

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BİR TEKSTİL FABRİKASI GERÇEK ATIK SUYUNUN BOYA GİDERİMİNDE  
OZON İÇEREN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ**

**İrem ÖNDER**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2020**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

İrem ÖNDER tarafından hazırlanan “Bir Tekstil Fabrikası Gerçek Atık Suyunun Boya Gideriminde Ozon İçeren İleri Oksidasyon Yöntemlerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 27.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman :** Prof. Dr. Afife GÜVENÇ  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



### Jüri Üyeleri:

**Başkan :** Prof. Dr. Hale HAPOĞLU  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



**Üye :** Prof. Dr. Halil Murat AYDIN  
Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Biyomühendislik Anabilim Dalı



**Üye :** Prof. Dr. Afife GÜVENÇ  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Özlem YILDIRIM**

**Enstitü Müdürü**

## ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

27/01/2020



İrem ÖNDER

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİR TEKSTİL FABRİKASI GERÇEK ATIK SUYUNUN BOYA GİDERİMİNDE OZON İÇEREN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

İrem ÖNDER

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Çalışmanın amacı, Bursa'daki bir tekstil fabrikasından temin edilen S.S Yellow 3RF, S.S Red 3 BF, Reactive Blue 221 boya ları içeren atık suyun % renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O yöntemleri ile deney tasarım yöntemiyle optimizasyonunun gerçekleştirilmesidir. % Renk ve KOİ giderimine pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, katalizör türü, derişimi ve tepkime süresi gibi işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ozon yönteminde pH ve sürenin, renk giderimi üzerine etkisi deney tasarımında D- Optimal tasarım altında Factorial metod kullanılmıştır. pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, katalizör türü, derişimi ve tepkime süresi gibi belirlenen etkili faktörlerin optimize edilmesi ise, cevap yüzey yöntemi (RSM) olan merkezi kompozit deney tasarımı (CCD) ile gerçekleştirilmiştir. % Renk giderimi spektrumun altında kalan alan ve APHA 2120 standart yöntemiyle belirlenen renk birimi (CU, color unit) ölçümü yardımıyla bulunmuştur. % Renk giderimi alan ve CU yöntemleriyle sırasıyla; 60 dk ozon ile % 98,% 95, 60 dk ozon+UV ile % 98,% 94, 60 dk ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 98,% 95, 60 dk ozon+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 99,% 97, 42 dk ozon+UV+11 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1.23 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile % 98,% 96 ve 60 dk ozon+UV+20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+2 mM MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ile % 97,% 94 bulunmuştur. % KOİ giderimi; ozon ile % 37, ozon+UV ile %33, ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 31, ozon+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 35, ozon+UV+11 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1.23 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile % 23 ve ozon+UV+20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+2 mM MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ile % 11 bulunmuştur. % KOİ giderimini arttırmak için bir kimyasal arıtım olan oksidasyon yönteminin ardından biyolojik bir yöntem olan biyosorpsiyon denenmiştir. Bu amaçla, *Chlorella vulgaris* isimli mikroalg ile biyosorpsiyon işlemi yapılmış ve % KOİ giderimi % 55'e kadar yükselmiştir. Bununla birlikte ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile rengi giderilmiş atık suyun alıcı ortama (doğal ortama) verilebilmesi için arıtılan bu suda canlı yaşayabilirliğini tespit etmek amacıyla *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) isimli bakteri türü kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda bakterilerin ozon ve ozon+UV yöntemleriyle arıtılmış atık sularda üreyebildikleri görülmüştür (T=30 °C, N=150 rpm, t<sub>çoğalma</sub>=28 saat, pH~7). En fazla bakteri üremesinin, ozon+UV ile rengi giderilmiş atık suda gerçekleşmiştir.

**Ocak 2020, 155 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Renk giderimi, ileri oksidasyon prosesleri, tekstil atık suları, reaktif boya, ozon.

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF ADVANCED OXIDATION METHODS BASED ON OZONE ON DYE REMOVAL OF REAL WASTEWATER OF A TEXTILE FACTORY

İrem ÖNDER

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Objective of this study is to provide optimizing color and chemical oxygen demand (COD) removal of waste water containing S.S Yellow 3RF, S.S Red 3 BF, Reactive Blue 221 dyes produced by a textile factory in Bursa with ozone, ozone+UV, ozone+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozone+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozone+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O and ozone +UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O and experimental design methods. The parametres such as the effects of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, catalyst type, concentration and reaction time on the color and COD removal (%) are analyzed. The effect of pH and time on color removal in the ozone method is used in the experimental design, the Factorial method under the D-Optimal design. The optimization of determined effective factors such as pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, catalyst type, concentration and reaction time is carried out by the central composite experimental design (CCD), which is the response surface method (RSM). Color removal is found with the help of the area under the spectrum and the color unit (CU, color unit) measurement determined by the APHA 2120 standard method. In turn, color removal (%), field and CU is found respectively: with ozone for 60 minutes 98 %, 95 %, with ozone+UV for 60 minutes 98 %, 94 %, with ozone+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 60 minutes 98 %, 95 %, with ozone+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 60 minutes 99 %, 97 %, with ozone+11 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV+1.23 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O for 42 minutes 98 %, 96 % and with ozone+20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV+2 mM MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O for 60 minutes 97 %, 94 %. COD removal (%) is found respectively: ozone 37 %, ozone+UV 33 %, ozone+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 31 %, ozone+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35 %, ozone+UV+11 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1.23 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 23 % and ozone+UV+20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+2 mM MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 11 %. After the oxidation method, which is a chemical treatment to increase COD removal, biosorption, a biological method, was tried. For this purpose, the microalgae named *Chlorella vulgaris* was biosorbed and COD removal increased up to 55 %. However, in order to determine the viability of wastewater without color that has been removed by ozone, ozone+UV, ozone+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozone+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> methods to the receiving environment (natural environment), bacteria type named *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) used. It is observed that bacterium can reproduce in the waste water that is removed with ozone and ozone+UV methods. (T=30 °C, N=150 rpm, t<sub>reproduction</sub>=28 hour, pH~7). The furtest bacteria producing has accured in waste water without color with ozone+UV.

January 2020, 155 pages

**Key Words:** Dye removal, advanced oxidation processes (AOP's), textile wastewater, reactive dye, ozone.

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın en başından itibaren beni daima destekleyen, bilgi ve tecrübeleriyle bilimsel anlamda her zaman yol gösterici olan, ilgi ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, her anlamda yanımda olduğunu hissettiğim, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve çok kıymetli değerli eşi Hüseyin GÜVENÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvara geldiğim ilk günden beri yardımseverliği ile yanımda olan, her türlü dert ve sevincimi içtenlikle dinleyip desteğini hissettiren sevgili hocam Araş. Gör. Dr. Rahime SONGÜR'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü) içtenlikle teşekkür ederim. Bölümümüzün hocalarından Prof. Dr. Emine Bayraktar, Prof. Dr. Nuray YILDIZ, Araş. Gör. Dr. Şule CAMCIOĞLU, Araş. Gör. Dr. Zeynep YILMAZER HİTİT, Araş. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE, Araş. Gör. Dr. Baran ÖZYURT (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) hocalarıma yardımları için çok teşekkür ederim. Deney tasarımımda yanımda olan ve her zaman desteğini aldığım Uzm. Dr. Nilüfer VURAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım. Lisans eğitimimde dersini aldığım, üzerimden elini hiç çekmeyen ve yüksek lisans tezimde yardımcı olan güleryüzlü değerli hocam Araş. Gör. Dr. E. Kübra İNAL'a (Ankara Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim. Çalışmama ve deneylerime katkılarından dolayı Prof. Dr. Nur KOÇBERBER KILIÇ'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı) teşekkür ederim. Bölümümüzün görevlileri olan Selahattin GÖNÇ, Ufuk GÖKMEN, Serkan ERGİN ve Sami YILMAZ'a her türlü karşılaştığım zorlulukla mücadele ederken yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlama kararını aldığım andan itibaren bana yoldaş olan, uzun ve yorucu çalışma saatlerinde varlığıyla beni motive eden, birbirimizin sevinç ve üzüntüsünü paylaştığımız canım arkadaşım F. Elif UZUN'a, laboratuvarıda gece gündüz beni motive eden Aslı KAÇAR ve Serda AKSOY'a, en yakın arkadaşlarım V.Merve BALTA, Esra AYSEL BEDİR, Yağmur Buket AKYOL ve Serap ULU'ya desteklerini esirgemeyip yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Tekstil fabrikası atık su temininde bana yardımcı olan Ali Kemal KUL'a çok teşekkür ederim.

'Bir Tekstil Fabrikası Gerçek Atık Suyunun Boya Gideriminde Ozon İçeren İleri Oksidasyon Yöntemlerinin İncelenmesi' konulu yüksek lisans çalışmamı 19L0443005 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile destekleyen Ankara Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Son olarak, yaşamımın her anında olduğu gibi yüksek lisans çalışmam süresince de beni destekleyip asla yalnız bırakmayan, sıkıntı ve sevinçlerime ortak olan, destekleriyle bu süreci başarıyla tamamlamamı sağlayan sevgili babam Ziya ÖNDER'e, annem Zülbiye ÖNDER'e ve abim Emrah ÖNDER'e her şey için çok teşekkür ediyor ve çalışmamı onlara ithaf ediyorum.

İrem ÖNDER  
Ankara, Ocak 2020

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| ETİK.....                                                                | i   |
| ÖZET.....                                                                | ii  |
| ABSTRACT .....                                                           | iii |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....                                                   | iv  |
| SİMGELER DİZİNİ .....                                                    | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                    | ix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                  | xi  |
| 1. GİRİŞ .....                                                           | 1   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....                            | 4   |
| 2.1 Atık Su.....                                                         | 4   |
| 2.2 Tekstil Sanayii Atık Suları .....                                    | 5   |
| 2.3 Boya ve Boyar Madde.....                                             | 6   |
| 2.3.1 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....      | 7   |
| 2.3.1.1 Suda çözünen boyar maddeler.....                                 | 7   |
| 2.3.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler.....                              | 7   |
| 2.3.2 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması .....  | 8   |
| 2.3.3 Boyar maddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması .....   | 8   |
| 2.4 Renk.....                                                            | 9   |
| 2.5 Renk Ölçüm Metodları.....                                            | 11  |
| 2.5.1 Platin-Kobalt (Pt-Co) renk ölçüm metodu .....                      | 12  |
| 2.5.2 Alan (dalga boyu taraması) renk ölçüm metodu.....                  | 12  |
| 2.5.3 Renklilik sayısı (RES) renk ölçüm metodu.....                      | 13  |
| 2.5.4 Amerikan boya imalatçıları enstitüsü (ADMI) renk ölçüm metodu..... | 14  |
| 2.6 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ).....                                 | 14  |
| 2.7 Tekstil Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları..... | 16  |
| 2.8 Tekstil Atık Suları Arıtım Yöntemleri .....                          | 19  |
| 2.8.1 Fiziksel arıtma prosesleri .....                                   | 23  |
| 2.8.2 Kimyasal arıtma prosesleri .....                                   | 24  |
| 2.8.3 Biyolojik arıtma prosesleri.....                                   | 26  |
| 2.8.3.1 Biyosorpsiyon .....                                              | 28  |
| 2.9 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....                               | 29  |
| 2.9.1 Ozon.....                                                          | 32  |
| 2.9.1.1 Ozonun bozunması.....                                            | 33  |
| 2.9.1.2 Ozonun reaksiyonları .....                                       | 36  |
| 2.9.1.3 Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan faktörler .....        | 39  |
| 2.9.1.4 Ozon kullanım alanları.....                                      | 41  |
| 2.9.2 Ozon ve hidrojen peroksit prosesi ( $O_3/H_2O_2$ ).....            | 43  |
| 2.9.3 Ozon/Ultraviyole (UV) prosesi.....                                 | 44  |
| 2.9.4 $H_2O_2$ /UV .....                                                 | 45  |
| 2.9.5 Ozon/ $H_2O_2$ /UV.....                                            | 47  |
| 2.9.6 Katalitik ozonlama.....                                            | 48  |
| 2.10 İstatistiksel Deney Tasarımı .....                                  | 50  |
| 2.10.1 Varyans Analizi .....                                             | 53  |
| 2.10.2 Tam Faktöriyel deney tasarımı.....                                | 55  |

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.10.3 Cevap yüzey yöntemi (RSM).....                                                                                                                           | 56  |
| 2.10.4 Merkezi kompozit deney tasarımı (Central composite design, CCD).....                                                                                     | 58  |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....                                                                                                                                      | 71  |
| 3.1 Materyal .....                                                                                                                                              | 71  |
| 3.2 Yöntem .....                                                                                                                                                | 72  |
| 3.2.1 Renk analizi .....                                                                                                                                        | 76  |
| 3.2.2 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çalışmaları .....                                                                                                         | 77  |
| 3.2.3 Mikroorganizma ve kültür koşulları.....                                                                                                                   | 78  |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....                                                                                                                                    | 83  |
| 4.1 Ozon ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)] .....                                                                                           | 83  |
| 4.2 (Ozon+UV) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)] .....                                                                                      | 89  |
| 4.3 (Ozon+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)] .....                                                          | 90  |
| 4.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)] .....                                                                  | 96  |
| 4.5 O <sub>3</sub> +UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Katalitik Ozonlama Yöntemiyle % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)] ..... | 97  |
| 4.6 (O <sub>3</sub> +UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)].....        | 108 |
| 4.7 KOİ Giderimi .....                                                                                                                                          | 109 |
| 4.8 Arıtılmış Atık Suda Zehirlilik Ölçümü .....                                                                                                                 | 113 |
| 5.SONUÇ.....                                                                                                                                                    | 116 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                                                                 | 123 |
| EKLER.....                                                                                                                                                      | 133 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                                                   | 155 |

## SİMGELER DİZİNİ

|                |                                                                |
|----------------|----------------------------------------------------------------|
| $\alpha$       | Önem seviyesi                                                  |
| $Alan_0$       | Başlangıç Alan değeri                                          |
| $Alan_t$       | t anında Alan değeri                                           |
| $KOI_t$        | t anında KOİ değeri                                            |
| $C_x$          | Mikroorganizma derişimi, g/L                                   |
| $CoCl_2.6H_2O$ | Kobalt klorür hekzahidrat                                      |
| $CO_2$         | Karbondioksit                                                  |
| $CU_0$         | Başlangıç CU değeri                                            |
| $CU_t$         | t anında CU değeri                                             |
| dk             | Dakika                                                         |
| $FeSO_4.7H_2O$ | Demir sülfat heptahidrat                                       |
| g              | Gram                                                           |
| $HgSO_4$       | Cıva sülfat                                                    |
| $H_2SO_4$      | Sülfürik asit                                                  |
| $H_2O_2$       | Hidrojen peroksit                                              |
| HCl            | Hidrojen klorür                                                |
| $KOI_0$        | Başlangıç KOİ değeri                                           |
| $KOI_t$        | t anında KOİ değeri                                            |
| $K_2Cr_2O_7$   | Potasyum dikoramat                                             |
| $K_2PtCl_6$    | Potasyum heksakloroplatinat                                    |
| KI             | Potasyum iyodür                                                |
| L              | Litre                                                          |
| mL             | Mililitre                                                      |
| mM             | Milimolar                                                      |
| $MnSO_4. H_2O$ | Manganez sülfat monohidrat                                     |
| $MS_{Hata}$    | Hata değeri için karelerin ortalaması                          |
| $MSx_i$        | i. bağımsız değişken için karelerin ortalaması                 |
| Na-Benzoat     | Sodyum benzoat                                                 |
| NaCl           | Sodyum klorür                                                  |
| NaOH           | Sodyum hidroksit                                               |
| $Na_2S_2O_3$   | Sodyum tiyosülfat                                              |
| nm             | Nanometre                                                      |
| $^{\circ}C$    | Santigrat                                                      |
| $R^2$          | Regresyon katsayısı                                            |
| rpm            | Dakikadaki devir sayısı                                        |
| $SS_{Hata}$    | Hata değeri için karelerin toplamı                             |
| $SSx_i$        | i. bağımsız değişken için karelerin toplamı                    |
| t              | Zaman                                                          |
| T              | Sıcaklık, $^{\circ}C$                                          |
| $X_i$          | i.-bağımsız değişkeninin kodlanmamış (gerçek) değeri           |
| $X_i^*$        | Merkez noktasındaki i.bağımsız değişkeninin kodlanmamış değeri |
| $x_i$          | i. bağımsız değişkenin (faktör) kodlanmış değeri               |
| $x_i^2$        | i. bağımsız değişkenin karesel etkisi                          |
| $x_ix_j$       | i. ve j. bağımsız değişkenin ikili etkileşimi                  |

|               |                                                                                                               |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $x_i x_j x_k$ | i., j. ve k. bağımsız değişkenin etkileşimi                                                                   |
| $\Delta X_i$  | Merkez noktasındaki gerçek değer ile bir değişkenin üst veya alt seviyesindeki gerçek değer arasındaki mesafe |

