

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**H-ASİTİN FOTO-FENTON-BENZERİ PROSESİ ile OKSİDASYONUNUN
OPTİMİZASYONU ve OKSİDASYON ÜRÜNLERİNİN TOKSİSİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nuray AYTEN**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**H-ASİTİN FOTO-FENTON-BENZERİ PROSESİ ile OKSİDASYONUNUN
OPTİMİZASYONU ve OKSİDASYON ÜRÜNLERİNİN TOKSİSİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nuray AYTEN
(501071717)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 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

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi birikimi ışığında sağladığı katkılar dolayısıyla hocam Doç. Dr. İdil ARSLAN-ALATON'a çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI'ya teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, lisans öğrenimim süresince gösterdikleri yoğun ilgi ve faydalı teşvikleri dolayısıyla değerli hocalarım Doç. Dr. Ali ÜNYAYAR ve Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI'ya ,

Tez yazım sürecindeki manevi destekleri ve yardımlarıyla yanımda olan değerli arkadaşlarım Cengiz ŞENGÜL ve Murat YILMAZ'a,

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana her bakımdan destek olan arkadaşlarım Betül Hande GÜRSOY-HAKSEVENLER, Gökçe TÜRELİ, Aslı AKIN ve Arzu Betül YALABIK'a,

Son olarak, bugüne kadar göstermiş oldukları sevgi ve anlayış için anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2010

Nuray AYTEN

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Naftalen Sülfonatlar	3
2.1.1. Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri.....	3
2.1.2. Naftalen sülfonatların ayrışabilirlikleri ve arıtma sistemlerindeki davranışları.....	4
2.1.3. Naftalen sülfonatların konvansiyonel yöntemlerle arıtılabilirlikleri.....	7
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	10
2.2.1. Genel prensipler	10
2.2.2. Uygulama alanları	12
2.2.3. İOP türleri	12
2.2.3.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	12
Yüksek pH’da ozonlama.....	12
H ₂ O ₂ / O ₃	13
Yaş hava oksidasyonu.....	13
Süperkritik su oksidasyonu	13
Fenton prosesi	14
Fenton-benzeri prosesi	15
2.2.3.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	16
Ozon/ UV-C	16
H ₂ O ₂ /UV-C prosesi.....	16
Heterojen fotokataliz (TiO ₂ /UV-A)	18
Foto-Fenton prosesi	18
Foto-Fenton-benzeri prosesi	19
2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin Aril Sülfonatlara Uygulanması İle İlgili Yayınlanmış Bilimsel Çalışmalar	20
2.4. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Proses Modelleme ve Optimizasyonu.....	23
2.4.1. Genel prensipleri	23
2.4.2. YYY’nin uygulama alanları ve örnekleri.....	24
2.5. Aktif Çamur İnhibisyonu Deneyleriyle Toksisite Ölçümleri.....	25
2.5.1. Genel prensipleri	26
2.5.2. Uygulama alanları ve örnekleri	27
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	29
3.1. H-Asit.....	29

3.1.1. UV Spektroskopisi tarama sonuçları.....	29
3.1.2. KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	30
3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	31
3.3. Fotoreaktör ve Işık Kaynağı.....	31
3.4. Foto-Fenton-Benzeri Prosesi Deneyleri	32
3.5. Analitik Prosedürler	33
3.5.1. Ana madde ölçümü.....	33
3.5.2. UV Spektroskopisi taramaları	33
3.5.3. KOİ ölçümleri	33
3.5.4. TOK ölçümleri	34
3.5.5. pH ölçümü	34
3.6. Yanıt Yüzey Yönteminin Foto-Fenton Prosesine Uygulanması	34
3.7 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri.....	37
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Fotokimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları	39
4.1.1. HA'nın Foto-Fenton-benzeri ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) prosesi ile arıtılabilirliği	39
4.1.2 Başlangıç pH'sının etkisi	39
4.1.3 Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi	41
4.1.4. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi.....	42
4.2. HA ile Yürütülen Kontrol Deneyleri.....	44
4.3. HA'nın Foto-Fenton-benzeri Prosesiyle Oksidasyonunun Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu	46
4.3.1 Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi	46
4.3.1.1. Deneysel plan	46
4.3.1.2 Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi ve optimizasyonunda YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi	52
Giriş KOİ ve Fe^{3+} konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi	52
Giriş KOİ ve Fe^{3+} konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi	53
Giriş KOİ ve H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi.....	53
Giriş KOİ ve H_2O_2 konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi.....	54
Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi	55
Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi	56
4.3.2. HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda organik karbon (KOİ ve TOK) giderimlerinin optimizasyonu.....	57
4.3.2.1. 150 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi	59
4.3.2.2. 300 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi	60
4.3.2.3. 450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi	60
4.3.2.4. 450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi	61
4.3.2.5. 600 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi	62
4.3.2.6. 600 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi	63
4.3.2.7. 750 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi	64

4.4. Aktif Çamur İnhibisyon Testi Sonuçları	65
4.4.2 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle kısmen oksidasyonunun toksisitesine etkisi	66
4.4.3 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle maksimum oksidasyonunun toksisitesine etkisi	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	75
EKLER	83
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
AU	: Aktivite Birimi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
HA	: H-Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KO	: Kısmen Oksidasyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ₀	: Başlangıç Kimyasal Oksidasyon İhtiyacı
MKD	: Merkezi Kompozit Dizayn
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
TO	: Tam Oksidasyon
MO	: Makimum Oksidasyon
TOK	: Toplam Organik Karbon
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UV	: Ultra Viyole
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
Prob>F	: Olasılık değeri
F-value	: Fisher varyasyon oranı
pH₀	: Başlangıç pH değeri
t_r	: Reaksiyon süresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sülfonlanmış bileşikler substrat olarak kullanabilen bazı spesifik türler (Neilson, 2000).	5
Çizelge 2.2 : Aril sülfonat varlığında mikroorganizma aktivitesi (Steinitz, 1981).	5
Çizelge 2.3: Sülfonlanmış Aromatik Bileşiklerin Ekotoksikolojik Özellikleri.	7
Çizelge 2.4 : Farklı HA arıtma yöntemlerinin kıyaslanması (Li ve diğ., 2007).	10
Çizelge 2.5 : İOP'nin bazı önemli avantaj ve dezavantajları.	11
Çizelge 2.6 : Su ve atıksu arıtımında kullanılan en yaygın İOP (Parsons ve Williams, 2004).	12
Çizelge 2.7 : İleri oksidasyon proseslerinin H-asit giderimi uygulamaları.	22
Çizelge 3.1 : HA'nın fizikokimyasal özellikleri (Swaminathan ve diğ., 2005).	29
Çizelge 3.2 : Prosesin bağımlı ve bağımsız değişkenlerini.	35
Çizelge 3.3 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için YYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları (Organik Karbon-KOİ, TOK- Gideriminin Modellenmesi için).	36
Çizelge 3.4 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri Proses ile Oksidasyonunun YYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için öngörülen ve modele bildirilen hedefler.	37
Çizelge 4.1 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setleri.	47
Çizelge 4.2 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setleri yürütülerek elde edilen sonuçlar (% KOİ ve TOK giderimleri)... ..	48
Çizelge 4.3 : Model tahminleri ve deneysel sonuçların % KOİ/TOK giderimleri. ...	49
Çizelge 4.4 : Kodlanmış değerler cinsinden değişkenler ve bu değişkenlerin organik madde giderimlerine etkilerini ifade eden katsayıları.	51
Çizelge 4.5 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için 2. dereceden model varyans analizi sonuçları.	52
Çizelge 4.6 : HA'nın farklı giriş KOİ değerleri için kısmen ve tamamen oksidasyonunu sağlamak için program tarafından belirlenen optimum koşullar (Bağımsız değişkenlerin ilgili aralıktaki değerleri).	58
Çizelge 4.7 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimleri (%).	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : HA standart çözeltileri UV spektroskopisi tarama sonuçları.	30
Şekil 3.2 : Foto-Fenton-benzeri prosesi deney düzeneği.	31
Şekil 4.1 : Farklı pH değerlerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 2, 3, 4, 5).	40
Şekil 4.2 : Farklı pH değerlerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 2, 3, 4, 5).	40
Şekil 4.3 : Farklı Fe ³⁺ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).	42
Şekil 4.4 : Farklı Fe ³⁺ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).	42
Şekil 4.5 : Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 3).	43
Şekil 4.6 : Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 3).	44
Şekil 4.7 : HA'nın Foto-Fenton prosesiyle yürütülen arıtılabilirlik deneyleri kapsamında yapılan kontrol deneyleri: a) Zamana karşı KOİ % giderim grafiği b) Zamana karşı TOK % giderim grafiği.	45
Şekil 4.8 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ₀ değeri ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H ₂ O ₂ = 30 mM; tr = 18 dk.	53
Şekil 4.9 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ₀ değeri ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H ₂ O ₂ = 30 mM; tr = 18 dk.	54
Şekil 4.10 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ₀ değeri ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe ³⁺ = 1.5 mM; tr = 18 dk.	54
Şekil 4.11 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ₀ değeri ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe ³⁺ = 1.5 mM; tr = 18 dk.	55

- Şekil 4.12** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450$ mg/L; $t_r = 18$ dk.56
- Şekil 4.13** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda Fe^{3+} ve konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450$ mg/L; $t_r = 18$ dk.56
- Şekil 4.14** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 210$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 53$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30.8$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1.2$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$59
- Şekil 4.15** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 393$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 106$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 38.1$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1.6$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$60
- Şekil 4.16** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 600$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 161$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 38.3$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1.8$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$61
- Şekil 4.17** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 605$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 194$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 40$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1.0$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$62
- Şekil 4.18** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 644$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 225$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 40$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 2.0$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$63
- Şekil 4.19** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 825$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 227$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 40$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1.1$ mM; $\text{pH}_0 = 5.0$64
- Şekil 4.20** : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $\text{HA}_0 = 854$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 280$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_2 = 40$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 2.0$ mM; $\text{pH}_0 = 5$65
- Şekil 4.21** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (KO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{\text{I}}_{\text{OTH}}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $\text{KOİ}_0 = 450$ mg/L ve $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 40$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 1$ Mm; $\text{pH}_0 = 5$67
- Şekil 4.22** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (KO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{\text{I}}_{\text{OTH}}$ (%)

- değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 1.1$ Mm; $pH_0 = 5$ 67
- Şekil 4.23** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOI , TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 300$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 38.1$ mM; $Fe^{3+} = 1.6$ mM; $pH_0 = 5$ 69
- Şekil 4.24** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOI , TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 38.3$ mM; $Fe^{3+} = 1.8$ mM; $pH_0 = 5$ 69
- Şekil 4.25** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOI , TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ mM; $pH_0 = 5$ 70
- Şekil 4.26** : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOI , TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 750$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ Mm; $pH_0 = 5$ 70

H-ASİTİN FOTO-FENTON-BENZERİ PROSESİ İLE OKSİDASYONUNUN OPTİMİZASYONU VE OKSİDASYON ÜRÜNLERİNİN TOKSİSİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

H-asit ticari öneme sahip çok sayıda tekstil azo boyar maddesinin üretiminde hammadde olarak sıklıkla kullanılan biyolojik açıdan dirençli, fotokimyasal açıdan kararlı yapıda bir naftalen sülfonat türevidir. Polar ve hidrofilik yapıda olmasının yanı sıra ayrışmaya karşı dirençli olması H-asiti ileri oksidasyon prosesleri uygulamaları için ideal bir aday haline getirmektedir. Bu çalışmada Foto-Fenton-benzeri katalitik oksidasyon prosesi ile sulu H-asitin organik karbon içeriğinin giderimi amacıyla (KOİ ve TOK) önemli proses değişkenleri (demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu, başlangıç KOİ değeri, reaksiyon süresi) dikkate alınmış ve merkezi kompozit dizayn (yanıt yüzey yöntemi) kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon prosedürü hedeflenen iki seçeneğe göre oluşturulmuştur: (i) maksimum oksidasyon ve (ii) kısmen oksidasyon. Fotokatalitik arıtma performansı, proses çıktıları olan KOİ ve TOK azalma oranlarının analizi ile kontrol edilmiştir. Oluşturulan polinomal regresyon modelinin istatistiksel değerlendirmesi, H-asitin Foto-Fenton-benzeri prosesi ile oksidasyonunun oldukça etkili olduğunu ve elde edilen sonuçlara bakıldığında modelin başarılı şekilde öngöründe bulunduğunu ortaya koymuştur. Deneysel sonuçlara göre giriş KOİ değeri 450 mg/L olan sentetik olarak hazırlanmış H-asit için 80% KOİ ve 50% TOK giderimi mümkündür (Optimum Deneysel Koşullar: $pH_0=5.0$; $(Fe^{3+})_0=1.8$ mM; $(H_2O_2)_0=38.3$ mM; reaksiyon süresi=24 dk). Kısmen oksidasyon hedeflendiğinde ise 76% KOİ ve 44% TOK giderimi elde edilmektedir. (Optimum Deneysel Koşullar: $KOİ_0=450$ mg/L; $pH_0=5.0$; $(Fe^{3+})_0=1.0$ mM; $(H_2O_2)_0=40$ mM; reaksiyon süresi =12 dk). Heterotrofik biyokütle ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucunda, optimum şartlar altında yürütülen Foto-Fenton-benzeri prosesi uygulaması boyunca toksik birtakım ara veya son ürünlerin oluşmadığı tespit edilmiştir.

PHOTO-FENTON-LIKE TREATMENT OF THE COMMERCIALY IMPORTANT H-ACID: PROCESS OPTIMIZATION AND EFFECTS OF PHOTOCATALYTIC TREATMENT ON ACTIVATED SLUDGE INHIBITION

SUMMARY

H-acid is a biologically inert, photochemically stable naphthalene sulphonate derivative being frequently produced as an essential raw material of many commercially available textile azo dyes. It is known for its biorecalcitrance as well as polar and hydrophilic nature, which properties render them ideal candidates for Advanced Oxidation Processes (AOPs). In the present study, the degradation of organic carbon (COD, TOC) content of aqueous H-acid with the Photo-Fenton-like catalytic oxidation process was optimized in terms of critical process variables (ferric iron concentration, hydrogen peroxide concentration, initial COD and reaction time) by employing central composite design-response surface methodology. Two main targets were set in the optimization procedure, namely (i) the achievement of maximum oxidation and a (ii) partial oxidation option. The photocatalytic treatment performance was examined by the analysis of the process outputs COD and TOC removal rates. Statistical evaluation of the established polynomial regression models revealed that Photo-Fenton-like oxidation of aqueous H-acid is highly efficient and the proposed reaction model successfully predicts. Experimental results have indicated that for synthetic wastewater containing H-acid with an initial COD of 450 mg/L (optimized experimental conditionals: $\text{pH}_0=5.0$; $(\text{Fe}^{3+})_0=1.5 \text{ mM}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0=35 \text{ mM}$; reaction time=24 min) 82% COD and 51% TOC removals were obtained. In the case when only partial oxidation was targeted (experimental conditions: $\text{pH}_0=5.0$; $(\text{Fe}^{3+})_0=1.0 \text{ mM}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0=40 \text{ mM}$; reaction time=12 min), for the same initial COD of 450 mg/L COD and TOC abatements were obtained as 67% and 44%, respectively. Activated sludge inhibition experiments conducted with heterotrophic biomass indicated that during the application of Photo-Fenton-like treatment under optimized reaction conditions, no toxic oxidation intermediates or end products were formed.

1. GİRİŞ

Sülfonlanmış bir aromatik amin olarak H-asit (1-amino-8-naftalen-3,6-disülfonik asit) reaktif, azo ve direkt boyar maddelerin üretiminde kullanılan önemli bir hammaddedir. Özellikle bazı uzakdoğu ülkelerinde (Hindistan, Pakistan, Çin) üretimi oldukça fazladır. Üretimi veya kullanımı sonucunda oluşan atıksular renklidir ve yüksek KOİ (40 000- 60 000 mg/L) içeriğine sahiptir (Yu ve diğ., 1997). Ayrıca sülfonlanmış aromatik aminler (naftalen sülfonatlar); optik ağartıcı, ıslatıcı, pestisit, iyon değiştirici reçine, ilaç vb. kimyasal maddelerin üretiminde hammadde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Panizza ve diğ., 2005). Sülfonlanmış fonksiyonel grubun (R-SO₃H) varlığı, bu bileşiklerin suda çözünmelerini sağlamakta, bileşiğe hidrofilik nitelik kazandırmaktadır (Tan ve diğ., 2004). Bu nedenle üretim prosesleri sırasında sülfonlanmış benzen ve naftalen yapıları aromatik aminler, suya yüksek konsantrasyonda ve kolayca geçmektedirler. Avrupa ülkelerinde bazı su kaynaklarında (çeşitli göllerde ve nehirlerde), naftalen sülfonatların konsantrasyonu µg/L mertebelerinde tespit edilmiştir (Sanchez-Polo ve diğ., 2002). Söz konusu endüstriyel kaynaklı kirlenmeler, kanalizasyondan alıcı ortama, oradan da su iletim hatlarına ulaşmaktadır. Bilimsel literatürde, naftalen sülfonatların aerobik ve anaerobik ortamda ayrışabilirlikleri hakkındaki bilgiler sınırlıdır (Stolz, 2001). Dirençli yapıları nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) naftalen sülfonatların arıtımı için uygun görünmemektedir. Bu çalışmanın yürütüleceği Foto-Fenton-benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) proses seçici olmayan ve biyolojik ayrışmaya dirençli maddelerle hızlı reaksiyon verebilen yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil giderim verimi doğrultusunda optimizasyonu için Yanıt Yüzey radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Söz konusu ileri oksidasyon yöntemi ile H-asit (HA) giderim (KOİ ve TOK) prosesinin modellenmesi ve proses koşullarının hedeflenen KOİ ve TOK Yöntemi (YYY) tercih edilmiştir. Gerek değişkenlerin birbirleriyle etkileşimlerinin prosese etkisinin daha iyi anlaşılması gerekse proses optimizasyonunun daha kısa sürede ve ekonomik şartlarda sağlanması açısından matematiksel ve istatistiksel bir yöntem olarak YYY ilgi

çekicidir (Ahmadi ve diğ., 2005; Sudarjanto ve diğ., 2006; Körbahtı, 2007). Çalışmanın ilk aşamasında sentetik olarak hazırlanmış HA çözeltisi, arıtılabilirlik değerlendirmesi amacıyla bilimsel literatürde uygulanan oksidan konsantrasyonu aralığı dikkate alınarak farklı deneysel koşullarda (başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonu ve pH) Foto-Fenton-benzeri prosese tabi tutulmuştur. Arıtılabilirlik deneyleri sonucunda modelleme/optimizasyon çalışmalarına Foto-Fenton-bezeri prosesle devam edilmesi uygun görülmüştür. Çalışma kapsamında uygulanan ileri oksidasyon prosesinin YYY ile optimizasyonu, proses için tanımlanan bağımsız faktörler ile oluşturulan deneysel planlama sonucu elde edilen çıktıların (TOK ve KOİ giderim verimleri) değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesinin verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak; reaksiyon süresi (X_1-t_r); giriş KOİ değeri ($X_2\text{-KOİ}_0$); H_2O_2 konsantrasyonu ($X_3\text{-H}_2\text{O}_2$); Fe^{3+} konsantrasyonu ($X_4\text{-Fe}^{3+}$) seçilmiştir. Prosese ait çıktılar olarak ise; KOİ giderim yüzdesi ($\%\text{-Y}_1$) ve TOK giderim yüzdesi ($\%\text{-Y}_2$) seçilmiştir. Modelleme aşamasında hedef; HA'dan kaynaklanan organik maddenin i) kısmen (deşarj limiti esasına göre) ve ayrıca ii) maksimum (mineralizasyon olmadığından) oksidasyonunu sağlamaktır.

Seçilen herhangi bir model kirleticinin ve fotokimyasal ayrışma ürünlerinin toksisitelerini belirlemek için çeşitli test yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler arasında Aktif Çamur İnhibisyon Testi (ISO 8192) atıksu arıtma tesisinde biyolojik arıtma sistemlerine etkisinin belirlenmesinin yanı sıra kirletici için atıksuda ekotoksikolojik risk değerlendirmesine olanak vermesi açısından önem taşır (Rozzi ve diğ., 1998). Çalışmanın son aşamasında model kirleticinin (HA) tam ve kısmen oksidasyonunun toksisitesine etkisi aktif çamur inhibisyon testleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Arıtılmamış ve optimize edilmiş Foto-Fenton-benzeri prosesine tabi tutulmuş H-asitin toksisitesinde meydana gelen değişiklikler, heterotrof biyokütlenin kullanıldığı aktif çamur inhibisyon deneyleri (ISO 8192) ile belirlenmiştir. Belli bir biyokütle konsantrasyon aralığında (1500-3000 mg/L UAKM) ve farklı giriş KOİ değerlerinde, numunelerdeki oksijen tüketim hızları ($\text{OTH, mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) hesaplanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Naftalen Sülfonatlar

2.1.1. Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri

Naftalen sülfonatlar pestisit, iyon değıştirici reçine, ilaç, beton akışkanlaştırmacı, optik parlaticı ve öncü madde olarak sülfonlu azo boyar madde üretiminde kullanılmaktadırlar. Yapılarında bulunan sülfonlanmış grup bu bileşiklere suda yüksek çözünür nitelik kazandırır. Bu sayede naftalen sülfonatlar üretim prosesleri boyunca kolaylıkla sucul sistemlere taşınırlar. Bu nedenle nehirlerde ve diğer yüzeysel sularda bulunmaktadırlar (Zerbinati ve diğ., 1997). Ayrıca sülfonlanmış aromatik amin içeren polar aromatik sülfonatlar endüstriyel atıksularda ve kanalizasyon sistelerinin yanı sıra içme suyu temin edilen su kaynaklarında da tespit edilmiştir (Lange ve diğ., 1998). Sülfonlanmış aromatik aminlerin en önemli kirleticisi kaynaklarını sülfonlanmış azo boyar madde üreten ve tekstil terbiye işlemleri gerçekleştiren fabrikaların kanalizasyona veya alıcı ortama deşarj ettikleri atıksular oluşturmaktadır. Sülfonlanmış aromatik aminler, sülfonlanmış azo boyar maddelerin oksijensiz koşullarda indirgenmesi sırasında meydana gelmektedirler. Bu proses sırasında boyar maddenin azo bağları kopmakta ve hidrojenasyon sonucunda aminlere dönüşmektedir. Tekstil boyama sırasında, fiksasyon derecesi (yıkama haslığı) oldukça düşük olan reaktif boyar maddelerin, pamuk elyaf boyama işlemi sırasında yaklaşık olarak %10-50'si suya geçmekte ve fabrikanın arıtma tesisinde ayrıışmadan kanalizasyona veya alıcı ortama iletilmektedir (Tan ve diğ., 2004). Renkli (boyar madde içeren) atıksuların deşarjı sadece olumsuz estetik bir etki yaratmakla kalmamakta, atıksuda kalan boyar maddelerin anaerobik ayrışma ürünleri (sülfonlanmış aromatik aminler) potensiyel olarak toksik ve/veya kanserojen etkiye neden olmaktadır. Öte yandan sülfonlanmış olmaları, sülfon grubu taşımayan aromatik aminlere göre daha az lipofilik (yağ molekülüne ilgi) yapıda olmalarını sağlamakta ve bu nedenle toksik etki yaratmaktan ziyade, biyolojik olarak ayrışamaz (refrakter) özellikleri ile çevresel açıdan endişe yaratmaktadırlar.

Sülfon grubu bu bileşiklere çözünürlük kazandırır (Tan ve diğ., 2004). Bu nedenle üretim prosesleri boyunca kolaylıkla su ile temasları aracılığıyla taşınırlar. Bu kirleticileri içeren atıksuların direkt deşarjları sonucunda nehir ve diğ.er yüzey sularına ulaşırlar (Zerbinati ve diğ., 1997, Lange ve diğ., 1998). Yeraltı suyuna ve toprağa kontamine olduklarında anaerobik şartlar altında toksik aromatik aminlerin oluşumuna neden olurlar. Yüzey sularında 20-100 ng/cm³ mertebelerinde tespit edilmişlerdir. (Sanchez-Polo ve diğ., 2002). Boyama proseslerinde sülfonlu reaktif boyaların yaklaşık %50-90'nın kullanıldığı, %50-10'unun atıksuya geçtiği tahmin edilmektedir (O'Neill ve diğ., 1999). Bu atıksuların direkt deşarjı sonucunda sülfonlu azo boyalar veya bunların yıkım ürünleri ile sülfonlu veya sülfonsuz aromatik aminler sadece estetik açıdan değil çevre sağlığı açısından da (toksik, kanserojen) potansiyel risk teşkil ederler (Oh ve diğ., 1997). Sülfonlu aromatik aminler zayıf lipofilik özellikleri dolayısıyla (biyoakümüle olma riski düşük) sülfon grubu taşımayan analoglarına nispeten daha zararsız görülürler.

Naftalen sülfonatlar hakkındaki sınırlı bilimsel literatürde tespit edilmiş toksisite, kanserojen veya mutajenik etkiye dair bulgu olmamasına rağmen ekolojik açıdan risk teşkil etmektedirler. Rapor edildiğine göre mono sülfonatlar konvansiyonel arıtma sonunda giderilirken di- ve tri-sülfonatlar çok uzun süre değişime uğramadan kalmaktadır. Bir başka tespite göre bu bileşikler nehre deşarj edildikleri yerin 40 km akım aşağısında aynı miktarda ve değişmeden ölçülmüştür (Sanchez-Polo ve diğ., 2002).

