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 954-959.
- Xu, B., Gao, N-Y., Sun, X-F., Xia S-J., Rui, M., Simonnot, M-O., Causserand, C., Zhao, J-F.**, 2007: Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132-139.
- Xu, Y.**, 2001: Comparative studies of the Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup>-UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV, TiO<sub>2</sub>-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water, *Chemosphere*, **43**, 1103-1107.
- Yavuz, Y.**, 1998. Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yu, G., Zhu, W., Yang, Z., Li, Z.**, 1998: Semiconductor photocatalytic oxidation of H-Acid aqueous solution, *Chemosphere*, **36**, 2673-2681.
- Zerbinati, O., Vincenti, M., Pittavino S. & Gennaro M.C.** 1997: Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment, *Chemosphere*, **35**, 2295-2305.
- Zollinger, H.**, 2003. Color Chemistry, third ed. Wiley-VCH, Germany.



## **EKLER**

**EK A.1****Çizelge A.1** : Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile KA'nın ileri oksidasyonu için model terimlerinin ANOVA değerleri

| Kaynak                         | Kareler Toplamı       | Serbestlik Derecesi | Kareli Ortalama       | F-Değeri               | P>F     |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|---------|
| KA Giderimi (%)                |                       |                     |                       |                        |         |
| X <sub>1</sub>                 | 1214.1                | 1                   | 1214.1                | 112.18                 | <0.0001 |
| X <sub>2</sub>                 | 986.63                | 1                   | 986.63                | 91.16                  | <0.0001 |
| X <sub>3</sub>                 | 104.58                | 1                   | 104.58                | 9.66                   | 0.01    |
| X <sub>4</sub>                 | 326.34                | 1                   | 326.34                | 30.15                  | 0.0002  |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>  | 7.7                   | 1                   | 7.7                   | 0.71                   | 0.4169  |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>  | 1.27                  | 1                   | 1.27                  | 0.12                   | 0.7388  |
| X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>  | 15.8                  | 1                   | 15.8                  | 1.46                   | 0.2523  |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>  | 0.95                  | 1                   | 0.95                  | 0.088                  | 0.7725  |
| X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>  | 15.41                 | 1                   | 15.41                 | 1.42                   | 0.2579  |
| X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>  | 6.25x10 <sup>-4</sup> | 1                   | 6.25x10 <sup>-4</sup> | 5.77x10 <sup>-5</sup>  | 0.9941  |
| (X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup> | 60.49                 | 1                   | 60.49                 | 5.59                   | 0.0375  |
| (X <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> | 0.17                  | 1                   | 0.17                  | 0.015                  | 0.9033  |
| (X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> | 2.96                  | 1                   | 2.96                  | 0.27                   | 0.6115  |
| (X <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> | 20.61                 | 1                   | 20.61                 | 1.9                    | 0.195   |
| KOİ Giderimi (%)               |                       |                     |                       |                        |         |
| X <sub>1</sub>                 | 893.04                | 1                   | 893.04                | 12.22                  | 0.005   |
| X <sub>2</sub>                 | 3322.91               | 1                   | 3322.91               | 45.46                  | <0.0001 |
| X <sub>3</sub>                 | 2064.62               | 1                   | 2064.62               | 28.24                  | 0.0002  |
| X <sub>4</sub>                 | 408.38                | 1                   | 408.38                | 5.59                   | 0.0376  |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>  | 144                   | 1                   | 144                   | 1.97                   | 0.188   |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>  | 28.09                 | 1                   | 28.09                 | 0.38                   | 0.5479  |
| X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>  | 144                   | 1                   | 144                   | 1.97                   | 0.188   |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>  | 333.06                | 1                   | 333.06                | 4.56                   | 0.0561  |
| X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>  | 8.12                  | 1                   | 8.12                  | 0.11                   | 0.7451  |
| X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>  | 0.42                  | 1                   | 0.42                  | 5.78x10 <sup>-3</sup>  | 0.9408  |
| (X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup> | 286.3                 | 1                   | 286.3                 | 3.92                   | 0.0734  |
| (X <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> | 18.79                 | 1                   | 18.79                 | 0.26                   | 0.6222  |
| (X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> | 831.01                | 1                   | 831.01                | 11.37                  | 0.0062  |
| (X <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> | 0.39                  | 1                   | 0.39                  | 5.373x10 <sup>-3</sup> | 0.9429  |

**Çizelge A.1** :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  prosesi ile KA'nın ileri oksidasyonu için model terimlerinin ANOVA değerleri (devamı).

| TOK Giderimi (%) |         |   |         |       |         |
|------------------|---------|---|---------|-------|---------|
| $X_1$            | 2044.26 | 1 | 2044.26 | 13.54 | 0.0036  |
| $X_2$            | 8306.76 | 1 | 8306.76 | 55.03 | <0.0001 |
| $X_3$            | 3702.65 | 1 | 3702.65 | 24.53 | 0.0004  |
| $X_4$            | 446.34  | 1 | 446.34  | 2.96  | 0.1135  |
| $X_1X_2$         | 383.86  | 1 | 383.86  | 2.41  | 0.14488 |
| $X_1X_3$         | 112.89  | 1 | 112.89  | 0.75  | 0.4056  |
| $X_1X_4$         | 193.91  | 1 | 193.91  | 1.28  | 0.2811  |
| $X_2X_3$         | 1546.46 | 1 | 1546.46 | 10.25 | 0.0084  |
| $X_2X_4$         | 47.27   | 1 | 47.27   | 0.31  | 0.587   |
| $X_3X_4$         | 27.3    | 1 | 27.3    | 0.18  | 0.6788  |
| $(X_1)^2$        | 584.85  | 1 | 584.85  | 3.87  | 0.0747  |
| $(X_2)^2$        | 135.73  | 1 | 135.73  | 0.9   | 0.3634  |
| $(X_3)^2$        | 203.39  | 1 | 203.39  | 1.35  | 0.2703  |
| $(X_4)^2$        | 12.95   | 1 | 12.95   | 0.086 | 0.775   |



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad : Arzu Betül YALABIK**

**Doğum Yeri ve Tarihi : Konya - 1984**

**Adres: Bornova/İzmir**

**Lisans Üniversitesi: Anadolu Üniversitesi**

**Yayın Listesi: -**