### **Kısaltmalar**

|           |                                                            |
|-----------|------------------------------------------------------------|
| CCD       | Central composite design (merkezi kompozit deney tasarımı) |
| CU        | Color unit                                                 |
| İOP       | İleri oksidasyon prosesleri                                |
| KOİ       | Chemical oxygen demand (kimyasal oksijen ihtiyacı)         |
| <i>P.</i> | <i>Pseudomonas</i>                                         |
| RSM       | Response surface methodology (cevap yüzey yöntemi)         |
| DOE       | Design of experiment (deney tasarımı)                      |
| LB        | Luria Bertani                                              |
| UV/VIS    | Ultraviolet/Visible                                        |
| PVDF      | Poliviniliden florid                                       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre atık su sınıflandırılması (İleri 2000) ..                                                                                                   | 5  |
| Şekil 2.2 Genel çözünmeyen renklendiriciler (Pavithra vd. 2019) .....                                                                                                                          | 11 |
| Şekil 2.3 Örnek bir alan (dalga boyu taraması) metodu ile analiz sonucunun<br>grafiksel görünümü (Anonim 2013) .....                                                                           | 13 |
| Şekil 2.4 Renkli atık su üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı (Anonim 2013) ..                                                                                                         | 20 |
| Şekil 2.5 Atık su arıtım yöntemleri (Hai vd. 2007) .....                                                                                                                                       | 21 |
| Şekil 2.6 Renk giderilmesi için uygulanan yöntemler (Collivignarelli vd. 2019) .....                                                                                                           | 22 |
| Şekil 2.7 Kimyasal koagülantların etkilerine göre kategorizasyonu (Verma vd. 2012) ..                                                                                                          | 24 |
| Şekil 2.8 İleri oksidasyon prosesleri sınıflandırılması (Poyatos vd. 2010) .....                                                                                                               | 30 |
| Şekil 2.9 Ozonun saf suda çözünürlüğü (1 atm) (Sevimli 2000) .....                                                                                                                             | 33 |
| Şekil 2.10 Ozonun bozunma mekanizması (Glaze, 1987) .....                                                                                                                                      | 35 |
| Şekil 2.11 Ozonun bozunma reaksiyon dizisi (Staehelin ve Hoigne, 1985) .....                                                                                                                   | 35 |
| Şekil 2.12 Sulu çözeltilerde ozonun reaksiyonları .....                                                                                                                                        | 37 |
| Şekil 2.13 Ozon oksidasyon mekanizması (Hoigné ve Bader, 1976) .....                                                                                                                           | 38 |
| Şekil 2.14 Ozonun hidrojen peroksitle bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991) .....                                                                                                            | 43 |
| Şekil 2.15 Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991) .....                                                                                                                   | 45 |
| Şekil 2.16 Bir süreç veya deneyin genel şematik gösterimi (Sağol 2015) .....                                                                                                                   | 51 |
| Şekil 2.17 Olasılık grafiği (Sağol 2015) .....                                                                                                                                                 | 54 |
| Şekil 2.18 Alfa değerlerine göre merkezi kompozit deney tasarımı türleri<br>(Croarkin ve Tobias 2015) .....                                                                                    | 59 |
| Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan yöntem basamaklarının şematik gösterimi .....                                                                                                                  | 73 |
| Şekil 3.2 Deney düzeneğinin gösterimi .....                                                                                                                                                    | 74 |
| Şekil 3.3 Renk analizi kalibrasyon doğrusu .....                                                                                                                                               | 77 |
| Şekil 3.4 Mikroorganizma deneyleri için yöntem basamaklarının şematik gösterimi ....                                                                                                           | 80 |
| Şekil 4.1 Ozon ile arıtım yönteminde pH ve sürenin % renk giderimine etkisi<br>[(alan) ve (CU)] .....                                                                                          | 84 |
| Şekil 4.2 % Renk giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen<br>değerlerin değişimi .....                                                                                | 88 |
| Şekil 4.3 % Renk giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen<br>değerlerin değişimi .....                                                                                  | 88 |
| Şekil 4.4 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve süre etkisinin, % renk<br>giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin<br>değişimi ..... | 93 |
| Şekil 4.5 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve süre etkisinin, % renk<br>giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin<br>değişimi .....   | 94 |
| Şekil 4.6 $H_2O_2$ derişimi ve sürenin ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde % renk<br>giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiği .....                                            | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.7 $H_2O_2$ derişimi ve sürenin ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (CU) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı .....                                                                                                                                          | 95  |
| Şekil 4.8 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değışimi.....                                                                                                                      | 101 |
| Şekil 4.9 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değışimi.....                                                                                                                        | 101 |
| Şekil 4.10 $FeSO_4.7H_2O$ derişiminin ve pH' ın ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı .....                                                                                                               | 102 |
| Şekil 4.11 $FeSO_4.7H_2O$ derişiminin ve sürenin ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                                               | 103 |
| Şekil 4.12 $FeSO_4.7H_2O$ derişiminin ve pH'ın ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                                             | 104 |
| Şekil 4.13 $FeSO_4.7H_2O$ derişiminin ve $H_2O_2$ derişiminin ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                              | 104 |
| Şekil 4.14 $FeSO_4.7H_2O$ derişiminin ve sürenin ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                                           | 105 |
| Şekil 4.15 pH ve $H_2O_2$ derişiminin $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ yöntemiyle % renk giderimi (CU) yöntemine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                                                                   | 106 |
| Şekil 4.16 pH ve sürenin $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ yöntemiyle % renk giderimi (CU) yöntemine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı.....                                                                                                                                                | 107 |
| Şekil 4.18 Ozonlama ve <i>Chlorella vulgaris</i> ile renk giderimi (60-360 dakika) .....                                                                                                                                                                                                | 111 |
| Şekil 4.19 <i>Chlorella vulgaris</i> ve ozonlama ile renk gideriminde elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiğı.....                                                                                                                                                           | 112 |
| Şekil 4.20 Biyosorpsiyon ile renk giderimi (0-360 dakika).....                                                                                                                                                                                                                          | 113 |
| Şekil 4.21 Ozon, Ozon+UV, Ozon+ $H_2O_2$ , Ozon+UV+ $H_2O_2$ yöntemleri ile renk giderimi gerçekleştirilmiş mikroorganizma içeren 100 mL hacminde çözeltiler ve saf suda çoğalma öncesi ve çoğalma sonrası derişimleri ( $T=30^{\circ}C$ , 150 rpm, $t_{\text{çoğalma}}=28$ saat) ..... | 114 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 Absorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu (Vigo 1994) .....                                                            | 9  |
| Çizelge 2.2 Tekstil sanayii (açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004) .....                              | 16 |
| Çizelge 2.3 Tekstil sanayii (dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004).....                             | 16 |
| Çizelge 2.4 Tekstil sanayii (pamuklu tekstil ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004) .....                                     | 17 |
| Çizelge 2.5 Tekstil sanayii (yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004).....                          | 17 |
| Çizelge 2.6 Tekstil sanayii (örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004) .....                                | 18 |
| Çizelge 2.7 Tekstil sanayii (halı terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004) .....                                      | 18 |
| Çizelge 2.8 Tekstil sanayii (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004) .....                          | 19 |
| Çizelge 2.9 İleri oksidasyon proseslerinin (İOPs) üç farklı sınıflandırılması (Vagi ve Petsas 2019).....                                             | 31 |
| Çizelge 2.10 Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Horvath vd. 1985).....                                                                  | 32 |
| Çizelge 2.11 Ozonun bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991).....                                                                                     | 34 |
| Çizelge 2.12 Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri (Dore 1985) .....                                                        | 38 |
| Çizelge 2.13 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton 2001b, Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008) .....                                                     | 46 |
| Çizelge 2.14 Varyans analizi tablosu (Sağol 2015) .....                                                                                              | 55 |
| Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi .....                                    | 66 |
| Çizelge 3.1 Ozon jeneratörünün özellikleri .....                                                                                                     | 71 |
| Çizelge 3.2 <i>Pseudomonas putida</i> KT2440 (DSM 6125) için Luria-Bertani (LB) çoğalma ortamı içeriği (Vardon vd. 2016) .....                       | 79 |
| Çizelge 3.3 Mikroorganizma çoğalma ortamından alınan örneklerin seyreltme oranlarına karşı elde edilen absorbans, yaş hücre derişimi değerleri ..... | 81 |
| Çizelge 4.1 Farklı pH'larda ozon ile arıtım yönteminde renk gideriminin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları .....                       | 85 |
| Çizelge 4.2 % Renk giderimi (alan) için Faktöriyel deney tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları .....                                      | 86 |
| Çizelge 4.3 % Renk giderimi (CU) için Faktöriyel deney tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları .....                                        | 86 |

|                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.4 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için Faktöriyel deney tasarımı standart sapma, $R^2$ ve hassasiyet değerleri.....                                                                                                      | 87  |
| Çizelge 4.5 (Ozon+ UV) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (alan) ve (CU) .....                                                                                                                                                   | 89  |
| Çizelge 4.6 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve sürenin etkisi, deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçlar (CCD) .....                                        | 91  |
| Çizelge 4.7 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (alan) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları.....                                                       | 91  |
| Çizelge 4.8 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (CU) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları.....                                                         | 92  |
| Çizelge 4.9 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde $H_2O_2$ derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için CCD tasarımı standart sapma, $R^2$ ve hassasiyet değerleri.....                                       | 92  |
| Çizelge 4.10 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde belirlenen optimum noktaların % renk giderimi [(alan) ve (CU)] sonuçları .....                                                                                                  | 95  |
| Çizelge 4.11 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine $H_2O_2$ derişimi etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçlar (CCD).....                                                                                        | 96  |
| Çizelge 4.12 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine tek UV, 10 mM $H_2O_2$ derişimi, UV+10 mM $H_2O_2$ , $O_3$ +10 mM $H_2O_2$ , $O_3$ +UV ve $O_3$ +UV+10 mM $H_2O_2$ etkisi (pH: 12.24) .....                                   | 97  |
| Çizelge 4.13 ( $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi üzerine $FeSO_4.7H_2O$ derişimi, pH, $H_2O_2$ derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları (CCD)..... | 98  |
| Çizelge 4.14 ( $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde $FeSO_4.7H_2O$ derişimi, pH ve sürenin etkisinin % renk giderimi (alan) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları.....                  | 99  |
| Çizelge 4.15 ( $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde $FeSO_4.7H_2O$ derişimi, pH, $H_2O_2$ derişimi ve sürenin etkisinin % renk giderimi (CU) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları..... | 99  |
| Çizelge 4.16 ( $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için CCD tasarımı standart sapma, $R^2$ ve hassasiyet değerleri.....                                                   | 100 |
| Çizelge 4.17 $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $FeSO_4.7H_2O$ katalitik ozonlama ile arıtım yönteminde optimizasyon uygulama sonuçları.....                                                                                                     | 107 |
| Çizelge 4.18 ( $O_3$ +UV+ $H_2O_2$ + $MnSO_4.H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi üzerine $MnSO_4.H_2O$ derişimi, pH, $H_2O_2$ derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları (CCD) .....  | 108 |

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.19 Ozon ve ozon temelli artım deneyleri ile elde edilen KOİ değerleri<br>ve % KOİ giderimi ve % renk giderimi [(Alan) ve (CU)] .....       | 109 |
| Çizelge 4.20 1 saat ozonlamadan sonra <i>Chlorella vulgaris</i> ile % renk giderimi<br>[(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi .....                        | 110 |
| Çizelge 4.21 <i>Chlorella vulgaris</i> ile 24 saat biyosorpsiyon +1 saat ozonlamadan<br>sonra % renk giderimi [(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi ..... | 111 |



## 1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, aşırı sanayileşme, artan kuraklık, ve aşırı tüketim ile birlikte su kaynakları global ölçekte hızla tükenmektedir. Bu problem, özellikle ülkemizin de coğrafyasında bulunduğu Balkanlar ve Ortadoğu’da son yıllarda daha da önemli hale gelmekte ve artık sahip olunan su kaynakları ülkeler arasındaki stratejik ilişkiler ve pazarlıkların ana unsurlarından biri olmaktadır. Artan talebe karşılık su kaynaklarını yenileyip miktarını artırmak, teknik ve ekonomik açıdan sınırlayıcı olduğu için sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilecek değişik pratik çözümlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda ‘temiz su kaynaklarını korumanın ilk yolu atık suları geri kazanma ile başlar’ düşüncesi ile arıtılmış atık suların geri kazanımı ve birçok değişik amaçlı kullanımı için son yıllarda çalışmalar ve uygulamalar artmıştır. Arıtılmış suların tekrar kullanımı ile hem su kaynaklarının tüketimi azaltılmakta, hem de deşarj edilen arıtılmış atık suların çevresel etkileri en aza indirilmektedir (WHO 1989, EPA 2004, Kitiş vd. 2009).

Tekstil insanın varoluşundan bu yana örtünmek ve korunmak için vazgeçilmez bir unsurdur. Tekstil endüstrisinde, değişen yaşam koşulları ve moda anlayışı ile, boya türleri ve dayanıklılığı, ısı, ışık ve çeşitli kimyasallara dayanıklılığı artırılmaya çalışılmaktadır. Tekstil endüstrisinin yılda ortalama 700.000 tonun üzerinde yaklaşık 10000 farklı boya üretilmekte ve bu boyaların % 10’u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile alıcı ortamlara verilmektedir. Bu maddeler alıcı ortamlardaki çözünmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketmekte ve canlılar üzerinde potansiyel zehirlilik oluşturmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik, 2006). Boyar madde renk gideriminin derecesi zaman, sıcaklık, pH ve boyama işlemlerinde kullanılan yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin etkisi altındadır. Bu nedenle, boyama işlemi sonucunda çıkış sularında boyar madde haricinde çok sayıda farklı bileşik de bulunabilmektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıfındaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması, çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmekte ve renk giderimini daha da zorlaştırmaktadır. Suda çözünebilen reaktif ve asit boyar maddeler geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıktıkları için, çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler (Kocaer ve Alkan, 2002). Günümüzde söz konusu sorunlara yol açan boyar maddelerin giderimi için birçok arıtım yöntemi bulunmaktadır.

Tekstil endüstrisi atık sularında renge bağlı sorunları ortadan kaldırmak için kullanılan yöntemler fiziksel (adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değişimi vb.), kimyasal (ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, Fenton ayırıcı, elektrokimyasal yöntem, kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemleri) ve biyolojik (biyosorpsiyon, biyobirikim, biyobozundurma) olarak üç ana başlıkta toplanabilir. Tekstil endüstrisi atık sularından boyar madde gideriminde klasik yöntemler mineralizasyon ve zehirlilik giderimi açısından yetersiz kalmışlardır. Klasik arıtma metotları, rengin tamamen giderilememesi, mineralizasyonun çok düşük seviyelerde oluşu ve zehirliliğin canlılar için güvenli seviyelere indirilememesinden dolayı yetersizdir. Bu sorunların aşılarda atık suyun renginin giderilmesi için, rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi en temel yaklaşımdır. Bu nedenle ileri oksidasyona dayanan bileşik renk giderim prosesleri, klasik yöntemlerin önüne geçmektedir.

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) homojen ve heterojen olmak üzere, iki ana başlık altında toplanabilir. Katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama heterojen İOP, ozon/UV,  $H_2O_2$ /UV, ozon/ $H_2O_2$ /UV,  $Fe^{+2}$ / $H_2O_2$ /UV enerji gerektiren homojen İOP, alkali ortamda ozonlama, ozon/ $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$ /katalizör enerji gerektirmeyen homojen İOP olarak sınıflandırılmaktadır. İOP'nin oldukça etkili hidroksil radikallerinin ( $OH^*$ , redoks potansiyeli= 2.8 V) oluşumuna dayalı yöntemler olup, uygun tepkime koşullarında toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri ( $OH^*$ ) hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon tepkimesine girerek, uygun tepkime şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını,  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. İOP'leri, biyolojik olarak ayrışmayan toksik ve kalıcı organik maddeler içeren endüstriyel atık suların arıtımında geleneksel arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engellemesi, oldukça etkin renk giderimi, mineralizasyon ve zehirlilik azalmasına olanak sağlaması nedeniyle, bu tez çalışmasının konusu olmuştur.

Su ve atık su arıtımında ozon, renk ve koku oluşturma, zehirlilik gibi özellikleri nedeniyle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ve daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidanlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş reaksiyon verebildiği veya reaksiyona girmedeği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu nedenle, kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalının oluşumuna yönelik UV/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan ozon miktarı, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ, bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz.

Bu çalışmada, Bursa' daki bir tekstil fabrikasından temin edilen S.S Yellow 3RF, S.S Red 3 BF, Reactive Blue 221 boyları içeren atık su materyal olarak kullanılmıştır. Uygulanacak arıtım yöntemleri ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon<sub>2</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O olarak belirlenmiş ve bozundurma işlemi 1 litrelik cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sisteme ozon havadaki oksijeni kullanan bir ozon üretici ve ozon dağıtıcı yardımıyla sağlanmıştır. İşletme parametreleri; pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, katalizör türü, derişimi ve tepkime süresi olarak seçilmiştir. Atık suyun renk analizi hem APHA 2120 C standart metotuna göre hemde spektrumun altındaki alan ölçülerek UV-VIS spektrofotometresiyle belirlenmiş ve % renk giderimleri hesaplanmıştır. KOİ ölçümleri cihaz ve standart kitler yardımıyla yapılmış ve % KOİ giderimi hesaplanmıştır. Arıtılmış suyun zehirliliği mikrobiyal olarak incelenmiştir.

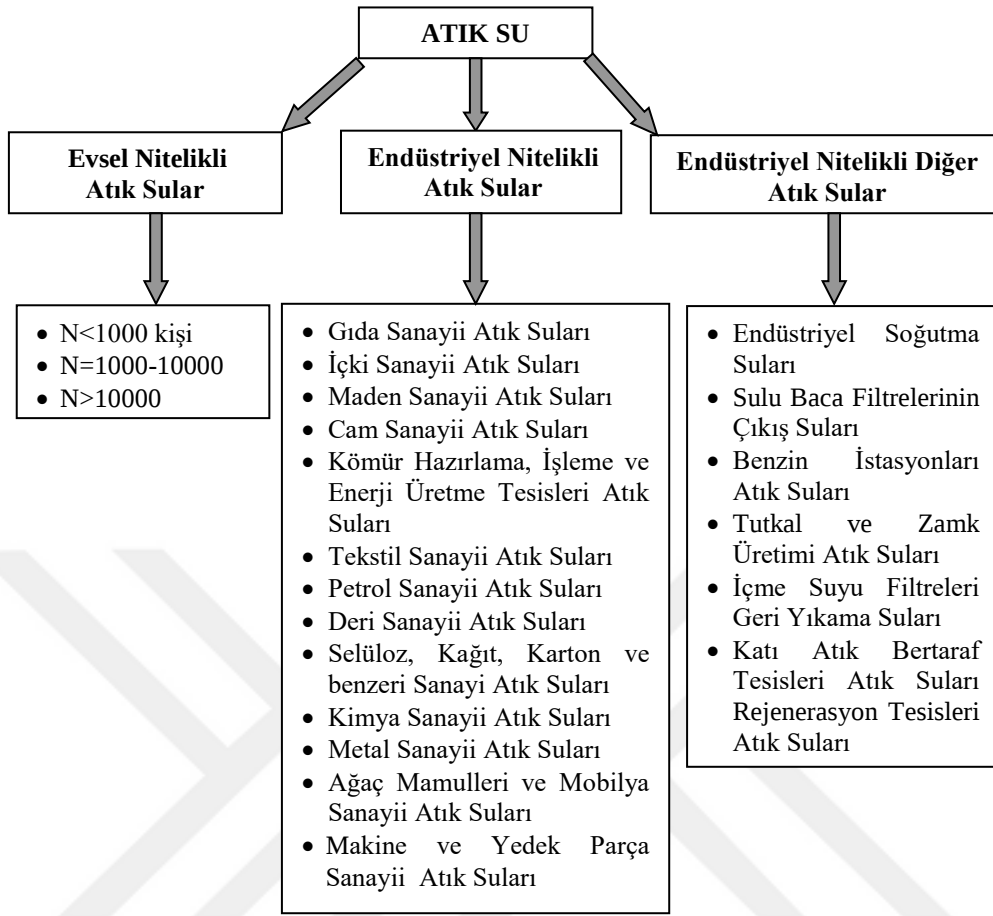
## **2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ**

### **2.1 Atık Su**

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır (Sponza vd. 2000).

Su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen, doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (İleri 2000).

Sanayide ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya ‘Atık su’ denir. İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucu değişik yapıda atık su oluşumu söz konusudur. Şekil 2.1’de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne göre atık su sınıflandırılması ana başlıklar halinde verilmiştir (İleri 2000).



Şekil 2.1 Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre atık su sınıflandırılması (İleri 2000)

## 2.2 Tekstil Sanayii Atık Suları

Tekstil sektörü dünya ticaretinde önemli bir yer tutmaktadır. Tekstil sektörünün önemli bir dalı renkli iplik ve kumaş üretimidir. Bu ürünlerin üretiminde yüksek miktarlarda kimyasal direnci yüksek boya kullanılmakta ve bu boyanın belirli bir bölümü su ile birlikte atık olarak çevreye salınmaktadır. Bazı sanayi kuruluşların kirleticileri hem miktar hem de kirletici cinsi bakımından çok fazladır. Özellikle tekstil boyama endüstrisi atık suları oldukça yüksek oranda organik yüke sahip olmaları yanında, alıcı ortamın görünümünü de olumsuz etkilemektedir. Tekstil sanayiine ait proseslerde ciddi boyutlarda bozunmamış boyalar ve boyama işlemine yardımcı kimyasallar içeren atık sular üretilmektedir (Vajnhandl vd. 2005).

Tekstil endüstrisinde, ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Başlangıçta kullanılan büyük miktarlardaki suyun az bir kısmı üründe yer alırken, üründe kullanılmayan kısım geniş hacimli ve bileşimi büyük değişiklikler gösteren atık su oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyar maddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Tekstil boyar maddesi olarak kullanılan azo boyar maddeler, doğaya verildiklerinde kararlı yapılarından dolayı aerobik koşullarda bozunmayıp, ırmak diplerindeki çökeltilerde (anaerobik koşullarda) zamanla mikroorganizmalar tarafından bozunarak kanserojen aromatik aminlere potansiyel oluşturmaktadır. Tekstil boyar maddeleri, genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel grupları taşımaları, biyolojik olarak parçalanmamaları, sucul ortamda yaşayan canlılar üzerinde potansiyel zehirlilik oluşturmaları, alıcı ortamın çözünmüş oksijenini hızlı bir şekilde tüketmeleri, atık sularının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) üzerinde dalgalanmalara neden olmaları ve su kütlelerinde renge bağlı estetik bozulma gibi problemlere neden olmalarından dolayı istenmemektedir.

### **2.3 Boya ve Boyar Madde**

Cisimlerin yüzeylerinin dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünümde olması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ‘boya’ denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde birbirini yerine kullanılır. Ancak bu iki sözcük anlam bakımından farklıdırlar. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye fırça veya boyama tabancası ile uygulanır. Bazı ortamlarda çözünerek, bu ortamlardaki gereçlere belli bir renk veren doğal ya da yapay renkli maddelere ‘boyar madde’ denir. Tekstil sanayiinde boyar madde çoğu zaman kristallendirebilen moleküler yapıyı ifade ederken, boya ise bu molekülün katkı kimyasalları ilave edilerek boyama işlemine hazır hale getirilmiş şeklidir (Başer vd. 1990)

Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırma çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, uygulama yöntemi gibi olabilir. Genel olarak kimyasal yapılarına göre sınıflandırma temel alınır (Başer vd. 1990)

### **2.3.1 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması**

#### **2.3.1.1 Suda çözünen boyar maddeler**

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır (Başer vd. 1990).

- a) Anyonik boyar maddeler
- b) Katyonik boyar maddeler
- c) İyon karakterli boyar maddeler

#### **2.3.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür (Başer vd. 1990).

- a) Substratta çözünen boyar maddeler
- b) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- d) Polikondenzasyon boyar maddeleri
- e) Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- f) Pigmentler

### 2.3.2 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Waring ve Halas 1994).

- a) Azo boyar maddeler
- b) Antrakinon boyar maddeler
- c) Vat boyar maddeleri
- d) İndigo boyar maddeleri
- e) Polmethin boarmaddeleri
- f) Aril-Karbonyum boyar maddeleri
- g) Ftasiyanamin boyaları
- h) Nitro boyaları

### 2.3.3 Boyar maddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada önemli olan boyar maddenin uygulandığı lif çeşididir. Uygulama yöntemine göre sınıflandırmada yüksek üretim hacmine sahip boyar maddeler kullanılmıştır (Erdik vd. 2000).