2.1.2. Naftalen sülfonatların ayrışabilirlikleri ve arıtma sistemlerindeki davranışları

Son zamanlarda yapılmış birkaç araştırmada, naftalen sülfonatların anaerobik koşullarda ayrışmadıkları, aerobik ortamda ise sadece söz konusu bileşiklere "alışkın" (aklime olmuş) inoküla (aşı) kullanıldığında bazı sülfonat türlerinin ayrışabildikleri bulunmuştur. Örneğin, atıksularını ikincil (biyolojik) arıtmadan sonra Rhine gibi oldukça kirlenmiş nehirlerle deşarj eden evsel nitelikli atıksu arıtma tesislerinden elde edilen arıtma çamurları ile inoküle edilen biyolojik arıtma sistemlerinde etkin mikrobiyal aktivite sağlanmış ve sülfonlanmış benzen sülfonik asit türevleri arıtılabilmektedir (Tan ve diğ., 2004). Aynı başarı, naftalen sülfonatlarda elde edilememiştir. Aerobik şartlarda yapılan testler bu bileşiklerin yalnızca bazı

spesifik türler tarafından karbon kaynağı olarak kullanılabildiğini göstermiştir. Ancak bu spesifik türler söz konusu bileşiklerin sadece bazılarını substrat kaynağı olarak kullanabilmiştir (Tan ve diğ., 2004). Söz konusu çalışmalarda reaktörde bekleme süresi ve biyokütle konsantrasyonu yüksek tutulmuştur. Çizelge 2.1 bu spesifik türleri, substrat olarak kullandıkları bileşikleri ve oluşan ayrışma ürünlerini içermektedir.

Çizelge 2.1 : Sülfonlanmış aromatik bileşikleri substrat olarak kullanabilen bazı spesifik türler (Neilson, 2000).

Bileşik	Mikroorganizma	Oluşan ürün
Naftalen sülfonat	<i>Pseudomonas</i>	2,5 dihidroksibenzoat
Sülfonilat	<i>Hydrogenophaga palleroni</i> ve <i>Agrobacterium radiobacter</i> karışık kültür	
Aromatik nitro bileşikleri	<i>Cunninghamella elegans</i>	6-nitrochrysene

Yapılan bir başka çalışmada topraktan izole edilen bazı bakteri ve fungus türlerinin sülfonlanmış aromatik bileşiklerin varlığındaki aktiviteleri gözlenmiş ve ortamda başka kükürtlü bileşik yoksa söz konusu bileşikleri kükürt kaynağı olarak kullandıkları tespit edilmiştir (Steinitz, 1981). Çizelge 2.2 bu mikroorganizma türlerini ve kükürt kaynağı olarak kullanılan bileşikleri göstermektedir.

Yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları, dirençli yapıdaki sülfonlanmış aromatik aminlerin anaerobik koşullarda ayrışmadıklarını, aerobik koşullarda ise sadece bazı türlerin ancak sınırlı sayıda spesifik suşlar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabildiklerini göstermiştir (Panizza ve diğ., 2005; Neilson, 2000).

Çizelge 2.2 : Aril sülfonat varlığında mikroorganizma aktivitesi (Steinitz, 1981).

Mikroorganizma	Fenolfitaleindisülfat	Lignosülfat ve benzen sülfonik asit
<i>Fusarium sp.</i>	+	+
<i>Penicillium sp.</i>	+	+
<i>Trichoderma sp.</i>	+	+
<i>Verticillium sp.</i>	+	+
<i>Streptomyces sp.</i>	+	+
<i>Cromoabacterium violaceum sp.</i>	+	+
<i>Aspergillus sp.</i>	+	+

(+: mikroorganizma aktif)

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 arıtılamadığı 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. Sülfonlanmış aromatik bileşiklerin aerobik şartlardaki ayrışabilirliklerine ilişkin bilimsel literatürde yeterli bilgi mevcut değildir (Stolz, 2001). Bu bileşiklerin su ortamındaki akıbetleri hakkında genel bilgiler de henüz yeterli değildir ve bu durum konuyu araştırmaya açık kılmaktadır (Reemtsma, 1999).

Aril sülfonatlar zayıf akut toksisitelere ve kanıtlanmış mutajenik ya da kanserojen etkilerinin olmamasına rağmen fiziksel ve kimyasal (yüksek hidrofilik yapı, düşük oktanol-su dağılım katsayısı) özellikleri dolayısıyla ayrışmaya dirençli ve çevrede taşınma potansiyeli yüksek maddelerdir. Bu nedenle arıtılabilirliklerine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemlerinde kısmen ayrışabilen bileşiklerin dirençli yapıları nedeniyle dönüşümlerinin oldukça yavaş gerçekleştiği ve reaktördeki bekleme sürelerinin uzun tutulması gerektiği bilinmektedir. Membran biyoreaktörlerde ve biyofilm reaktörlerinde yüksek biyokütle konsantrasyonunda ve yüksek çamur yaşlarında nispeten hızlı ayrışma sağlandığı da belirlenmiştir. Atıksularda biyolojik ayrışmaya dirençli veya yavaş ayrışan sülfonlanmış bileşiklerin arıtımını amaçlayan hava biyofilm-hava köprüsü süspansiyon prosesi (biyofilm airlift suspension-BAS) ile yüksek giderim verimi sağlandığı kaydedilmiştir. Ancak bu sistemlerde önemli miktarlarda çamur oluşumu göz ardı edilemeyecek bir dezavantajdır. Biyolojik ayrışmaya dirençli bileşiklerin ve kalıntı organik bileşiklerin ozonlama, Fenton gibi ileri oksidasyon prosesleri ile oksitlenebildikleri

bilinmektedir. Kimyasal madde tüketimi ve prosesin gerektirdiği enerji sarfıyatı, ileri oksidasyon proseslerinin kirlletici giderimindeki başarılarının yanı sıra dezavantajları arasında sayılabilir. Alternatif metotlar arasında sayılan elektrokimyasal prosesler için aşırı yan kimyasal tüketimi gerekmemesi, pek çok kirlleticiye 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 ayrıışmayan bileşikleri 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 kirlleticiler mineralize edilebilir ya da daha zararsız ara ürünlere dönüştürülebilir (Panizza ve diğ., 2005). Çizelge 2.3’de sülfonlanmış aromatik bileşiklerin ekotoksikolojik özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.3.: Sülfonlanmış Aromatik Bileşiklerin Ekotoksikolojik Özellikleri.

Sülfonlanmış Aromatik Bileşikler	Endüstriyel Kaynaklar ve Kontamine Alıcı Ortamlar	Çevresel etkiler ve Fizikokimyasal Özellikler	Biyoayrışabilirlik
Sülfonlanmış aromatik aminler	Tekstil atıksuları	Yüksek hidrofilik yapı, sulu ortamda taşınabilirlik	Literatürde yer alan bilgiler sınırlı
Naftalen sülfonatlar	Tabakhane atıksuları	Düşük su-oktanol dağılım (K_{ow}) katsayısı	Anaerobik-şartlarda ayrıışmaya yok
	Sızıntı suları	Biyoakümülyasyon riski düşük	Aerobik-şartlarda sınırlı ve yavaş (yalnızca bazı bileşikler) ayrıışma
	Yeraltı suları	Düşük lipofilité	
	Yüzey suları	Olumsuz estetik etki (renk)	
	Deniz suyu	Düşük akut toksisite	Konvansiyonel arıtma sistemlerinde oldukça yavaş ayrıışma
		Ayrıışmaya direnç	
		Kanserojen etki belirsiz	

2.1.3. Naftalen sülfonatların konvansiyonel yöntemlerle arıtılabilirlikleri

Günümüzde, su ve atıksularda bulunan toksik veya dirençli maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Halen kullanımda olan geleneksel arıtma yöntemleri bu tip kirlleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirlletici seviyelerinde istenen verim alınamamakta ya da proses çok masraflı olmaktadır

(Lucas and Peres, 2007). Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtmada etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte ya da bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi). Biyolojik bozunma prosesi uygulanabilirliği, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmaları etkisizleştirmesi, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi gibi nedenlerle sınırlıdır (Panizza ve diğ., 2005). Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir. Azo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyun renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam ve diğ., 1996). O'Neill ve diğ. (2000) atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin ve diğ., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve zenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson ve diğ., 2001; Palma ve diğ., 1999). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000). Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renk giderimlerinin mümkün olduğu, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderim verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır. Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak

parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'Neill ve diğ., 2000). Ercole ve diğ. (2005), 2-naftalen sülfonik asitin mikrobiyal desülfonasyonda baskın türleri araştırdıkları çalışmalarında saf ve karışık kültür ortamında sülfür kaynağı olarak sülfonat kullandılar. Karışık kültürde saf kültürdekine oranla daha fazla β -naftol ara ürünü oluşumu tespit edilmiştir. Mikrobiyal türlerin ana bileşiği parçalayabildiği ancak karbon kaynağı olarak kullanamadığı bunu yerine ortama glikoz eklendiği bildirilmiştir. Karışık kültürde bulunan bakteriyel türlerin *Bacillus*, *Kingella* and *Corynebacterium* olduğu belirtilmiştir. O'Neil ve diğ., (2000) azo boyar madde içeren tekstil atıksuyunun arıtımı için anaerobik-aerobik kombine bir sistem kullandıkları çalışmalarında %99 BOİ, %88 KOİ ve %77 oranında renk giderimi elde etmişlerdir. Babuna ve diğ. (2009), naftalen sülfonik asitin ozonla oksidasyonunun toksisitesine ve biyoayrışabilirliğine etkisini araştırdıkları çalışmalarında %87 KOİ giderimi sağlanırken toksisitesinde artış görüldüğünü ifade etmişlerdir. Swaminathan ve diğ. (2005) pH= 11.5'de 30 dakika sonunda 4.33 mg/L ozon dozu uygulaması ile yürüttükleri ozonlama deneyinde yüksek KOİ (%87), renk (%98) giderimi ve BOİ₅/KOİ oranı elde etmişlerdir. Ozonlama prosesi sonucunda ayrışabilir nitelikte ürünler oluştuğu ifade edilmiştir. Song ve diğ., (2006) tabakhane atıksuyundaki naftalen disülfonik asitin giderimini araştırdıkları çalışmalarında bakteriyel inoküla edilmiş (*Arthrobacter globiformis* ve *Comamonas testosteroni*) ve doyma kapasitesi 140 mg/g olan granül aktif karbon (GAC) yatağı kullanmışlardır. İnoküla ayrışmaya yardımcı olurken yatak kullanım süresini de uzattığı ve kirleticinin biyo-ayırışma destekli adsorpsiyon oranının %93 olarak belirlendiği bildirilmiştir. Ayrıca sistem boş yatak temas süresi 22 dakika olmak üzere 120 gün boyunca GAC değişimi yapılmaksızın işletilmiştir. Li ve diğ., (2007) ekstraksiyon ile yüksek konsantrasyonda sulu HA çözeltisinde (13828.48 mg/L) HA'nın sulu fazdan ayrıştırılması üzerine yürüttükleri çalışmalarında ekstraktan olarak trialkil amin ve kerosen kullanmışlardır.

%98 KOİ gideriminin elde edildiği çalışmada reaksiyon sonunda ekstraktan ve HA birbirinden ayrıştırılarak her iki madde için geri kazanım sağlanmıştır. Çalışma kapsamında uygulanmış farklı HA arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarına ilişkin Çizelge 2.4’de görülen bilgilere yer verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Farklı HA arıtma yöntemlerinin kıyaslanması (Li ve diğ., 2007).

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Yüksek oksidasyon ve koagülasyon	-
Yaş hava oksidasyonu	-	-
Yakma-buharlaştırma	-	-
Fotokataliz	Katalizör maddeler ortamdaki kolayca ayrılır	HA geri kazanılmaz
Ozonlama	HA geri kazanılır	-
Membran Fitrasyon	HA geri kazanılır	Filtre temizlenmelidir

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

2.2.1. Genel prensipler

Son 30 yıldır, çevre kirliliği ile ilgili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallara yer verilmektedir. Bu ihtiyaçları daha düşük maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri bu amaca uygun olarak, seçici olmayan yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) üretimi ve kullanımı gerektirir (EPA, 1998). İOP son yıllarda çevresel açıdan zararlı ve biyolojik olarak parçalanamayan maddeleri içeren yeraltı suyu, yüzeysel sular ve atıksuların arıtımında etkili yöntem olarak önerilmektedir.

İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten ve Davies, 1994). $\cdot\text{OH}$ radikalleri çok yüksek oksidasyon potansiyeline (3.2 eV) sahip olup, hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Buxton ve diğ., 1988; Legrini ve diğ., 1993; Oliveros, 1997). Hidroksil radikalleri fotokimyasal ve kimyasal yollarla üretilmektedir. Fotokimyasal yolla $\text{HO}\cdot$ oluşumu, oksidanların (H_2O_2 , O_3 vb.) UV ışıkla bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir (Legrini ve diğ., 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. İOP, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için ve yüksek KOİ konsantrasyonlu (<1000 mg/L) atıksular için oldukça etkindir. Ayrıca İOP sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmaktadır. Bu süreç genelde dakikalar mertebesinde ve en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji tüketimidir (Çokay ve Şengül, 2006). Ayrıca 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 oksitlenmesi de İOP'nin dezavantajları arasında yer almaktadır (Erdoğan, 2006). Kimyasal ve fotokimyasal İOP'nin en önemli avantaj ve dezavantajları ise Çizelge 2.5'de özetlenmiştir. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici yöntemler olarak görülmektedirler. 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 (Auguliano ve diğ., 1990). Çalışma kapsamında değerlendirildiğinde, biyo-ayrışmaya dirençli olmaları ve çevresel açıdan potansiyel risk teşkil etmeleri nedeniyle naftalen sülfonatların, kimyasal oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliğini konu alan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Çizelge 2.5 : İOP'nin bazı önemli avantaj ve dezavantajları. (Parson ve Williams, 2004).

Avantajları	Dezavantajları
Güçlü oksidan oluşumu (•OH) Genelde dakikalar mertebesindeki hızlı reaksiyonlar dolayısıyla kısa arıtım süreleri Çamur- gaz emisyonu oluşmaması Birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için etkin olması	Seçici olmayan radikal moleküllerinin hedef olmayan kirleticileri de oksitlemesi (SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻) Ph, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametrelerin kontrolünün gerekliliği KOİ< 1000 mg/L konsantrasyonlarında etkin olabilmesi Bulanıklıktan etkilenmesi (AKM) Yüksek işletme maliyetinin olması (elektrik enerjisi, UV lambalarının değişim masrafı)

2.2.2. Uygulama alanları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikro kirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımında uygulanabilmektedir (Parsons ve Williams, 2004).

2.2.3. İOP türleri

$\cdot\text{OH}$ radikalleri fotokimyasal ve kimyasal yollarla üretilmektedir. Fotokimyasal yolla $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşumu, oksidanların (H_2O_2 , O_3 vb.) UV ışıkla bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir (Legrini ve diğ., 1993). Su ve atıksu arıtımında kullanılan fotokimyasal ve kimyasal İOP türleri Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 : Su ve atıksu arıtımında kullanılan en yaygın İOP türleri (Parsons ve Williams, 2004).

Fotokimyasal prosesler	Kimyasal prosesler
Doğrudan UV fotolizi	Ozonlama
UV-C/ H_2O_2	$\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$
UV/ O_3	Fenton, Fenton-benzeri
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	H_2O_2 /Sonoliz, O_3 /Sonoliz, Fenton/Sonoliz
UV/Sonoliz	Elektrokimyasal oksidasyon
Foto-Fenton, Foto-Fenton-benzeri	Süper kritik su oksidasyonu
Heterojen Fotokataliz (UV-A + TiO_2 , CdS, vb yarı iletkenler ile)	İyonlaştırıcı radyasyon
Sonofotokataliz (TiO_2)	Elektro-Fenton
Vakum UV fotolizi	Yaş hava oksidasyonu
Mikrodalga radyasyonu	Sonoliz

2.2.3.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Yüksek pH'da 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 kullanılmaktadır (Glaze ve diğ., 1987) . Ozon çözeltilerde, suda çözülmüş olan organik bileşiklerle moleküler halde doğrudan ya da hidroksil radikali gibi ($\cdot\text{OH}$) serbest radikallerle dolaylı olarak reaksiyona girmektedir. Bu farklı reaksiyonlar, farklı oksidasyon ürünleri oluşturmaktadır ve farklı tipte kinetiklerle kontrol edilmektedirler (Tizaoui, 2008) . Doğrudan ozonlama $\text{pH}<4$ 'te, pH 4-9 aralığında her iki mekanizma, $\text{pH}>9$ 'un üzerindeki pH değerlerinde ise radikal oluşumu ile oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir (Staehelin and Hoigné, 1985).

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Konjüge baz olan H_2O_2 (HO_2^- ; $\text{pK}_a = 11.8$), hidroksil radikali oluşumu ile ozonun parçalanmasını sağlamaktadır (Arslan-Alaton, 2003) .



Yaş hava oksidasyonu

Yaş hava oksidasyonu organik maddenin, oksidan olarak hava ya da saf oksijenin kullanıldığı, yüksek sıcaklıklarda ($100\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$) ve basıncın $0.5\text{--}20\text{ MPa}$ arasında değiştiği koşullarda sulu fazdaki oksidasyonudur. Yaş 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, $374\text{ }^\circ\text{C}$ ve 22.1 MPa 'dır. Bu koşullar altında su, başka özellikler kazanmaktadır, polaritesi düşükmüş gibi davranır ve moleküler oksijen ile bazı organik bileşikler birbiri ile karışabilir durumdadır (Url-3).

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 and Akgün, 2007; Matsumura ve diğ., 2002). Reaktör korozyonu ve tuz oluşumu, bu prosesin

endüstriyel alanda kullanımını kısıtlayan temel problemlerdir (Kritzer and Dinjus, 2001).

Fenton prosesi

Fe^{2+} nın H_2O_2 ile karanlık reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak bilinmekte ve ilk olarak 1984 Fenton tarafından gözlemlenen bir deney olarak bilimsel literatürde yer almaktadır. Homejen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda $\cdot\text{OH}$ oluşumu esasına dayanmaktadır. Reaksiyonun basamakları aşağıdaki gibidir (Barbeni et al., 1987; Walling, 1975; Fenton, 1984);



Reaksiyonda Fe^{3+} üretmek üzere Fe^{2+} ile reaksiyona giren H_2O_2 nin katalitik bozunması sonucu OH radikali üretilir.



Oluşan radikal moleküller çözeltide bulunan organik moleküllerle reaksiyona girer (Safarzadeh-Amiri et al., 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 et al., 2007; Lucas and 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 oluşturma etkin bir yolu olması sebebiyle Fenton reaksiyonu, dirençli karakterde boya molekülü içeren konsantre atıksuların arıtımı için uygun bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Jeong and Yoon, 2005; Hislop and Bolton, 1999). Fenton reaksiyonun 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 kullanımı çevresel açıdan güvenlidir. (Carneiro et al., 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'sını Fenton reaksiyonunun yürüttüğü sınırlara indirmek

gerekmektedir. Bu katı asidik sınırlandırma koşulunun yanı sıra reaksiyon sonunda arıtma sürecindeki bir diğer aşamada demir içeren çamur oluşumu söz konusudur (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 ve tam mineralizasyona uğratılamamaktadır. Bu durum demirin ara ürünlerle kompleks bileşikler oluşturması ve/veya hidroksil radikali tüketimine neden olan hedeflenmeyen reaksiyonların oluşumuyla açıklanabilir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Fenton-benzeri prosesi

H₂O₂ bozunması dışardan Fe³⁺ gibi bir geçiş metali iyonu oluşturacak kaynak eklendiğinde hız kazanır ve bu durumda oluşan reaksiyon Fenton-benzeri reaksiyon olarak bilinir;



Bu Reaksiyon sırasında Fe²⁺ oluşur ve katalitik reaksiyon mekanizması ortamdaki yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali konsantrasyonu artırır (Nunez et al., 2007; Emilio et al., 2002; Safarzadeh-Amiri et al., 1997);



H₂O₂'nin başlangıç bozunma hızı ve organik kirleticinin oksitlenme hızı Fe³⁺/ H₂O₂ kullanıldığında Fe²⁺/ H₂O₂ kullanıldığında ilk hızlara göre daha yavaştır. Çünkü hidrojen peroksit kıyasla ferik iyonun reaktivitesi daha düşüktür. Fenton-benzeri reaksiyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksil radikali (HO₂·) 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 ferik iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki görece yavaş katalitik reaksiyonların hız sınırlayıcı basamak olduğu görülmektedir (Denklem 2.5). Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda Fenton-benzeri prosesi olarak görülmektedir. Başka bir ifadeyle Fenton prosesi aşırı H₂O₂ kullanıldığında

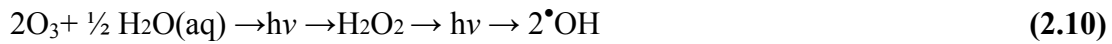
Fenton-benzeri prosesidir. Benzer şekilde Fenton-benzeri prosesesi optimum pH değeri 2.8-3 olmak üzere asidik koşullarda etkilidir (Pignatello, 1992). Prosesin en belirgin dezavantajı Fenton prosesi ile aynıdır: pH aralığı sınırlayıcı faktörü ve reaksiyon sonunda aşırı çamur oluşumu. Fenton benzeri proseste %40-60 civarında mineralizasyonun mümkün olduğu rapor edilmiştir. Bu durum Fenton-benzeri proseste kullanılan demir, H₂O₂ miktarı ve çözelti sıcaklığına da bağlı olmak üzere aynıdır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). 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 olup $\lambda=100-390$ nm dalga boyu aralığındadır (EPA, 1998). Güneş radyasyonu ile gerçekleştirilen fotokimyasal proseslerin çoğunda UV veya UV'ye yakın güneş ışığı kullanılmaktadır. Fakat bazı fotokimyasal proseslerde 500 nm'ye kadar olan ışık absorbe edilebilmektedir. Foto-Fenton heterojen fotokatalitik proseslerinde ise 580 nm'ye kadar ışığı kullanılabilmektedir (Baycan ve Akten, 2007).

Ozon/ UV-C

UV spektrumunda fotonlar, su varlığında ozonu, oksijen ve hidrojen peroksit'e parçalamaktadırlar. Daha sonra H₂O₂ 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 absorptans veriminin olduğu 254 nm'dir (EPA, 1998). O₃/UV proseslerinin kombinasyonun kullanıldığı sistemlerde, sadece ozon ve UV'nin kullanıldığı koşullardan daha fazla giderim verimi elde edilmektedir.



H₂O₂/UV-C prosesi

H₂O₂/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, H₂O₂'in ticari açıdan kolay bulunur bir kimyasal olması, ayrıca depolanabilir bir kimyasal olması ve ayrıca uygun maliyetli bir [•]OH kaynağı olması

prosesi avantajlı kılmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Prousek, 1996). H_2O_2 'in maksimum absorplama kapasitesinin olduğu (ozonunkinden düşük) dalga boyu 220 nm'dir (EPA, 1998). Bu proseste, H_2O_2 hidroksil radikali oluşturmak üzere UV-C ışığı ($\lambda = 254$ nm) ile uyarılır.



Prensip olarak H_2O_2 'in UV-C ışığı ile ayrıştırılması, $\cdot OH$ üretiminde en doğrudan yöntemdir (Safarzadeh-Amiri et al.,1997). $\cdot OH$, $HO_2\cdot$ 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 2.12 ile 2.19 arasında verilmiştir.

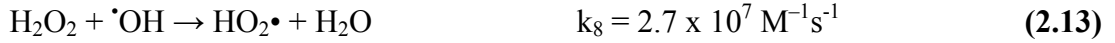
Başlama:



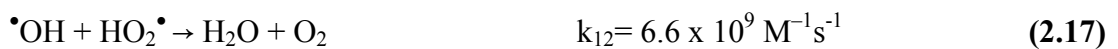
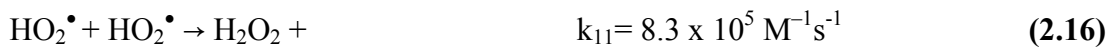
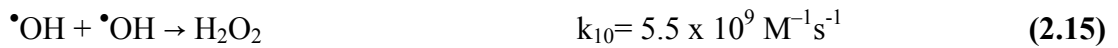
Φ : Kuantum Verimi (Madde/kirletici tarafından absorplanan fotonların mol sayısı/başına dönüştürülen/giderilen kirleticinin mol sayısı)

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

İlerleme:



Bu reaksiyonların dışında radikallerin radikallerle oluşturdukları reaksiyonların da gerçekleştiği bilinmelidir. H_2O_2 'in fazla kullanıldığı durumlarda $\cdot OH$ radikalleri, kendilerinden daha az reaktif olan hidroperoksi ($HO_2\cdot$) radikallerini oluşturacaklardır ve bunun yanı sıra, H_2O_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, CO_3^{2-} ve 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).



Heterojen fotokataliz ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$)

Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnmann ve diğ., 1991). Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati, 1995; Ha ve diğ., 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos ve Turchi, 1993). $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ için prosesin genel reaksiyon denklemleri şu şekildedir (Legrini, 1993; Wang ve Hong, 1999):



Foto-Fenton prosesi

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton

prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde $\bullet\text{OH}$, Fe^{2+} fotolizi ve Fe^{2+} ile H_2O_2 reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag ve diğ., 1992).

Fe^{2+} iyonlarının H_2O_2 ile asidik ortamda meydana getirdikleri katalitik reaksiyon, yüzyılı aşkın bir süredir Fenton prosesi olarak bilinmektedir (Walling, 1975; Fenton 1894; Barbeni ve diğ., 1987). $\bullet\text{OH}$ radikali, Fe^{2+} iyonları ile, 2.27 No'lu reaksiyonda görüldüğü üzere H_2O_2 tepkimesinden oluşmakta ve daha sonra da $\bullet\text{OH}$ radikalleri de organik kirleticilerle çok hızlı, seçici olmayan zincirleme reaksiyonlara girmektedir.



Fenton proseslerinde optimum pH aralığı 2-5'tir, ancak bu durum reaksiyon sonucunda fazla miktarda demir içerikli çamur oluşumuna yol açmakta ve ilave bir arıtmayı gerektirmektedir (Jeong ve Yoon, 2005). Fenton prosesleri, Fe ve H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve reaksiyon süresi gibi faktörlerden etkilenmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Foto-Fenton-benzeri prosesi

Katalizör olarak Fe^{3+} iyonlarının kullanıldığı Foto-Fenton prosesi, Foto-Fenton benzeri proses olarak da bilinmektedir. Prosesin genel reaksiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Emilio ve diğ., 2002; Huang ve diğ., 2007; Nunez ve diğ., 2007):

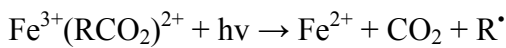


Foto-Fenton proseslerinin en önemli avantajları olarak, sistemin işletiminin kolay olması, işletme giderlerini azaltacak güneş ışığının kullanımına imkan vermesi gösterilebilir. Yapılan araştırmalar; UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın (Vis), organik bileşiklerin Fe^{3+} ile foto-oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır. UV ile bileşiklerin direk fotolizi mümkündür. Bu özellikle $\bullet OH$ radikali ile yavaş reaksiyona giren bileşikler Foto-Fenton prosesinde, ışığın büyük kısmı H_2O_2 tarafından absorblandığı sürece, $\bullet OH$ 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 2.34 no'lu reaksiyondan görüldüğü üzere daha fazla $\bullet OH$ radikallerinin oluşması ve fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarıyla tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{3+}/Fe^{2+} iyonlarına ihtiyaç duyulmasıdır. (De Laat ve diğ.,1999).