- a) Asit boyar maddeler
- b) Bazik boyar maddeler
- c) Reaktif boyar maddeler
- d) Direk boyar maddeler
- e) Dispers boyar maddeler
- f) Küp boyar maddeler
- g) Solvent boyar maddeler
- h) Kükürt boyar maddeler
- ı) Optik Beyazlatıcı boyar maddeler

## 2.4 Renk

Renk, 400-700 nanometre (nm) dalga boyları arasında değişen yoğunluklarda ışığın meydana getirdiği fiziksel bir olgudur. Renk organik bileşiğin yapısında bulunan ve “kromofor grup” adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucunda göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde de tanımlanabilir (Partal 2003). Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara “absorblanan renk” yansıttığı kısımlara ise “komplementer renk” adları verilir. Çizelge 2.1’de absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan (komplementer) renkler verilmiştir (Vigo 1994)

Çizelge 2.1 Absorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu (Vigo 1994)

| Dalga Boyu, nm | Absorbe Edilen Renk | Komplementer Renk |
|----------------|---------------------|-------------------|
| 400-435        | Menekşe             | Sarı-Yeşil        |
| 435-480        | Mavi                | Sarı              |
| 480-490        | Yeşil-Mavi          | Oranj             |
| 490-500        | Mavi-Yeşil          | Kırmızı           |
| 500-560        | Yeşil               | Mor               |
| 560-580        | Sarı-Yeşil          | Menekşe           |
| 580-595        | Sarı                | Mavi              |
| 595-605        | Oranj               | Yeşil-Mavi        |
| 605-700        | Kırmızı             | Mavi-Yeşil        |

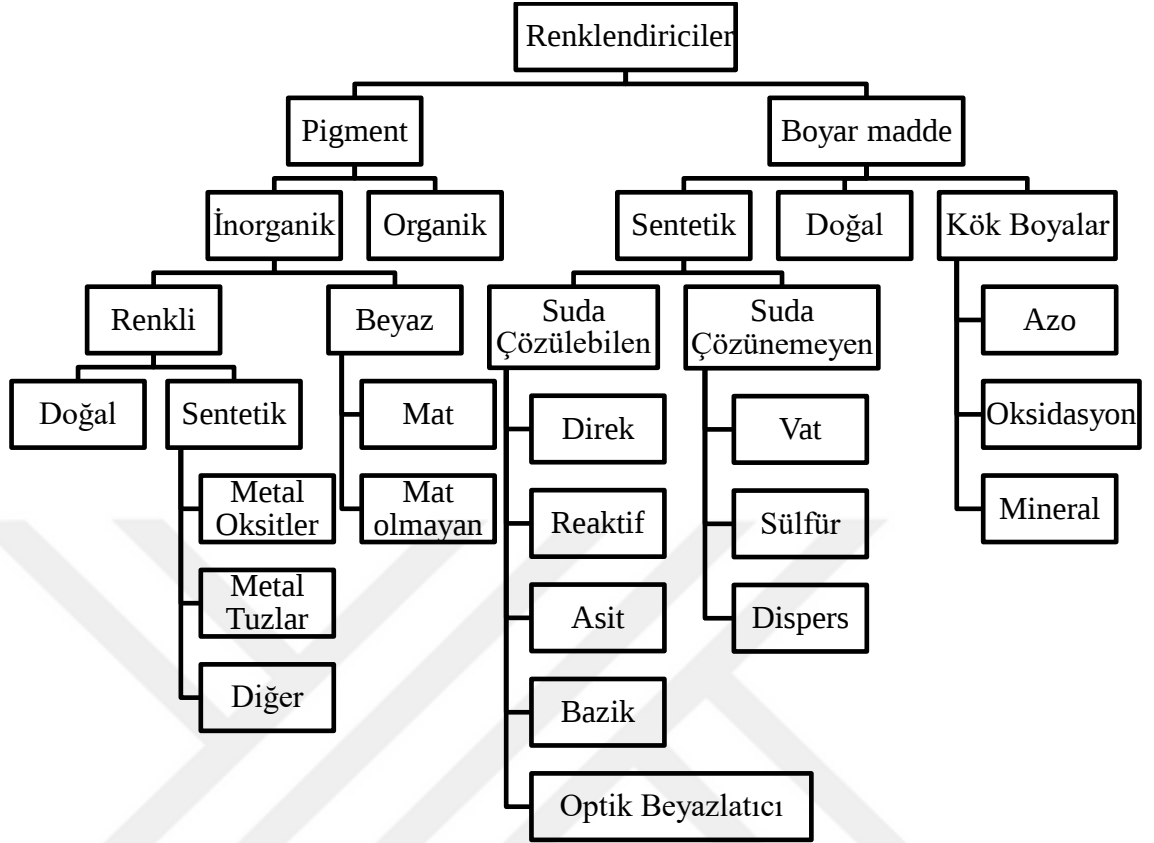
2500-10000 Å° arası seçimli absorpsiyon yapan gruplara daha öncede belirtildiği gibi ‘kromofor gruplar’ denir. Üzerinde kromofor bir grup taşıyan bileşiğe ise ‘kromojen’ adı verilir. Kromofor grupları, nitro (R.NH<sub>2</sub>), nitrozo (-N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur. Organik bir bileşiğin boyar madde olması için molekülde kromofordan başka oksokrom amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (NHR,-NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Asidik boyar maddelerin oksokrom grupları genellikle fenol hidroksili, bazik boyar maddelerin oksokromları ise -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, NHR gibi bazik gruplardır (Sevimli 2000).

Oksokrom gruplar elektron kaynağı olup ortaklanmamış elektron çift veya çiftleri içerir. Bu elektron çiftleri molekülün hem daha uzun dalga boylarının absorplanmasını (renk yoğunluğunun artışı) ve hem de az konsantrasyonda daha çok absorpsiyon yapmasını (rengin şiddetinin artışı) sağlar ve böylece renkli organik bir bileşiğe boyar madde özelliği kazandırır (Sevimli 2000).

Sulardaki doğal renk çoğunlukla negatif yüklü (-) koloidal partiküllerden ileri gelmektedir. Bu nedenle, bunların uzaklaştırılması çoğunlukla üç değerli (alüminyum veya demir gibi) pozitif yüklü metalik iyonlar ile yapılır. Askıda haldeki maddelerden dolayı da yüzeysel sular oldukça renkli olabilirler. Kırmızı killi topraklardan geçen nehirler, yağmur suları ve taşmalar sonucu renkli hale gelirler. Askıda katı maddeler nedeni ile meydana gelen renk ‘Gerçek olmayan=zahiri renk’ adını alır. Filtrasyon veya santrifüj yapmaksızın orijinal numunede belirlenen renktir. Buna karşılık bitkisel veya organik çözülmüş maddeler nedeni ile koloidal haldeki maddelerden ileri gelen renk ‘Gerçek renk’ olarak isimlendirilir. Renk yoğunluğu pH’ın artması ile genellikle artar (Samsunlu 2013).

Renklendiriciler terimi, rengini substrata aktarabilen madde olarak tanımlanır. Renklendiriciler elbise, boya, plastik, baskı ve seramik gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Tek başlarına veya ürünün rengini veren veya değiştiren diğer bileşenlerle birlikte kullanılırlar. Görünür ışığın emilmesi veya yansımaları nedeniyle, görsel algıda ve iştah açıcı yiyecekler için uygundur. Yaşadığımız dünya renklerle dolu ve bizim tarafımızdan renklerin kullanımı çevreyi tamamlıyor. Bunlar, boyalar ve pigmentler olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Şekil 2.2’te, çözünmeyen renklendiriciler hakkında genel bir bakış sunulmuştur (Pavithra vd. 2019).

Renklendiriciler vererek görüntü, ruh halinin yanı sıra izlenim de insana his verir. Renk, tekstil atık sularının en karakteristik kirleticilerinden biridir. Koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentezi yavaşlatıp, sudaki çözünmüş oksijen miktarını azalttığından atık suların renkli olarak deşarjı ekolojik dengenin bozulmasına ve canlıların ölümüne sebep olur. Bu nedenle boyar madde içeren endüstrilere ait atık suların renk giderim prosesleri ekolojik çevre açısından da önem kazanmaktadır.



Şekil 2.2 Genel çözünmeyen renklendiriciler (Pavithra vd. 2019)

## 2.5 Renk Ölçüm Metodları

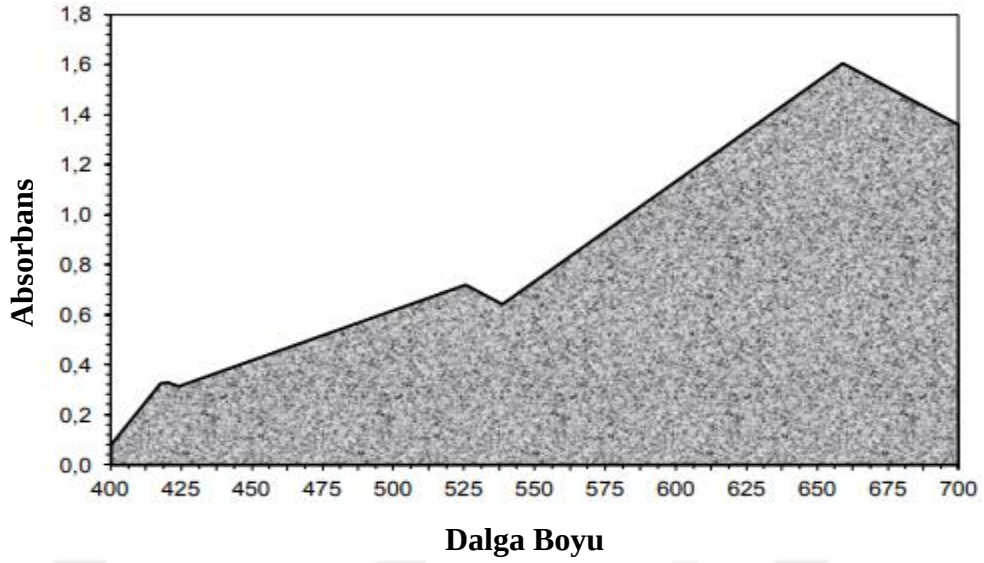
Boyar madde içeren atık sularda boyar maddenin sayısal değeri farklı ölçüm yöntemleri kullanılarak belirlenen renk parametresi ile ifade edilmektedir. Renk parametresi ve ölçüm yöntemleri Standart Metot'ta detaylı bir şekilde tanımlanmıştır (Eaton vd. 2005). Numunelerin renk ölçümüne hazırlanmasında en önemli husus, gerçek renk değerini belirlemek için bulanıklığın giderilmesi işlemidir. Bulanıklığın giderilmesi için filtrasyon tekniği kullanımı, uygun filtre kağıdı seçilmesi şartıyla santrifüjleme işlemine göre daha uygundur. Renk ölçümlerinde, numunelerdeki askıda katı maddeden kaynaklanan bulanıklığın giderilmesi için numuneler, Standart Metot 2120 B'de önerilen ortalama gözenek çapı  $0.45\ \mu\text{m}$  olan filtre kağıdından süzülerek renk analizine hazır hale getirilmelidir (Eaton vd. 2005). Dolayısıyla yapılacak renk analizlerinde, numunelerde gerçek renk temsil edilecektir.

### **2.5.1 Platin-Kobalt (Pt-Co) renk ölçüm metodu**

Pt-Co metodu, renk ölçümünde standartlaşmış ve yaygın kullanılan ve 1982’de Kimyager “Allen Hazen” tarafından geliştirilen bir renk ölçüm metodudur. Bu metot sulardaki renklilik seviyelerini belirlemek ve değerlendirmek için geliştirilmiştir. Kloroplatinat iyonunun sebep olduğu 1 mg platin/L renk standart birim olarak kabul edilir birimdir. Pt-Co metodu ile yapılan renk ölçümlerinin yoğun renkli endüstriyel atık sularda uygulanması yanlış sonuçlar alınmasına sebep olabilir. Endüstriyel atıkların karıştığı yoğun renkli suların bulunması durumunda, renk tonları platin-kobalt standartlarından uzaklaşabilir ve standart metot ile karşılaştırma yapmak çok zor veya imkansız olabilir (Eaton vd. 1995).

### **2.5.2 Alan (dalga boyu taraması) renk ölçüm metodu**

Atık su numuneleri ve her türden su için uygulanabilen kullanılan bir yöntemdir. Renk değeri, atık su numunesinin 400-700 nm arasındaki görünür dalga boyunda her 0.5 nm değerinde absorbansının ölçülmesi ile bulunur. Tarama sonucunda 400-700 nm aralığında her 0.5 nm dalga boyu değerine karşılık bir absorbans değeri bulunur. Dalga boyu değerleri “x” ordinat eksenine, absorbans değerleri de “y” ordinat eksenine yerleştirilerek oluşan eğrinin altında kalan alanın hesaplanmasıyla elde edilen değer numuneye ait rengin sayısal bir büyüklüğüdür. Örnek olarak bir atık su numunesinin 400-700 nm dalga boyu aralığında her 0.5 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri ile oluşmuş alan şekil 2.3’te verilmiştir. Şekil 2.3’te oluşturulan eğrinin altında kalan alan, bazı spektrofotometreler tarafından hızlı bir şekilde bulunmaktadır (Anonim 2013).



Şekil 2.3 Örnek bir alan (dalga boyu taraması) metodu ile analiz sonucunun grafiksel görünümü (Anonim 2013)

### 2.5.3 Renklilik sayısı (RES) renk ölçüm metodu

AB'ye üye ülkelerde endüstrilerden kaynaklanan renkli atık suların alıcı ortamlara deşarjı ile ilgili EN ISO 7887'de belirlenen standartlar esas alınarak, renklilik sayısı (RES) uygulanmaktadır. EN ISO 7887'ye göre renk parametresinin RES metodu ile ölçülmesi, spektrofotometrede sırasıyla 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında numunenin absorbans değerleri  $m^{-1}$  biriminde ölçülür. Ölçülen bu absorbans değerleri aşağıdaki Eşitlik 2.1'de yerine koyularak RES-436, RES-525 ve RES-636 değerleri hesaplanır. RES metodu ile renk ölçümünde 3 farklı dalga boyunun kullanılmasının amacı; 400-500 nm bandında sarı ve tonları, 500-600 nm bandında kırmızı ve tonları, 600-700 nm bandında ise mavi ve tonlarının absorbans vermesinden kaynaklanmaktadır (EPA 2009, Anonim 2013).

$$RES(\lambda) = \frac{A}{d} \times f \quad (2.1)$$

A:  $\lambda$  dalga boyunda numunenin absorbans değeri (okunan absorbans)

d: Küvet kalınlığı (mm)

f: Spektral absorbans değerini  $m^{-1}$  biriminde elde etmek için faktör,  $f=1000$

RES ( $\lambda$ ):  $\lambda$  dalga boyundaki renklilik sayısı (RES) değeri ( $m^{-1}$ )

#### 2.5.4 Amerikan boya imalatçıları enstitüsü (ADMI) renk ölçüm metodu

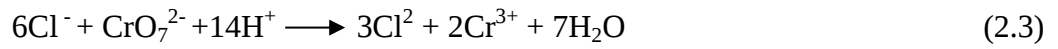
Renk parametresi ölçümünde kullanılan analitik metotlardan bir tanesi de ADMI Tristimulus Filter Metodu'dur (3 dalga boyu (WL) metodu). Bu metot Standart Metot 2120 D numaralı başlıkta tanımlanan Tristimulus Filtre Metodunun Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından modifiye edilmiş şeklidir. Ayrıca renk ölçümü için alternatif olarak 31 WL ADMI metodu da uygulanabilmektedir. Ön işlemiden geçirilen numunenin renk ölçümü, belirlenen 3 dalga boyunda (590, 540 ve 438 nm'de) spektrofotometrede yapılmaktadır. Standart Metot 2120 D'de belirtilen ADMI metodu ile renk ölçümünde klasik spektrofotometreler kullanılmaktadır. Ancak bu cihazlardan elde edilen absorpsiyon değerleri ile ADMI renk değerinin hesaplanması oldukça zordur. Bunun nedeni, metodun zaman alıcı ve pratik olmayan görsel kıyaslama (standart eğrilerinden ölçülen veriler yardımıyla başka bir değerin seçilmesi) tekniklerine dayalı olmasıdır (Eaton vd. 1995).

#### 2.6 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

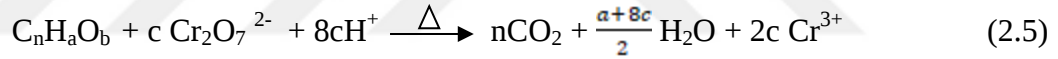
Kimyasal oksijen ihtiyacı, evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. Bu parametre ile atık suların bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Diğer bir tanımla KOİ sudaki yükseltgenebilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya, azotlu organik maddeler ise  $\text{NH}_3$ 'e dönüşürler (Samsunlu 2013, Eaton vd. 2005).

KOİ testinde oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için kuvvetli asidik ve yüksek sıcaklık koşullarında, katalizörlerin de varlığında reaksiyon gerçekleştirilir. Numunenin, derişik asit ortamında kuvvetli bir oksitleyici ile 2 saat  $150^\circ\text{C}$ 'de muamele edilerek oksitlenmesi sağlanır. Dikromat iyonu ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) yüksek oksitleme kapasitesi ile oksitleyici madde olarak kullanılır ve kromik iyonuna ( $\text{Cr}^{3+}$ ) indirgenmektedir (Eaton vd. 2005).

KOI testinde numunede klor bulunması halinde klorür oluşur. Klorür, gümüş klorür çökmesine neden olacak şekilde gümüş iyonu ile tepkimeye girmekte ve gümüşün katalitik aktivitesini kısıtlamaktadır (Eaton vd. 2005). Ortamda klorür bulunması halinde, bu iyon hem  $\text{Ag}^+$ 'nin çöktürülmesi, hem potasyum bikromat ile redoks reaksiyonuna girmesi bakımından etki oluşturur ve Eşitlik 2.2 ve 2.3'te verilmiştir (Samsunlu 2013, Camcıoğlu 2016):



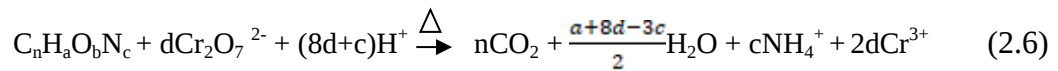
Klorür girişi, ortama cıva sülfat ( $\text{HgSO}_4$ ) ilavesi ile giderilebilir. Cıva iyonu klorür iyonu ile birleşerek zayıf iyonize olabilen cıva klorür kompleksini oluşturur ve Eşitlik 2.4 ve 2.5'te verilmiştir.



Burada;

$$c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Bu formül aşağıdaki Eşitlik 2.6'daki gibi de ifade edilebilir.



Burada;

$$c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

## 2.7 Tekstil Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ülkemizde su kalite kontrolüne yönelik yasal ve teknik esasları bir ana yönetmelik ve bu yönetmeliğe bağlı tebliğler şeklinde düzenlemiştir. Bu yönetmelikte tekstil sanayii atık suları 7 gruba ayrılmış olup çizelge 2.2-2.8’de bu atık sulara ait deşarj standartları verilmiştir (Anonim, 2004).

Çizelge 2.2 Tekstil sanayii (açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 350                          | 250                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            |                               |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          |                               |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2</sup> )           | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfit                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Yağ ve Gres                        | (mg/L)  | 10                           | -                             |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.3 Tekstil sanayii (dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 400                          | 250                           |
| Askıda Katı Madde (AKM)            | (mg/L)  | 140                          | 100                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            | -                             |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          | -                             |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2</sup> )           | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfit                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Fenol                              | (mg/L)  | 1                            | 0.5                           |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.4 Tekstil sanayii (pamuklu tekstil ve benzerleri) atık suları deşarj standartları  
(Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 250                          | 200                           |
| Askıda Katı Madde (AKM)            | (mg/L)  | 160                          | 120                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            | -                             |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          | -                             |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2-</sup> )          | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfid                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Yağ ve Gres                        | (mg/L)  | 10                           | -                             |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.5 Tekstil sanayii (yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 400                          | 300                           |
| Askıda Katı Madde (AKM)            | (mg/L)  | 400                          | 300                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            | -                             |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          | -                             |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2-</sup> )          | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfid                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Yağ ve Gres                        | (mg/L)  | 200                          | 100                           |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.6 Tekstil sanayii (örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 300                          | 200                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            | -                             |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          | -                             |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2-</sup> )          | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfid                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Fenol                              | (mg/L)  | 1                            | 0.5                           |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.7 Tekstil sanayii (halı terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                          | Birim   | Kompozit numune<br>2 saatlik | Kompozit numune<br>24 saatlik |
|------------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)    | (mg/L)  | 300                          | 200                           |
| Askıda Katı Madde (AKM)            | (mg/L)  | 160                          | 120                           |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L)  | 5                            | -                             |
| Serbest Klor                       | (mg/L)  | 0.3                          | -                             |
| Toplam Krom                        | (mg/L)  | 2                            | 1                             |
| Sülfür (S <sup>2-</sup> )          | (mg/L)  | 0.1                          | -                             |
| Sülfid                             | (mg/L)  | 1                            | -                             |
| Fenol                              | (mg/L)  | 1                            | 0.5                           |
| Yağ ve Gres                        | (mg/L)  | 10                           | -                             |
| Balık biyodeneyi (ZSF)             | -       | 4                            | 3                             |
| pH                                 | -       | 6-9                          | 6-9                           |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)      |         |                              |                               |
| Renk                               | (Pt-Co) | 280                          | 260                           |

Çizelge 2.8 Tekstil sanayii (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri) atık suları deşarj standartları (Anonim, 2004)

| Parametre                       | Birim   | Kompozit numune | Kompozit numune |
|---------------------------------|---------|-----------------|-----------------|
|                                 |         | 2 saatlik       | 24 saatlik      |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) | (mg/L)  | 400             | 300             |
| Sülfür ( $S^{2-}$ )             | (mg/L)  | 0.1             | -               |
| Fenol                           | (mg/L)  | 1               | 0.5             |
| Çinko (Zn)                      | (mg/L)  | 12              | 10              |
| Balık biyodeneyi (ZSF)          | -       | 3               | 2               |
| pH                              | -       | 6-9             | 6-9             |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)   |         |                 |                 |
| Renk                            | (Pt-Co) | 280             | 260             |

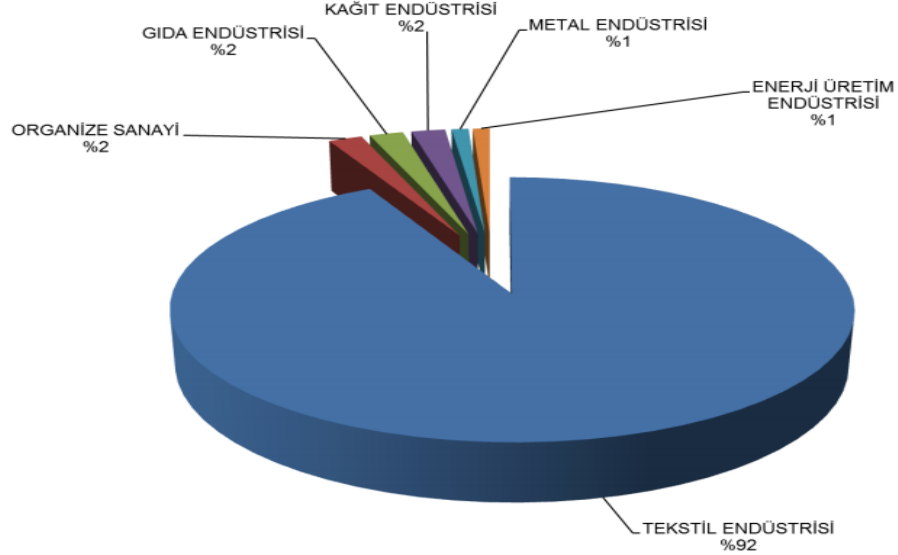
## 2.8 Tekstil Atık Suları Arıtım Yöntemleri

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçına atık su arıtma denir (Anonim, 2004).

Tekstil atık sularının en belirgin özelliği renkleridir. Tekstil atık suları günden güne renk değiştirir; hatta bazen, müşteri isteklerini karşılayabilmek üzere, boyama sürecinde kullanılan boyar madde günde birkaç kez değişir. Renk değişimleri aynı zamanda tekstil atık sularının KOİ üzerinde de dalgalanmalara neden olur. Böyle boyar maddece zengin sular arıtılmadan ortama verilirse, alıcı ortam ekosisteminde olumsuz etkiler oluşturacaktır.

Bir tekstil endüstrisinden gelen atık sular, yüksek görünürlükte renk (3000- 4500 ADMI Units), KOİ (800-1600 mg/L), alkalinite, pH (9-11) ve toplam katılar (6000-7000 mg/L) ile karakterize edilmektedir (Manu ve Chaunhari 2002).

Ülkemizde boyar madde içeren atık suları arıtan tesislerdeki mevcut durumu tespit etmek amacıyla anket yapılmış ve bu kapsamda renkli atık su üreten tüm firmaların endüstriyel bazda dağılımı şekil 2.4'te verilmiştir (Anonim 2013).

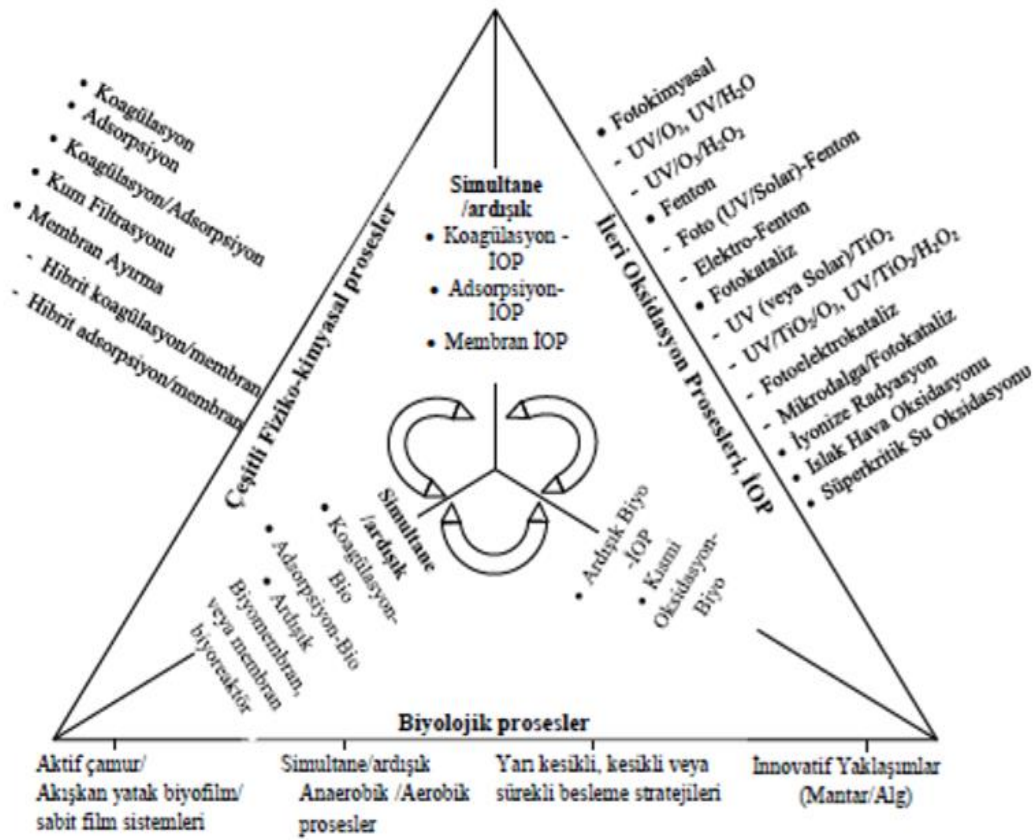


Şekil 2.4 Renkli atık su üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı (Anonim 2013)

Tekstil atık sularında temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir (Arıcı 2000, Gökkuş 2006):

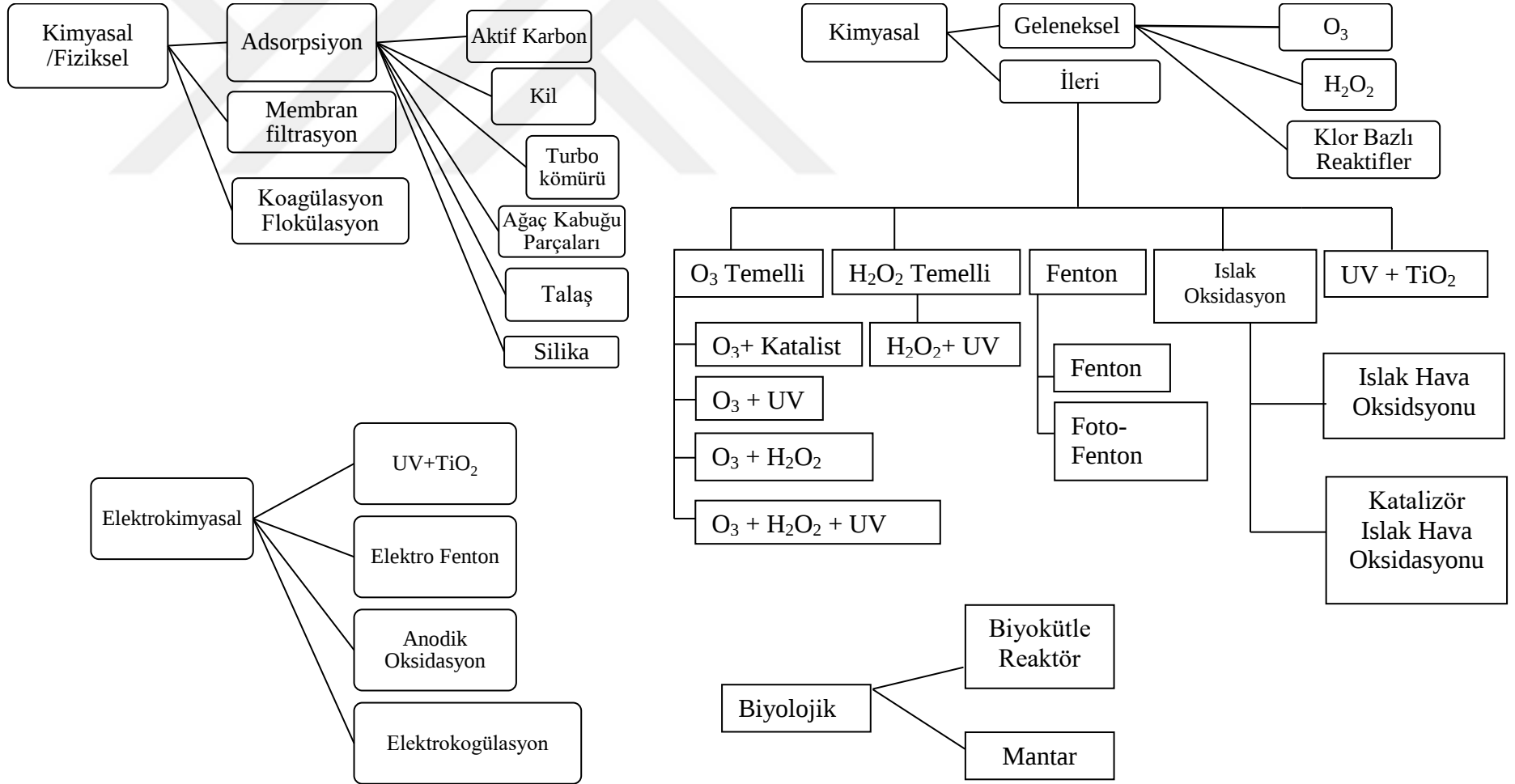
- 1- Fiziksel Parametreler: Çözünmemiş bileşikler, sıcaklık, koku, renk, radyoaktivite, köpük, korozyon, çözünmüş oksijen
- 2- Kimyasal Parametreler: Organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalilik, pH, toplam organik karbon, KOİ, klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), toplam çözünmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)
- 3- Biyolojik parametreler: Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), patojenik bakteriler, kimyasal zehirlilik şeklinde özetlenebilir.

Atık suyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir. Atık su içerisinde bulunan çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik faaliyetler sonucu giderilmesi için biyolojik arıtma, atık su içerisinde çözünmüş veya askıda bulunan ve yerçekimi etkisi ile çökelmeyen maddelerin çökeltilerek sudan uzaklaştırılması için kimyasal arıtma, suyun içerisinde bulunan ve kendiliğinden çökebilen katı maddelerin atık sudan uzaklaştırılması için fiziksel arıtma kullanılmaktadır. Bu prosesler ayrı ayrı kullanılabileceği gibi birbiri ardına gelecek şekilde de olabilir. Şekil 2.5 atık su arıtımında kullanılan yöntemleri göstermektedir.



Şekil 2.5 Atık su arıtım yöntemleri (Haı vd. 2007)

Geleneksel renk giderimi metotları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri içerir; bu proseslerin yanı sıra ileri oksidasyon prosesleri son zamanlarda yaygın olarak kullanılan metottur. Atık su arıtımında renk giderimi için uygulanan yöntemler çalışmacılar tarafından farklı şekilde ifade edilmektedir. Şekil 2.6'da atık sularda renk giderimi için uygulanan yöntemler verilmiştir (Collivignarelli vd. 2019).



Şekil 2.6 Renk giderilmesi için uygulanan yöntemler (Collivignarelli vd. 2019)

### 2.8.1 Fiziksel arıtma prosesleri

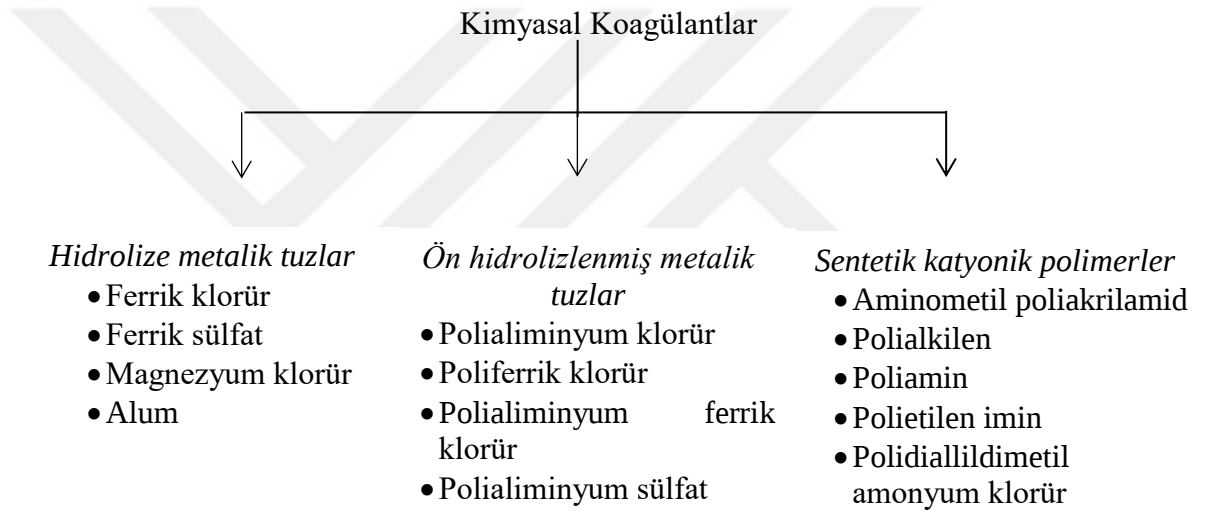
Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularından renk giderimi açısından oldukça etkin bir yöntemdir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon; katıya adsorplayıcı; katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Boyar madde gibi biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız organik maddelerin atık sudan giderilmesi uygun adsorbanlar üzerine tutunması ile gerçekleştirilmektedir. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Bahadır 2012, Kocaer ve Alkan 2002).

Membran filtrasyon, boyama sırasında elyafa geçemeyen boyar maddelerin, boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların ve suyun geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Membran proseslerde iki çıkış akımı vardır. Bunlar; arıtılmış su akımı ve konsantre akımdır. Arıtılmış su tekrar kullanılabilmekte, konsantre akım ise kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak ileri arıtmaya tabi tutulmakta ya da alıcı ortama deşarj edilmektedir. Membran filtrasyon için uygun ön arıtma askıda katı madde giderimi sağlayarak, membranın ömrünü uzatır. Bu prosesi daha pahalı yapar ve atık su uygulamalarında kullanılmasını sınırlar (Kocaer ve Alkan 2006, Robinson vd. 2001, Verma vd. 2012).

İyon değişimi, iyon değiştirici reçineden anyonik ve katyonik boya içeren suların geçirilmesi temeline dayanır. İyon değişimi ile arıtım yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilmesidir. En büyük dezavantaj ise maliyetinin yüksek olmasıdır. Organik çözücüler oldukça pahalıdır (Kocaer ve Alkan 2006, Robinson vd. 2001).

## 2.8.2 Kimyasal arıtma prosesleri

Suda çözünmüş halde ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesini ve bu şekilde sudan uzaklaştırılmasını sağlayan kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atık suya kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kimyasal arıtma proseslerinde çökeltme işlemini sağlayan bu kimyasal maddelere koagülant madde denir. Kimyasal koagülantlar, üç kategoride incelenir ve şekil 2.7’de verilmiştir (Bahadır 2012, Verma vd. 2012). Çamur oluşumu, çamurun toksik olması ve zararlı atık olarak uzaklaştırılması bu prosesin dezavantajıdır (Öztürk vd. 2005).



Şekil 2.7 Kimyasal koagülantların etkilerine göre kategorizasyonu (Verma vd. 2012)

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde basit oluşumu sebebiyle en yaygın olarak kullanılan renk giderim yöntemidir. Oksidasyon yöntemleri rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi temeline dayanır. Ozon, fotokimyasal yöntem, fenton ayırıcı, elektrokimyasal yöntem, sonokimyasal yöntem (SÖD) ve sodyum hipoklorit (NaOCI) başlıca oksidasyon yöntemlerindendir.

Ozon ile arıtım yöntemi, ozonun yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyelinden dolayı en sık kullanılan yöntemdir. Ozonun sudaki oksidasyon tepkimeleri oldukça karmaşıktır. Ozon, sudaki organik maddeyle ya doğrudan ya da çeşitli oksijen türevi radikallerle tepkimeye girer. Organik maddeler ile tepkimesi esnasında oldukça seçici olmadan oldukça reaktif olarak tepkimeye girer. Yarı ömrünün kısa oluşu ozonlamanın en büyük dezavantajıdır (Kocaer ve Alkan 2002, Robinson vd. 2001).

Fotokimyasal yöntem, boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson vd. 2001). Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

Fenton ayırıcı yöntemi, Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin çamur oluşumu gibi bazı dezavantajları da mevcuttur (Kocaer ve Alkan 2002, Robinson vd. 2001).

Elektrokimyasal yöntem, boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Yöntemin en büyük

dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kocaer ve Alkan 2002).

Sonokimyasal yöntem, ses ötesi dalgaların (SÖD) kullanıldığı tepkimeler olup ‘ses ötesi dalgalar’ yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu artırmayı amaçlamaktadır. Bir sıvıya ses ötesi dalgalar verildiğinde, radikal üretimi başlar. Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri; tepkime hızını artırması, serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapması, mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak kütle aktarımını hızlandırması, yan ürünlerin oluşmasını engellemesi, tepkimenin verimini artırmakla birlikte tepkime süresini kısaltması, tepkime yol izini değiştirmesi, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlayabilmesidir (Adewuyi 2001, Suslick 1988, Thompson ve Doraiswamy 1999).

Sodyum Hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ), renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de yapılabilir. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için iyi sonuç vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Son yıllarda çevreyi olumsuz etkilediğinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımını kısıtlamıştır (Kocaer ve Alkan 2002, Slokar ve Marechal 1998).

### **2.8.3 Biyolojik arıtma prosesleri**

Biyolojik arıtma kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

➤ Aerobik koşulda

Aerobik koşulda, tekstil endüstrisindeki biyolojik arıtma tesislerinde birçok boya bileşiği biyolojik olarak çok zor indirgenbilmekte ya da inert kalmaktadır. Bunun sebebi aerobik arıtım sürecinin pH değişimlerine duyarlılığının yüksek olması, sentetik boyar maddelerin kimyasal ya da ışıklı kaynaklı oksidatif etkilere karşı dirençli sentezlenmiş olmalarıdır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

➤ Anaerobik koşulda

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler (Kocaer ve Alkan 2002).

### 2.8.3.1 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlerde birikimi olarak tanımlanmaktadır. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002, Robinson vd. 2001, Aksu ve Tezer 2005).

Biyosorpsiyon yöntemi, metal giderimi için en uygun alternatif yöntemlerden birini oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon bir çözeltide metal iyonlarının ölü biyokütle ile uzaklaştırılması olarak da adlandırılmaktadır. Organizmaların yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Mikroorganizmalar ise metali hem aktif (alıştırılmış hücre) hem de pasif (biyosorpsiyon) olarak alırlar. Yapılan araştırmalar da biyosorpsiyon yönteminde pasif alım aktif alıma göre daha çok uygulandığını göstermektedir. Bunun nedeni canlı sistemler (aktif alım) sık sık ilave edilen ilave besin maddesine gereksinim duymaktadır, böylece tepkime çıkışındaki biyolojik oksijen ihtiyacını (BOİ) veya kimyasal oksijen ihtiyacını arttırmaktadır (Hamutoğlu vd. 2012, Hussein vd. 2004).