2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin Aril Sülfonatlara Uygulanması İle İlgili

Yayınlanmış Bilimsel Çalışmalar

Yu ve diğ. (1997), HA'nın bir yarı iletkenle fotokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Düşük konsantrasyonda HA (50 mg/L) çözeltisi ile yapılan çalışmada farklı yarı iletkenlerin (ZnO , Fe_2O_3 , CdS , Ti_2O) farklı konsantrasyonları için en iyi sonuç 3 g/L ile hem daha stabil hem de daha ekonomik olan TiO_2 için elde edilmiştir. Çalışmada başlangıç pH değerinin 2-4 ve 8,5-10 arasında arttıkça oksidasyonun daha hızlı gerçekleştiği ancak kirletici giderim verimini etkilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle bu proses için arıtma öncesinde pH ayarının gerekmediği sonucuna varılmıştır. Fotokatalitik oksidasyona tabi tutulan HA'nın giderim verimi 5 saat reaksiyon süresi sonunda %90 olarak kaydedilmiştir.

Swaminathan ve diğ. (2002), tarafından yapılan HA ve yaygın kullanılan iki tekstil boyar maddesinin renk giderimi ve oksidasyonu çalışmasında Fenton prosesi ile maksimum giderim için gerekli reaksiyon şartlarını araştırmışlardır. HA başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L ve KOİ eşdeğeri 215 mg/L olan çözeltinin pH=3 de 120 dakika sürdürülen reaksiyonu sonucunda yaklaşık olarak tüm KOİ içeriğinin giderildiği kaydedilmiştir. Tekstil boyalarına oranla HA için elde edilen giderimin daha yüksek olduğu da söz konusu çalışmada belirtilmiştir. HA'nın oksidasyonunu amaçlayan bir başka çalışma ise iyi bilinen bir proses olan ozonlama ile

Swaminathan ve diğ. (2005) tarafından yapılmıştır. Ozonlama prosesinin güçlü oksitleme potansiyeli ile sulu fazda pek çok organik bileşiğin parçalanmasında iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Ayrıca bu prosesin boya, fenol, pestisit içeren atıksular üzerindeki iyileştirici etkisi gözlenmiştir. Bu çalışmada HA'nın yıkımı 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 HA'ya bağlı sulfat gruplarının asetat ve oksalat ara ürünlerini oluşturduğu belirtilmiştir. Xu (2000), yaygın kullanımı olan tekstil boyası reaktif-brillant kırmızı X-3B'nin renk giderimini sağlamak amacıyla bir kaç ileri oksidasyon metodunu kıyasladığı çalışmasında $7.7 \cdot 10^{-5}$ mM başlangıç kirletici konsantrasyonu için $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ -UV, H_2O_2 -UV, TiO_2 -UV/vis proseslerini uygulamıştır. Renk giderim oranının her bir proseste oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin 80 dakika tutulduğu çalışmada 75 volt'luk ksenon lambası kullanılmıştır.

- Fe^{+3} bazlı proseste sadece demir veya sadece hidrojen perokisitinin bulunduğu durum arasında renk giderimi açısından fark gözlenmemiştir. Fe^{+3} ve hidrojen peroksit eklendiğinde, UV etkili durumdakinden daha etkin giderim sağlanmıştır.
- Fe^{+2} bazlı proseste 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 süspansiyon 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 şöyle bulunmuştur: 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;

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 vis ışık (≥ 450 nm) > H_2O_2 -UV > Fe^{+2} -UV.

Demir bazlı fotokatalitik reaksiyondaki kirletici giderim veriminin yüksek olduğu gözlenmiştir. Çizelge 2.7, HA giderimi için uygulanan bazı ileri oksidasyon

çalışmalarını özetlemektedir. Pelegrini ve diğ. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada boyar madde içeren fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin renk giderim verimi ve mineralizasyonu belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık reaksiyon süresinde Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşması olasılığıdır. Naumczyk ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloro-organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve biyolojik parçalanabilirliğini arttırabildiği vurgulanmıştır (Wang, 2003).

Çizelge 2.7 : İleri oksidasyon proseslerinin HA giderimi uygulamaları.

HA giriş kons. ve % giderim	Etkili parametreler ve reaksiyon süresi	Oluşan ürünler	Uygulanan proses
500-2000 mg/L %73 KOİ giderimi	Ozon dozu (7-12.2 mg/dk) HA giriş konsantrasyonu 60 dakika	Organik asitler CO ₂ , H ₂ O	Sun ve diğ. (2008) Fotokataliz ve ozonlama kombinasyonu, TiO ₂ /UV/O ₃
3000 mg/L %92 HA giderimi %84 TOK giderimi Biyo-ayrışabilirlik artışı	Atmosfer basıncında Katalizör aktif karbon 60 dakika	Nitrat Sülfat	Zhang ve diğ. (2006) Mikro dalga etkili yaş hava oksidasyonu
300- 1000 mg/L %10 fotokatalitik KOİ giderimi sonucunda biyo-ayrışabilirlik sağlandı	TiO ₂ /UV ve HA'ya akliye olmuş çamur ile 30dk. (fotokatalitik)	Organik asitler CO ₂ , H ₂ O	Mohanty ve diğ. (2005) Fotokatalitik (TiO ₂ /UV) -biyolojik ardışık arıtma
50 mg/L HA %90 giderim	Katalizör türü ve konsantrasyonu 5 saat	Bilinmiyor	Yu ve diğ. (1997) Fotokatalitik oksidasyon (TiO ₂ /UV)
250 mg/L HA Yaklaşık tam giderim	Reaktan konsantrasyonu pH (2 saat)	Amonyak ve nitrat	Swaminathan ve diğ. (2002) Fenton
1000 mg/L HA %96 giderim	pH, Ozon dozu 30 dakika	Ozonlama Asetat ve oksalat	Swaminathan ve diğ. (2005)

2.4. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Proses Modelleme ve Optimizasyonu

2.4.1. 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) kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir (Körbahtı, 2007; Ahmadi ve diğ., 2005; Sudarjanto ve diğ., 2006). Yöntem, bazı girdi değişkenleriyle bir veya daha fazla çıktı değişkeninin arasındaki ilişkiyi inceler. İlk kez 1951'de G.E.P.Box ve K.B.Wilson tarafından ortaya atılmıştır. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) temelde tasarlanmış deneylerle elde edilmiş verilere uydurulan polinomlar yardımıyla “eniyeleme” (optimizasyon) yapabilmeyi sağlar (Url-1). Bu yöntemde proses değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkisi ve aynı zamanda birbirleri ile etkileşimleri dikkate alınarak, oluşturulan deneysel planlama sonucu proses optimizasyonu sağlanmaktadır. YYY 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 (Körbahtı, 2007). Kullanıldığı bu alanların yanında en önemli uygulama alanı ise proses performansına etki eden birçok değişken bulunan kompleks sistemlerin kullanıldığı araştırmalardır (Montgomery, 1996; Myers ve Montgomery, 2002). YYY’nde proses performansı bağımlı çıktılar (yanıtlar), 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 çıktılarla, merkezi komposit dizayn (MKD) adı verilen daha karmaşık bir dizayna; ikinci dereceden polinomal modelin hesabına geçilebilmektedir. MKD sayesinde, model, gerçek yüzey cevabına yaklaşmaktadır. Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde

elde edilen çıktılar, aşağıda verilen ikinci derece polinomal denkleme uyarlanmaktadır (Denklem 2.36). Bu denklemde Y elde edilen çıktıyı, X_i ve X_j prosese etki eden bağımsız faktörleri, b_0 sabit katsayısı, b_i ve b_{ii} 1. derece lineer katsayısı ve b_{ij} , ikinci derece etkileşim katsayısını göstermektedir. Önerilen modelin yeterliliği daha sonra, varyans analiziyle (ANOVA) sağlanan teşhis kontrolü testleriyle ortaya çıkmaktadır (Martins ve diğ., 2007; Körbahtı ve Rauf, 2008).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (2.36)$$

Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, H_2O_2 konsantrasyonu, pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu gibi birçok proses parametrelerinden etkilendiğinden, çalışma koşullarının titizlikle ele alınması ve optimize edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, bu çalışmada, konvansiyonel optimizasyon çalışmalarındaki dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış, gerek çalışma süreleri, gerekse ekonomik açıdan daha karlı, istatistiksel bir yöntem olan YYY'nin çok yaygın olarak tercih edilen bir formu olan MKD yöntemi kullanılmıştır (Url-2).

2.4.2. YYY'nin uygulama alanları ve örnekleri

Bilimsel literatürde, YYY kullanılarak yapılmış birçok optimizasyon ve modelleme çalışmaları bulunmaktadır. Aşağıda YYY kullanılarak yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarına birkaç örnek gösterilmektedir.

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 konsantrasyonları, numunenin başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi parametreleri, maksimum renk, KOİ ve TOK giderimi elde etmek amacıyla YYY'yi kullanarak optimize etmişlerdir. Körbahtı ve Rauf (2008) toludine blue (TB) boyar maddesinin renk giderimini araştırdıkları çalışmalarında UV ışığı (254 nm) varlığında heterojen hibrit katalizi (V_2O_5/TiO_2 , Vanadyum oksit/ titanyum oksit) prosesinin optimum koşullarını YYY'ni kullanarak belirlemişler ve modelin anlamlılığını elde ettikleri yüksek korelasyon katsayısı ile doğrulamışlardır. Körbahtı (2007), üç farklı boyar madde için tekstil atıksuyunun elektrokimyasal arıtım koşullarını YYY ile akım yoğunluğu ve elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun minimum, boyar madde ve bulanıklık gideriminin ise maksimum olduğu seviyedeki optimum koşulları belirlemiştir. Çatalkaya ve Kargı (2009); yaygın kullanılan ve

ayrışmaya dirençli bir pestisit olan simazinin Fenton prosesi ile mineralizasyonunu hedefledikleri çalışmalarında deneysel koşulların optimizasyonu için YYY'nin bir temsili olan MKD'yi kullanmışlardır. Çatakkaya ve Kargı (2009); bir başka çalışmalarında halojenli bir herbisit olan diüronun Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu için YYY'yi kullanarak maksimum pestisit giderimini sağlayan optimum koşulları ve operasyon parametrelerinin etkilerini belirlemişlerdir. Körbahtı ve Rauf (2008), YYY'yi kullanarak, bir boyar madde olan Basic Red 2'nin (BR2), H₂O₂/UV prosesi ile parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Cho ve Zoh (2007), bir azo boyar madde olan reactive red 120'nin TiO₂/UV sistemi ile fotokatalitik parçalanmasını araştırdıkları çalışmalarında YYY'nin MKD uygulamasını kullanarak prosesi renk ve TOK giderimi hedeflerine göre modelleyip deneysel koşulları başarılı şekilde optimize etmişlerdir. Secula ve diğ. (2008), renklendirici olarak azo dye Reactive Black 5 (RB5) içeren simule edilmiş boya atıksularının çeşitli fotokatalitik yöntemlerle (TiO₂/UV-A, TiO₂/H₂O₂/UV-A, TiO₂/Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) renk giderimini YYY kullanarak optimize etmişlerdir. Ahmadi ve diğ. (2005), zeytin yağı proses atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtımını inceledikleri çalışmalarında renk ve KOİ giderimi için YYY yardımıyla değişken parametreler (Fe²⁺ ve H₂O₂) açısından deneysel koşulları optimize ederek anlamlı bir model elde etmişlerdir.

2.5 . Aktif Çamur İnhibisyonu Deneyleriyle Toksisite Ölçümleri

Arıtmaları özel yöntemler gerektiren kirleticileri içeren endüstriyel atıksularda, mevcut biyolojik arıtma tesisini ve/veya alıcı ortamı korumak amacıyla yönetmeliklerde tanımlanan çerçevede toksisite ölçümü yapılmaktadır. Toksik maddelerin biyolojik sistemlerdeki inhibisyon etkisini belirlemek amacıyla pek çok araştırma bilimsel literatürde yer almaktadır. USEPA, OECD, ISO, ASTM gibi uluslararası kuruluşlarca çok sayıda toksisite izleme metodu tanımlanmıştır. Avrupa Birliği Su Kirlenmesi Kontrol Yönetmeliğinde alıcı ortama deşarj öncesi bakteri yoğunluğu ölçümü esaslı Microtox (*Vibrio fischeri* fotobakterileri), Daphnia Magna (su piresi) ve alg toksisitesi %50 seyrelme ile referans alınmıştır. Kirleticilerin toksik etkilerini ortaya koymak amacıyla yürütülen çalışmalarda hızlı sonuç alınması ve düşük işletme giderleri sebebiyle Microtox, Daphnia Magna ve respirometrik ölçümler yaygın olarak kullanılmaktadır (Hartman ve diğ., 1987; Logue ve diğ., 1989, Arambasic ve diğ., 1999, Guida ve diğ., 2000).

2.5.1. Genel prensipleri

Biyolojik arıtım sistemlerinde proses kontrolünde/izlenmesinde kullanılan klasik parametrelerin (BOİ, KOİ, uçucu katı madde gibi), arıtılabilirliğin ve arıtılmış son ürünün kalitesinin değerlendirilmesi gibi pek çok uygulamada önemi büyüktür. Ancak bu parametrelerin belirlenmesi zaman aldığından prosese acil müdahale gerektiren durumlarda yetersiz kalmaktadırlar. Bu açıdan değerlendirildiğinde prosesin anlık kontrolünde solunum parametreleri önem kazanır. Solunum parametreleri biyolojik sistemlerde çeşitli amaçlar için uygulanmaktadır. Aktif çamur sistemleri evsel ve evsel nitelikli endüstriyel atıksu arıtımına hizmet eden, geniş ölçüde kullanılan arıtım sistemidir. Aktif çamur mikroorganizmalarının en temel aktivitesi solunumdur. Bu nedenle solunum inhibisyonu, atıksudaki kimyasalların ekotoksikolojik riskinin değerlendirilmesi için önemli bir kriterdir. Solunum hızı, aktif biyokütle üzerine potansiyel toksisiteyi değerlendirmek için atıksu arıtım ünitelerinde oldukça sık kullanılır (Rozzi ve diğ., 1998). 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. Bu metot ilgili kirletici maddenin farklı konsantrasyonları eklenmiş kesikli deney sistemlerinde ölçülen oksijen tüketim hızı (OTH) değerlerinin, kirletici madde içermeyen kontrol numunesinde elde edilen respirasyon davranışı ile karşılaştırılması esasına dayanmaktadır. Bu karşılaştırma sonucu aşağıda verilen formülasyon kullanılarak yapılan hesaplamalar ile respirasyonun %50'sini engelleyen (inhibe eden) inhibitör konsantrasyonu 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;

$$I_{OTH}(\%) = [(OTH_K - OTH_N) / OTH_K] \times 100 \quad (2.37)$$

I_{OTH} : Oksijen tüketimini engelleme yüzdesi (%),

OTH_N : Deney karışımında ölçülen oksijen tüketim hızı ($mg/L^{-1}.sa^{-1}$)

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

2.5.2. Uygulama alanları ve örnekleri

Bilimsel literatürde, aktif çamur inhibisyon testleri kullanılarak biyo-ayrışabilirlik ve toksisite seviyelerinin belirlendiği birçok çalışma yer almaktadır: Alaton ve Çağlayan (2006), bir antibiyotiğin (Procaine penicillin G) ham ve ozonlama prosesi ile kısmen arıtılmış numunelerinde biyo-ayrışabilirlik ve toksisite değişimini inceledikleri çalışmalarında ISO 8192 aktif çamur inhibisyonu ve *Daphnia magna* akut toksisite testini kullanmışlardır. Ham ve kısmen arıtılmış atıksuyun refrakter karakterde ve toksik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada tekstilde yaygın kullanılan bir biyositin heterojen fotokataliz ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{TiO}_2/\text{UV-A}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve Fenton bazlı prosesler (Fenton, Foto-Fenton) ile fotokatalizi yürütülmüş ve söz konusu kirleticinin akut toksisitesinde anlamlı seviyelerde değişme kaydedilmiştir (Arslan- Alaten ve Teksoy, 2007). Zeytinyağı atıksuyunun fizikokimyasal, Fenton ve Fenton-benzeri prosesi ile ön arıtımını konu alan çalışmada, ham numune ve arıtılmış numuneler için ISO 8192 test protokolü uyarınca heterotrofik biyokütle kullanılarak proseslerin solunum inhibisyonu etkileri belirlenmiştir. Kimyasal arıtma sonunda atıksu ayrışabilir nitelik kazanırken toksik etkiye sahip ham atıksuyun kimyasal oksidasyon sonunda inhibe edici etkisini tamamen kaybetmediği ifade edilmiştir. Fenton ve Fenton-benzeri prosesi sonunda ise inhibisyon etkisi görülmemiştir (Mert ve diğ., 2009). Babuna ve diğ., (2009) naftalen sülfonik asitin ozonlama prosesi sonucunda detoksifikasyonunu ve ayrışabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında denizde bulunan bir alg türü olan *Phaeodactylum tricornutum* ile akut toksiste deneyleri yürütmüşlerdir. Ozonlama prosesine tabi tutulmuş numunelerin akut toksisitelerinde belirgin artış gözlenmiş ve bu durumun ozonlama prosesi sonucunda oluşan, ana bileşikten daha toksik birtakım ara ürünlerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Gonzalez ve diğ. (2007) yürüttükleri çalışmada bir antibiyotiğin Foto-Fenton prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Çalışmada bu proses ile arıtılmış numunelerin biyolojik arıtılabilirliğinin ve toksisitesine etkisinin belirlenmesi amacıyla Microtox ve aktif çamur inhibisyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada antibiyotiğin (200 mg/L) tamamen arıtıldığı durumda, toksisitesinin giderildiği ve aktif çamur inhibisyonunun da ortadan kalktığı saptanmıştır. 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 belirlenmesinde yaygın olarak

kullanılmaktadır. *Vibrio fischeri* ile yapılan toksisite testlerinde bu mikroorganizmanın ışık yayma özelliğinden yararlanılmaktadır. Yöntemin esası, biyoluminesans yayan fotobakterilerin (*Vibrio fischeri*) belirli oranlarda seyreltilmiş atıksular ile 15 °C sabit ısı şartlarında 5-40 dk. (genellikle 30 dk.) boyunca temas ettirilmesi sonrasında, lüminesans şiddetindeki % relatif değişimin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bavcon-Kralj ve diğ. (2007) bazı pestisitlerin ve ayrışma ürünlerinin toksisitelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan *Vibrio fischeri* test protokolünün diğer test organizmalarının kullanıldığı yöntemlere göre daha hassas sonuç veren, ayrıca kullanımı pratik, pek çok esnekliklere izin veren temsil edici bir yöntem olduğunu göstermişlerdir. Oller ve diğ. (2007) tarafından, arıtılmamış ve fotokatalitik (TiO₂/UV-A, Fenton/UV-A) proseslerle arıtılmış organofosfatların *Vibrio fischeri* toksisitelerinin ve biyolojik ayrışabilirliklerindeki değişimler izlenmiştir. Sonuç olarak, pestisit fotokatalitik ayrışma derecesi artış gösterdikçe, biyolojik ayrışabilirliğinin arttığı ve toksisitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Novotny 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. Söz konusu çalışmada uygulanacak olan, bir akut toksisite test protokolünde tarif edilen aktif çamur inhibisyon testi, prensip olarak ISO 8192 (2007) standardında belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Yöntemin esasında, sentetik olarak hazırlanan evsel atıksu numunesi üzerine farklı miktarlarda test numunesi (kirletici, atıksu) ve sentetik evsel atıksuya alışımlı biyokütle eklenmekte ve bu karışımlarda belirli inkübasyon süreleri (15-180 dk.) sonunda çözünmüş oksijen konsantrasyonlarındaki değişim ölçülerek oksijen tüketim hızları, OTH değerleri, mg/L/h cinsinden hesaplanmaktadır. Bu kapsamda, arıtılmış ve arıtılmamış model kirletici içeren çözeltilerin yarattıkları relatif aktif çamur inhibisyon değerleri ($\dot{I}_{OTH}$ değerleri, % olarak) hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. H-Asit

Bu çalışmada Çin, Hindistan ve Pakistan gibi Asya ülkelerinde üretimi ve ticari önemi oldukça yüksek olan sülfonlanmış aromatik amin olarak reaktif, azo ve direkt boyar maddelerin üretiminde kullanılan HA (1-amino-8-naftalen-3,6-disülfonik asit) kullanılmıştır. Toz (katı) formda HA ve distile su kullanılarak söz konusu kirleticiyi içeren solüsyon sentetik olarak hazırlanmıştır. Çizelge 3.1 HA'nın fizikokimyasal özellikleri ve sentetik HA çözeltisinin çevresel karakterizasyonu hakkında genel bilgiler içermektedir.

Çizelge 3.1 : HA'nın fizikokimyasal özellikleri (Swaminathan ve diğ., 2005).

Parametre / Özellik	Değer
Aktif İçerik	Naftalen sülfonat
Molekül ağırlığı	319 g/mol
Molekül formülü	
$H_2NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)SO_3H$	
Çözünürlük	Suda yüksek oranda
Erime Noktası	>300 °C
pK _{a1/2}	3.54; 8.64
Molar Ekstinksiyon Katsayısı (L/mol.cm ⁻¹)	6443 (358 nm)
KOİ eşdeğeri (mg O ₂ /mg HA)	0.83
TOK (mg C/mg HA)	0.26
1000 mg/L HA için çevresel karakterizasyon	
KOİ (mg O ₂ /L)	825
BOİ (mg O ₂ /L)	140
Absorbans (λ_{max} , nm)	235, 358, 446
pH	3.12

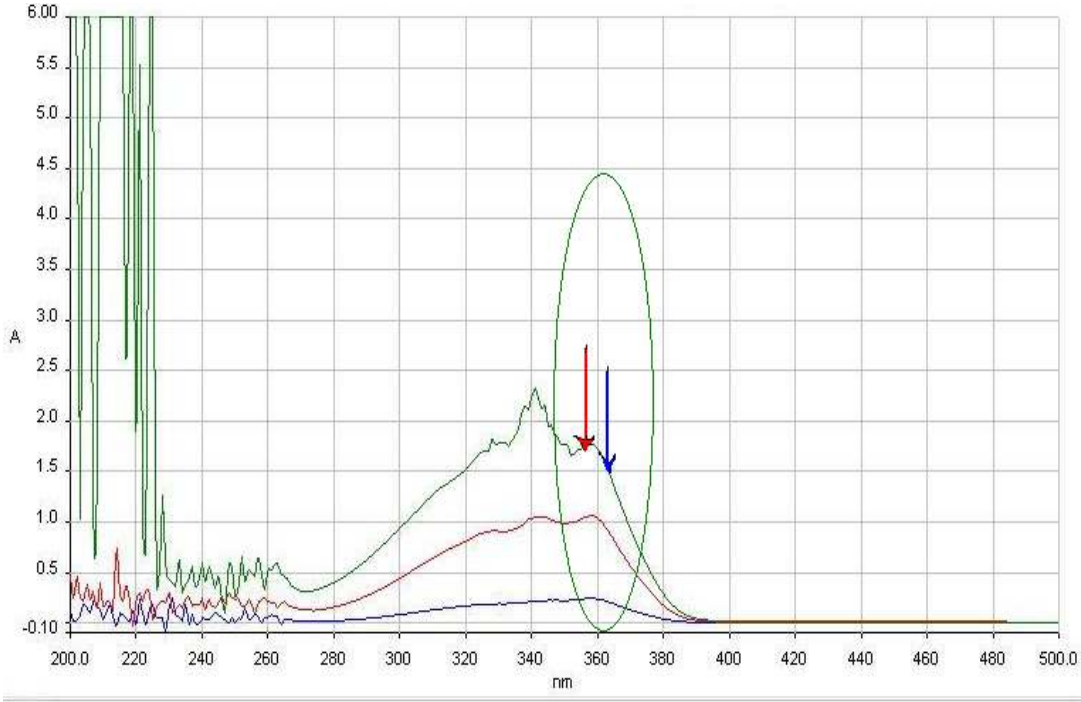
3.1.1. UV Spektroskopisi tarama sonuçları

Şekil 3.1'de HA standart çözeltileri kullanılarak yapılan UV spektroskopisi tarama sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlar ışığında sulu HA çözeltilerinin 390 nm üzeri dalga boylarında absorbans vermediği belirlenmiştir. 390 nm'den başlayarak absorbans veren sulu HA çözeltileri, 10-40 mg/L konsantrasyon aralığı için 358 nm'de ve 340 nm civarında artan konsantrasyonla lineer olarak artan bir absorbans değerine sahiptir. UV spektroskopisi taraması ile HA için absorpsiyon-konsantrasyon

kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu eğriden elde edilen denklemle 358 nm ve UV-A lambanın maksimum emisyon verdiği 365 nm dalga boyu için molar ekstinksiyon katsayısı sırasıyla 6643 ve 5518 L/mol.cm olarak hesaplanmıştır. Buna göre UV-A lamba HA'nın ışığı yüksek oranda sönümlediği (soğurduğu) dalga boyu aralığında maksimum emisyonu sahiptir. Denklemleri ise sırasıyla;

$$\text{Absorbans} = 0.0226x \text{ HA (mg/L)} + 0.0931 \quad R^2 = 0.992 \quad (3.1)$$

$$\text{Absorbans} = 0.0173x \text{ HA (mg/L)} + 0.0753 \quad R^2 = 0.9904 \quad (3.2)$$



Şekil 3.1 : HA standart çözeltileri UV spektroskopisi tarama sonuçları.