Biyosorpsiyon yönteminin avantajları (Hamutoğlu vd. 2012):

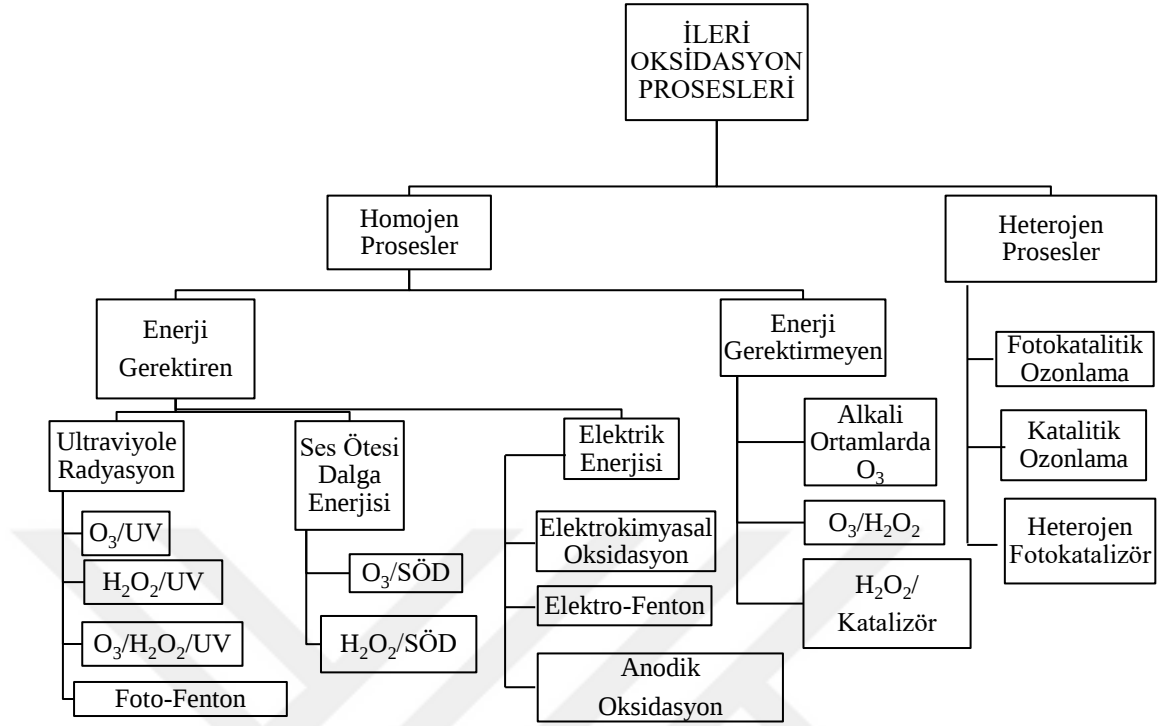
1. Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir.
3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
4. Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
5. Metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

### Biyosorpsiyonun dezavantajları (Hamutoğlu vd. 2012):

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doymun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekmektedir.
2. Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
3. Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
4. Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir.

### **2.9 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)**

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) üretilmesi prensibine dayanan, su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca ( $\text{OH}^\bullet$ ) radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya  $\text{O}(\text{I})$  olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir (Peyton vd. 1982, Loraine ve Glaze, 1992). İOP'ler genel olarak ( $\text{OH}^\bullet$ ) üreten prosesler olarak tanımlanır. İOP'lerin sınıflandırılması şematik olarak şekil 2.8 ve çizelge 2.9'da gösterilmiştir. İOP'lerin sınıflandırılmasında yer alan ozon, ozon/UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, ozon/  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, katalitik ozonlama ayrıntılı olarak aşağıdaki bölümlerde incelenmiştir.



Şekil 2.8 İleri oksidasyon prosesleri sınıflandırılması (Poyatos vd. 2010)

Çizelge 2.9 İleri oksidasyon proseslerinin (İOPs) üç farklı sınıflandırılması (Vagi ve Petsas 2019)

| Oksitleyici radikallerin üretilmesi için uygulanan metodolojiye dayanarak                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Oksidasyon işlemlerinin UV ve/veya VIS ışın ışıınımı ile gerçekleşip gerçekleşmemesine bağlı olarak                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Oksidasyon işlemlerinin tek bir aşamada gerçekleşmesine veya heterojen katalizörlerden faydalanmasına bağlı olarak                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kimyasal İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Fenton Ayıracı (<math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Peroksidasyon (<math>\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Persülfatla oksidasyon</li> <li>(Metallerle, alkalilerle, sıcaklıklarla, <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> vb aktive olma)</li> </ul>                                                                                                                                               | <b>Foto- Kimyasal İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>UV ışını UV / <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> ile doğrudan fotoliz</li> <li>UV / <math>\text{TiO}_2</math></li> <li>Foto-Fenton (UV / <math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Foto-Elektro-Fenton prosesleri</li> <li>Foto- Fenton benzeri prosesleri (UV / <math>\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> </ul> | <b>Homojen İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{O}_3</math> temelli (<math>\text{O}_3</math>, <math>\text{O}_3 / \text{UV}</math>, <math>\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2</math>, (<math>\text{O}_3 / \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Fenton temelli (<math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>, UV / <math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>, UV / <math>\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>, SÖD / <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> / <math>\text{Fe}^{2+}</math>, elektro-Fenton, SÖD-foto- Fenton)</li> <li>Persülfat temelli</li> </ul> |
| <b>Foto- Kimyasal İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_2\text{O}_2</math> fotolizi (UV/ <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li><math>\text{O}_3</math> fotolizi (UV / <math>\text{O}_3</math>)</li> <li>Foto- Fenton (UV / <math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Foto- Elektro- Fenton Teknolojileri</li> <li>Heterojen Fotokataliz (UV/ <math>\text{TiO}_2</math>, UV/ <math>\text{ZnO}</math>, UV/ <math>\text{SnO}_2</math> vb.)</li> </ul> | <b>Foto- Kimyasal Olmayan İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ozonlama (<math>\text{O}_3</math>)</li> <li>Fenton prosesleri (<math>\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Elektrokimyasal oksidasyon</li> <li>İleri elektrooksidasyon prosesleri (Anodik oksidasyon ve elektro-Fenton)</li> <li>Hidrodinamik / ultrasonik kaviteasyon</li> </ul>                                        | <b>Heterojen İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Katalitik ozonlama</li> <li>Heterojen Fenton benzeri prosesleri</li> <li>Katalitik ıslak <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> oksidasyon <math>323 \text{ K} &lt; T &lt; 353 \text{ K}</math></li> <li>Heterojen fotokataliz: yarı iletken fotokatalistlerin uygulanması (<math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{ZnO}</math>, <math>\text{SnO}_2</math>, <math>\text{ZnS}</math> vb.) UV veya / ve VIS ışın ile</li> </ul>                                                                                                                               |
| <b>Ses Ötesi Dalgalar- Kimyasal İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrojen peroksit ve ses ötesi dalgalar (SÖD/ <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>Ozonlama ve ses ötesi dalgalar (SÖD/<math>\text{O}_3</math>)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Elektro- Kimyasal İOPs</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Elektrokimyasal oksidasyon</li> <li>Anodik oksidasyon</li> <li>Elektro- Fenton</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

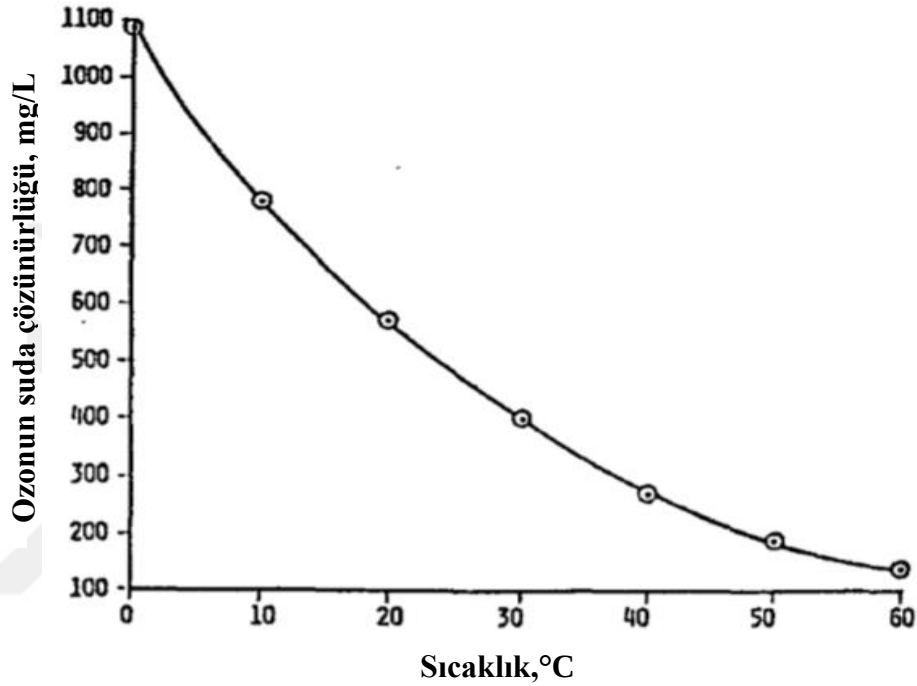
### 2.9.1 Ozon

Ozon molekülü, O<sub>3</sub>, bir zincirde üç oksijen atomundan meydana gelmiştir, trioksijen olarak isimlendirilir. Ozon, oksijenin bir allotropudur ve özellikleri bakımından oksijenden çok farklıdır. Genellikle hava veya oksijenle bir karışım halinde ve oldukça seyreltik halde bulunmaktadır. Atık su arıtımında ozonun yaygın olarak kullanılması 1970' li yıllarda olmuştur. Daha sonraları ozonun kullanım alanları artmış ve yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, pestisitler ve fenolik bileşiklerin giderilmesinde, dezenfeksiyon yan ürünlerinin ve uçucu organik karbonların kontrolünde, özellikle tekstil ve kağıt endüstrilerinde renk giderim amaçlı ve biyolojik arıtmaya yardımcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Robson ve Rice 1991). Çizelge 2.10'da çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir. Ozon floridan (F<sub>2</sub>) ve serbest hidroksil radikalinden (OH<sup>\*</sup>) sonra en güçlü oksidandır. Ozon organik maddelerin karbon bağlarını kolayca parçalar, aromatik halkalarını kırar. Bazı organik maddeleri kısmen oksitleyebilir ve oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar (Sevimli 2000).

Çizelge 2.10 Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Horvath vd. 1985)

| Oksidanlar                     |                                             | Oksidasyon Potansiyeli (eV) |
|--------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Flor                           | $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$               | 3.06                        |
| Serbest Hidroksil Radikali     | OH <sup>*</sup>                             | 2.8                         |
| Ozon                           | $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$  | 2.07                        |
| Hidrojen Peroksit              | $H_2O_2 \leftrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$  | 1.78                        |
| Hidroperoksil Radikali         | HO <sub>2</sub> <sup>*</sup>                | 1.70                        |
| Hipoklorik asit                | $HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.49                        |
| Klor                           | $\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$   | 1.36                        |
| O <sub>2</sub> (Asit ortamda)  | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$   | 1.23                        |
| O <sub>2</sub> (Bazik ortamda) | $O_2 + H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$   | 0.40                        |

Ozonun suda çözünmesinde Henry kanunu geçerlidir. Ozonun suda çözünürlüğü oksijene göre çok fazladır. Teorik olarak suda 20 °C’de çözünürlüğü 570 mg/L’dir. Artan sıcaklıkla birlikte diğer gazlarda olduğu gibi çözünürlük düşer. Şekil 2.9’da ozonun teorik olarak 1 atmosfer kısmi basınç altında saf suda çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir (Channing ve Helz 1983, Sotelo vd. 1989).



Şekil 2.9 Ozonun saf suda çözünürlüğü (1 atm) (Sevimli 2000)

#### 2.9.1.1 Ozonun bozunması

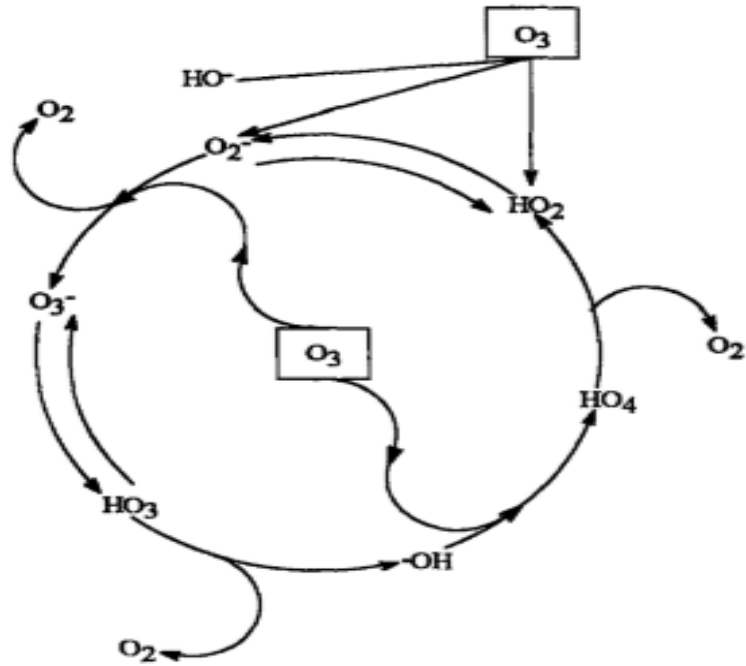
Ozonun bozunması, hidroksil iyonlarının başlattığı zincir reaksiyonlarının bir sonucudur. Çizelge 2.11’de iki ayrı grubun ozon bozunma mekanizması verilmiştir. Serbest radikal oluşumu Hoigne, Staehelin ve Bader’in reaksiyonlarını ve hız sabiti değerlerini belirlemiştir. Ayrıca 1 mol ozon tüketildiğinin göstergesi olan, hidroksil radikalinden ( $\text{OH}^\bullet$ ) süperoksit radikal iyonunun ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) veya hidroperoksit radikalinin ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) üretilmesidir. Gordon, Tomiyasu ve Fukutomi mekanizmalarını bir çift elektron transferi veya ozondan bir oksijen atomunun hidroksil iyonuna transferi olarak tanımlamışlardır.

Çizelge 2.11 Ozonun bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991)

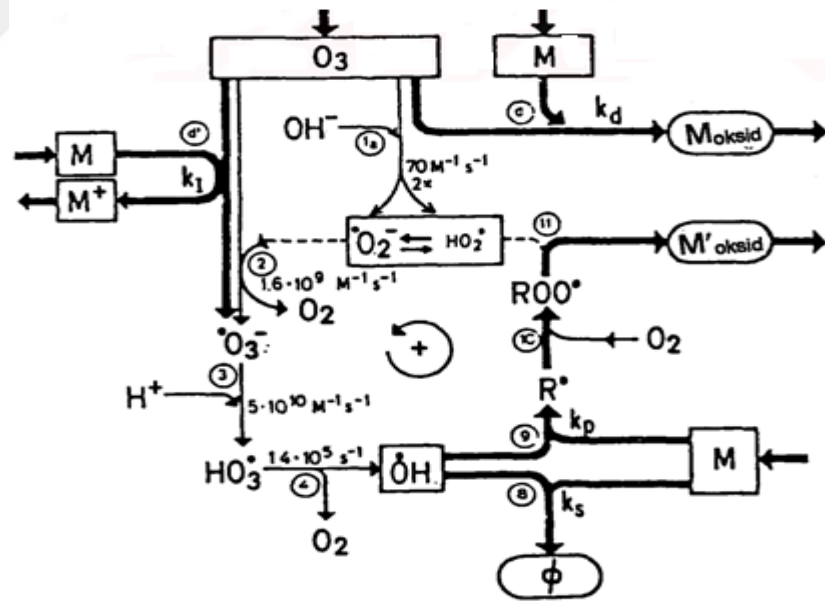
| Hoigne, Stachelin ve Bader Mekanizması                                                                                                           | Gordon, Tomiyasu ve Fukutomi Mekanizması                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $O_3 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-}$ $k_1 = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                              | $O_3 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$ $k_1 = 40 \pm 2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                                                   |
| $HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H^+$ $k_2 = 10^{-4.8}$                                                                         | $HO_2^\bullet + O_3 \rightarrow O_3^\bullet + HO_2^\bullet$ $k_2 = 2.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                                   |
| $O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$ $k_2 = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                       | $HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H_2O$ $k_a = 10^{-4.8}$                                                                                                                                           |
| $O_3^{\bullet-} + H^+ \rightleftharpoons HO_3$ $k_3 = 5.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$<br>$k_{-3} = 2.3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ | $O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$ $k_3 = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$<br>$O_3^{\bullet-} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + O_2 + OH^\bullet$ $k_4 = 20\text{-}30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| $HO_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2$ $k_4 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$                                                                        | $O_3^{\bullet-} + OH^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + HO_2^\bullet$ $k_5 = 6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                         |
| $OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_4$ $k_5 = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                             | $O_3^{\bullet-} + OH^\bullet \rightarrow O_3 + OH^\bullet$ $k_6 = 2.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                                    |
| $HO_4 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$ $k_6 = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$                                                                      | $OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ $k_7 = 3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                                                       |
| $HO_4 + HO_4 \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$ zincir kırılma reak.                                                                                     | $OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-}$<br>$k_8 = 4.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$                                                                                                                |
| $HO_4 + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + 2O_3 + O_2$ zincir kırılma reak.                                                                               | $CO_3^{\bullet-} + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2^{\bullet-} + O_2$                                                                                                                                                                  |

$HO_2^\bullet$ : Hidroperoksit Radikali  $O_2^{\bullet-}$ : Süperoksit Radikal İyonu,  $O_3^{\bullet-}$ : Ozonid Radikal İyonu

Ozonun saf su içerisinde bozunması, dönüşümlü bir zincir halinde şekil 2.10'da gösterilmiştir. Su içerisinde,  $HCO_3^-$  iyonları gibi, doğal su kirleticilerinin bulunduğu hallerde, reaksiyon  $\bullet OH$  radikali ile basit bir elektron transfer prosesi haline gelir. Su içinde çözünen maddelerin bulunduğu durumlarda, ozonun bozunma reaksiyon dizisi şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.10 Ozonun bozunma mekanizması (Glaze, 1987)



Şekil 2.11 Ozonun bozunma reaksiyon dizisi (Staehelin ve Hoigne, 1985)

Şekil 2.11’de verilen reaksiyon dizileri aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır (Staehelin ve Hoigne, 1985).

1. Başlama reaksiyonu: Ozonun  $\text{OH}^-$  iyonları ile reaksiyonu bir hidroperoksit radikali ve bir süperoksit anyonu oluşur (1). Bunlar bir asit-baz dengesi içindedirler. Bunlara ek olarak, su içinde çözülmüş halde bulunan maddeler (M), ozon ile direkt yoldan (d) ya da bir elektron transfer yolu (d’) ile ozonür radikali oluştururlar.

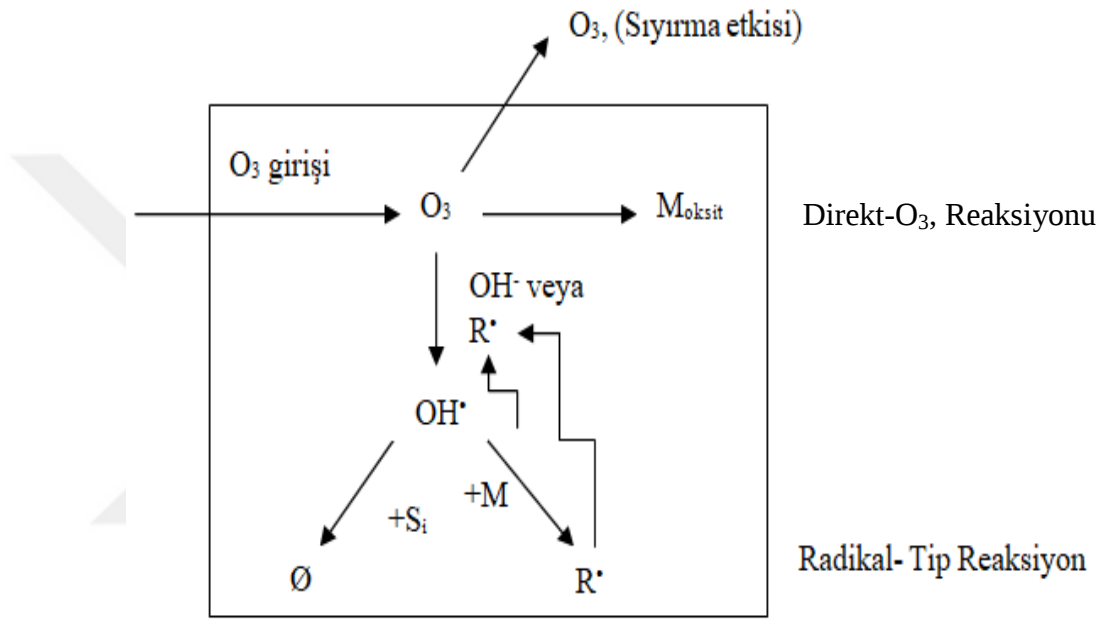
2. Hızlanma reaksiyonu:  $\bullet\text{O}_3^-$  radikali protonlandığında  $\bullet\text{OH}$  radikallerine parçalanır (3-4). Bu radikaller organik moleküller (M) içinde bulunan bazı fonksiyonel grupları ile reaksiyona girerek, bazik ortamda katalizlenen bir reaksiyon sonucu, bir organik radikal oluştururlar. Oluşan bu organik radikal  $\text{O}_2$  ile katılma yapar. Daha sonra  $\text{HO}_2\bullet$  radikali  $\bullet\text{O}_2^-$  radikallerini serbest bırakır.

3. Bitiş reaksiyonu: Birçok organik ve anorganik maddeler  $\bullet\text{OH}$  radikalleri ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar sonucunda  $\text{HO}_2\bullet$  ve  $\bullet\text{O}_2$  radikallerini öncelikle oluşturmeyen birçok sekonder radikal oluşur. Oluşan bu engelleyiciler genellikle zincir reaksiyonunu sona erdirirler.  $\bullet\text{OH}$  radikali engelleyicisi olarak  $\text{CO}_3^{2-}$  veya  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bulunduğu durumlarda, meydana gelen  $\bullet\text{OOCH}_2\text{COO}^-$  ve  $\bullet\text{CO}_3^-$  radikalleri ile ozon ile reaksiyona devam edemezler.

### 2.9.1.2 Ozonun reaksiyonları

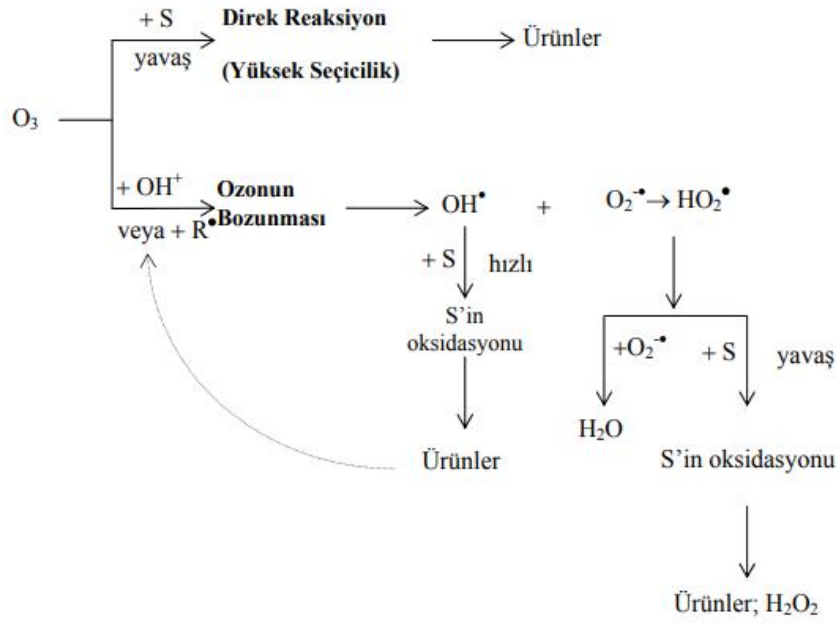
Suda ozon tarafından başlatılan oksidasyon reaksiyonları karmaşıktır ve ozonun sadece bir kısmı sudaki çözülmüş maddelerle reaksiyona girer, diğer kısım reaksiyona girmeden bozunur. Ozon elektrokimyasal potansiyeli çok yüksek olan (2.07) kuvvetli bir oksidandır ve sudaki çözülmüş organik veya inorganik maddelerle 2 türlü reaksiyonu vardır ve şekil 2.12 ve 2.13’te verilmiştir (Hoigné ve Bader 1976, Hoigné ve Bader 1983a).

- Düşük pH derecelerinde gerçekleşen yüksek oranda seçicilik gösteren moleküler ozonla gerçekleşen reaksiyonlar (direkt reaksiyon)
- Ozonun bozunmasıyla ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan  $\text{OH}^\bullet$  gibi serbest radikal reaksiyonu (seçicilik özelliği olmayan serbest radikallerle gerçekleşen)



Şekil 2.12 Sulu çözeltilerde ozonun reaksiyonları

(M: çözülmüş madde, M<sub>oksid</sub>: oksitlenen çözülmüş madde, S<sub>i</sub>: serbest radikal süpürücüleri, Ø: ozonun bozunmasına katalizör olmayan ürünler, R•: ozonun bozunmasına katalizör olan serbest radikaller (Hoigné ve Bader, 1983a))



Şekil 2.13 Ozon oksidasyon mekanizması (Hoigné ve Bader, 1976)

Direkt reaksiyonlarda, ozonun molekülü genel olarak daha seçici davranmakta ve moleküler ozonun oksidasyon gücü daha düşük olmaktadır. Buna karşın, OH radikali ile gerçekleşen indirek reaksiyonlarda, reaksiyon hızı çok yüksek, seçicilik ise çok düşük seviyede olmaktadır (Hoigné ve Bader 1983a, Hoigné ve Bader 1985). Ozonun indirekt reaksiyonu; artan pH ile ortamdaki hidroksil iyonlarının artışı, ortamda hidrojen peroksitin bulunması, UV radyasyonu ile fotoliz ile gerçekleşir. Ozonun bozunması sırasında sadece hidroksil radikali oluşmaz, hidroperoksit, ozonid iyon, süperoksit iyon ve oksit iyon radikalleri de oluşabilir. Bu ara ürünlerin aktiviteleri birbirinden çok farklıdır ve çizelge 2.12’de verilmiştir (Dore 1985).

Çizelge 2.12 Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri (Dore 1985)

|                          |                    |                    |                                 |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| Hidroksil radikal        | : $OH^\bullet$     | $\xrightarrow{+M}$ | oldukça reaktif                 |
| Hidroperoksit radikal    | : $HO_2^\bullet$   | $\xrightarrow{+M}$ | inert veya çok düşük reaktivite |
| Ozonid iyon radikali     | : $O_3^{\bullet-}$ | $\xrightarrow{+M}$ | düşük reaktivite                |
| Süperoksit iyon radikali | : $O_2^{\bullet-}$ | $\xrightarrow{+M}$ | aktif                           |
| Oksit iyon radikali      | : $O^{\bullet-}$   | $\xrightarrow{+M}$ | düşük reaktivite                |

### 2.9.1.3 Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan faktörler

Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan başlıca faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atık su bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir.

- **pH'in etkisi:** Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu ise son derece pH bağımlıdır ve direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir.

1. Direkt Reaksiyon: (Moleküler ozon) pH 2 ve altında oluşur, Eşitlik 2.7'de gösterilmiştir. Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar verir.



2. İndirekt Reaksiyon: (Serbest radikal oluşumu) pH 7 ve üzerinde oluşur, Eşitlik 2.8 ve 2.9'da gösterilmiştir. Yüksek pH'larda ozon daha hızlı dekompoze olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır, çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına sebep olmaktadır. Eşitlik 2.9'da M kirletici bileşenler ve  $M_{\text{oksit}}$ : yükseltgenen bileşenlerdir.



Genel olarak; nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH' larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH'larda oluşan tek radikal türü  $HO^\bullet$  radikali değildir.  $HO^\bullet$  radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da Eşitlik 2.10-2.15'te gösterildiği şekilde  $HO_2^\bullet$ ,  $HO_3^\bullet$  ve  $HO_4^\bullet$  radikalleri de oluşmaktadır (Eren ve Anış 2006, Sevimli ve Sarıkaya 2002).



- **Sıcaklığın etkisi:** Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü düşer. Bununla birlikte çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır (Eren ve Anış 2006).
- **Mekanik karıştırmanın etkisi:** Lin ve Liu (2003) çalışmalarında artan rotor hızı ile birlikte ozonlama ile renk giderimi etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Etkinlikteki bu artışın nedeni olarak boyar madde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen bir reaksiyon olmasıdır.
- **Atık su bileşenlerinin etkisi:** Atık su bileşenleri olarak hem boyar madde konsantrasyonunun hem de çözeltide mevcut yardımcı kimyasal maddelerin etkisi bulunmaktadır. Ozon suda kısmen çözündüğü için boyar madde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyar madde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir (Eren ve Anış 2006, Sevimli ve Sarıkaya 2002, Alaton vd. 2002).
- **Ozon dozunun etkisi:** Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiği için ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliği artar (Eren ve Anış 2006, Sevimli ve Sarıkaya 2002).

#### 2.9.1.4 Ozon kullanım alanları

Ozonun içme suyu ve arıtma suyu olarak kullanım alanları ve avantajları, dezavantajları aşağıda sıralanmıştır (Kiang ve Metry 1982, Sevimli 2000).

##### İçme suyu arıtımında:

- ✓ Tat, koku ve renk giderimi
- ✓ Dezenfeksiyon
- ✓ Sterilizasyon
- ✓ Alg giderimi
- ✓ Organik maddelerin oksidasyonu
- ✓ Demir mangan ve diğer ağır metallerin giderimi
- ✓ Toksik maddelerin giderimi (fenol, deterjan, siyanür vb.)

##### Atık su arıtımında:

- ✓ KOİ ve BOİ giderimi
- ✓ Renk giderimi
- ✓ Koku giderimi
- ✓ Uçucu organik maddelerin oksitlenmesi
- ✓ Bulanılığın azaltılması
- ✓ Arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu
- ✓ Biyolojik arıtılabilirliğin artırılması
- ✓ Çözülmüş oksijenin artırılması

##### Avantajları:

- ✓ Ozon atık su arıtımında kullanılan diğer oksidantlara göre çok kuvvetli oksidandır (çizelge 2.9).
- ✓ Dezenfektan özelliği, diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır.
- ✓ Organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilirler. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.

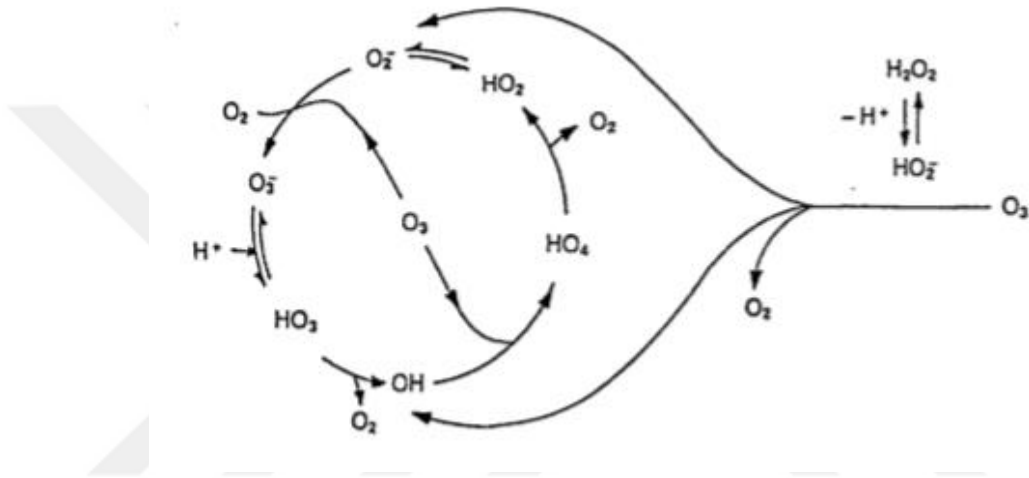
- ✓ Ozon suya renk, tat, koku veren maddeler, demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.
- ✓ Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır.
- ✓ Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması gerekmez.
- ✓ Ozon çok çabuk olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atık suyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.
- ✓ Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ara ürünler vermez.
- ✓ Ozonla su arıtımında kimyasal çamur üretilmez.

#### Dezavantajları:

- ✓ Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozulma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç vardır.
- ✓ Ozonlama işleminin etkinliği, büyük ölçüde suyun yapısına bağlıdır. Ozon teknolojisi, genelde ekonomik açıdan tek başına uygulanabilir değildir. Bu uygulama, çoğunlukla çok adımlı bir arıtma tesisinin bir kademesi olarak gerçekleştirilmektedir.
- ✓ Belli kirleticiler için etkin oksidasyon, genelde kuvvetli alkali ortamda gerçekleşmektedir.
- ✓ Atık su ozonlama sistemlerinde en çok karşılaşılan işletme problemi köpük oluşumu ile kalsiyum oksalat, kalsiyum karbonat ve demir hidroksitin reaktörü, tesisatı valfleri ve pompaları kolayca tıkamasıdır.
- ✓ Ozon, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir prosestir. Ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.
- ✓ Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süre işleme gerek vardır.

### 2.9.2 Ozon ve hidrojen peroksit prosesi ( $O_3/H_2O_2$ )

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna ( $HO_2^-$ ) dönüşür.  $H_2O_2$  iyonları ozonla yavaş yavaş reaksiyon verirler, ancak  $HO_2^-$  oldukça reaktiftir. Şekil 2.14'te ozonun hidrojen peroksitle bozunma mekanizması verilmiştir (Langlais vd. 1991). Bu prosesin temel reaksiyonları Eşitlik 2.16-2.20'de verilmiştir (Arslan 2000).



Şekil 2.14 Ozonun hidrojen peroksitle bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991)



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir.

Reaksiyonda da görüldüğü üzere, 2 mol ozon başına 1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> harcanmakta ve reaksiyon sonucunda 2 mol OH<sup>•</sup> radikali oluşmaktadır. Sistemde fazla miktarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olması durumunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>•</sup> radikalleriyle reaksiyona gireceğinden istenmemektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonları, Eşitlik 2.17 denkleminde göre, değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonlarına ayrışır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur; bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Zhou ve Smith 2002, Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

### 2.9.3 Ozon/Ultraviyole (UV) prosesi

Ozon gaz, sıvı fazda UV radyasyonunu adsorbe eder. Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması 3 yolla olabilir (Sevimli 2000):

1. Hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek,
2. UV ışığı ile fotoliz,
3. 1. ve 2. yolla meydana gelen hidroksil radikali ile.

Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda Eşitlik 2.21- 2.25'te verilmiştir:



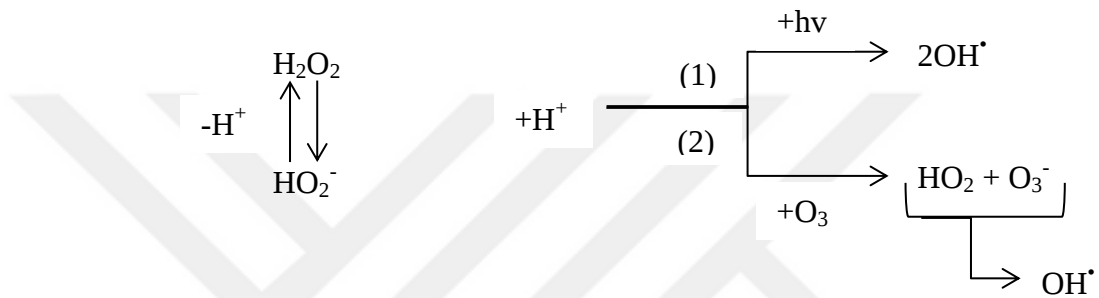
Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek OH<sup>•</sup> radikallerini oluşturur.



Sıvı fazda hidroksil radikaller ( $\text{OH}^\bullet$ ) hidrojen peroksit oluşturmak üzere birleşebilirler.



Eşitlik 2.26 ile oluşan hidrojen peroksit, hem fotoliz olur hem de ozonla reaksiyona girerek bozulur ve şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması (Langlais vd. 1991)

$\text{O}_3/\text{UV}$  prosesinin avantajı; özellikle reaktif boyar madde olmak üzere hemen hemen tüm boyar maddeler etkili renk giderir, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde etkili renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğu için problem oluşturmaz. Dezavantajları ise; nötr veya bazik pH değerinde etkili, disperse boyalar için renk giderimi zayıf,  $\text{KOİ}$  giderimi zayıf, kullanım alanı yakınında üretim gerekliliği, çalışma ortamı iyi havalandırılmalıdır (Robinson vd. 2001).

#### 2.9.4 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fotokimyasal proselerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de

iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları çizelge 2.13'ten de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001b, Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

Çizelge 2.13 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton 2001b, Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008)

| Sınır Adı        | Dalga Boyu Sınırı (nm) | Dalga Sayısı Aralığı (1/cm) | Enerji Aralığı (kJ/Einstein) |
|------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Yakın kızılötesi | 700-1000               | 14286-10000                 | 120-171                      |
| Görünür Işık     | 400-700                | 25000-14286                 | 171-299                      |
| Ultraviyole      |                        |                             |                              |
| UV-A             | 315-400                | 31746-25000                 | 299-380                      |
| UV-B             | 280-315                | 35714-31746                 | 380-427                      |
| UV-C             | 200-280                | 50000-35714                 | 427-598                      |
| Vakum-UV (VUV)   | 100-200                | 100000-50000                | 598-1196                     |

UV ışınlaması altında,  $H_2O_2$ 'nin fotolizi sonucunda iki mol hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir  $H_2O_2$  parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar, Eşitlik 2.27-2.29'da verilmiştir (Crittenden vd. 1999, Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).



Etkili renk giderimi için en uygun  $H_2O_2$  konsantrasyonunun bulunması gereklidir. Çünkü düşük  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında yeterli  $OH^\bullet$  üretilemez, yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise üretilen  $OH^\bullet$  ile reaksiyona girerek renk giderimi için gerekli olan radikalleri tüketerek, renk giderim verimini düşürecektir (Anonim 2013).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin avantajları; çamur oluşturmayaışı, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimidir. Dezavantajları ise; tüm boyar madeler için uygulanamaz, radikal üretimi için UV, ozon veya metal ile kullanılmamasının gerekliliği, düşük pH' larda daha etkili olması, etkili UV nüfuzu için UV lambanın quartz ceket içinde atık suya daldırma ve soğutma gerekliliği olmasıdır (Gogate ve Pandit, 2004).

### 2.9.5 Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir procestir. Yüksek kirliliğin arıtımında kullanılan en etkin metotlardan biridir. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda OH<sup>•</sup> radikalleri üretilir. Bu proceste aşağıda verilen Eşitlik 2.30-2.38'de yer alan reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008):



Yukarıda verilen reaksiyonlar toplu olarak Eşitlik 2.39'da verilmiştir.



### 2.9.6 Katalitik ozonlama

Katalitik ozonlama, katalizörün ozonlama reaksiyonuna eklenmesiyle birlikte dayanıklı organik maddenin bozunmasının artırılmasıyla gerçekleştirilen bir ileri oksidasyon prosesidir. Ozonlamadaki katalizör, hidroksil radikalleri üretmek için yüzeyinde ozonun ayrışmasını destekler. Katalitik ozonlama, ayrıca organik bileşiklerin katalizörün yüzeyi üzerinde ozon ile adsorpsiyonunu ve reaksiyonunu kolaylaştırır, böylece organik bileşiklerin bozunmasını artırır (Ghuge ve Saoha, 2018).

Katalitik ozonlamada üretilen hidroksil radikalleri, işlem sırasında oluşan her türlü organik kirleticileri ve ara ürünleri bozabilir. Ara ürünler, genellikle katalitik ozonlama işleminin erken safhasında oluşan karboksilik asitler, aldehitler ve ketonlar gibi doymuş bileşiklerdir. Ara ürünler, karbondioksit ve su gibi zararsız son ürünler verecek şekilde katalitik ozonlamanın sonraki aşamasında hidroksil radikalleri tarafından bozunur. Bu nedenle, katalitik ozonlama, atık suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ozonlamadan daha güçlü bir arıtım yöntemidir (Ghuge ve Saoha, 2018).

Katalitik ozonlama, işlemde kullanılan katalizör tipine bağlı olarak homojen ve heterojen tiplerde sınıflandırılır. Homojen katalitik ozonlamada, geçiş metali iyonları ozonu ayrıştırmak için kullanılırken, heterojen katalitik ozonlamada ozon ayrışması için katı katalizörler kullanılır. Homojen ve heterojen katalizörlerle reaksiyon verimi yükseltilmektedir (Ghuge ve Saoha, 2018).

Bazı araştırma grupları, sudaki organik kirleticilerin giderilmesinde katalitik ozonlamanın yüksek verimliliğini bildirmiştir. Bununla birlikte, sürecin mekanizmaları söz konusu olduğunda, bu tekniğin sınırlı bir şekilde anlaşılması söz konusudur. Bu nedenle, katalitik ozonlama sırasında meydana gelen süreçleri anlamak ve ortaya çıkan bu kimyasal oksidasyon tekniğini teknolojik ölçekte uygulamak için cevaplanması gereken birkaç soru vardır (Nawrocki ve Kasprzyk-Hordern, 2010):

- Katalizörlerin, hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açan ozon ayrışmasına neden olup olmadığı açık değildir (yayınlanan bazı raporlar, hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açan radikal yoldan farklı mekanizmalar olduğunu göstermektedir).
- Katalizörlerin yüzeyinde ozonun nasıl ayrıştırıldığı açık değildir (çeşitli mekanizmalar önerilmektedir ve cevaplanması gereken en önemli soru hidroksil radikallerinin doğrudan katalizör yüzeyinde ozon ayrışması mı, yoksa dolaylı olarak mı oluşacağı, ikincil reaksiyonların bir sonucu olarak).
- Sülfatlar, fosfatlar, karbonatlar, bikarbonatlar gibi doğal su bileşenleri katalitik ozonlama sürecini nasıl etkiler, örn. katalitik aktivite?
- Katalizörlerin uzun vadeli aktivitesi nedir?
- Katalitik aktiviteyi etkileyen faktörler (neden bazı materyaller aktif, bazıları aktif değil)?