3.1.2. KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

HA için KOİ ve TOK parametrelerine ait kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması amacıyla 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L HA içeren standart çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. HA'nın KOİ ve TOK eşdeğerlerini belirlemek amacıyla (mg/L HA – mg/L KOİ ve mg/L HA– mg/L TOK) oluşturulan kalibrasyon denklemleri korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9983 ve 0.9986 olmak üzere şöyledir:

$$\text{mg/L HA} - \text{mg/L KOİ}; \quad \text{KOİ}_0 = 0.8576 \times (\text{HA}) - 2.2857 \quad (3.3)$$

$$\text{mg/L HA} - \text{mg/L TOK}; \quad \text{TOK}_0 = 0.2648 \times (\text{HA}) - 0.5962 \quad (3.4)$$

3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Foto-Fenton-benzeri prosesi deneylerinin yürütülmesinde Fluka marka demir (III) nona hidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve Merck' ten temin edilen ağırlıkça %35 saflıkta H_2O_2 kullanılmıştır. Katalaz enzimi Fluka marka olup *Micrococcus lysodeikticus*'dan (200181 AU/mL) elde edilmiştir. Kullanılan 0.45 μm 'lik por çapına sahip filtre kağıtları Sartorius ve Milipore, H_2O_2 test stripleri ise Peroxid Quant markadır. Diğer tüm kimyasallar ise (HNO_3 , NaOH gibi) Merck'ten temin edilmiştir.

3.3. Fotoreaktör ve Işık Kaynağı

Fotokatalitik deneyler Şekil 3.2' de gösterilen düzende yürütülmüştür. HA çözeltisinin 100 mL'si silindirik borosilikat cam beher reaksiyon kabına alınarak, 360 nm'de maksimum ışık emisyonuna sahip 310-390 nm dalga boyları arasında UV-A ışığı yayabilen, 150 W'lık siyah ışık (Black Light Bulb, BLB) lambasıyla direkt olarak aydınlatılarak Foto-Fenton-benzeri prosesine tabi tutulmuştur. BLB lambasının ışık akısı aktinometrik yöntemle aynı ışık kaynağı ve deney düzeneği ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada $I_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ Einstein/L.s olarak bulunmuştur (Hatchard ve Parker, 1956). Fotoreaktör UV-A lamba üç tarafı aynalarla kaplı bir kutu (60×40×55 cm) içinde bulunmaktadır. Böylece ışıma akımı reaksiyon kanalında iyice dağıtılabilir. Deney süresince reaksiyon çözeltisi etkili karışımın sağlanması amacıyla manyetik karıştırıcı üzerinde tutularak 100 dev/dk sabit hızda karıştırılmıştır.



Şekil 3.2 : Foto-Fenton-benzeri prosesi deney düzeneği.

3.4. Foto-Fenton-Benzeri Prosesi Deneyleri

Foto-Fenton-benzeri prosesine tabi tutulacak stok HA çözeltisi, elde edilen HA (mg/L) -KOİ (mg/L) kalibrasyon eğrisi kullanılarak $KOİ_0 = 450$ mg/L eşdeğerinde hazırlanmıştır. Bu değer tekstil endüstrisi ön hazırlama işleminden kaynaklı atıksularda karşılaşılan KOİ aralığı (400-500 mg/L) göz önüne alınarak seçilmiştir (Eksoy Chemicals, 2008). İstenen giriş KOİ eşdeğerini karşılayacak miktarda HA tartılıp distile suda çözündürülmek ve çözeltinin pH'sı ayarlanmak suretiyle oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Bir set deney için yaklaşık 600 mL çözelti kullanılmıştır. pH'sı ayarlanmış HA çözeltisi içine Fe^{3+} (ağırlıkça %10'luk stok demir çözeltisinden) iyonları eklenerek 100 dev/dk sabit hızda karıştırılmış ve $t=0$ anında numune alınmıştır. Daha sonra reaksiyon çözeltisi, sabit ışık emisyonu elde etmek amacıyla reaksiyona başlanmadan 20 dakika önce çalıştırılan lambanın altına yerleştirilmiş ve HA oksidasyonunu sağlayacak miktarda H_2O_2 eklenmesinin ardından foto-Fenton prosesi deneyi başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon süreleri sonunda numuneler, pH yükseltilerek reaksiyonun durmasını sağlamak amacıyla içine baz damlatılmış kaplara alınmıştır. Eklenen demirin hidroksit ($Fe(OH)_3$) formunda çökmesini sağlamak amacıyla pH 6-8 aralığına getirilmiş ve 1 saat sonra numuneler 0.45 μm 'lik filtre kağıdından süzülerek demir floklarından ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra bakiye H_2O_2 'in, HPLC ve KOİ ölçümlerine girişim yapmaması için pH =7'ye getirilerek katalazla bozulması sağlanmıştır. Fenton deneylerinde oksidasyon reaksiyonunun hızı hidroksil radikali konsantrasyonu, reaksiyon koşulları ve pH ile doğrudan ilişkilidir (Pignatello, 1992). Bilimsel literatürde pH=2-5 aralığında (optimum 2.8-3, Pignatello 1992) çeşitli organik kirleticilerin giderimi amacıyla yürütülen ileri oksidasyon prosesi deneylerinde olumlu sonuçlar alındığı ifade edilmektedir (Alaton ve diğ.,2004). Ayrıca Fe^{3+} konsantrasyonunun Fenton ve Fenton-benzeri prosesler üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisi bilinmektedir. Oksidan olarak kullanılan H_2O_2 'in oksidasyon verimini arttırdığı belirtilmektedir (Alaton ve Teksoy, 2007). Bu bilgilerden yola çıkılarak çalışma kapsamında HA'nın ileri oksidasyonuna pH ve oksidan konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi ve en uygun deneysel koşulların seçilmesi amacıyla pH=2-5 arasında, üç farklı Fe^{3+} (0.5-1.0-1.5 mM) ve dört farklı H_2O_2 (15-25-30-35 mM) konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Kullanılan oksidan (Fe^{3+} ve

H₂O₂) konsantrasyonları, bilimsel literatürde verilen Fe³⁺:H₂O₂, 1:10-1:100 molar oranlarına bağlı kalınarak seçilmiştir (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004).

3.5. Analitik Prosedürler

Fotokimyasal arıtma deneyleri boyunca önceden belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınmış ve çeşitli parametrelerdeki değişim değerleri takip edilmiştir. Belirli zaman aralıklarda reaktörden alınan numuneler, ön işlemden geçirildikten sonra (pH ayarı, çöktürme, filtrasyon, H₂O₂ bozundurma) KOİ, TOK ve HPLC ölçümlerine tabi tutulmuştur. Deneysel prosedür kapsamında Foto-Fenton-benzeri deneylerinde zamana bağlı olarak KOİ, TOK parametrelerindeki değişim izlenmiş; HPLC cihazı ile ana madde ölçümü yapılmıştır.

3.5.1. Ana madde ölçümü

HPLC ölçümlerinde HA'nın kantitatif olarak belirlenmesinde yüksek hassasiyet sağlayan asetonitril/su (60/40, v/v) karışımı mobil faz kullanılmıştır. Kolon akış hızı 1 mL/dk olarak ayarlanmış ve kolon sıcaklığı 30°C'de sabit tutulmuştur. Enjeksiyon hacmi arıtma sırasında inilebilecek minimum konsantrasyonların etkin bir şekilde tayin edilebilmesine olanak vermesi açısından 30 µL olarak seçilmiştir. Ana madde HA için yapılan HPLC ölçümleri, minimum ölçüm limiti 10 mg/L olan Agilent 1100 Series – HPLC cihazında C-18 kolonu (Zorbax Eclipse XDB-C8 4.6'150 mm, 5 mm, Agilent) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişikliklerinin belirlenmesinde DAD (diode array dedector) dedektöründen yararlanılmıştır. HPLC ölçümünde muhtemel hata aralığı ± %5' dir.

3.5.2. UV Spektroskopisi taramaları

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

3.5.3. KOİ ölçümleri

KOİ ölçümleri ± %10 aletsel analiz hata aralığında, ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır.

3.5.4 TOK ölçümleri

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri $\pm$ %10 hata aralığında, Shimadzu Marka VPCN model cihazla yapılmıştır.

3.5.5 pH ölçümü

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

3.6 Yanıt Yüzey Yönteminin Foto-Fenton Prosesine Uygulanması

Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, H_2O_2 konsantrasyonu, pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu gibi birçok proses parametrelerinden etkilendiğinden, çalışma koşullarının titizlikle ele alınması ve optimize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, konvansiyonel optimizasyon çalışmalarındaki dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış, gerek çalışma süreleri, gerekse ekonomik açıdan daha karlı, istatistiksel bir yöntem olan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin çok yaygın olarak tercih edilen bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yöntemi kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak HA'nın foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunun optimizasyonundan önce bazı ön deneyler yapılmıştır. Söz konusu model kirleticinin endüstriyel kullanımında oluşan atıksuların sahip olduğu ve foto-Fenton-benzeri prosesinin gerçekleştirildiği pH aralığı dikkate alınarak pH=2-5 arasında yürütülen deneyler sonucunda en uygun pH belirlenmiştir. Arıtılabilirlik deneylerinde numunelerin giriş KOİ değerleri endüstrideki tipik değer olan 450 mg/L KOİ olarak seçilmiş ve bu deneylerde sentetik HA çözeltisi pH=5'e ayarlanarak oksidasyon prosesi yürütülmüştür. Aril sülfonatların moleküler yapısına ve diğer fizikokimyasal özelliklerine, ayrıca konsantrasyonuna bağlı olarak farklı hızlarda ayrıştığı ortaya konulmuştur (Arslan-Alaton ve diğ., 2009). Bu nedenle, ana maddenin (aril sülfonatların) ayrışmasında farklı X_1 , X_3 ve X_4 kod değerleri seçilmiştir. X_2 (KOİ₀) değerleri aril sülfonatların üretildikleri ve kullanıldıktan sonra deşarj edildikleri atıksulardaki konsantrasyonları ve ayrıca fotokimyasal ayrışma hızları dikkate alınarak 150-300-450-600-750 mg/L değerlerinde seçilmiştir. HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtmının modellenmesi ve Organik Karbon (KOİ,

TOK) Gideriminin Modellenmesi için YYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.2 prosesin bağımlı ve bağımsız değişkenlerini kodları ile birlikte içermektedir.

Çizelge 3.2 : Prosesin bağımlı ve bağımsız değişkenleri.

Bağımsız Değişkenler ve Değer Aralıkları	Bağımlı Değişkenler (Çıktılar)
Reaksiyon süresi; X_1 (2-30 dk) Giriş KOİ değeri; X_2 (150-750 mg/L) H_2O_2 konsantrasyonu; X_3 (10-40 mM) Fe^{3+} konsantrasyonu; X_4 ; (0.5-2.5 Mm)	KOİ Giderimi (%- Y_1) TOK Giderimi (%- Y_2)

HA’nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için program tarafından oluşturulan modele, hedeflenen giderim verimlerinin (Y-kodlu proses çıktıların) belirtilmesi (bildirilmesi) gerekmektedir. Modeli işleten program, hedeflenen çıktılar doğrultusunda, farklı ve azalan “istenme” (desirability) değerlerine göre listelediği reaksiyon koşulları sunmaktadır. Bunların arasından en uygunu/istenileni seçmek mümkündür. Çalışma kapsamında hedeflenen giderim verimleri, HA’dan kaynaklanan organik maddenin i) kısmen ve 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. Ancak mineralizasyon mümkün olmadığından en yüksek oksidasyon (maksimum oksidasyon; **MO**) hedefi seçilmiştir. Bunu sağlarken modele beslenen girdilerde i) oksidan ve katalizör konsantrasyonlarının, ii) 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 oksidasyonla 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.

Optimizasyon, deneysel çalışmamızda prensip olarak HA'nın organik kirlilik yükü esas alınarak kurulduğundan, KOİ₀ bazında lokal olarak gerçekleştirilmiştir. Başka bir deyişle, KO ve MO hedefli lokal optimizasyon yani KOİ₀ (X₂) parametresi esas alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3.3 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtmının modellenmesi ve optimizasyonu için YYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları (Organik Karbon Gideriminin Modellenmesi için).

Deney No.	X ₁ -R. Süresi (dk.)	X ₂ -KOİ ₀ (mg/L)	X ₃ -H ₂ O ₂	X ₄ -Fe ³⁺
1	12	600	20	2.0
2	6	450	30	1.5
3	18	450	30	0.5
4	12	600	40	1.0
5	18	450	30	2.5
6	24	300	40	2.0
7	18	150	30	1.5
8	24	600	40	2.0
9	24	300	20	1.0
10	12	600	20	1.0
11	30	450	30	1.5
12	12	600	40	2.0
13	18	450	30	1.5
14	18	450	50	1.5
15	12	300	40	1.0
16	12	300	20	1.0
17	24	600	20	2.0
18	18	450	10	1.5
19	18	450	30	1.5
20	24	600	20	1.0
21	12	300	40	2.0
22	24	600	40	1.0
23	24	300	40	1.0
24	18	750	30	1.5
25	24	300	20	2.0
26	12	300	20	2.0

Bu kapsamda, HA için MO, KOİ₀ = 150, 300 ve 450 mg/L, KO ise KOİ₀ 450, 600 ve 750 mg/L değerleri için optimize edilmiştir. Çizelge 3.4'de sulu HA için ifade edilen KOİ₀ aralığında MO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bağımlı ve bağımsız değişkenlerle ilgili bilgiler sunulmuştur.

Çizelge 3.4 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri Proses ile Oksidasyonunun YYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için öngörülen ve modele bildirilen hedefler.

KOİ ₀ (mg/L)	Fe ³⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ giderimi (%)	TOK giderimi(%)
150-MO	aralıkta tut	aralıkta tut	maksimize et	maksimize et
300-MO	aralıkta tut	aralıkta tut	maksimize et	maksimize et
450-KO	aralıkta tut	aralıkta tut	KOİ ₀ <200 mg/L	maksimize et
450-MO	aralıkta tut	aralıkta tut	maksimize et	maksimize et
600-KO	aralıkta tut	aralıkta tut	KOİ ₀ <200 mg/L	maksimize et
600-MO	aralıkta tut	aralıkta tut	maksimize et	maksimize et
750-MO	aralıkta tut	aralıkta tut	maksimize et	maksimize et

3.7 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneyleri, ISO 8192 (2007) standardı esas alınarak Paşaköy atıksu arıtma tesisinden alınan çamurun sentetik evsel atıksu (SEA) çözeltisine alıştırılmasına bağlı olarak yürütülmüştür. Toksisite (aktif çamur inhibisyon) deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla peptonla (SEA) 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. Heterotrofik biyokütle 2L'lik kesikli reaktörde Çizelge 3.6'da içeriği verilen SEA çözeltisi ile yaklaşık $F/M = 0.33 \text{ mg.KOİ}_0/\text{mg.UAKM.gün}^{-1}$ (KOİ değerine göre örneklerde UAKM değeri 2000 mg/L olacak şekilde) değerini sağlayacak şekilde (50 mL/L) beslenmiştir. Toksisite deneyleri ham ve arıtılmış HA çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür. Arıtılmamış HA'nın ve validasyon deney koşullarında farklı sürelerde kısmen arıtılmış HA ara ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesi için bu reaktörlerde üretilen çamur kullanılmıştır. Toksiste deneylerinde kullanılmak üzere elde edilen arıtılmış numunelerde pH=7'ye ayarlanarak katalaz eklenmiş ve bakiye H₂O₂ giderimi sağlanmıştır. Tüm deneylerde tek karbon kaynağının SEA çözeltisi olduğu kabul edilerek 1500 mg/L UAKM eşdeğerinde çamur ve 480 mg/L KOİ ' ye denk gelecek (8 mL) SEA çözeltisi kullanılmıştır. Deneysel işlemler 20±2°C sabit sıcaklıkta 180 dakika sürdürülmüş ve belirli aralıklarla (inkübasyon süreleri= 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakika) numuneler alınmıştır. Deneyler 500 mL hacimli beherelerde eşit hızda karıştırılarak ve havalandırılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında numuneler 50 mL hacimli erlene alınıp içine oksijenmetre probunun hava geçirmeyecek şekilde

daldırılması suretiyle zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüş ve OTH değerleri elde edilmiştir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinde OTH tespiti için WTW marka InoLab® Oxi Level 2 model oksijenmetre kullanılmıştır. Kontrol deneyi olarak başlangıç aktivite değeri 100 mg O₂/L.sa olan ve yalnızca SEA çözeltisi içeren numunedeki biyokütlenin OTH değeri baz alınarak SEA çözeltisi + HA içeren diğer numunelerdeki $\dot{I}_{OTH}$ (%) değeri hesaplanmıştır. Deneylerde 3 çeşit çözelti yer almıştır:

- Kontrol numunesi (SEA çözeltisi + aktif biyokütle)
- SEA çözeltisi + aktif biyokütle + belirli sürelerde Foto-Fenton-benzeri prosesine tabi tutulmuş HA çözeltisi
- SEA çözeltisi + aktif biyokütle + arıtılmamış HA çözeltisi

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Fotokimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları

HA'nın fotokimyasal İOP'yle arıtılabilirliği Foto-Fenton-benzeri prosesiyle denenmiştir. Bu amaçla, farklı Fe^{3+} ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde deneyler yürütülmüştür. Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyon ve pH değerlerindeki değişimin arıtma verimi üzerindeki etkisi KOİ ve TOK ölçümleriyle değerlendirilmiştir.

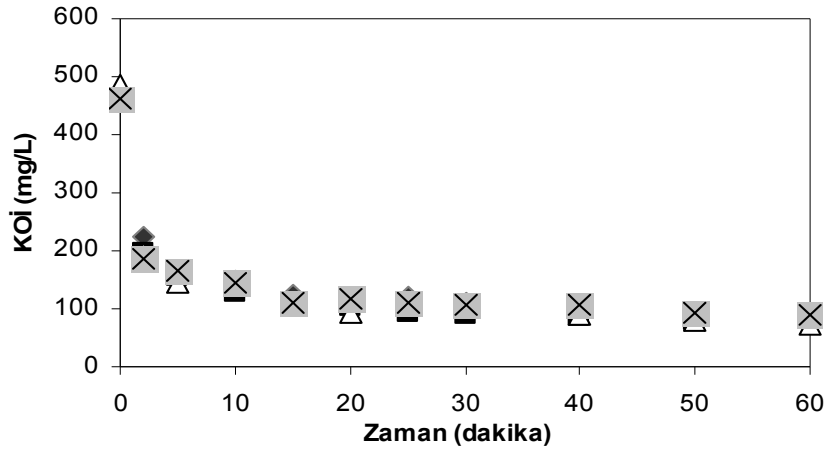
4.1.1 HA'nın Foto-Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesi ile arıtılabilirliği

HA'nın fotokimyasal İOP'yle arıtılabilirliğinin tespiti amacıyla Foto-Fenton-benzeri prosesiyle farklı Fe^{3+} ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarında ve pH 2-5 aralığında farklı değerlerde deneyler yürütülmüştür. HA'nın Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğine ilişkin deneyler, önceden elde edilen HA (mg/L) -KOİ (mg/L) kalibrasyon eğrisi dikkate alınarak arıtıma tabi tutulacak çözeltinin giriş KOİ eşdeğeri 450 mg/L olacak şekilde hazırlanması sonucu 4 farklı pH' da (pH= 2, 3, 4, 5) , 3 farklı Fe^{3+} (Fe^{3+} = 0,5 mM, 1.5 mM, 3 mM) ve 4 farklı H_2O_2 konsantrasyonunda (H_2O_2 = 15 mM, 25 mM, 30 mM, 35 mM) gerçekleştirilmiştir. Bu üç değişkenin kombine edildiği deneylerin reaksiyon süresi 60 dakika olarak seçilmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalar kapsamında kullanılacak olan Fe^{3+} katalizör ve H_2O_2 oksidan konsantrasyonları, daha önce de belirtildiği gibi bilimsel literatürde ifade edilen değerler göz önünde tutularak belirlenmiştir.

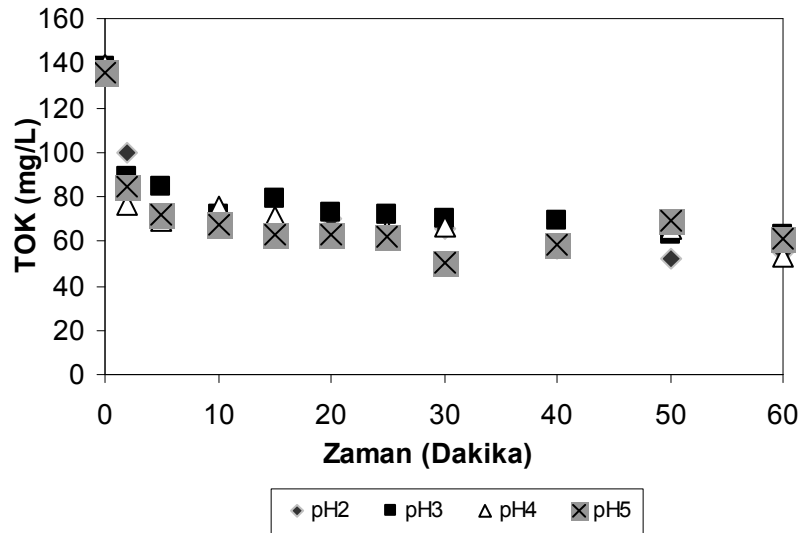
4.1.2 Başlangıç pH'sının etkisi

Fenton oksidasyonu ile arıtım veriminin çözeltinin pH'sına bağlı olduğu ve asidik koşulların (pH=2-5; özellikle 2.8-3) kirletici giderimini olumlu yönde geliştirdiği bilinmektedir (Pignatello, 1992). Bu nedenle başlangıç pH değerinin söz konusu kirleticinin Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımına etkisini belirlemek amacıyla, sabit başlangıç kirletici ve H_2O_2 konsantrasyonunda (KOİ_0 = 450 mg/L eşdeğerinde sentetik olarak hazırlanmış sulu HA çözeltisi) farklı pH değerlerinde (pH 2, 3, 4, 5)

deneyler yürütülmüş, elde edilen sonuçlar KOİ ve TOK giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri, sırasıyla %83, 82, %84, %80 ve % 60, %54, %61, %55 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre KOİ giderimi açısından yüksek oranda oksidasyon verimi elde edilmiş olup 2-5 aralığında bir değer için giderim yaklaşık olarak aynı kalmıştır. TOK için elde edilen giderim değerleri ise söz konusu pH aralığı için KOİ giderimine nispeten farklı olmakla birlikte belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.1 : Farklı pH değerlerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 35$ mM; $(Fe^{3+})_0 = 1.5$ mM; $pH_0 = 2, 3, 4, 5$).

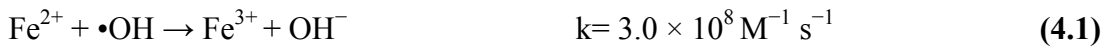


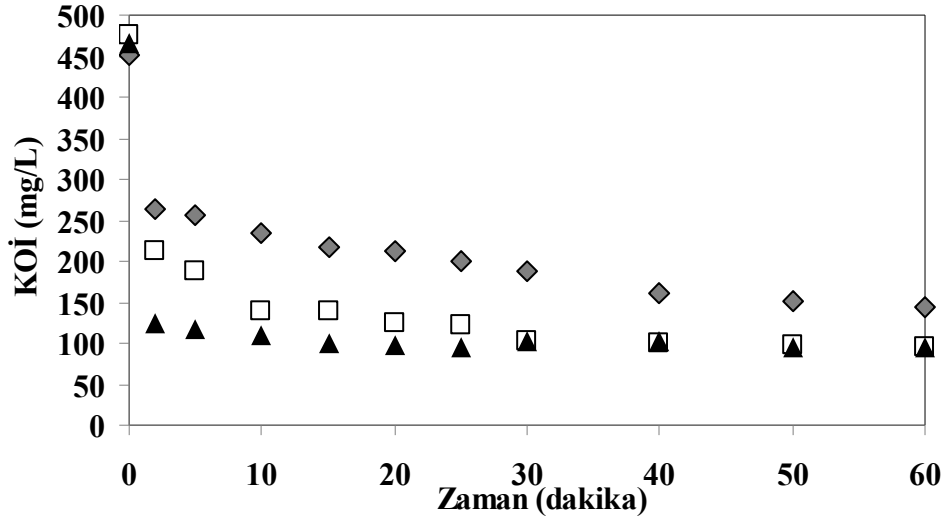
Şekil 4.2 : Farklı pH değerlerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 35$ mM; $(Fe^{3+})_0 = 1.5$ mM; $pH_0 = 2, 3, 4, 5$).

TOK gideriminde pH 2 ve 5' te reaksiyonun ilk dakikalarda az da olsa daha hızlı olduğu söylenebilir. Sonuç olarak bu proses üzerinde pH değişiminin etkisi değerlendirildiğinde, deneylerin 2-5 aralığında seçilen herhangi bir pH değerinde yürütülebileceği açıkça görülmektedir.