#### ➤ Homojen katalitik ozonlama

Ozonlamayla birlikte, UV ışının kullanımı yanında, homojen katalizlenme proseslerinin hızlanması için farklı katalizörler de kullanılmaktadır. Katalizör olarak  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. Ozonun parçalanması sonucu çözeltideki iyonlar  $\text{O}_2^{\bullet-}$  radikali oluşturmaktadır.  $\text{O}_3$  atomuna  $\text{O}_2^{\bullet-}$  den bir elektron transfer olması sonucu  $\text{O}_3^{\bullet-}$  ve  $\text{OH}^{\bullet}$  radikalleri oluşur. Örnek olarak  $\text{Fe}^{+2}/\text{O}_3/\text{UV}$  mekanizması:



Homojen katalitik ozonlama iki ana mekanizma ile ilerler: 1) Ozonun serbest radikallerin oluşumuna yol açan metal iyonları ile ayrışması ve 2) organik molekül ve katalizör arasında kompleks oluşumu ve ardından kompleksin ozon tarafından oksidasyonudur. Başlangıçtaki çözelti pH'ı ve metal iyonlarının konsantrasyonu gibi parametreler ozonlama reaksiyonunun verimliliğini ve bozulma yolunu etkiler (Nawrocki ve Kasprzyk-Hordern, 2010, Ghuge ve Saoha, 2018).

Geçiş metali iyonlarının homojen sistemde kullanımı sınırlıdır; çünkü geçiş metali iyonlarının çoğu çevreye zararlıdır ve işlenmiş atık sudan ayrılması gerekir. Geçiş metal iyonlarının ayrılması, sudaki konsantrasyonları çok düşük olduğu için zor bir iştir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, ayrılması kolay oldukları ve katalitik aktiviteyi daha uzun süre koruyabildiği için katı katalizörler kullanılır (Ghughe ve Saoha, 2018).

#### ➤ Heterojen katalitik ozonlama

Heterojen katalitik ozonlamada kullanılan katı katalizör, ozonun hidroksil radikallerine ayrışmasını hızlandırır. Ozonlamadaki katı katalizör, ayrıca organik kirleticilerin yüzeyde adsorbe ederek bozunmasını artırır ve kirletici ile ozon arasındaki reaksiyonu hızlandırır. Katalizörlerin kimyasal (kimyasal kararlılık) ve fiziksel özellikleri (yüzey alanı, yoğunluğu, gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü, mekaniksel güç ve saflığı) heterojen katalizlenme tepkimelerinin verimliliğine etki etmektedir. Heterojen katalitik ozonlama oksidasyon prosesinde organik kirletici maddelerin parçalanması için kullanılan katalizörler (Nawrocki ve Kasprzyk-Hordern, 2010, Ghughe ve Saoha, 2018) şöyle verilebilir:

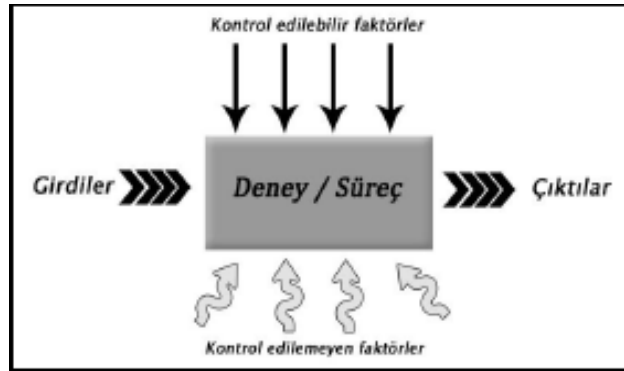
- Metal oksitler:  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeOOH$  ve  $CeO_2$
- Metaller: Cu, Ru, Pt, Co destekleyiciler ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  ve aktif karbon)
- Metallerle modifiye edilmiş zeolitler
- Aktif Karbon

### 2.10 İstatistiksel Deney Tasarımı

Optimizasyon; bir sistem, süreç veya ürünün performansında maksimum fayda elde etmek amacıyla iyileştirme yapmak anlamına gelmektedir. Optimizasyon terimi, kimyada mümkün olan en iyi cevabı veren bir prosedürün uygulanacağı koşulları belirleme yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bezerra vd. 2008).

Geleneksel olarak optimizasyon, bir parametrenin değiştirilerek diğerlerinin sabit tutulması ile bir faktörün deneysel bir cevap üzerindeki etkisini izleyerek gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, incelenen değişkenler arasındaki etkileşimleri içermemesi ve bu nedenle parametrenin cevap üzerindeki tüm etkilerini göstermemesidir (Lundstedt vd. 1998). Tek faktörlü optimizasyonun bir diğer dezavantajı ise, araştırmayı yürütmek için gerekli olan deney sayısındaki artıştır, bu da zaman ve giderlerin artmasına ve ayrıca reaktif maddelerin ve malzemelerin tüketiminde artışa yol açmaktadır (Bezerra vd. 2008).

Deney/süreç, kontrol altındaki çeşitli durum ve koşulların, deney birimlerinin bilinmeyen karakteristik özellikleri üzerindeki etkisini test etmek amacıyla uygulanan bir işlem veya süreç olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.16). Deney tasarımı (design of experiment, DOE) ise, incelenen değişkenlerin farklı seviye değerlerinden oluşan bir matris tarafından tanımlanan belirli bir deney kümesidir. Bu terim genel anlamda, tasarımın varyasyonunu doğrudan etkileyen koşulların ortaya konulduğu deneylerle ilişkili olmaktadır (Bezerra vd. 2008).



Şekil 2.16 Bir süreç veya deneyin genel şematik gösterimi (Sağol 2015)

Deney tasarımında birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilen durum veya koşullar bağımsız değişken (independent variable) veya faktör olarak adlandırılmaktadır. Bağımsız değişken olarak pH, sıcaklık, reaktif derişimi, mikrodalga ışın süresi, akış oranı ve atomizasyon sıcaklığı örnek gösterilebilmektedir. Bir faktörün seviye (level) değerleri ise, deneylerin gerçekleştirilmesi için gereken farklı değerler olarak

tanımlanmaktadır. Faktörler iki ya da daha fazla seviyeye sahip olabilmektedirler. Örneğin, spektrofotometrik bir yöntemin optimizasyonunda bağımsız değişken olan pH; 4, 5, 6, 7 ve 8 olmak üzere beş seviyede incelenebilmektedir (Bezerra vd. 2008, Lazic 2004).

Cevap (response) veya bağımlı değişken (dependent variable), deneylerden elde edilen sonuçların ölçülen değerleridir. Cevap değişkeni olarak; analitik sinyal (absorbans ve elektriksel sinyal), bir maddenin geri kazanımı, kalan karbonun yüzdesi veya son asitlik örnek verilebilmektedir (Bezerra vd. 2008). Deney birimlerinden elde edilen gözlem değerlerine Ronald A. Fisher tarafından geliştirilen ve oldukça yaygın bir teknik olan Varyans Analizi (ANalysis Of VAriance-ANOVA) uygulanarak araştırma konusu olan faktör ve faktörlerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı belirlenmeye çalışılmaktadır (Şenoğlu ve Acıtaş 2014).

Benzer çevresel koşullarda aynı denemeye maruz kalan deney birimlerinden alınan ölçümlerin benzer olması beklenmektedir fakat bu durumun kontrol edilebilmesi zordur. Deney birimleri arasındaki kontrol edilemeyen farklılıklara deneysel hata (experimental error) denir. Bloklama (blocking), rastgeleleştirme (randomization) ve tekrar (replication) deney tasarımının olmazsa olmaz ilkeleridir (Şenoğlu ve Acıtaş 2014).

Deneyin hassaslığını arttırmak için aralarında sistematik farklar bulunan deney birimleri, kendi içinde homojen, kendi aralarında heterojen olacak şekilde blok adı verilen gruplara bölünmektedir. Bu işleme bloklama denir. Bloklama yapılarak deneysel hatanın minimuma indirilmesi hedeflenmektedir. Deney tasarımında deney birimlerinin mümkün olduğunca olması istenmekte ve bloklama kavramı da bu amaca yönelik olarak kullanılmaktadır (Şenoğlu ve Acıtaş 2014).

Deneylerin uygulandıkları deney birimi sayısına tekrar denir. Tekrar sayısının artması deneysel hatanın küçülmesine, dolayısıyla deneme etkilerine ait tahminlerin ve testlerin hassasiyetlerinin artmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, fazla sayıda tekrar yapmak teorik olarak istenen bir durum olmakla beraber pratikte maliyetinin deneye ayrılan

bütçeyi aşması, istenilen sayıda ve özellikte deney birimine ulaşılamaması gibi sorunlara yol açabilmektedir.

### 2.10.1 Varyans Analizi

Deneylerden elde edilen verilerin analiz edilerek değerlendirilmesinde kullanılan varyans analizi, cevap değişkeni üzerindeki kontrol edilebilir faktör ve deneysel hatalardan kaynaklanan değişimleri hesaplamaktadır (Sağol 2015).

Elde edilen veriler varyans analizi ile değerlendirilmeden önce, örnek ortalamaları ile ana kütle ortalaması arasında fark olup olmadığını sınavan hipotez testleri kurulmalıdır. Bu hipotezlerden ilki  $H_0$  hipotezi, her bir deneyden elde edilen cevabın ( $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ ) ana kütle ortalaması ( $\mu$ ) ile arasında hiçbir farkın olmadığını kabul etmektedir. Diğer hipotez ise  $H_1$  olarak belirtilen alternatif hipotezdir. Bu hipotez, cevap değişkenine ait verilerin anakütle ortalaması ile arasında bir fark olduğunu savunmaktadır (Eşitlik 2.44 ve 2.45) (Sağol 2015).

$$H_0: \mu_i = \mu_j, \mu_{i,j}; i \neq j; i,j: 1,2,3,\dots,k \quad (2.44)$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \neq \dots \neq \mu_{i,j} \quad (2.45)$$

Hipotez testlerinin geçerliliği F testi uygulanarak yapılmaktadır. F testine göre; veriler üzerinden p (olasılık) değerleri belirlenmektedir. Verilerden elde edilen p değerleri ile şekil 2.17’de verilen grafik elde edilir. Bu grafikteki taralı alanlar, p değerlerinin minimum olduğu ve  $H_0$  hipotezinin reddedileceği aralıktır. Bu aralık  $\alpha$  önem seviyesi olarak adlandırılmaktadır. Uygulamada önem seviyesi genellikle; 0.1, 0.05, 0.01 değerleri olarak alınmaktadır. Grafikte bu aralık dışında kalan kısım ise güven aralığı olarak nitelendirilir. Güven aralığı da kullanılan  $\alpha$  değerine bağlı olarak % 90, % 95, % 99 değerlerini alabilmektedir (Sağol 2015).



Şekil 2.17 Olasılık grafiği (Sağol 2015)

Varyans analizi ile p değerlerinin belirlenmesinde çizelge 2.16'da verilen varyans analizi kullanılmaktadır. Çizelge 2.14'te en soldaki sütunda yer alan  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  terimleri cevap değişkenindeki değişimden sorumlu olan ana faktörleri temsil etmektedir.  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$  gibi ikili terimler ise ana faktörlerin birbiriyle olan etkileşimlerinin cevap değişkeni üzerindeki etkisini belirlemede kullanılmaktadır. Benzer şekilde  $x_1x_2x_3$  ise üç faktörün birbirleriyle olan etkileşimini temsil etmektedir.  $x_1^2$ ,  $x_2^2$  gibi ifadeler ise faktörlerin karesel etkilerini göstermektedir (Sağol 2015).

Varyans analizi tablosundan elde edilen p değerleri, eşitlik 2.46'da verilen karar kuralına göre değerlendirilerek, değişkenlik kaynağının cevap değişkeni üzerindeki etkisinin anlamlı olup olmadığı belirlenmektedir (Sağol 2015).

$$P < \alpha \text{ veya } F_0 > F_{\text{tablo}} \quad (2.46)$$

Çizelge 2.14 Varyans analizi tablosu (Sağol 2015)

| Değişkenlik Kaynağı | Serbestlik Derecesi     | Kareler Toplamı  | Karelerin Ortalaması | $F_0$                      | p değeri |
|---------------------|-------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|----------|
| Model               | $(x_1x_2x_3-1)$         |                  |                      |                            |          |
| $x_1$               | $(x_1-1)$               | $SS_{x_1}$       | $MS_{x_1}$           | $MS_{x_1}/MS_{Hata}$       |          |
| $x_2$               | $(x_2-1)$               | $SS_{x_2}$       | $MS_{x_2}$           | $MS_{x_2}/MS_{Hata}$       |          |
| $x_3$               | $(x_3-1)$               | $SS_{x_3}$       | $MS_{x_3}$           | $MS_{x_3}/MS_{Hata}$       |          |
| $x_1x_2$            | $(x_1-1)(x_2-1)$        | $SS_{x_1x_2}$    | $MS_{x_1x_2}$        | $MS_{x_1x_2}/MS_{Hata}$    |          |
| $x_1x_3$            | $(x_1-1)(x_3-1)$        | $SS_{x_1x_3}$    | $MS_{x_1x_3}$        | $MS_{x_1x_3}/MS_{Hata}$    |          |
| $x_2x_3$            | $(x_2-1)(x_3-1)$        | $SS_{x_2x_3}$    | $MS_{x_2x_3}$        | $MS_{x_2x_3}/MS_{Hata}$    |          |
| $x_1x_2x_3$         | $(x_1-1)(x_2-1)(x_3-1)$ | $SS_{x_1x_2x_3}$ | $MS_{x_1x_2x_3}$     | $MS_{x_1x_2x_3}/MS_{Hata}$ |          |
| $x_1^2$             | $(x_1-1)^2$             | $SS_{x_1^2}$     | $MS_{x_1^2}$         | $MS_{x_1^2}/MS_{Hata}$     |          |
| $x_2^2$             | $(x_2-1)^2$             | $SS_{x_2^2}$     | $MS_{x_2^2}$         | $MS_{x_2^2}/MS_{Hata}$     |          |
| $x_3^2$             | $(x_3-1)^2$             | $SS_{x_3^2}$     | $MS_{x_3^2}$         | $MS_{x_3^2}/MS_{Hata}$     |          |
| Hata                | $(n-x_1x_2)$            | $SS_{Hata}$      | $MS_{Hata}$          | $F_{Hata}$                 |          |
| Toplam              | $(n-1)$                 | $SS_{Toplam}$    |                      |                            |          |

### 2.10.2 Tam Faktöriyel deney tasarımı

En az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbirleri ile çarpımları ile oluşan kombinasyondur. Tam faktöriyel deney tasarımı istatistiksel metotlar ile birleştirildiğinde analiz aşamasında araştırmacılara büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bilimsel olarak deney tasarımı 3 temel prensibe sahiptir. Bunlar; deney tekrarı, deneyin sırasının rastgele yapılması ve deneyin bloklanmasıdır. Tam faktöriyel deney tasarımında rastsal tam bloklamalar kullanılır. Bloklamanın temel amacı bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hataların deneyi etkilemesini önlemesidir. Eğer bu temel prensipler yerine getirilmezse deneyde bilinmedik hataların ortaya çıkması muhtemeldir. Deney esnasında oluşabilecek hatalardan ve sapmalardan sakınmak için iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar deneylerin rastgele yapılması ve geriye dönük detayların incelenerek gerekli düzetmelerin yapılmasıdır. Deney sonrasında varyasyon analizinin yapılabilmesi için deneyin en az üç kez tekrar edilmesi gerekmektedir. Böylece deney istatistiksel olarak yorumlanabilir. Tam faktöriyel deneylerin analizinde ANOVA (Varyasyon Analizi) ve regresyon analizi kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile bir

parametrenin deney üzerindeki etkisi hesaplanabilir. Varyasyon ve regresyon analizi teknikleri işlem sırasınca bir değişiklik yapmadan farklılıkların kaynağının belirlenmesine yardımcı olur.

### 2.10.3 Cevap yüzey yöntemi (RSM)

Cevap yüzey yöntemi, 1950’li yıllarda Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. RSM, bilimsel ve mühendislik alanındaki proseslerde ilgili problemin çözümünü bulmak amacıyla ortaya çıkan, deneysel strateji, matematiksel model ve istatistiksel sonucu bir araya getiren bir yöntemdir (Eldeleklioğlu vd., 2009). Deneysel tasarıma ilişkin elde edilen deneysel verilere ampirik modellerin uyumunu temel alan bir matematiksel ve istatistiksel teknikler grubundan oluşmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, cevap yüzey yönteminde bir sistemi tanımlamak için doğrusal ya da kare polinom fonksiyonları kullanılmakta ve deney koşullarının optimizasyonu araştırılmaktadır (Bezerra vd. 2008). Bir optimizasyon yöntemi olan RSM uygulamasındaki aşamalar aşağıda verilmiştir (Bezerra vd. 2008):

1. Araştırmanın amaç ve deneyimlerine göre, problem ve deneysel bölgenin tanımlanmasıyla sistem üzerindeki etkiye sahip bağımsız değişkenler, seviye, aralıkları ve cevap değişkeninin seçilmesi,
2. Deney tasarımının seçimi ve elde edilen deney matrisine göre deneylerin gerçekleştirilmesi,
3. Elde edilen deneysel verilerin bir polinom fonksiyonunun uyumu aracılığıyla matematik-istatistiksel analizi,
4. Modelin uygunluğunun değerlendirilmesi,
5. Deneylerde yer alan her değişken için optimum değerlerin belirlenmesi.

Çok sayıda değişken söz konusu sistemin cevabını etkileyebilmektedir. Bu değişkenlerin her birinin katkılarını tanımlamak ve kontrol etmek oldukça zordur. Bu nedenle, deneysel değişken arasından hangisinin tek başına ve etkileşimlerinin daha önemli olduğunu belirlemek için tarama tasarımları yapılmaktadır. Tam veya kısmi iki seviyeli faktöriyel tasarım yöntemleri verimli ve ekonomik olmaları sayesinde sistemi

etkileyen en önemli değişkenleri belirlemek için kullanılabilmektedir (Lundstedt vd. 1998).

RSM'de kullanılabilecek en basit model doğrusal bir fonksiyona dayanmaktadır. Uygulaması için elde edilen cevapların aşağıdaki denkleme uyması gerekmektedir:

$$Y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (2.47)$$

Burada, Y cevap değişkenini, k değişkenlerin sayısını,  $\beta_0$  sabit terimi,  $\beta_i$  doğrusal parametrelerin katsayılarını,  $x_i$  değişkenleri, ve  $\varepsilon$  deneysel hatayı veya gürültüyü ifade etmektedir (Bezerra vd. 2008).

Sistemde kavislenme yer almakta ise, sistem aşağıdaki ikinci dereceden polinom denklemi ile tanımlanmaktadır:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.48)$$

Burada,  $\beta_{ij}$  etkileşim parametrelerinin katsayılarını ifade etmektedir.

Kritik bir noktayı belirlemek için, polinom fonksiyonunun aşağıda verilen denkleme göre ikinci dereceden terimleri içermesi gerekir:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.49)$$

Burada,  $\beta_{ii}$  karesel parametrenin katsayılarını ifade etmektedir.

Değişken seviyelerinin kodlanması, incelenen her gerçek değer boyutsuz değerlere sahip bir ölçek içindeki koordinatlara dönüştürülmesini sağlamaktadır. Aşağıdaki denklem, gerçek bir değeri ( $X_i$ ) belirli bir deney tasarımına göre kodlanmış bir değere ( $x_i$ ) dönüştürmek için uygulanmaktadır:

$$x_i = \left( \frac{X_i - X_i^*}{\Delta X_i} \right) \quad (2.50)$$

Bu eşitlikte,  $x_i$ ; i.-bağımsız değişkeninin kodlanmış değerini,  $X_i$ ; i.-bağımsız değişkeninin kodlanmamış (gerçek) değerini,  $X_i^*$ ; merkez noktasındaki i.-bağımsız değişkeninin kodlanmamış değerini ve  $\Delta X_i$  ise merkezi noktadaki gerçek değer ile bir değişkenin üst veya alt seviyesindeki gerçek değer arasındaki mesafeyi ifade etmektedir (Bayraktar 2001).

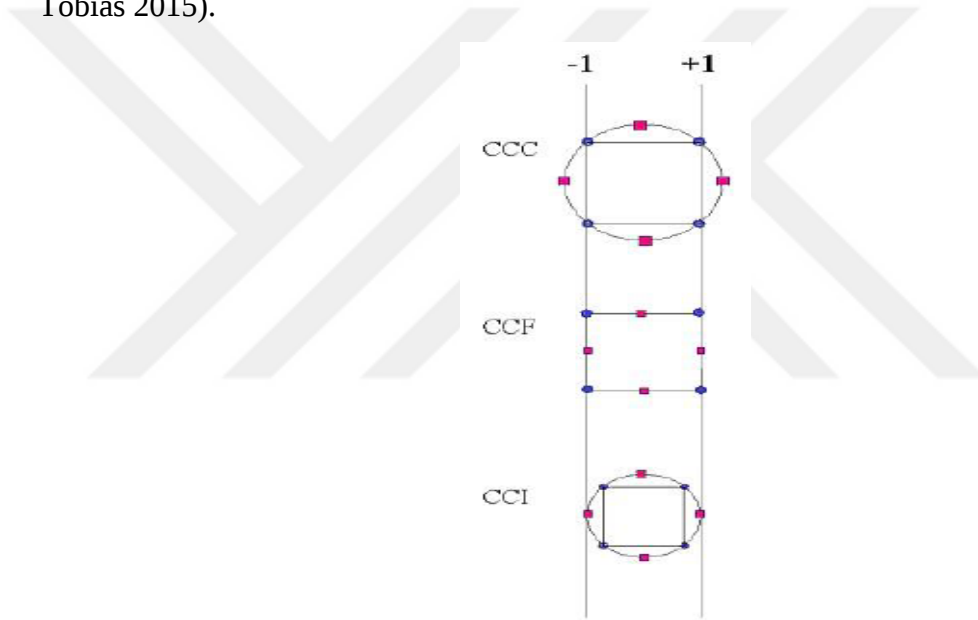
Verilerin fonksiyona uydurulmasından sonra bulunan matematiksel model, bazen çalışılan deneysel alanı tatmin edici bir şekilde tanımlayamaz. Uydurulan modelin kalitesini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) uygulaması güvenilir bir yoldur. ANOVA'nın amacı, değişkenlerin seviyelerinin kombinasyonundaki değişimi, oluşturulan cevapların ölçümlerine özgü rastgele hatalardan kaynaklanan değişikliklerle karşılaştırmaktır. Bu karşılaştırma ile, deneysel varyans kaynakları dikkate alınarak cevapları öngörmek için kullanılan regresyonun önemini değerlendirmek mümkündür (Bezerra vd. 2008).