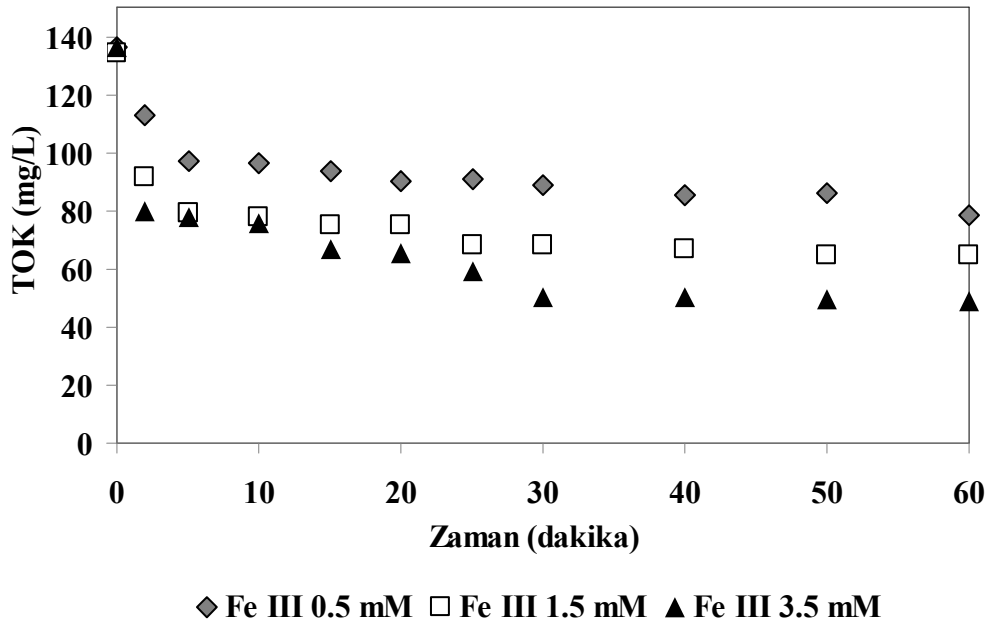
4.1.3 Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi

H_2O_2 'in $\text{HO}^\bullet$ oluşturmak üzere bozunmasını katalizlemesi ve bu sayede oluşan $\text{HO}^\bullet$ radikallerinin de organik kirleticilerle reaksiyona girerek parçalanmalarını sağlaması sonucu oksidasyon reaksiyonlarını başlatması nedeniyle Fe^{3+} konsantrasyonu, Foto-Fenton-benzeri prosesinin etkili parametrelerinden biridir. Fe^{3+} konsantrasyonunun Fenton reaksiyonlarının hızında ve verimliliğinde iyileştirici rol oynadığı bilinmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). Bu nedenle Foto-Fenton-benzeri prosesi üzerindeki başlangıç Fe^{3+} etkisinin belirlenmesine yönelik olarak 450 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonunda, sabit pH ($\text{pH}_0 = 3$) değerinde ve sabit başlangıç H_2O_2 ($(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$) konsantrasyonunda, 3 farklı Fe^{3+} konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 bu deneyler sonucunda zamanda karşı çizilen KOİ ve TOK değerlerindeki değişimleri göstermektedir. Fe^{3+} konsantrasyonunun Foto-Fenton prosesi üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisi bilinmektedir (Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007). Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi, artan Fe^{3+} konsantrasyonu KOİ ve TOK giderim verimlerini arttırmıştır. Bu üç farklı Fe^{3+} konsantrasyonu için (0.5; 1.5; 3.5 mM) elde edilen KOİ ve TOK giderimleri 60 dakika sonunda sırasıyla, %68, %80, %74 ve %43, %52, %51 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'e göre Fe^{3+} konsantrasyonu 0.5 mM'dan 1.5 mM'a yükseldiğinde KOİ ve TOK gideriminde belirgin bir artış görülmüştür. Rodriguez ve diğ. (2002) de tekstil atıksuyu ile yürüttükleri foto-Fenton deneylerinde, belirli bir değere kadar Fe^{3+} konsantrasyonunun arttırılmasının proses verimini arttırdığını belirtmişlerdir. Ancak Fe^{3+} konsantrasyonu 3.5 mM iken böyle bir artış görülmemekle birlikte KOİ giderimi az da olsa düşmüştür. Bu durum bilimsel literatürde belirtildiği gibi ortamda bulunan aşırı katalizörün hidroksil radikali ile reaksiyona girerek kirletici oksidasyonunu engellenmesiyle açıklanabilir (Tang ve diğ., 1996).





Şekil 4.3 : Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi
(Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $(\text{Fe}^{3+})_0 = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

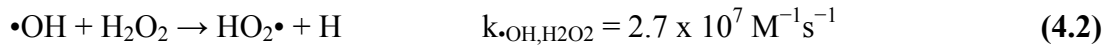


Şekil 4.4 : Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi
(Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $(\text{Fe}^{3+})_0 = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

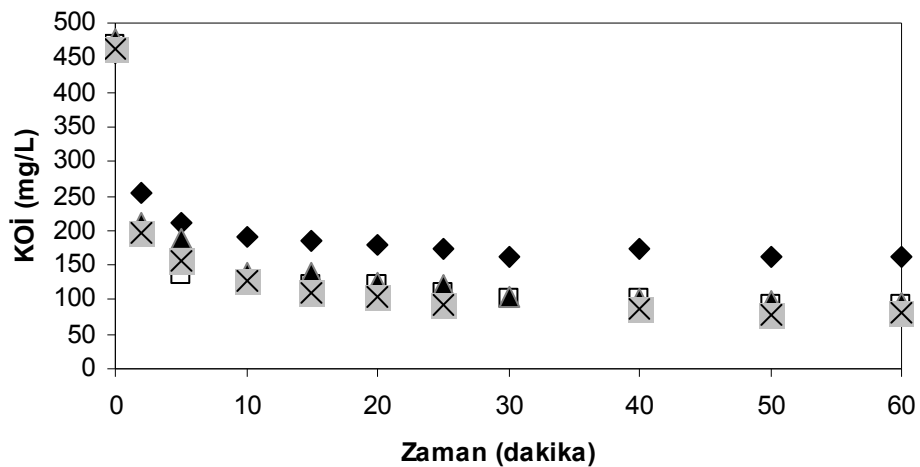
4.1.4 Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtım verimine etkisini belirlemek amacıyla deneyler 15, 25, 30 ve 35 mM olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda yürütülmüştür. pH 3'te 450 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu

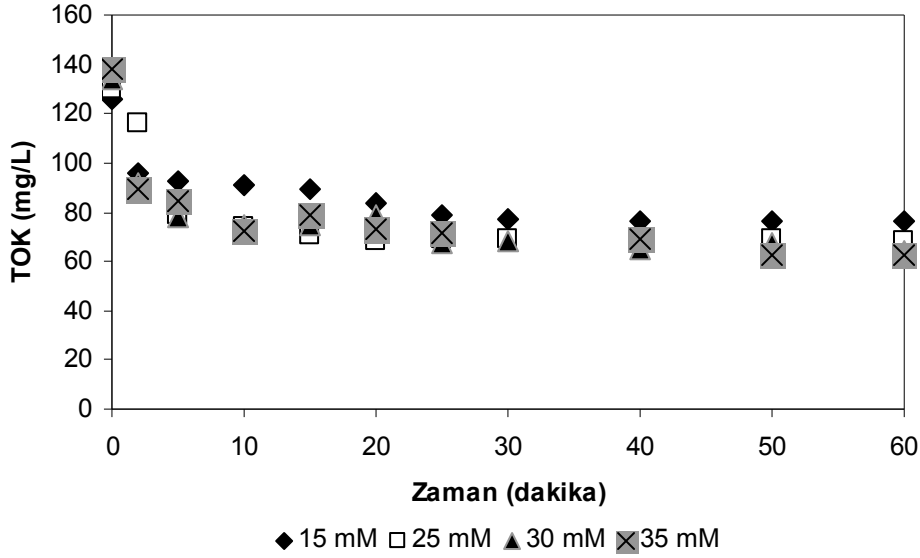
ve 1.5 mM Fe^{3+} başlangıç konsantrasyonu için elde edilen sonuçların KOİ ve TOK değerlerinin zamana karşı azalma grafikleri Şekil 4.5 ve 4.6’ da görülmektedir. Buna göre en iyi KOİ ve TOK giderim verimleri, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 35 mM olması durumunda sağlanmıştır. 15 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu için %64 KOİ giderimi sağlanmış; 25 ve 30 mM için %80 KOİ giderimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 35 mM’a çıkarıldığında en iyi KOİ ve TOK giderimi elde edilmiş olup sırasıyla %82 ve %54 olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi H_2O_2 konsantrasyonundaki artışa paralel olarak ortamdaki hidroksil radikali oluşma potansiyeli de artmaktadır (Arslan-Alaton ve diğ., 2009). Ayrıca literatürde H_2O_2 konsantrasyonunun, belirli bir değere kadar artırılmasının proses verimini arttırdığı, bu değerden sonra, proses verimini düşürdüğü belirtilmektedir. Bu durum, fazla H_2O_2 ’in H_2O ve O_2 ’e bozunmasından ve/veya radikal tutucu olarak davranmasından kaynaklanmaktadır (Walling, 1975; Esplugas ve diğ., 2002; Rodriguez ve diğ., 2002).



Ancak HA’nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ön arıtılabilirliği üzerine yürütülen başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu etkisi deneylerinde çalışılan değer aralığında (15-35 mM) radikal tutucu etki görülmemiştir. Ayrıca 25, 30 ve 35 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarının KOİ giderim verimi üzerine etkisi yaklaşık olarak aynı kalmıştır. Söz konusu değer aralığı için elde edilen TOK azalma yüzdeleri ise sırasıyla 40, 48, 52 ve 54’ tür.



Şekil 4.5 : Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 15, 25, 30, 35 \text{ mM}$; $(\text{Fe}^{3+})_0 = 1.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

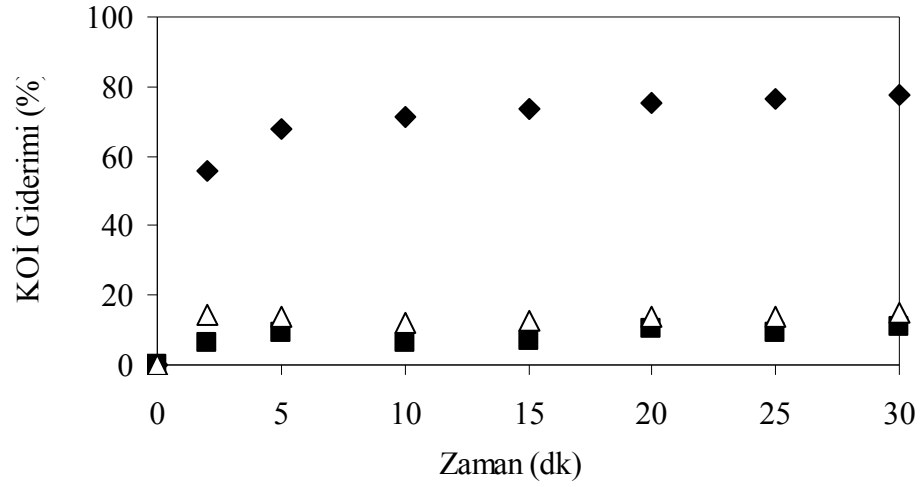


Şekil 4.6 : Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 15, 25, 30, 35$ mM; $(Fe^{3+})_0 = 1.5$ mM; $pH_0 = 3$).

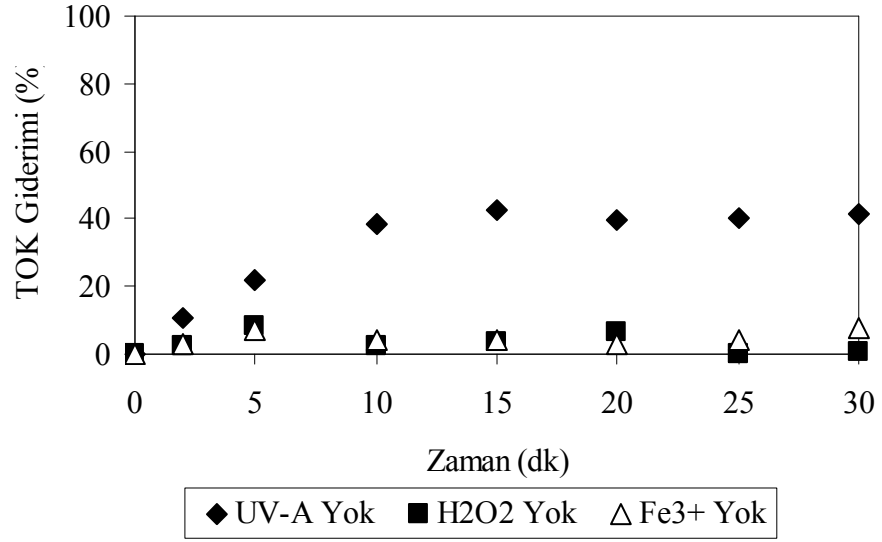
4.2 HA ile Yürütülen Kontrol Deneyleri

HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı deneylerin ardından her seferinde prosesi oluşturan bileşenlerden (Fe^{3+} , H_2O_2 ve UV-A ışığı) birinin kullanılmadığı bazı kontrol deneyleri yürütülerek bu üç bileşenin oksidasyona (prosesin arıtım etkinliğine) katkısı araştırılmıştır. Şekil 4.7 söz konusu kontrol deneyleri sonunda elde edilen zamana karşı KOI ve TOK giderimlerini göstermektedir. Fe^{3+} ve H_2O_2 yokluğunda belirgin bir KOI ve TOK giderimi sağlanamamıştır. Bilindiği gibi demir ve H_2O_2 'in asidik çözeltideki reaksiyonu sonucu Fenton prosesinde organik madde oksidasyonunu sağlayan hidroksil radikalleri oluşur (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri 1996). Demir yokluğunda reaksiyon katalizörsüz yürüdüğünden oksidasyon yavaş ve verim düşüktür. H_2O_2 yokluğunda ise ortamda katalizlenecek $\cdot OH$ radikali kaynağı olmadığından yine HA giderim oranı düşüktür. Bu iki oksidandan herhangi birinin bulunmadığı deneylerde TOK giderimi yakalaşık olarak aynı seviyede kalmış olup %6-7 olarak bulunmuştur. KOI giderimi bakımından ise demir yokluğunda (H_2O_2 ve UV-A ışık kaynağı varken) H_2O_2 yokluğunda elde edilen sonuca göre daha iyi giderim gözlenmiştir. Bu durum H_2O_2 'nin demirsiz ortamda UV ışığıyla direkt fotoliz sonucu radikal oluşturmasıyla açıklanabilir. Fe^{3+} yokluğunda %17 KOI ve %7 TOK giderimi sağlanmış, H_2O_2 yokluğunda ise yaklaşık %9 KOI ve %6 TOK giderimi elde

edilmiştir. UV-A lambası kullanılmadan (karanlık) yapılan Fenton deneyinde ise %81 KOİ ve %45 TOK giderimi olduğu görülmektedir. Işıksız deneyde, aynı koşullarda Foto-Fenton-benzeri deneyde elde edilen sonuçlara yakın KOİ ve TOK giderimleri elde edilmesi oldukça anlamlıdır. HA, UV-A lambanın emisyon verdiği dalga boyunda ışığı yüksek oranda soğurmakta ve ışıksız deneydekine benzer bir ortam oluşmaktadır. Dolayısıyla karanlık deney sonucunda elde edilen veriler prosesin, güneş ışığında veya UV-A lambası kullanılmadan da yürütülebileceğine ilişkin fikir vermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.7 : HA'nın Foto-Fenton prosesiyle yürütülen arıtılabilirlik deneyleri kapsamında yapılan kontrol deneyleri: a) Zamana karşı KOİ giderim grafiği (%) b) Zamana karşı TOK giderim (%) grafiği.

Foto-Fenton-benzeri prosesinde kullanılan yakın UV (UV-A) ya da görünür (visible) ışığın organik bileşiklerin Fe^{3+} ile foto oksidasyonunu hızlandırdığı bilinmektedir. Ayrıca bu sayede işletim giderlerinin azalması prosesinin bilinen avantajları arasındadır (Bolton ve Cater, 1997).

4.3 HA'nın Foto-Fenton-benzeri Prosesiyle Oksidasyonunun Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu

Arıtılabilirlik deneyleri sonucunda, KOİ ve TOK giderimleri değerlendirildiğinde HA'nın ayrışması ile birlikte yüksek organik karbon gideriminin sağlanabilmesi için, Foto-Fenton-benzeri prosesinin uygun bir fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle ileri oksidasyonunun, YYY'nin 4 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan “Merkezi Kompozit Dizayn” (MKD) aracı kullanılarak etkili proses parametrelerinin dikkate alınması önceliğiyle modellenmesi uygun görülmüştür. Proses parametrelerinin arıtım verimi üzerine etkisinin saptanması amacıyla HA için organik madde giderimi bazında 26 deneyden oluşan model deney seti oluşturulmuştur. En uygun koşullarda, maksimum proses veriminin elde edilebilmesi amacıyla oluşturulan bu deney seti tamamlandıktan sonra sonuçlar (elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri) model programına girilmiştir. Bu girdiler ışığında model, arıtım için en uygun deneysel koşulları vermiştir. Modelin verdiği bu koşullarda doğrulama deneyleri (validasyon deneyleri) yapılarak, modelin seçilen arıtım hedeflerini ne kadar doğru ve temsil edici şekilde yansıttığı sorgulanmıştır.

4.3.1 Organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin modellenmesi

4.3.1.1 Deneysel plan

HA'nın ana madde giderim hızının, KOİ ve TOK parametreleri giderim hızlarından mertebe olarak daha yüksek olduğu bilinmektedir. Bu farklılık nedeni ile KOİ ve TOK bağımlı çıktılar için modelleme çalışmalarında kullanılan reaksiyon süresi bağımsız değişken aralığı ile ana madde giderimi modellenememektedir. Bu nedenle daha uzun reaksiyon süreleri için KOİ ve TOK bazında modelleme yapılmış, ana madde bir çıktı olarak modele girilmemiştir. Daha önce de belirtildiği gibi HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımının modellenebilmesi için programa girilen kod değerlerinden olan başlangıç KOİ değerleri, HA üretim proseslerinden

kaynaklanan atıksulardaki konsantrasyon değerini karakterize etmesi açısından 150-300-450-600-750 mg/L aralığında seçilmiştir. Bu aralıkta seçilen giriş KOİ değerlerinde sentetik olarak hazırlanmış HA çözeltileri kullanılarak kimyasal oksidasyon deneyleri yürütülmüştür. Buna göre 4 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan model deney setleri modelce belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak KOİ ve TOK giderimleri (%) modellenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : HA’nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setleri.

Deney No	X ₁ - Reaksiyon Süresi (dk.)	X ₂ -KOİ ₀ (mg/L)	X ₃ -H ₂ O ₂ (mM)	X ₄ -Fe ³⁺ (mM)	Y ₁ -KOİ Giderimi (%)	Y ₂ -TOK Giderimi (%)
1	12	600	20	2.0		
2	6	450	30	1.5		
3	18	450	30	0.5		
4	12	600	40	1.0		
5	18	450	30	2.5		
6	24	300	40	2.0		
7	18	150	30	1.5		
8	24	600	40	2.0		
9	24	300	20	1.0		
10	12	600	20	1.0		
11	30	450	30	1.5		
12	12	600	40	2.0		
13	18	450	30	1.5		
14	18	450	50	1.5		
15	12	300	40	1.0		
16	12	300	20	1.0		
17	24	600	20	2.0		
18	18	450	10	1.5		
19	18	450	30	1.5		
20	24	600	20	1.0		
21	12	300	40	2.0		
22	24	600	40	1.0		
23	24	300	40	1.0		
24	18	750	30	1.5		
25	24	300	20	2.0		
26	12	300	20	2.0		

Çizelge 4.2 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ giderimi (%) için YYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setleri yürütülerek elde edilen sonuçlar (% KOİ ve TOK giderimleri).

Deney No	X ₁ - Reaksiyon Süresi (dk.)	X ₂ -KOİ ₀ (mg/L)	X ₃ -H ₂ O ₂ (mM)	X ₄ -Fe ³⁺ (mM)	Y ₁ -KOİ Giderimi (%)	Y ₂ -TOK Giderimi (%)
1	12	600	20	2.0	48	17
2	6	450	30	1.5	65	29
3	18	450	30	0.5	45	19
4	12	600	40	1.0	50	22
5	18	450	30	2.5	76	33
6	24	300	40	2.0	74	45
7	18	150	30	1.5	76	45
8	24	600	40	2.0	77	41
9	24	300	20	1.0	78	38
10	12	600	20	1.0	37	14
11	30	450	30	1.5	78	48
12	12	600	40	2.0	72	35
13	18	450	30	1.5	74	34
14	18	450	50	1.5	77	44
15	12	300	40	1.0	69	44
16	12	300	20	1.0	71	34
17	24	600	20	2.0	52	17
18	18	450	10	1.5	31	7
19	18	450	30	1.5	75	39
20	24	600	20	1.0	42	16
21	12	300	40	2.0	72	44
22	24	600	40	1.0	67	33
23	24	300	40	1.0	75	51
24	18	750	30	1.5	53	21
25	24	300	20	2.0	77	42
26	12	300	20	2.0	77	44

Çizelge 4.2' de görülen ve modelce oluşturulan 26 deney belirtilen koşullarda yürütülmüş ve Çizelge 4.3' deki % KOİ ve TOK giderimleri elde edilmiştir. Modelin öngördüğü koşullara (girdilere) karşılık elde edilen bu deneysel veriler (çıktılar; % KOİ ve TOK giderim değerleri) modele girilerek, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasında ampirik bir ilişki kurulması sağlanmış ve bu ilişki ikinci dereceden polinomal eşitliklere indirgenmiştir. KOİ ve TOK giderimleri (%) için 2. dereceden polinomal eşitlikler, kodlanmış (Denklem 4.3 ve 4.4) değişkenler cinsinden aşağıda verilmiştir. Bu eşitlikler kullanılarak 26 set deneydeki koşullar denkleme yerleştirilmiş ve modele ait KOİ ve TOK giderim (%) öngörülleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 modele ait sonuçları ve yüzde hata payları ile birlikte deneysel sonuçları içermektedir.

Çizelge 4.3 : Model tahminleri ve deneysel sonuçların % KOİ/TOK giderimleri.

Deney No	KOİ Gid. Deneysel (%)	KOİ Gid. Model (%)	TOK Gid. Deneysel (%)	TOK Gid. Model (%)
1	48± 5	51	17 ± 2	18
2	65 ± 7	69	29 ± 3	35
3	45 ± 5	54	19 ± 2	23
4	50 ± 5	57	22 ± 2	25
5	76 ± 8	74	33 ± 3	33
6	74 ± 7	78	45 ± 5	49
7	76 ± 8	83	45 ± 5	51
8	77 ± 8	83	41 ± 4	41
9	78 ± 8	74	38 ± 4	37
10	37 ± 4	33	14 ± 1	13
11	78 ± 8	81	48 ± 5	46
12	72 ± 7	76	35 ± 4	34
13	74 ± 7	76	34 ± 3	37
14	77 ± 8	71	44 ± 4	52
15	69 ± 7	67	44 ± 4	39
16	71 ± 7	69	34 ± 3	32
17	52 ± 5	55	17 ± 2	19
18	31 ± 3	44	7 ± 1	8
19	75 ±	76	39 ± 4	37
20	42 ± 4	43	16 ± 2	15
21	72 ± 7	76	44 ± 4	44
22	67 ± 7	69	33 ± 3	36
23	75 ± 8	76	51 ± 5	49
24	53 ± 5	53	21 ± 2	18
25	77 ± 8	74	42 ± 4	38
26	77 ± 8	75	44 ± 4	38

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 74.16 + 3.01x X_1 - 8.21 x X_2 + 6.86 x X_3 + 5.07 x X_4 + 1.01 x X_1X_2 + 6.17 x X_2 X_3 + 0.55 x X_3X_4 + 2.93 x X_2X_4 - 1.49 x X_1X_4 + 0.81 x X_1 X_3 - 2.03x X_2^2 - 3.06 x X_4^2 - 4.66 x X_3^2 - 0.32 x X_1^2 \quad (4.3)$$

(2 dk. ≤ X₁ ≤ 30 dk.; 150 mg/L ≤ X₂ ≤ 750 mg/L; 10 mM ≤ X₃ ≤ 50 mM; 0.5 mM ≤ X₄ ≤ 2.5 mM)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 36.59 + 2.76 x X_1 - 8.14 x X_2 + 7.09 x X_3 + 2.47 x X_4 + 0.47x X_1X_2 + 1.23 x X_1X_3 + 1.06 x X_2X_4 + 2.48 x X_2X_3 - 0.19 x X_3X_4 - 1.31 x X_1X_4 - 0.48x(X_2)^2 - 2.14 x (X_4)^2 - 2.31 x (X_3)^2 + 0.97 x (X_1)^2 \quad (4.4)$$

(2 dk. $\leq X_1 \leq 30$ dk.; 150 mg/L $\leq X_2 \leq 750$ mg/L; 10 mM $\leq X_3 \leq 50$ mM; 0.5 mM $\leq X_4 \leq 2.5$ mM)

Kodlanmış değişkenler cinsinden verilen denklemlerde bağımsız değişkenlerin önlerindeki katsayılar bu değişkenlerin etkinliği hakkında fikir vermektedir. Katsayıların mutlak değerlerinin büyüklüğü, gösterdikleri etkinin kuvvetini belirtirken, katsayı önündeki (+, -) işaretleri ise etkinin pozitif ya da negatif olduğuna ifade etmektedir. Denklem 4.1'de görüleceği üzere H_2O_2 'yi temsil eden X_3 kodu (+6.86) katsayısı ile prosesi pozitif etkileyen en önemli parametre olarak göze çarpmaktadır. Bu değişkeni ikinci etkili parametre olarak, yine proses üzerine olumlu etkiye sahip olduğunu gördüğümüz (+5.07) katsayılı X_4 kodlu Fe^{3+} konsantrasyonu izlemektedir. X_1 katsayısına bakılarak (+3.01), artan reaksiyon süresinin prosesi pozitif etkilemesinin yanı sıra diğer değişkenlerden daha az etkilediği söylenebilir. X_2 kodlu giriş KOİ'nin ise (-8.21) katsayısı ile HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımına negatif etki yaptığı yani artan başlangıç KOİ değerine paralel olarak arıtım veriminin düştüğü anlaşılmaktadır. Başka bir deyişle giriş KOİ değerinin, % KOİ giderimi üzerindeki etkisi; reaksiyon süresi, Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonu parametrelerine göre negatif ve daha belirgindir. Denklem 4.3 TOK giderimi için elde edilen denklemin kodlu değerlerle polinomal ifadesidir. Bu denkleme göre TOK giderimi için yine X_3 ile kodlanmış H_2O_2 konsantrasyonu (+7.09) katsayısı ile proses açısından en etkili pozitif parametredir. Reaksiyon süresi (X_1) ve Fe^{3+} konsantrasyonu da denklemdaki katsayıları dikkate alındığında prosese pozitif etkide bulunmakla birlikte H_2O_2 konsantrasyonuna kıyasla daha az etkilidir. Ayrıca KOİ giderim denklemindekine benzer şekilde, (-8.14) katsayısıyla başlangıç KOİ'deki artış HA giderimi üzerinde olumsuz yönde bir etkiye işaret etmektedir. KOİ giderimi açısından parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelendiğinde ise reaksiyon süresi ve Fe^{3+} konsantrasyonunun prosese negatif etkide bulunduğu, diğer ikili değişkenlerin ($H_2O_2 - Fe^{3+}$; $KOİ_0 - Fe^{3+}$; $KOİ_0 - H_2O_2$ gibi) etkileşimlerinin ise prosese olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. TOK giderimleri açısından bakıldığında ise parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimleri için; Fe^{3+} konsantrasyonunun, reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değerlendirildiğinde az da olsa olumsuz etkiye neden olduğu söylenebilir. Bu durum ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan Fe^{3+} zamanla kompleks ara ürünler oluşturmasıyla açıklanabilir. Artan H_2O_2 ve Fe^{3+} konsantrasyonu, ortamda hidroksil

radikali oluşma potansiyelini arttırdığı ve reaksiyonu katalizlelediğı için giderim verimi üzerinde bir noktaya kadar olumlu etkiye sahiptir. Çizelge 4.4 kodlanmış değerler cinsiden tekil ve etkileşimli değişkenlerin organik madde giderimine etkilerini ifade eden katsayıları içermektedir.

Çizelge 4.4 : Kodlanmış değerler cinsiden değişkenler ve bu değişkenlerin organik madde giderimlerine etkilerini ifade eden katsayıları.

Kodlu Değerler	Kodlu Değerlerin Katsayıları	
	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)
$X_1 - t_r$	+ 3.01	+ 2.76
$X_2 - KOİ_0$	- 8.21	- 8.14
$X_3 - H_2O_2$	+ 6.86	+ 7.09
$X_4 - Fe^{3+}$	+5.07	+ 2.47
X_1X_2	+1.01	+ 0.47
X_2X_3	+6.17	+ 2.48
X_2X_4	+ 2.93	+ 1.06
X_3X_4	+ 0.55	- 0.19

F-değeri: HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimi (%) için bulunan F-Değeri 8.40 ve 8.98'tir. Bu durum, %0.06 ve %0.04 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini belirtmektedir.

P>F değeri: P>F değerinin 0.05'den küçük olması model terimlerinin anlamlı ve etkin olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Çizelgeden görüleceğı gibi bu veri KOİ ve TOK giderimi için 0.05'den küçük olup sırası ile 0.0006 ve 0.0004'tür. Görüleceğı gibi bu değerler, elde edilecek sonuçlarla (deneysel) modelin öngördüğü sonuçların sadece %0.06 ve %0.04 ihtimalle uyuşmayacağını ifade eder. Yani uygulamada elde dılecek sonuçlar yüksek olasılıkla model tahminleri ile uyumlu olacaktır. Bu veri modelin anlamlılığının bir ifadesidir.

Yeterli hassasiyet: Yeterli hassasiyetin hem KOİ hem TOK giderimi için istenen bir değer olarak 4'den büyük olduğu görülmektedir.

Uyumsuzluk: Her iki giderim (KOİ ve TOK) verileri için elde edilen uyumsuzluk değeri düşüktür. Bu durum modelin geçerliliğini desteklemektedir. Çünkü modelin anlamlılığı açısından uyumsuzluk değerinin düşük olması istenir.

Korelasyon katsayısı: Ayrıca bağıntı katsayısı (R^2) değeri KOİ için 0.9145 ve TOK için 0.9195'dir. R^2 değerlerinin 0-1 aralığında 1'e yakın olması uygulanan modelin gerçeği iyi bir şekilde yansıttığının göstergesidir. Özetle KOİ ve TOK giderimi için model analiz sonuçları, bu çalışma açısından değerlendirildiğinde anlamlı ve uygulanabilir yeterliliktedir. Çizelge 4.5'de, KOİ ve TOK giderim (%) verimleri için varyans analizi sonuçlarının temel terimlerine ait veriler yer almaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen kodlu değerler cinsinden detaylı varyans analizi verileri ise ekte sunulmaktadır.

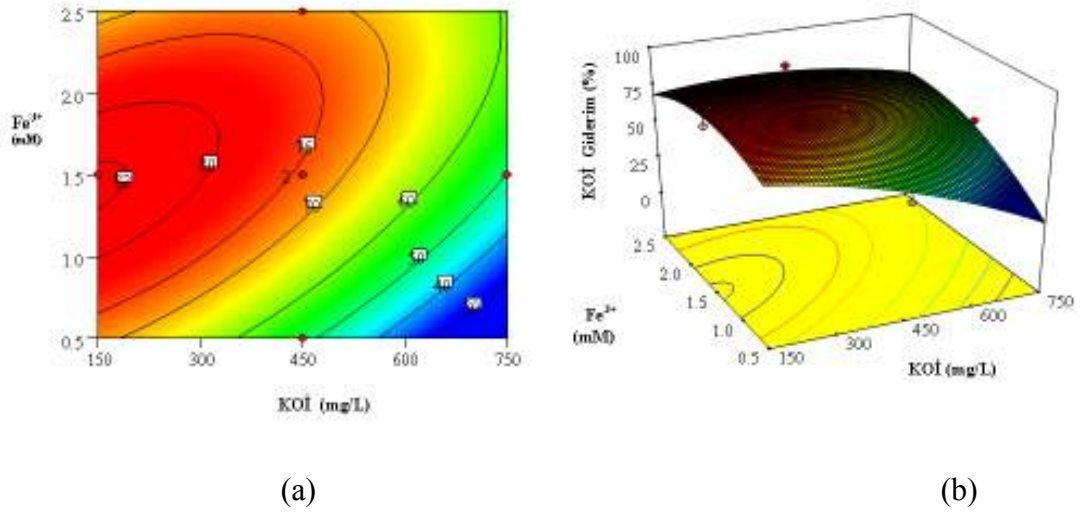
Çizelge 4.5 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için 2. dereceden model varyans analizi sonuçları.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalamanın Karesi	F-Değeri	P>F
KOİ giderimi (%)					
Model	4901.96	14	350.14	8.40	0.0006
Kalan	458.43	11	41.68		
Uyumsuzluk	457.84	10	45.78		
Saf Hata	0.59	1	0.59		
$R^2 = 0.9145$ Yeterli Hassasiyet = 10.558					
TOK giderimi (%)					
Model	3554.31	14	253.88	8.98	0.0004
Kalan	311.16	11	28.29		
Uyumsuzluk	302.34	10	30.23		
Saf Hata	8.82	1	8.82		
$R^2 = 0.9195$ Yeterli Hassasiyet = 10.655					

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

Giriş KOİ ve Fe^{3+} konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi

HA'nın foto-Fenton-benzeri prosesi ile oksidasyonunda kullanılan Fe^{3+} ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisinin kontür ve yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu iki değişkenin etkisi izlenirken 18 dakikalık reaksiyon süresince H_2O_2 ve pH sabit tutulmuştur. Burada 0.5-2.5 Mm aralığında artan Fe^{3+} konsantrasyonuna karşılık giriş KOİ değeri de arttırıldığında % KOİ gideriminin düştüğü görülmektedir. KOİ giderim yüzdesi 150-450 mg/L giriş KOİ aralığında %70'i geçmekte iken 600-750 mg/L giriş KOİ değerlerinde artan demir konsantrasyonuna rağmen düşüktür. Fe^{3+} konsantrasyonundaki artış ise giderim üzerinde olumlu etkiye sahiptir.



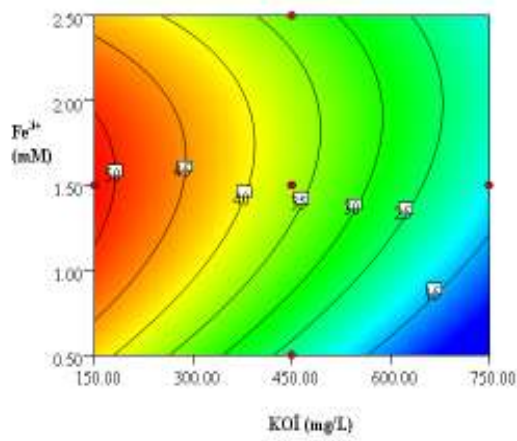
Şekil 4.8 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ₀ değeri ve H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H₂O₂ = 30 mM; t_r = 18 dk.

Giriş KOİ ve Fe³⁺ konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi

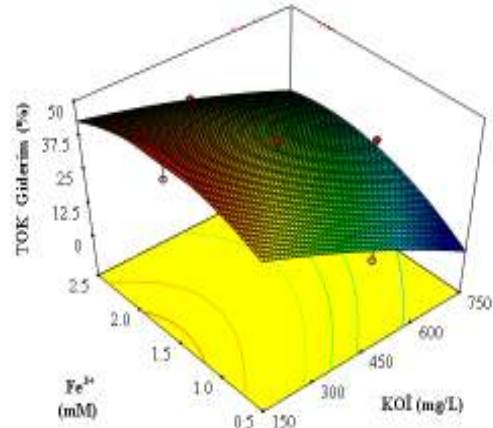
Şekil 4.9 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ₀ değeri ve H₂O₂ konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür ve yanıt yüzey grafikleridir. En yüksek TOK gideriminin %50'lerde seyrettiği grafikte artan KOİ₀ sonucunda, yüksek Fe³⁺ konsantrasyonuna rağmen TOK giderim verimi düşmektedir. TOK giderimi açısından en etkili demir konsantrasyonunun 1-2 mM aralığında olduğu söylenebilir. Görüleceği gibi TOK giderimi artan KOİ konsantrasyonundan olumsuz, artan Fe³⁺ konsantrasyonundan ise olumlu yönde etkilenmektedir.

Giriş KOİ ve H₂O₂ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisinin sunulduğu model grafikleri ise Şekil 4.10'da verilmektedir. Bu grafikler Fe³⁺ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutularak oluşturulmuştur (Fe³⁺ = 1.5 mM; t_r = 18 dk.). Bu grafikten 10-40 mM H₂O₂ konsantrasyon aralığında ve 450 mg/L KOİ₀'nin altında yürütülen deneylerde %80'lere varan giderimin mümkün olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. Ayrıca belli bir giderim verimini sağlaması açısından, ortamda oluşacak hidroksil radikali ile tepkime vermesi ve oksidan kaynağı ototüketimini (radikal tutucu etki) önlemesi amacıyla 40 mM üzerindeki H₂O₂ konsantrasyonları için kirletici konsantrasyonunun da arttırılması gerektiği açıktır.

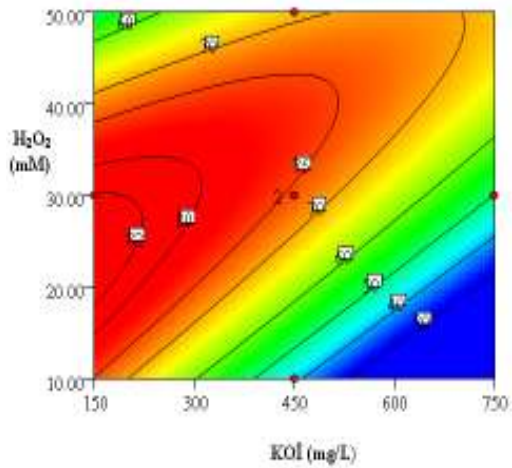


(a)

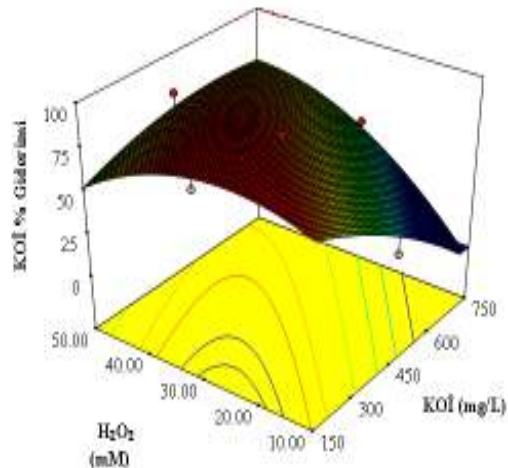


(b)

Şekil 4.9 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOI_0 değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $H_2O_2 = 30$ mM; $t_r = 18$ dk.



(a)



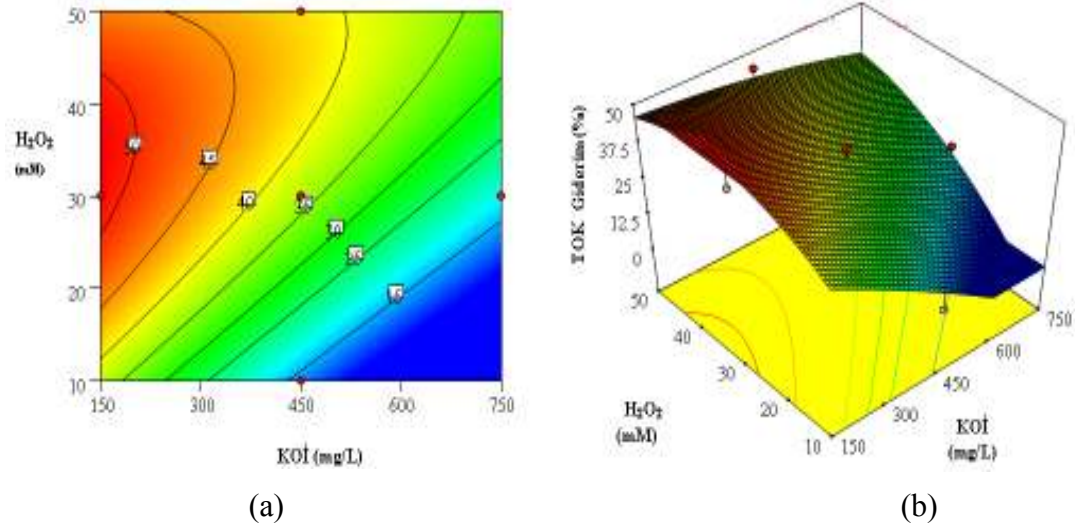
(b)

Şekil 4.10 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOI_0 değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOI giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $Fe^{3+} = 1.5$ mM; $t_r = 18$ dk.

Giriş KOI ve H_2O_2 konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi

HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOI_0 değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki belirgin etkisi Şekil 4.11' de görülmektedir ($Fe^{3+} = 1.5$ mM; $t_r = 18$ dk). Buna göre giriş kirletici konsantrasyonu arttıkça istenen giderimin sağlanması için H_2O_2 konsantrasyonu artırılmalıdır. Özellikle 20 mM'ın altındaki H_2O_2 konsantrasyonu için düşük giriş KOI 'de bile giderim verimi azalmaktadır. Ayrıca yüksek giriş KOI değerlerinde çalışıldığında

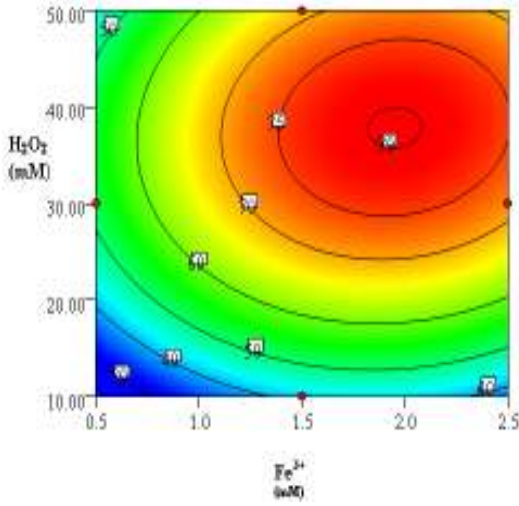
uygulanan yüksek oksidan konsantrasyonlarında elde edilen giderim verimi düşmektedir.



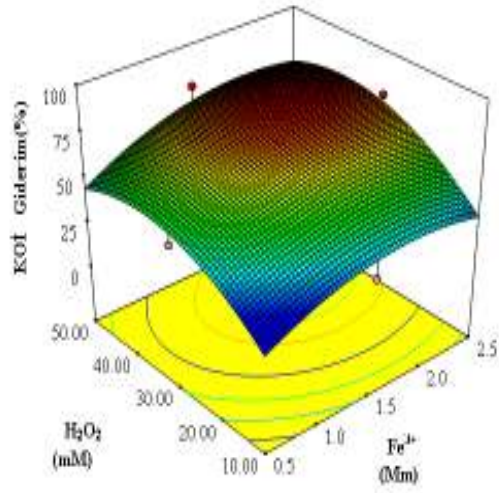
Şekil 4.11 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ değeri ve H₂O₂ konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe³⁺ = 1.5 mM; t_r = 18 dk.

Fe³⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarının KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.12 giriş Fe³⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarının 18 dakikalık arıtma süresince HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonu sırasında KOİ giderim verimine etkisini gösteren kontür ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafiklerini içermektedir. Bu grafiklere göre 0.5-2.5 mM Fe³⁺ ve 10-50 mM H₂O₂ konsantrasyonu aralığında KOİ giderimi artan bir eğilim izlemekte olup %80'lere yaklaşmaktadır. Bu reaktan aralığının uç noktaları olan 2.5 mM Fe³⁺ ve 50 mM H₂O₂ konsantrasyonunda giderim veriminde artış görülmektedir. Ancak önceki grafikler dikkate alındığında, giriş KOİ değeri arttıkça hedef kirletici ve oksidan dengesi bozulduğundan verim düşmektedir. Bu durum kodlu değer için elde edilen verilerle uyumludur. Bir başka deyişle HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri arıtımında oksidan konsantrasyonlardaki artış, giriş KOİ değerine bağlı olarak hedef kirleticinin oksidasyonunu etkilemektedir. Bilimsel literatürde aşırı oksidan kullanımının giderimi olumsuz etkilediği belirtilmekte ve kullanılan aşırı H₂O₂'nin deney sırasında oluşan hidroksil radikali ile reaksiyonu sonucu ototüketime (radikal tutucu etki) yol açtığı ifade edilmektedir (Denklem 4.5). Söz konusu etki bu çalışma kapsamında uygulanan konsantrasyon aralığında görülmemiştir.

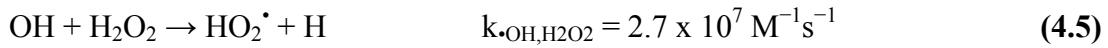


(a)



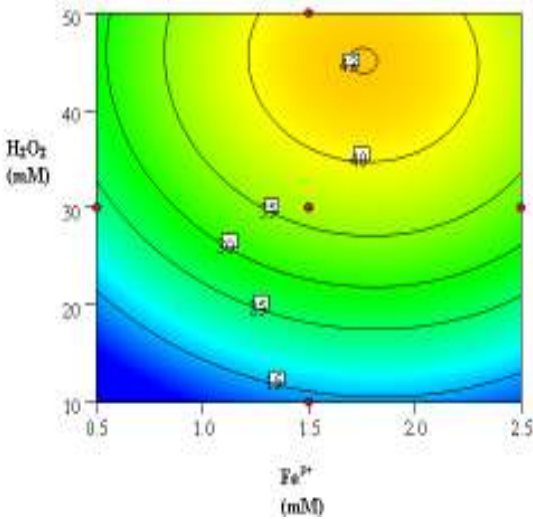
(b)

Şekil 4.12 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $t_r = 18 \text{ dk}$.

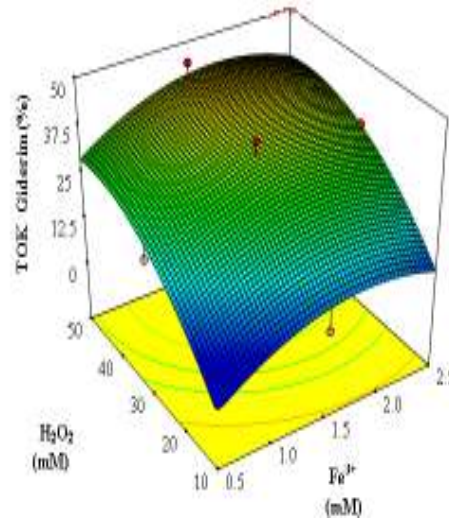


Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının TOK giderimi üzerine etkisi

TOK giderimi üzerinde Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın etkisi kontür ve üç boyutlu yanıt yüzey grafikleri ile Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.13 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve yanıt yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $t_r = 18 \text{ dk}$.

Buna göre H_2O_2 konsantrasyonu 40 mM ve Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM'ın üzerine çıkarıldığında TOK gideriminde %43 giderim verimine ulaşılabilmektedir. Burada TOK giderimi için elde edilen üç boyutlu grafikteki yüzeysel eğilim KOİ giderim grafiğine kıyasla daha belirgindir. Benzer bir ifade ile TOK giderimi oksidan konsantrasyonundaki değişime karşı daha hassas ve kirleticinin TOK parametresi bakımından azalma tepkisi daha dramatiktir.

4.3.2 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda organik karbon (KOİ ve TOK) giderimlerinin optimizasyonu

Yeni proseslerin oluşturulmasında, bu proseslerin performansının optimizasyonunda önemli bir deneysel planlama adımı olarak YYY'nin en önemli amaçlarından biri istenilen yanıtları elde etmek için optimum deneysel koşulların belirlenmesidir. Modelin sunduğu optimum deneysel koşullar, yanıtların tümünü veya en azından birini en yüksek verim için istenilen aralıkta ya da belli bir değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımında, optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla tek başına fotokimyasal arıtımla 1) Maksimum Oksidasyon (MO) ve 2) Kısmen Oksidasyon (KO) hedeflenmesi halinde optimum koşulların belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Kısmen oksidasyonun hedefi, bu türdeki atıksuların sadece fotokimyasal arıtmayla, başka hiçbir ek arıtıma gerek kalmadan, alıcı ortam deşarj limitlerini ($KOİ \leq 200$ mg/L) sağlayabilmesidir (SKKY, 2004). Çalışmanın bu aşamasında hedef, örneğin 450 mg/L giriş KOİ değerine sahip atıksuyun KOİ değerinin en azından deşarj limitlerini sağlayacak şekilde (%60 KOİ giderimi) düşürülmesinin sağlanmasıdır. Bu amaçla model programından, sabit bir KOİ giriş konsantrasyonunda, giriş Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları ve reaksiyon süresi “aralıkta bir değer”, TOK giderimi maksimum ve KOİ giderimi “%60” olacak şekilde en uygun deney koşullarını göstermesi istenmiştir. Benzer şekilde 600 mg/L giriş KOİ için kısmen oksidasyon hedefi “%70”tir. Optimizasyon prosedürü farklı giriş KOİ değerlerindeki (150-750 mg/L) HA çözeltileri için yürütülmüştür. Bu doğrultuda Foto-Fenton-benzeri prosesi ile HA arıtımında organik karbon (KOİ ve TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Çizelge 4.6' da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 : HA'nın farklı giriş KOİ değerleri için kısmen ve tamamen oksidasyonunu sağlamak için program tarafından belirlenen optimum koşullar (Bağımsız değişkenlerin ilgili aralıktaki değerleri).

Validasyon Deney No	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum t_r (dk.)	Optimum H_2O_2 (mM)	Optimum Fe^{3+} (mM)	İstenme
1	maksimize et	maksimize et	23.3	30.8	1.2	1.0
2	maksimize et	maksimize et	24	38.1	1.6	1.0
3	maksimize et	maksimize et	24	38.3	1.8	0.9
4	%60	maksimize et	12	40	1.0	0.7
5	maksimize et	maksimize et	24	40	2.0	0.9
6	%70	maksimize et	23.9	40	1.1	0.8
7	maksimize et	aralık içinde tut	24	40	2.0	1.0

Çizelge 4.7 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile oksidasyonu için belirlenen optimum koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçları içermektedir. Buna göre, modelce belirlenen optimum reaksiyon sürelerinde ve optimum oksidan konsantrasyonlarında 150-750 mg/L giriş KOİ aralığında HA çözeltisi ile yürütülen 7 validasyon deneyi için deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri ile hesaplanan model tahminlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durum HA için oluşturulan model denklemlerinin, organik karbon giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimleri (%).

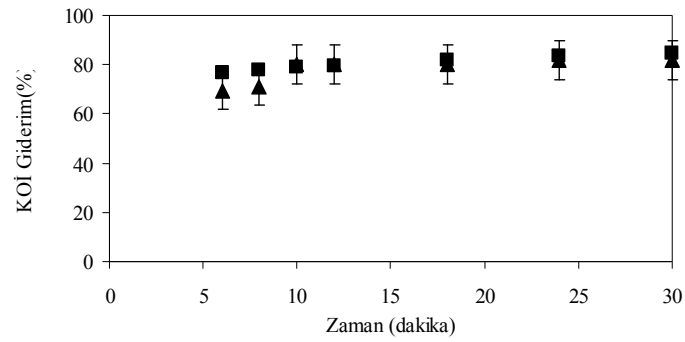
Validasyon Deney No	KOİ ₀ (mg/L)	t_r (dk.)	H_2O_2 (mM)	Fe^{3+} (mM)	KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)	
					Model	Deneysel	Model	Deneysel
1	150-MO	23.3	30.8	1.2	84	82 ± 8	54	51 ± 5
2	300-MO	24	38.1	1.6	82	77 ± 8	51	45 ± 5
3	450-MO	24	38.3	1.8	83	79 ± 8	46	38 ± 4
4	450-KO	12	40	1.0	64	67 ± 7	33	44 ± 4
5	600-MO	24	40	2.0	83	75 ± 8	41	37 ± 4
6	600-KO	23.9	40	1.1	72	70 ± 7.0	38	41 ± 4
7	750-MO	24	40	2.0	80	76 ± 8	35	42 ± 4

Şekil 4.14 - 4.20'de validasyon deneylerine ait modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların zamana karşılık KOİ ve TOK % giderimleri cinsinden ifade edildiği grafikler sunulmaktadır. Validasyon deneylerine ait organik karbon giderimleri (KOİ ve TOK) incelendiğinde modelin öngördüğü koşullarda yürütülen ileri oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar ile model tahminlerinin, oksidasyonun ilk dakikalarında bire bir uyuşmamakla birlikte özellikle 10. dakikadan sonra tutarlılık gösterdiği göze çarpmaktadır. İlk dakikalardaki bu tutarsızlık ise Fenton reaksiyonlarında ilk dakikalarda tepkime ilk hızlarının çok yüksek olmasıyla

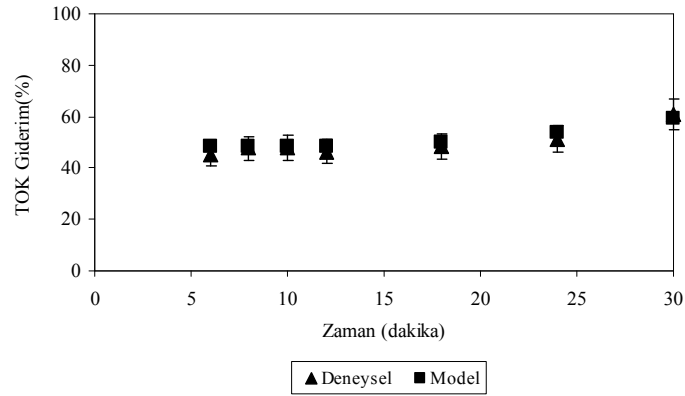
açıklanabilir. Görüleceği üzere hem KOİ hem de TOK giderimi için sonuçlar, deneysel veriler için belirlenen hata aralıkları (KOİ ve TOK için $\pm \%10$) içinde kalmaktadır.

4.3.2.1 150 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi

Giriş KOİ değeri 150 mg/L olan sulu HA çözeltisi ile yürütülen Foto-Fenton-benzeri deneyde fotokimyasal arıtma süresi boyunca KOİ ve TOK parametreleri için elde edilen deneysel ve model hesabı ile bulunan % giderim verimlerinin örtüştüğü Şekil 4.14’ de görülmektedir.



(a)

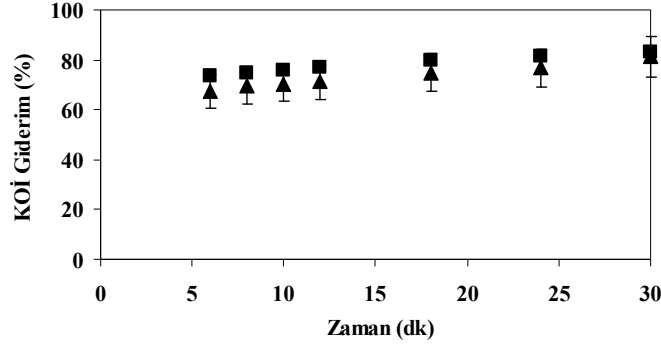


(b)

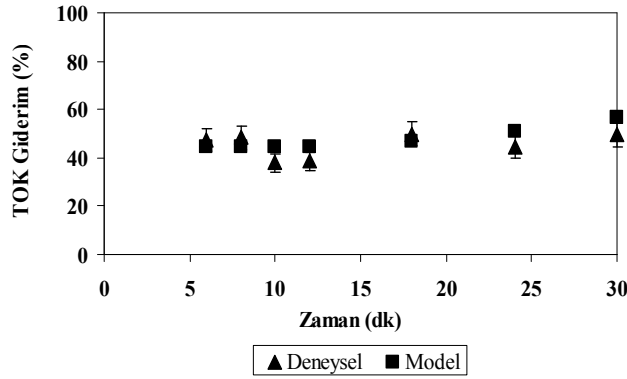
Şekil 4.14 : HA’nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 210$ mg/L; $TOK_0 = 53$ mg/L; $H_2O_2 = 30.8$ mM; $Fe^{3+} = 1.2$ mM; $pH_0 = 5.0$.

4.3.2.2 300 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi

Aynı şekilde 300 mg/L giriş KOİ değerinde sulu HA çözeltisi ile yürütülen deneysel ve modelce hesaplanan KOİ ve TOK giderim verimlerinin (%) deneysel hata aralıkları da dikkate alındığında uyumlu olduğu Şekil 4.15’ de görülmektedir. Bu uyum modelin söz konusu proses ile arıtımının çalışılan model kirletici için anlamlı ve uygulanabilir olduğunu göstermesi açısından önem taşımaktadır.



(a)



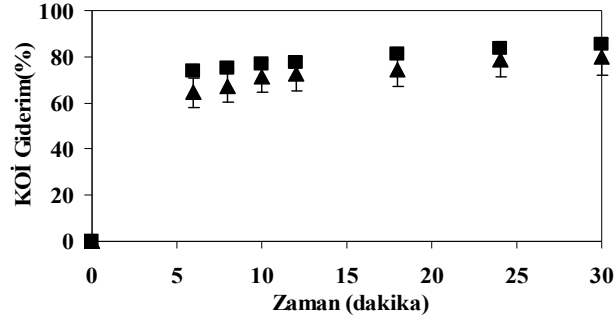
(b)

Şekil 4.15 : HA’nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 393$ mg/L; $TOK_0 = 106$ mg/L; $H_2O_2 = 38.1$ mM; $Fe^{3+} = 1.6$ mM; $pH_0 = 5.0$.

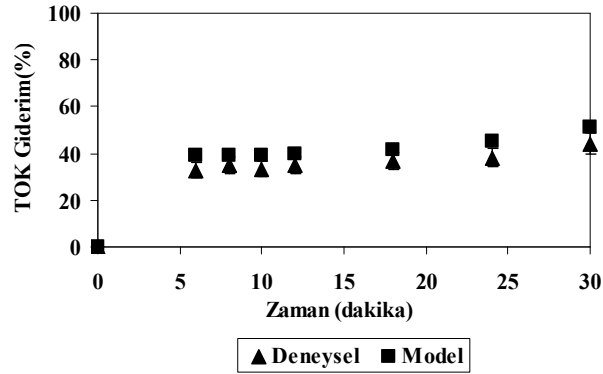
4.3.2.3 450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi

HA üretim proseslerinde oluşan atıksularda karşılaşılan tipik değer olan 450 mg/L giriş KOİ değerinde gerçekleştirilen maksimum oksidasyon koşullarında fotokimyasal arıtma sonucunda deneysel çıktılar ve modelin öngördüğü sonuçlar arıtma süresi boyunca birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Şekil 4.16’da 30

dakikalık arıtma süresi sonunda modelce hesaplanan % KOİ ve TOK giderimi sırasıyla 85 ve 51 iken deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimi %80 ve %44' tür.



(a)

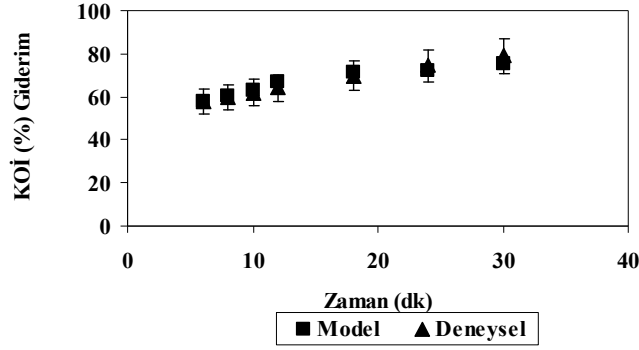


(b)

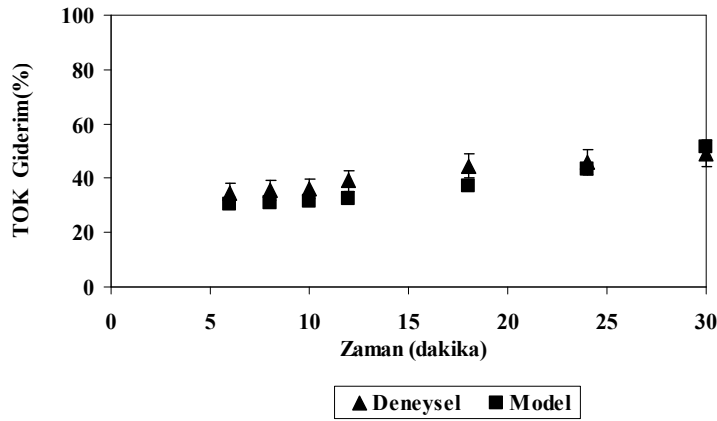
Şekil 4.16 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 600$ mg/L; $TOK_0 = 161$ mg/L; $H_2O_2 = 38.3$ mM; $Fe^{3+} = 1.8$ mM; $pH_0 = 5.0$.

4.3.2.4 450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

Kısmen oksidasyon koşullarında 450 mg/L giriş KOİ içeren sulu HA çözeltisi ile yürütülen fotokimyasal arıtma sonucunda Şekil 4.17'de belirtilen başlangıç koşullarında KOİ ve TOK giderimleri sırayla %76 ve %49' dur. Buna paralel olarak moldelden elde edilen polinomla hesaplanan KOİ ve TOK % giderimleri 79 ve 51'dir.



(a)

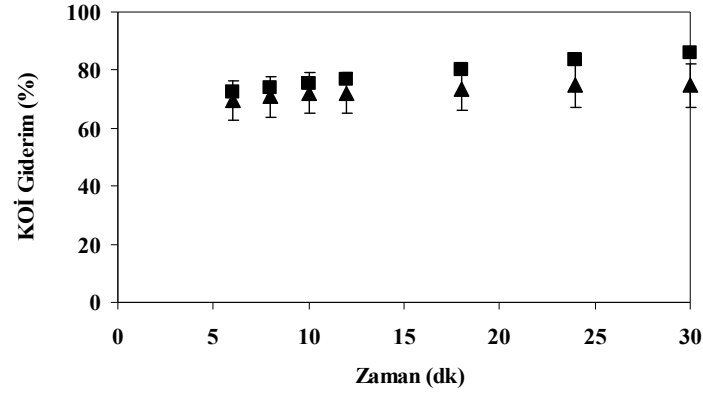


(b)

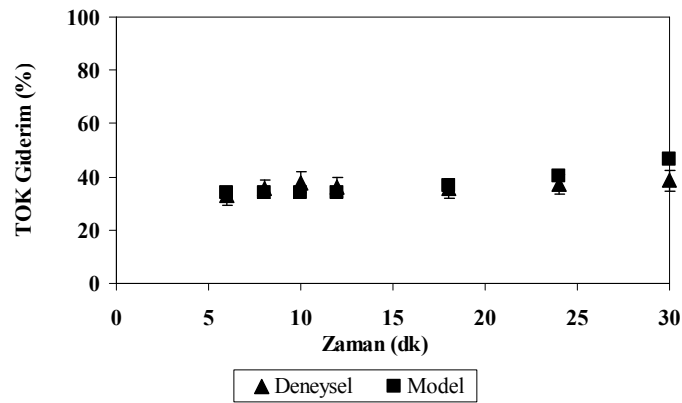
Şekil 4.17 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 605$ mg/L; $TOK_0 = 194$ mg/L; $H_2O_2 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 1.0$ mM; $pH_0 = 5.0$.

4.3.2.5 600 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen MO deneyi

Maksimum oksidasyonun hedeflendiği başlangıç koşullarında 600 mg/L giriş KOİ için yürütülen fotokatalitik arıtma süresi sonunda, deneysel sonuçlar ile modele ait verilerin KOİ ve TOK % giderimi açısından uyuşmakta olduğu Şekil 4.18 de görülmektedir. Buna göre 30 dakikalık arıtma süresi sonunda %75 KOİ ve %39 TOK giderimleri elde edilmiştir. Buna paralel olarak modelin öngördüğü KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %86 ve %47' dir. Burada model sonuçlarında da görüldüğü gibi giriş KOİ değeri artışına paralel olarak KOİ ve TOK giderim verimi düşmektedir.



(a)

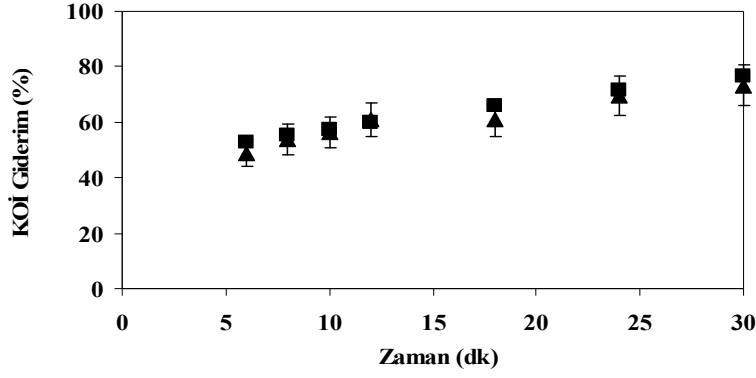


(b)

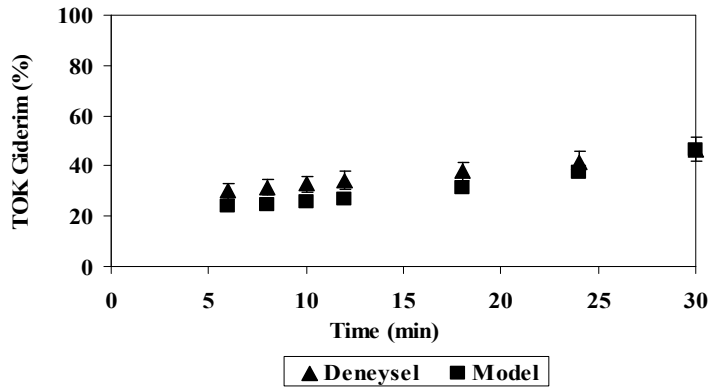
Şekil 4.18 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen MO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 644$ mg/L; $TOK_0 = 225$ mg/L; $H_2O_2 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ mM; $pH_0 = 5.0$.

4.3.2.6 600 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

600 mg/L giriş KOİ için yürütülen deneyde kısmen oksidasyon hedeflendiğinde elde edilen deneysel KOİ ve TOK % giderimleri ile modele ait denklemler kullanılarak hesaplanan KOİ ve TOK yanıtlarına ait sonuçların, fotokimyasal arıtma süresi boyunca istatistiksel açıdan anlamlılık ifade edecek seviyede örtüştüğü Şekil 4.19'de görülmektedir. Elde edilen KOİ ve TOK giderimleri model tahmini için %77 ve %46 iken deneysel sonuçlarda %73 ve %46'dır. Benzer şekilde 450 mg/L üzerindeki giriş KOİ değerlerinde daha düşük organik madde giderim verimi elde edilmiştir.



(a)

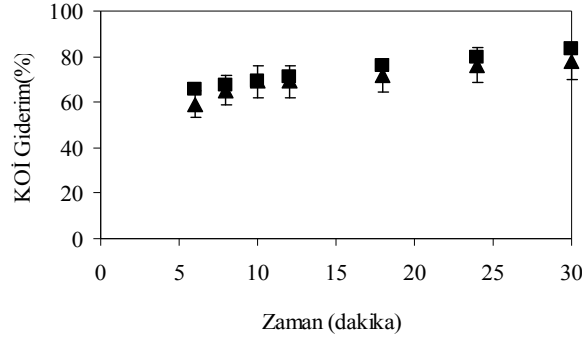


(b)

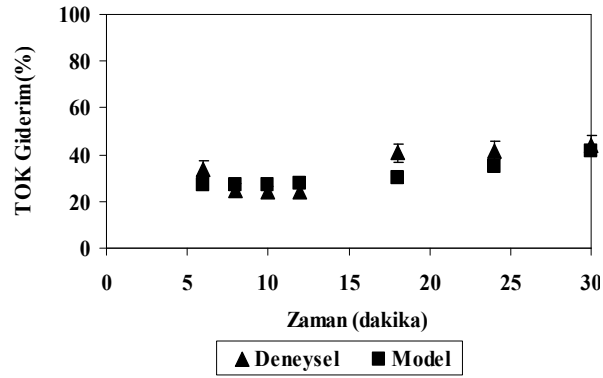
Şekil 4.19 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 825$ mg/L; $TOK_0 = 227$ mg/L; $H_2O_2 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 1.1$ mM; $pH_0 = 5.0$.

4.3.2.7 750 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

Deneysel çalışmada seçilen en yüksek giriş KOİ değeri olan 750 mg/L giriş KOİ değeri için elde edilen deneyler sonucunda %78 KOİ ve %44 TOK giderimi elde edilmiş olup bu değerler hata aralıkları çerçevesinde model tahminleri (%83 ve %42) ile örtüşmektedir. Artan giriş KOİ konsantrasyonu TOK giderimini olumsuz etkilemiş, 30 dakika sonunda % 42 giderim elde edilebilmiştir. 750 mg/L giriş KOİ değeri için TO hedefli validasyon deneyinin başlangıç koşulları Şekil 4.20'de ifade edildiği gibidir.



(a)



(b)

Şekil 4.20 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KOİ (a), TOK (b) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel koşullar: $HA_0 = 854$ mg/L; $TOK_0 = 280$ mg/L; $H_2O_2 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ mM; $pH_0 = 5$.

4.4 Aktif Çamur İnhibisyon Testi Sonuçları

Çalışmanın bu aşamasına kadar HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımı deneysel ve modele ait tahmini sonuçların anlamlı seviyede uyumlu olması paralelinde modellenmiştir. Bundan sonraki kısım, çalışmanın son aşaması olan ham (arıtılmamış) ve arıtıma tabi tutulmuş sulu HA çözeltilerine ait aktif çamur toksisite deneylerinden elde edilen sonuçları içermektedir.

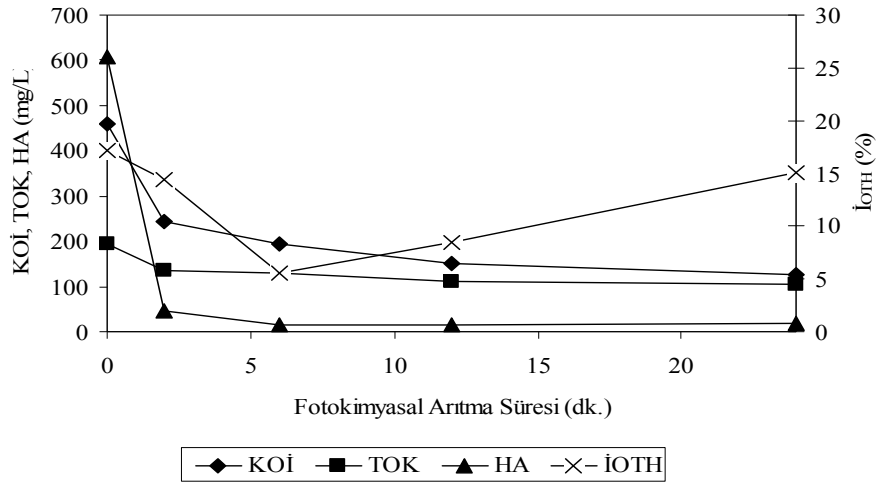
Bilimsel literatürde naftalen sülfonatların aerobik ve anaerobik ortamda ayrışabilirlikleri ve akıbetleri hakkındaki bilgiler sınırlıdır (Stolz, 2001). Bu durum konuyu araştırmaya açık kılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar, fonksiyonel grupları fazla olan benzen sülfonatların ve naftalen sülfonatların 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). Akut toksisite ölçümleri; 150, 300, 450, 600 ve 750 mg/L KOİ₀ eşdeğerlerinde sentetik olarak hazırlanmış 5 farklı HA çözeltisinin modelce belirlenen optimum oksidasyon koşullarında arıtılarak ve ilgili fotokimyasal reaksiyon süreleri sonunda numuneler alınarak yürütülmüştür. 150, 300, 750 mg/L KOİ₀ için **maksimum**, 450 ve 600 KOİ₀ hem maksimum hem de **kısmen** fotokimyasal arıtma koşullarında, farklı reaksiyon sürelerinde numuneler biriktirilmiştir. Bu numunelerle yürütülen deneylerde oksidasyon ara ürünlerinin heterorofik biyokütlenin oksijen tüketimine inhibe edici etkisi değerlendirilmiştir.

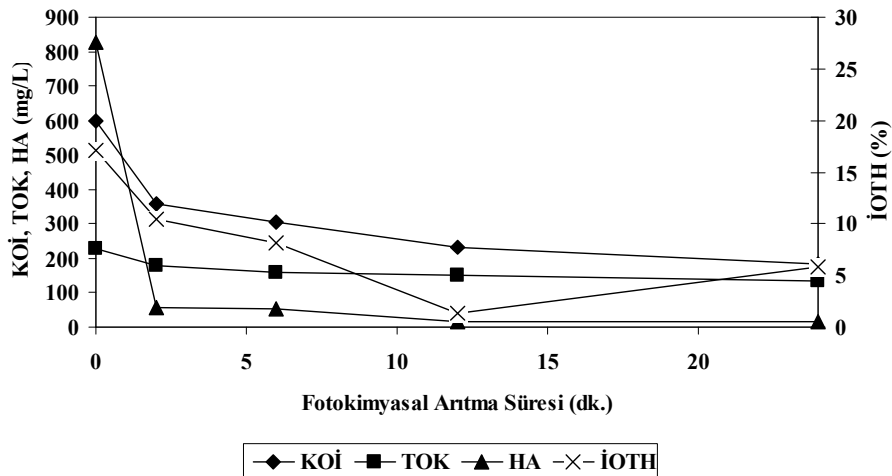
4.4.2 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle kısmen oksidasyonunun toksisitesine etkisi

İstenen sonuç, fotokimyasal oksidasyon sonrası oluşan ara ve/veya son ürünlerin ana maddeden daha az toksik olmasıdır. Deneysel sonuçlar temel alınarak oluşturulan modelin tavsiye ve tercih edilebilirliği açısından, uygulanan prosesin arıtma sonrasında ekotoksikolojik risk oluşturacak birtakım kompleks ara ürünler oluşturmaması gerekmektedir. Arıtılmış HA'nın toksisiteye etkisinin araştırılmasında amaç, biyolojik arıtmaya yardımcı bir ön arıtma adımı modeli geliştirmekten çok alıcı ortama yapılacak deşarj sonrası sucul çevrenin vereceği akut tepkinin belirlenmesi ve buna dayanarak söz konusu prosesin çevresel açıdan uygunluğunun araştırılmasıdır. Bu kapsamda 450 ve 600 mg/L KOİ₀ numunelerinde kısmen oksidasyon koşulları uygulandığında ana madde TOK ve KOİ azalma eğrilerine paralel olarak % inhibisyon grafiği Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'deki gibidir. Her iki numunenin arıtılmamış durumdaki inhibisyon değeri %17 bulunmuştur. Ayrıca 450, 600 ve 750 mg/L KOİ₀ değerleri arasında konsantasyonun artışına paralel olarak ham numunenin inhibisyon etkisinin değişmediği belirlenmiştir (%17; %17; %18). 24 dakikalık fotokimyasal arıtma süresi sonunda ise 600 ve 450 mg/L KOİ₀ için İ_{OTH} (%) değeri sırasıyla %15 ve %6'dır. 450 mg/L sulu HA'nın farklı sürelerde kısmen oksidasyonu sonucunda elde edilen numunelerde ilk dakikalarda azalan bir etki görülürken 6 ve 24. dakikalar arasında inhibisyon etkisinde yüksek seviyelerde olmasa da artış söz konusudur. Bilimsel literatürde ileri oksidasyon prosesleri sırasında ana maddeden daha toksik birtakım ara ürünlerin oluşabileceği bildirilmiştir. Alaton ve Çağlayan (2006), H₂O₂/O₂ yöntemiyle antibiyotik (procaine

penicillin G) artırımını inceledikleri çalışmaları sonuncunda, kısmen artırımın aktif çamur inhibisyonunu belirgin şekilde arttırdığını ifade etmişlerdir. Benzer bir sonuç Babuna ve diğ., (2009) tarafından naftalen sülfonik asitin ozonlama prosesi sonucunda detoksifikasyonunun ve ayrışabilirliğinin araştırıldığı çalışmada elde edilmiştir. Ozonlama prosesine tabi tutulmuş numelerin akut toksisiterinde belirgin artış gözlenmiş ve bu durumun, ozonlama prosesi sonucunda oluşan ana bileşikten daha toksik birtakım ara ürünlerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.



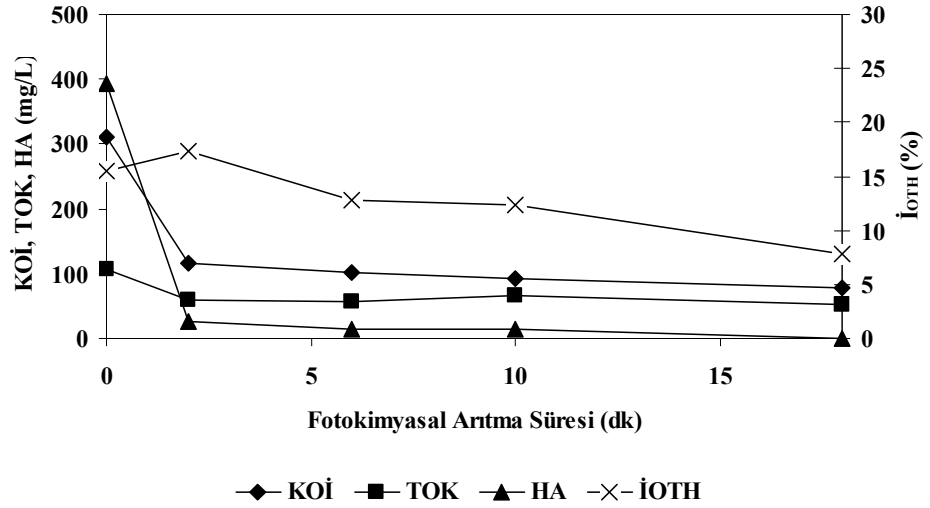
Şekil 4.21 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (KO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 1$ mM; $pH_0 = 5$.



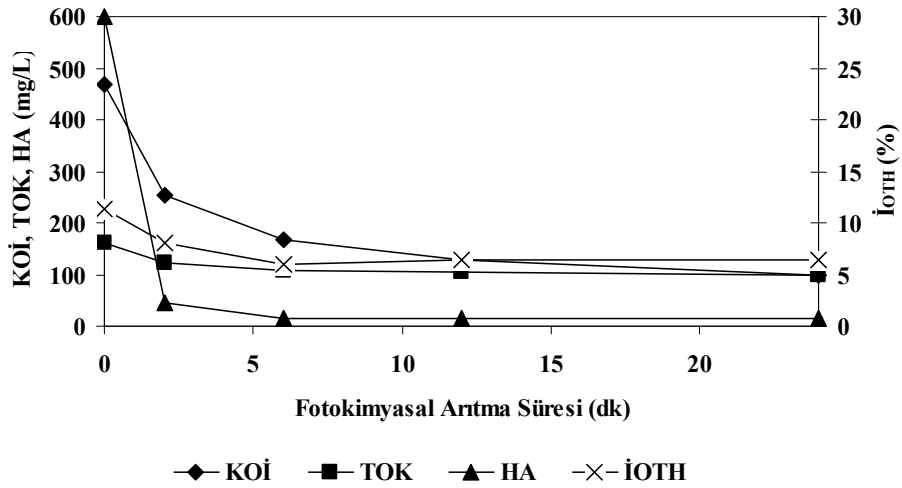
Şekil 4.22 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (KO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 1.1$ mM; $pH_0 = 5$.

4.4.3 HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesiyle maksimum oksidasyonunun toksisitesine etkisi

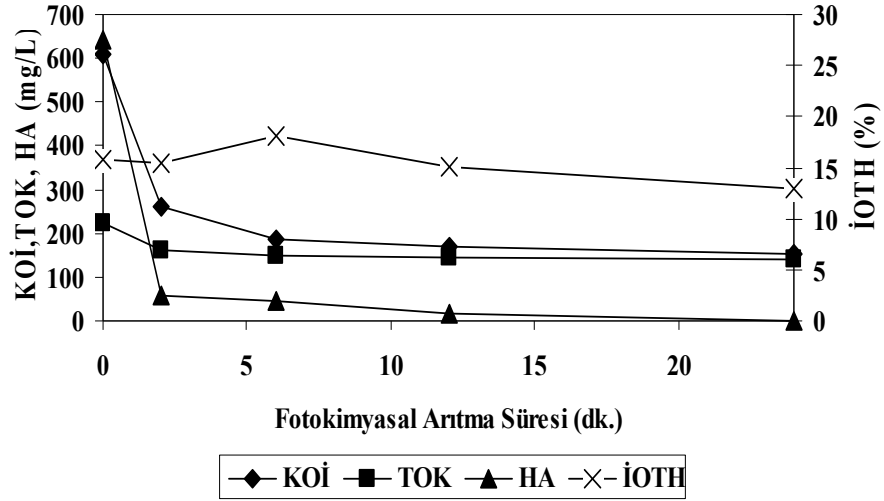
Maksimum oksidasyon koşullarında fotokimyasal olarak arıtılan sulu HA oksidasyon ürünlerinin inhibisyon değerleri 300, 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ için ele alındığında, ham numunelerde (arıtılmamış) sırasıyla %16, %17, %16 ve %18' dir. Görüleceği gibi ham sulu HA çözeltilerinde giriş KOİ değerindeki artış aktif çamur inhibisyon etkisinde artışa neden olmamaktadır. Ayrıca söz konusu değerler dikkate alındığında arıtılmamış HA'nın heterotrofik biyokütle toksisite etkisinin olmadığı ve inhibisyon etkisinin de oldukça düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Ancak bu yeterli bir sonuç değildir. Maksimum oksidasyon koşullarında uygulanan ileri oksidasyon prosesi sırasında da zararlı bileşikler oluşmaması, prosesin çevresel açıdan uygulanabilirliği bakımında önemlidir. Fotokimyasal arıtımın ilerleyen dakikalarında (2, 6, 10 ,12, 24 dk) % inhibisyon değerlerinde genellikle azalma tespit edilmiş ve 750 mg/L KOİ₀ için 24 dakikalık arıtım sonunda alınan numunede inhibisyonun %1'e düştüğü görülmüştür. Şekil 4.23 - 4.26'daki grafikler incelendiğinde reaksiyonun ilk dakikalarında KOİ, TOK ve ana maddede (HA) hızlı bir azalma olduğu görülmektedir. Bu grafiklere göre ortamda HA parçalanma ürünleri konsantrasyonu artmakta iken aktif çamur inhibisyonunda anlamlı seviyelerde (etkin inhibisyon) artış olmamaktadır. Mert ve diğ.(2009) zeytin yağı atıksuyu arıtımı amacıyla yürüttükleri Fenton ve Fenton-benzeri prosesi sonucunda, ham numunenin aktif çamur biyokütlesi üzerinde toksik ve inhibe edici etkiye sahip olduğunu ancak bu etkinin söz konusu proseslerle arıtılmış numunelerde tamamen ortadan kalktığını göstermişlerdir. González ve diğ. (2007), Foto-Fenton prosesi sırasında Sulfamethoxazole oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerin toksisite ve inhibisyon etkisini değerlendirmek amacıyla yürüttükleri deneylerde aktif çamur üzerinde bu etkilerin görülmediği bulgusuna ulaşmışlardır. Aşağıdaki grafiklere göre; KOİ, TOK ve ana madde konsantrasyonundaki düşüşe paralel olarak (sucul ortamda ara veya son ürünler artarken) zaten yüksek sayılamayacak orandaki inhibisyon değerleri (%) de azalmaktadır.



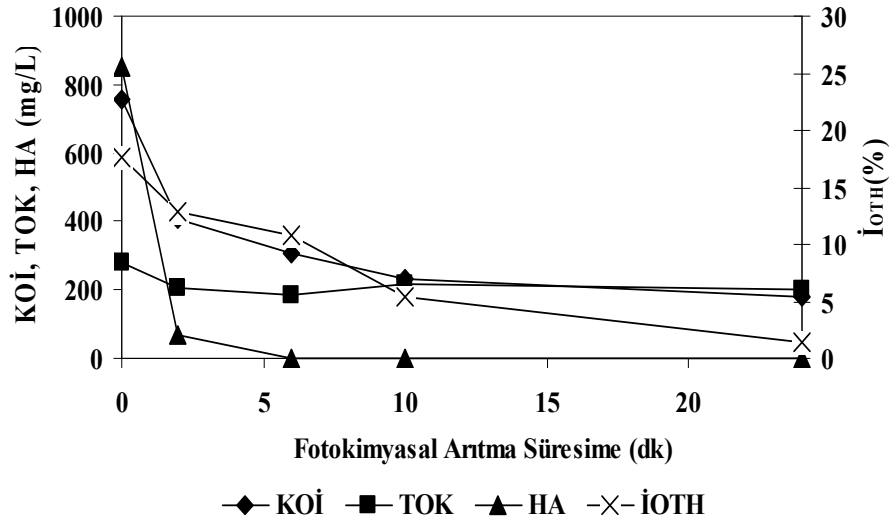
Şekil 4.23 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 300$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 38.1$ mM; $Fe^{3+} = 1.6$ mM; $pH_0 = 5$.



Şekil 4.24 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 38.3$ mM; $Fe^{3+} = 1.8$ mM; $pH_0 = 5$.



Şekil 4.25 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ mM; $pH_0 = 5$.



Şekil 4.26 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya (MO) tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, HA ve 15 dakika inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinin birlikte gösterimi. Fotokimyasal Deney Koşulları: $KOI_0 = 750$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 40$ mM; $Fe^{3+} = 2.0$ mM; $pH_0 = 5$.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek ticari öneme ve yaygın kullanıma sahip bir naftalen sülfonat olan HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmış ve elde edilen olumlu sonuçlar doğrultusunda ileri oksidasyonunun YYY ile optimizasyonu modellenmiştir. Söz konusu proses ve model kirletici için kısmen ve maksimum oksidasyonun hedeflendiği iki durum için optimum arıtım koşulları belirlenmiştir. Ayrıca HA'nın ham, fotokatalitik olarak kısmen ve maksimum oksidasyona tabi tutulan numunelerinin akut toksisiteleri belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen sonuçlara ilişkin değerlendirme ve öneriler şöyle sıralanabilir:

- HA'nın Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtımı sonucunda tam oksidasyonunun (mineralizasyonunun) mümkün olmamasının yanı sıra yüksek KOİ ve TOK giderimleri elde edilebilmektedir (450 mg/L KOİ₀; 1.5 mM Fe³⁺; 35 mM H₂O₂; t_r= 30 dk. ⇒ ≈ %80 KOİ ve ≈ %50 TOK).
- HA'nın arıtılabilirliğinin araştırıldığı deneylerde 1.5 mM demir ve 35 mM H₂O₂ konsantrasyonlarında yüksek organik yük giderimi sağlanmış olup pH 2-5 aralığında elde edilen KOİ ve TOK giderim verimlerinde belirgin bir fark görülmemiştir. Bu nedenle modelleme ve optimizasyon deneylerinde sentetik olarak hazırlanan sulu HA çözeltileri ile (endüstriyel kaynaklı atıksularda rastlanan tipik değeri olan) pH₀=5' de çalışılmıştır.
- Söz konusu model kirleticinin Foto-Fenton-benzeri prosesi ile tam ve kısmen arıtımının modellenmesinde kullanılan YYY ile istatistiksel açıdan anlamlı bir model oluşturulmuştur. Modelin öngördüğü sonuçlar ile deneylerde elde edilen sonuçlar birbirleriyle oldukça uyumludur. Bu sayede maksimum ve kısmen oksidasyon için gerekli deneysel koşullar istenen hedeflere göre optimize edildikten sonra validasyon deneyleri yürütülerek, elde edilen deneysel sonuçlar ile aynı koşullarda modelce öngörülen sonuçların örtüştüğü görülmüştür.
- Yukarıda da belirtildiği gibi HA'dan kaynaklanan organik yük (KOİ ve TOK) mineralizasyonla sonuçlanmamaktadır. Ancak elde edilen modele göre, yüksek

oranda organik kirletici giderimi veya deşarj limitlerini sağlayacak seviyede kısmen arıtım mümkündür.

- Kısmen ve maksimum arıtma koşullarındaki değişim genellikle fotokimyasal arıtma süresi (reaksiyon süresi) ve demir konsantrasyonu parametresi bazındadır. Ayrıca bu proseste maksimum ve kısmen oksidasyon koşullarında tüketilen kimyasal madde miktarı birbirine yakındır. Oksidanlar açısından bakıldığında, proses hidroksil radikali kaynağı olan H_2O_2 konsantrasyonundaki değişime daha hassastır.

- Yapılan çalışmalar sonucunda, 450 mg/L giriş KOİ değerine sahip HA sentetik atıksuyunun, Foto-Fenton-benzeri prosesiyle ileri oksidasyonu için en uygun deneysel koşullar, maksimum ileri oksidasyonda; $pH_0=5.0$; $(H_2O_2)_0=38$ mM; $Fe^{3+}=1.8$ mM ; $t_r=24$ dk. ve kısmen ileri oksidasyonda ise; $pH_0=5.0$; $(H_2O_2)_0=40$ mM; $Fe^{3+}=1.0$ mM; $t_r=12$ dk. olarak bulunmuştur.

- Akut toksisite deneylerinde elde edilen, fotokimyasal olarak arıtılmamış (ham) HA numuneleri için bulunan en yüksek aktif çamur oksijen tüketimi inhibisyon değeri, giriş KOİ konsantrasyonu 750 mg/L olan numune için %18 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, daha düşük giriş KOİ eşdeğerinde HA içeren numuneler için de yaklaşık olarak aynı seviyede olduğundan, $\dot{I}_{OTH}$ değerinin artan KOİ₀ değeri ile artmadığı tespit edilmiştir.

- Test protokolü gereği 3 saat boyunca yürütölen aktif çamur inhibisyon testlerinde, farklı giriş KOİ değerlerine sahip ve farklı sürelerde kısmen arıtma koşullarında foto-Fenton-benzeri prosesine tabi tutulmuş numunelerde elde edilen inhibisyon yüzdeleri bazı noktalarda salınım göstermekle birlikte genellikle azalma eğilimi göstermiştir.

- Deney sonunda hem kısmen hem de tam arıtma koşullarına tabi tutulmuş numunelerin, başlangıçta zaten yüksek olmayan oksijen tüketim inhibisyonu değeri $\approx$ %10 seviyelerine düşmüştür.

- Fotokimyasal arıtma sırasında ana madde (HA) ilk birkaç dakikada tükenmekte ve yaklaşık 12 dakika sonra KOİ ve TOK 200 mg/L'nin altına düşmekte iken $\dot{I}_{OTH}$ (%) değerlerinde de azalma gözlenmektedir. Proses 12 dakika sonra sonlandırıldığında, kısmen oksidasyona uğratılmış olarak deşarj şartlarını sağlayan nitelikte ve toksik etkisi olmayan atıksu elde edilmektedir.

- HA arıtımı için kısmen ve maksimum oksidasyon koşullarında uygulanan Foto-Fenton-benzeri prosesi süresince oluşan HA parçalanma ürünleri, heterotrofik biyokütle üzerinde hem 15 dakika sonunda hem de 180 dakika boyunca toksik etki göstermemekle birlikte önemli bir inhibisyon etkisi de yaratmamaktadır. Bu sonuca dayanarak HA'nın söz konusu proses ile arıtımının çevresel açıdan ekotoksikolojik risk teşkil edecek seviyede ve ana maddeden daha zararlı birtakım ara ürünler oluşturmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen bulgular esas alındığında, HA üretiminden kaynaklanan atıksuların YYY ile optimize edilen Foto-Fenton-benzeri prosesi reaksiyon koşullarında;

1-Alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak düzeyde ve ekotoksikolojik risk oluşturmaksızın (ana madde, KOİ ve TOK gideriminin yanı sıra toksik olmayan) kısmen oksidasyonu veya

2-Tam mineralizasyon sağlanmasa da söz konusu reaksiyon koşullarında yüksek organik madde giderim verimi elde edilecek şekilde ($\approx$ %80 KOİ ve $\approx$ %50 TOK) maksimum oksidasyonu iki arıtma alternatifi olarak sunulabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M.,** 2005. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *Journal of Hazardous Material*, **B123**, 187-195.
- 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*, 253-262.
- Arambasic M.B., Bjelic S. Ve Gordona S.,** 1999. Acute toxicity of heavy metal (copper, lead and zinc), Phenol and Sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* and *Daphnia magna* St. Comparative Investigations and the Practical Applications, *Water Research.*, **29**, 497-503.
- Arslan-Alaton, I., Çağlayan A.E.,** 2006. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **63**, 131-140.
- 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., Türeli, G., Olmez-Hanci, T.,** 2009. Treatment of azo dye 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., Gürses, F.,** 2004. Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton Benzeri ve Foto-Fenton Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *SKKD*, **14**, 11-16.
- Auguliaro, 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.
- Babuna, F. G., Çamur, S., Okay, O., İskender, G.,** 2009. The application of ozonation for the detoxification and biodegradability improvement of a textile auxiliary: Naphthalene sulphonic acid, *Desalination*, **249**, 682-686.
- Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R.,** 1991. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions, *Solar Energy Materials*, **24**, 564-583.

- Barbeni, M., Minero, C., Pelezzitti, E., Borgarello, E. and Serpone, N.,** 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere* **16**, 2225-2237
- Bavcon Kralj M, Franko M, Trebse P.,** 2007. Photodegradation of organophosphorus insecticides - investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay, *Chemosphere*, **67**, 99-107.
- Baycan, N., Akten, D.,** 2007. Güneş ışığı/Fe³⁺/TiO₂ 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.
- Bolton, J.R. and Cater, S.R.,** 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in the contaminated water, *Water Research*, **31**, 787-798.
- 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, *Journal of 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.
- Cho, I. H. and Zoh K. D.,** 2007. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes and Pigments*, **75**, 533-543.
- Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L.,** 1997. Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms, *Water Science and Technology*, **36**, 215-220.
- Çatalkaya, E.C., Kargı, F.,** 2009. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 688-694.
- Çatalkaya, E.C., Kargı, F.,** 2007. Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach, *Chemosphere*, **69**, 485-492.
- Çokay E., Şengül F.,** 2006. Toksik organik kirleticilerin ileri oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, **8**, 1-9.
- 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.
- Eksoy Chemicals,** 2008. Private communication, İstanbul, 47-54.

- Erdinç, E.**, 2006. Tekstil Endüstrilerinde Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin H_2O_2 /UV-C Oksidasyonu ve Biyolojik Olarak Arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- EPA**, 1998. Handbook on 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*, **11**, 1-16.
- Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H.**, 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation, *Ozone Science Engineering*, **9**, 335-352.
- 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.
- Guida M., Meric S., Fiorillo S., Iaccarino M., Melluso G., Cioffi B., Pagano G.**, 2000. Tossicità Dei Reflui Urbani Sottoposti a Chiari-flocculazione a Trattamento Biologico: Determinazione Mediante Saggi Su Ricci di Mare e Daphnia Magna, Atti del Convegno Nazionale di Ecotossicologia, Torino, 7 luglio 2000, 45-48.
- Gümüşdere, H.T.**, 2007. Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasında Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gürtekin, E., Sekerdağ, N.**, 2008. Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi, *Pamukkale Üni. Müh. Fak., Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14**, 229-236.
- Ha, H.Y. and Anderson, M.A.**, 1996: Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania, *Journal of Environmental Engineering*, **122**, 217-223.
- Haag, W. R., Yao, C. C. D.**, 1992. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environmental Science Technology*, **26**, 1005-1013.
- Hartman J.R., Weber A.S., Matsumoto M.R., ve Clifford R.L.**, 1987. Toxicity Evaluation of Persistent Organic Contaminants, 42th. Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Pres, Inc., Chelsea, Michigan 48118, 265-273.
- Hatchard, C.G. and Parker, C.A.**, 1956. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London A235*, 518-536.
- Hislop K. A. and Bolton, J. R.**, 1999. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ Ferrioxalate/ H_2O_2 System, *Environmental Science Technology*, **33**, 3119-3126.

- 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.
- ISO 6060,** 1989. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, ISO 773 6060/TC 147, 2.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.
- Jeong, J., and Yoon, J.,** 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, **39**, 2893-2900.
- Kapdan, İ.A. ve Kargı, F.** 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin Coriolus Versicolor ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, *İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 1-7.
- 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. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue, *Chemical Engineering Journal*, **136**, 25–30.
- 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.
- 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.
- Körbahti, B. K., Rauf, M. A.,** 2009. Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H₂O₂ using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 281-286.
- 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.
- Legrini, O., Olivers, E. And Braun, A. M.,** 1993: Photochemical processes for water treatment, *Chemical Research*, **93**, 671-698.
- Li, S.J., Zhang, L., Chen, H.L., Chai, H., Gao, C.J.,** 2007. Complex extraction and stripping of H acid wastewater, *Desalination*, **206**, 92–99.
- Logue C., Kopman B., Brown G.K., ve Bitton G.,** 1989. Toxicity Screening in a Large, Municipal Wastewater System, *Journal WPCF*, **61**, 632-640.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A.,** 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes and Pigments* **74**, 622-629.

- Malati, M.A.**, 1995. The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environmental Technology*, **15**, 1093-1099.
- Martins, A. F., Frank, C. S., Wilde, M. L.**, 2007. Treatment of a Trifluraline Effluent by Means of Oxidation-Coagulation with Fe(VI) and Combined Fenton Processes, *Clean*, **35**, 88-99.
- Matsumura, Y., Urase, T., Yamamoto, K. and Nunoura, T.**, 2002. Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol, *Journal of Supercritical Fluids*, **22**, 149–156.
- Masten S. J., Davies S. H. R.**, 1994. “The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters”, *Env.Sci.Technol.*, **A28**, 180-185.
- Mehos, M.S., Turchi, C.S.**, 1993. Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, **12**, 194-199,
- Mert, B. K., Yonar, T., Kilic, M. Y., Kestioglu, K.**, 2009. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes, *Journal of Hazardous Materials*, **174** , 122–128.
- 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.
- Montgomery, D. C.**, 1996. Design and Analysis of Experiments, 4th ed., John Wiley & Sons, USA.
- Myers, R. H., Montgomery, D.C.**, 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments, 2nd ed., John Wiley & Sons, USA.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F.**, 1996. Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science Technoogy*, **34**, 17–24.
- Neilson, A.H.** 2000. Pathways of biodegradation and biotransformation, Organic chemicals: An environmental perspective, chapter 6 , 572-574.
- Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovцова, M., Itarvaara 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., and 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.
- Oh , S.W., Kang, M.N., Cho, C.W., Lee, M.W.**, 1997. Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates, *Dyes and Pigments*, **33**, 119-135.
- Okitsu, K., Kawasaki, K., Nanzai, B., Takenaka, N. and 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., and R. Gasso. 2007.** Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system , *Catalysis Today*, **129**, 69-78.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., 2000.** Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **53**, 249-254.
- 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.
- Palma, C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M., 1999.** Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, *Water Science and Technology*, **40**, 131-136.
- 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.
- Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N. 1999.** Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 83-90.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J., 2002.** Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, **36**, 2703-2710.
- Pignatello, J.J., 1992.** Dark and photoassisted 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.
- Reemtsma, T., 1999.** Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments, *Journal of Chromatography A*, **733**, 473-489.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P., 2001.** Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, **77**, 247-255.
- Rodriguez M., Sarria, V., Esplugas., S., Pulgarin, C., 2002.** Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129-135.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellamare, C. M., and Bortone, G., 1998.** Characterization of Textile and Other Industrial Wastewaters by Respirometric and Titration Biosensors, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, 75-82, Istanbul.

- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S.R.,** 1996. The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **1**, 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R.,** 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Resources*, **31**, 787-798.
- Sanchez-Polo, M., Utrilla J.R, 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.
- SKKY,** 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, **25687**, 31 Aralık Cuma 2004.
- Socha, A., Chrzescijanska, E., Kusmierek, E.,** 2006. Photoelectrochemical treatment of H-acid at electrode covered with $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, *Dyes and Pigments*, **71**, 10-18.
- Song Z., Edwards, S.R., Burns R.G.,** 2006. Treatment of naphthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacterial isolates *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas testosteroni*, *Water Research*, **40**, 495 – 506.
- Söğüt, O. Ö. and Akgün, M.,** 2007. Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor, *Journal of Supercritical Fluids*, **43**, 106–111.
- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H.** 2000. Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği, *I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 19-34.
- 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.
- Steinitz Y.L.,** 1981. Microbial desulfonation of lignosulfonate: A new approach, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, **13**, 216-221.
- 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.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B. and Keller, J.,** 2006. Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **138**, 160-168.
- Sun, L., Lu, H., Zhou, J.,** 2008. Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes, *Dyes and Pigments*, **76**, 604-609.
- 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.,** 2002. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, **50**, 619-625.

- Tan N.C.G., Leeuwen, A., Voorthuizen E.M., Slenders, P. ,** 2004. Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, **16**, 527-537.
- Tang, W.Z. and Huang, C. P.,** 1996. 2,4-Dichlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, **17**, 1373-8.
- Tizaoui, C.,** 2008. Advanced oxidation processes, University of Bradford, <http://www.staff.brad.ac.uk/ctizaoui/AOPs.html#o3h2o2>.
- Url-1**<http://en.wikipedia.org/wiki/Response_surface_methodology>, alındığı tarih 20.03.2009.
- Url-2**<http://tr.wikipedia.org/wiki/Cevap_y%C3%BCzeyi_y%C3%B6ntemi>, alındığı tarih 07.10.09.
- Url-3** <[wikipedia-supercritical water oxidation](http://wikipedia-supercritical%20water%20oxidation) >, alındığı tarih 11.11.2009.
- Walling, C.,** 1975. Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, **8**, 125-131.
- Wang, Y., Hong, C-S.,** 1999. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Research*, **33**, 2031-2036.
- 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.
- Xu, Y.,** 2000. Comparative studies of the Fe +3/Fe+2-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water, *Chemosphere*, **43**, 1103-1107.
- Yu, G., Zhu, W., Yang, Z., Li, Z.,** 1997. 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.
- Zhang, Y., Quan, X., Shuo, C., Zhao, Y., Yang, F.,** 2006. Microwave assisted catalytic wet air oxidation of H-acid in aqueous solution under the atmospheric pressure using activated carbon as catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 534-540.

EKLER

EK A.1: Varyans Analiz Sonuçları

EK A.1

Çizelge A.1 : HA'nın Foto-Fenton-benzeri Prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK giderimleri (%) için kodlu değerler cinsinden elde edilen 2. dereceden model varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KOİ Giderimi (%)					
X ₁	217.38	1	217.38	5.22	0.0432
X ₂	1618.85	1	1618.85	38.84	< 0.0001
X ₃	1129.84	1	1129.84	27.11	0.0003
X ₄	617.83	1	617.83	14.82	0.0027
X ₁ X ₂	16.22	1	16.22	0.39	0.5454
X ₁ X ₃	10.55	1	10.55	0.25	0.6249
X ₁ X ₄	35.49	1	35.49	0.85	0.3759
X ₂ X ₃	608.24	1	608.24	14.59	0.0028
X ₂ X ₄	137.53	1	137.53	3.3	0.0966
X ₃ X ₄	4.92	1	4.92	0.12	0.7377
(X ₁) ²	1.84	1	1.84	0.044	0.8375
(X ₂) ²	71.89	1	71.89	1.73	0.2158
(X ₃) ²	378.75	1	378.75	9.09	0.0118
(X ₄) ²	163.78	1	163.78	3.93	0.0730
TOK Giderimi (%)					
X ₁	182.93	1	182.93	6.47	0.0273
X ₂	1589.25	1	1589.25	56.18	< 0.0001
X ₃	1205.87	1	1205.87	42.63	< 0.0001
X ₄	146.92	1	146.92	5.19	0.0436
X ₁ X ₂	3.55	1	3.55	0.13	0.7297
X ₁ X ₃	24.21	1	24.21	0.86	0.3748
X ₁ X ₄	27.46	1	27.46	0.97	0.3457
X ₂ X ₃	98.21	1	98.21	3.47	0.0893
X ₂ X ₄	17.89	1	17.89	0.63	0.4432
X ₃ X ₄	0.57	1	0.57	0.020	0.8897
(X ₁) ²	16.42	1	16.42	0.58	0.4621
(X ₂) ²	4.02	1	4.02	0.14	0.7133
(X ₃) ²	92.74	1	92.74	3.28	0.0976
(X ₄) ²	79.65	1	79.65	2.83	0.1215

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nuray AYTEN
Doğum Yeri ve Tarihi: Elazığ, 07.12.1984
Lisans Üniversitesi: Mersin Üniversitesi