Literatürde sıklıkla kullanılan cevap yüzeyi deney tasarımları arasında merkezi kompozit tasarım (central composite design, CCD) yer almaktadır.

#### **2.10.4 Merkezi kompozit deney tasarımı (Central composite design, CCD)**

Merkezi kompozit deney tasarımı, daha az deney sayısı ile daha fazla bilgi elde etmeyi sağlamasıyla faktöriyel tasarımlara etkili bir alternatif olmaktadır (Alireza 2013). Merkezi kompozit deney tasarımını diğer tasarım yöntemlerinden ayıran en önemli özellik, eksenel noktaların ( $\alpha$ ) yer almasıdır. Bu eksenel noktalar, her bir deney faktörü için düşük ve yüksek olmak üzere fazladan iki seviyede deney gerektirmektedir. Böylece, faktörlerin beş seviyeden oluşmasıyla, karesel etkilerinin net bir şekilde ifade edilmes sağlanmaktadır. Alfa terimi, istenilen deney özelliklerine ve faktör sayısına göre farklı değerler almaktadır (Croarkin ve Tobias 2015).

Bir merkezi kompozit deney tasarım matrisinin grafiksel gösterimi şekil 2.18’de verilmiştir. Bu tasarımda daire üzerinde bulunan eksenel noktaların merkeze olan uzaklığı seviye aralıklarına ve faktör sayısına göre değişiklik göstermektedir. Standart bir merkezi kompozit tasarım matrisi dairesel simetriye (CCC) sahip olup, bu tasarımda faktörlerin beş seviyesine ihtiyaç duyulmaktadır. Eksenel noktaların, faktörlerin düşük (-1) ve yüksek (+1) noktaları ile aynı hizada olduğu tasarımlar ise CCF olarak adlandırılmaktadır. Bu tasarımlar genel olarak faktörlerin beş seviyeye uygun olmadığı tasarımlar için kullanılmaktadır. CCI olarak gösterilen tasarımlar ise, faktör seviyelerinin dar aralıklarla değerlendirilmesi gerektiği durumlarda, eksenel noktalar faktörlerin düşük ve yüksek seviyeleri arasında seçilerek kullanılmaktadır (Croarkin ve Tobias 2015).



Şekil 2.18 Alfa değerlerine göre merkezi kompozit deney tasarımı türleri (Croarkin ve Tobias 2015)

Merkezi kompozit deney tasarımı için gerçekleştirilecek deney sayısı eşitlik 2.51’de verilmiştir:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2.51)$$

Burada, k; bağımsız değişken sayısını ve  $n_0$ ; merkez noktasındaki tekrar sayısını ifade etmektedir (Murthy vd. 2000).

## 2.11 Kaynak Araştırması

Mordant Black 11 (MB-11), Reactive Orange 16 (RO-16) boylarıyla hazırlanan sentetik çözeltilerin renk giderimi için ozon ile arıtım yöntemi kullanılmıştır. Renk giderimine farklı başlangıç derişimleri (100-500 mg/L), farklı pH (2, 5, 7, 9, 10) etkisi incelenmiştir. Başlangıç derişimi etkisi 200 mg/L için (t: 15 dk, MB-11, RO-16) % 100 renk giderim verimi, pH etkisi 2 (MB-11) ve 10 (RO-16) için % 100 renk giderim verimi (t:15 dakika) elde edilmiştir (Hsu vd. 2001).

Remazol Black 5 (RB-5) adlı boyar madde ile hazırlanmış çözeltilerin % KOİ ve toplam organik karbon (TOK) giderimi için ozon ile arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. 2 g/L boya derişimindeki çözeltilere 20.5 mg/L derişiminde ozon uygulandığında 6 saat sonunda % 44 KOİ ve % 25 TOK giderimi elde edilmiştir (Wang vd. 2003).

Reactive Orange 4 ile hazırlanan sentetik çözeltilerde fotooksidasyon ( $H_2O_2$ +UV-A) çalışması yapılmıştır. Renk giderimine pH,  $H_2O_2$  derişimi, UV ışın gücü ve başlangıç boya derişimi etkisi araştırılmıştır.  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L derişiminde RO-4 çözeltilisinin renk giderimine 150 dakikada pH (1, 2, 3, 4, 5, 8) etkisi % 10, 85, 88, 40, 20, 18 olarak,  $H_2O_2$  derişimi (5, 10, 15, 20, 25 mmol) etkisi % 84, 90, 94, 98, 94 olarak, 60 dakikada UV ışın gücü (16, 32, 48, 64 W) etkisi % 78, 84, 95, 98 olarak, 60 dakikada başlangıç boya derişimi ( $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L) etkisi % 94, 61 olarak elde edilmiştir. Ayrıca NaCl, NaOH ve  $Na_2CO_3$  tuzlarının fotooksidasyona etkisi incelenmiş ve sırasıyla % 75, % 3, % 4 renk giderimi gerçekleşmiştir (Muruganandham vd. 2004).

16 W'lık düşük basınçlı cıva buhar lambasının kullanıldığı fotoreaktörde UV, UV/ $H_2O_2$  prosesleriyle, boyar maddelerin (C.I. Direct Yellow 12, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Red 28) bozunabilirliği incelenmiştir. Bütün boyalar için, UV veya  $H_2O_2$ 'in tek başına kullanımında renk giderimi elde edilmemiştir. 60 dakikada UV/  $H_2O_2$  prosesinde C.I. Reactive Black 5 için renk giderimi % 99, C.I. Direct Yellow 12 için % 98 elde edilmiştir. C.I. Direct Red 28 boyası için 60 dakikada ışınlama süresinde % 40 renk giderimi elde edilirken, 120 dakikada % 70 oranında renk giderimi sağlanmıştır (Bali vd. 2004).

Acid Orange 7 azo boyasının düşük basınçlı cıva lambasının kullanıldığı fotoreaktörde UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile parçalanabilirliği araştırılmıştır. 17.5 mg/L boyanın bulunduğu sentetik hazırlanmış atık suda 525 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde, 3.75 W/L UV dozunda 25 dakikada % 100 oranında renk giderimi sağlanmıştır (Aleboyeh vd. 2007).

Farklı grupları içeren farklı yapılara sahip sekiz adet ticari reaktif azo boyalarının parçalanabilirliği yarı kesikli bir reaktörde ozon ile arıtım yöntemi araştırılmıştır. Renk ve KOİ gideriminde, pH 10'da yapılan çalışmalar daha etkili olmuştur. Boyaların renk giderim oranı % 95-99, KOİ giderimi farklı boyalar için değişken olmuştur. Bu durumu boya yapılarının karmaşıklığı olarak açıklamışlardır. Ozon prosesi esnasında sülfat, klorür, nitrat açığa çıkarılarak oksidasyon ve boya gruplarının moleküler parçalanması gerçekleştirilmiştir (Sarayu vd. 2007).

Congo Red ile yapılan çalışmada, 60 mg/L çözeltisi hazırlanmış ve 13.6 mg/L ozon debisiyle renk, KOİ, TOK giderimine pH etkisi incelenmiştir. 3, 7, 11 pH değerlerinde 45 dakika ozonlama işlemi sonunda % 100 renk giderimi, % 65, 67, 72 KOİ giderimi ve % 65, 64, 58 TOK giderimi elde edilmiştir (Gharbani vd. 2008).

Reactive Blue 19 boyasıyla hazırlanan sentetik çözeltinin, % renk ve KOİ giderimi için, ozon ve ozon+UV ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. Farklı başlangıç derişimlerinin % renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç derişimi 200 mg/L, (O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>+UV) 10 dakikada, % 95 renk giderimi; 800 mg/L (O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>+UV), 35 dakika, % 95 renk giderimi sağlanmıştır. 200 mg/L derişimindeki boya çözeltisine 1 g/L NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesi ile, sadece ozon ile yapılan çalışmada, 10 dakikada gerçekleşen renk giderimi sırasıyla % 69, 84; ozon+UV+ NaOH - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yapılan çalışmada ise, sırasıyla % 70, 83 renk giderimi sağlanmıştır. Ozon+UV+NaOH ile 30 dakika sonunda % 61 en yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir (Tehrani-Bagha and Amini, 2010).

Reactive Blue 19 boyası ile hazırlanmış sentetik çözeltiliye arıtım yöntemi olan ozon uygulanmış ve % renk, KOİ ve TOK giderimine ozon derişimi, pH, boya derişimi etkisi araştırılmıştır. 200 mg/L başlangıç boya derişimine farklı ozon derişimi (25 ve 55 g/m<sup>3</sup>) uygulandığında 55 g/m<sup>3</sup> ozon derişiminde 20 dakikada yaklaşık % 99 renk giderimi, 25

g/m<sup>3</sup> ozon derişiminde 30 dakikada yaklaşık % 99 renk giderimine ulaşılmıştır. Farklı başlangıç boya derişimlerine (100, 200, 400, 800 mg/l) 55 g/m<sup>3</sup> ozon derişimi uygulandığında 200 mg/L boya derişimdeki çözelti ile 20 dakikada % 99 renk giderimi sağlanmışır. 3, 6.5, 10 pH'lar ile çalışıldığında pH 10'da 15 dakikada % 99 renk giderimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca 200 mg/L boya çözeltisine 5 g/L NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sodyum asetat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> eklendiğinde nötral pH'da 55 g/m<sup>3</sup> ozon derişimi uygulandığında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> % renk giderimine olumlu etkide bulunmuştur. 800 mg/L Reactive Blue 19 çözeltisi ozonlama ile 45 dakikada % 99 renk giderimi 90 dakikada % 50 KOİ giderimi, % 17 TOK giderimi elde edilmiştir (Tehrani-Bagha vd. 2010).

Metilen mavisi ile hazırlanan sentetik çözeltinin % renk ve KOİ giderimine; pH (2-12), başlangıç boya derişimi (50-600 mg/L), zaman ve ozon derişiminin (4-24 mg/m<sup>3</sup>) etkisi araştırılmışır. 400 mg/L boya çözeltisi 120 L/saat ozon akış hızında 120 dakikada pH 12' de % 65 KOİ giderimi gerçekleşmiş ve boya derişimi (50-600 mg/L) arttıkça ozon çalışma süresinin (10-36 dakika) arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 400 mg/L boya çözeltisi ozon derişimi arttıkça (4-24 mg/m<sup>3</sup>) renk giderme süresi (28-40 dakika) kısalmıştır (Turhan vd. 2012).

Nova Cron Super Black G ve Terasil Red WW 3 BS boyalarını içeren atık suyun renk giderimi ozon prosesi ile gerçekleştirilmiştir. 500 mL hacimde, 35 °C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. 5-360 dakika süreyle örnekler alınıp analizlenmiştir. 60 dakikada % 49, 6 saat sonunda % 92 renk giderimi gerçekleşmiştir. (Wijannarong vd. 2013).

Reactive Yellow 145, Reactive Red 195, Reactive Blue 221 boyları ile hazırlanan sentetik sulu çözeltinin % renk, KOİ ve TOK giderimi ileri oksidasyon proseslerinden O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile gerçekleştirilmiştir. pH 12'de 0.125 g/L başlangıç boya derişimine sahip boya karışımına 1.96 g/L ozon uygulandığında 10 dakikada % 89 renk giderimi, O<sub>3</sub>/0.005 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 90, O<sub>3</sub>/0.01 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 82, O<sub>3</sub>/UV ile % 84, O<sub>3</sub>/UV/0.005 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 83, O<sub>3</sub>/UV/0.01 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile % 89 renk giderimi sağlanmışır. 0.125 g/L derişimli RB-221 çözeltisine 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiş ve pH 2, 7, 12'de 1.96 g/L ozon derişimi ile ozon prosesi uygulanmıştır. 60 dakikada, pH

12’de en yüksek renk giderimi % 85’tir.  $O_3/0.01\text{ M H}_2O_2$  ile yaklaşık % 90 KOİ giderimi,  $O_3/UV$  ile yaklaşık % 62 TOK giderimi gerçekleşmiştir (Bilinska vd. 2017).

Reactive Red 2 (RR-2) ve Reactive Blue 4 (RB-4)’ün farklı pH’larda tekli (SÖD, Ozon) ve bileşik (SÖD/Ozon, homojen katalitik ozon, SÖD/metal katalizörler ( $MnSO_4.H_2O$ ,  $FeSO_4.7H_2O$ ,  $ZnSO_4.7H_2O$ ,  $CoSO_4.7H_2O$ ), SÖD/homojen katalitik ozon ve SÖD/katalitik ozon/ $H_2O_2$ ) ileri oksidasyon yöntemleri ile renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Ozon 0.4 ve 5 g/saat debide sisteme verilmiştir. 50 mg/L Reactive Blue 4 için sadece ozon (5 g/saat) ile pH 11’de renk giderimi % 100 renk giderimi, % 41 KOİ giderimi elde edilmiştir. pH 11’de 0.6 mM Fe(II) katalizörlüğünde SÖD (20 kHz)+ozon (5 g/saat) bileşik yöntemiyle % 100 renk giderimi, % 69 KOİ giderimine ulaşılmıştır. 50 mg/L Reactive Red 2 için sadece ozon (5 g/saat) ile pH 12’de renk giderimi % 100 renk giderimi, % 71 KOİ giderimi elde edilmiştir. pH 12’de 0.6 mM Mn(II)+ozon(5g/saat)+SÖD(20 kHz)+30 mM  $H_2O_2$  uygulanmasıyla % 98 renk giderimi, % 89 KOİ giderimine ulaşılmıştır (Zorlu 2013).

Tekstil endüstrisi arıtma tesis çıkışından alınan iki adet atık su (Örnek A ve B) ile tekstil endüstrisinin boyama, asit boyası çözeltisi aşamalarından elde edilen çıkış suyunun (Örnek C) ozon ile arıtımında; ozon derişimi, pH ve farklı renklere sahip atık suların giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Örnek A, atık suların başlangıç pH değerleri 2.4-11 arasındadır. pH değeri 9’un üstündeyken renk, KOİ giderim oranları, yüksek pH’ dan etkilenmezken, pH 11’e çıktığında giderim oranında ani bir artış gözlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde, daha düşük pH değerlerine göre çok fazla miktarda ozon tüketilmiştir. Örnek B için, 2.4-11 arasındaki pH değerleri için, ortalama renk giderim verimi % 87-91, KOİ giderim verimi % 18-24 elde edilirken, Örnek C için renk giderim verimi % 86-90, KOİ giderim verimi % 15-17 olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, yüksek pH ile ozonlamada, % renk ve KOİ giderimi verimliliğini artırdığı belirtilmektedir (Sevimli vd. 2002).

Gerçek bir tekstil atık suyunda renk ve KOİ giderimi için kimyasal arıtma ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile ( $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ) arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirilmiştir. 2 g/saat ozon akış hızında, farklı pH (3, 5, 7, 9) ile ozonlama

yapıldığında, 120 dakikada pH 9'da % 90 renk giderimi ve % 92 KOİ giderimi, 15 W ışın gücü ile, O<sub>3</sub>/UV çalışmasında, 90 dakikada pH 9'da % 93 renk giderimi ve % 94 KOİ giderimi, 100 mg/L derişiminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendiğinde yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV çalışmasında, 90 dakikada pH 3'te % 85 renk giderimi ve % 90 KOİ giderimi elde edilmiştir. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV çalışmasında, diğer ileri arıtma tekniklerine göre daha verimli olarak, % 96 renk ve % 99 KOİ giderim verimi sağlanmıştır (Azbar vd. 2004).

Tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkış sularında, KOİ ve renk giderimi kesikli reaktörde homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleriyle araştırılmıştır. Sadece 15 W ışın gücü ile 60 dakikada, pH 3'te % 7 renk ve % 4 KOİ giderimi, 2 g/L ozon derişimi ile 120 dakikada, pH 9'da % 97 renk ve % 81 KOİ giderimi, O<sub>3</sub>/UV prosesi ile 120 dakikada, pH 9'da % 98 renk ve % 95 KOİ giderimi, 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle yapılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi ile 60 dakikada, pH 3'te % 96 renk ve % 91 KOİ giderimi, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi ile 60 dakikada, pH 3'te % 99 renk ve % 97 KOİ giderimi elde edilmiştir (Yonar vd. 2005b).

Tekstil, süt ve süt ürünleri, un ve şeker sanayii atık sularının karışımından oluşan atık suda, KOİ ve renk giderimi ileri oksidasyon prosesleri (O<sub>3</sub>, UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile araştırılmıştır. 25 °C sıcaklıkta, pH 8'de, 300 mg/L ozon derişimde ozonlama işlemi ile 10 dakikada % 100 renk, % 96 KOİ, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile % 91 renk ve % 82 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Yaşar vd. 2006).

Tekstil fabrikasından atılan gerçek atık suyun % renk ve KOİ giderimi ozonlamayla gerçekleştirilmiştir. Farklı pH'lardaki (5.3, 9.3, 11) atık sulara 60 dakikada 1.32 g/saat ozon akış hızı uygulanmış ve en yüksek % renk giderimi % 90, pH 11'de gerçekleşmiştir. Farklı ozon dozu uygulandığında (2.34, 3.24, 3.94 g/saat) 70 dakikada 3.24 g/saat ozon akış hızında en yüksek renk giderimi % 85, en yüksek KOİ giderimi % 46 elde edilmiştir. 2.34 g/saat ozon akış hızı ve 600 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimde 70 dakikada % 70 renk ve % 35 KOİ giderimine ulaşılmıştır (Morali vd. 2016).

Üç vinil sülfon tipi reaktif boyaların Remazol Siyah B (RB), Remazol Kırmızı RR (RR) ve Remazol Altın Sarısı RNL (RGY) biyosorpsiyonu yığın sistemde kurutulmuş yeşil

bir alg olan *Chlorella vulgaris* ile araştırılmıştır. Alg biyokütlesi, tüm boyalar için pH 2.0 başlangıç değerinde en yüksek boya alım kapasitesini sergilemiştir. Sıcaklığın denge sorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, RB biyosorpsiyonu için 35 °C’de ve RR ve RGY biyosorpsiyonları için 25 °C’de maksimum kapasite elde edilmiştir. Alglerin biyosorpsiyon kapasitesi, RB ve RR boya için başlangıç boya konsantrasyonunun 800 mg /L’ye, RGY boya için 200 mg/L’ye kadar artırılmasıyla artmıştır. Üç boya arasında, RB biyosorbent tarafından en fazla yaklaşık 419.5 mg/g’e kadar en etkili şekilde adsorbe edilmiştir (Aksu ve Tezer, 2004).

Mono-azo boya olan Tectilon Sarı 2G’nin (TY2G) *Chlorella vulgaris* ile KOİ giderimi biyolojik arıtım yöntemi ile araştırılmıştır. 50, 200 ve 400 mg/L’lik ilk TY2G derişimleri için *C. Vulgaris*’in TY2G boyası ile alıştırılmadan önce KOİ giderimi sırasıyla % 69, 66 ve 63 olarak belirlenirken, *C. Vulgaris*’in TY2G boyası ile alıştırılmadan sonra KOİ giderimi sırasıyla % 88, 87 ve 88’e yükselmiştir. Başlangıç alg derişimine kadar yüksek olursa, çok daha kısa sürede elde edilen KOİ giderim etkinliği de o kadar yüksek olmuştur (Acuner ve Dilek, 2004).

*Clorella vulgaris*’in tekstil atık sularının biyolojik olarak iyileştirilmesi için, potansiyel uygulaması 2<sup>2</sup> Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) kullanılarak araştırılmıştır. Bu çalışma, mikroalg *C. Vulgaris*’in tekstil atık sularına adaptasyonunu ve maksimum mikro kütle üretimi ve bu mikroalg tarafından renk ve KOİ giderilmesi için tekstil atık suların en iyi seyreltilmesi çalışmasını ele alınmıştır. Atık su konsantrasyonunda *C. vulgaris* yetiştiriciliği maksimum hücre konsantrasyonları  $C_{maksimum}$  ve maksimum özgül büyüme hızları  $\mu_{maksimum}$ , sırasıyla % 5.0 ve % 17.5 elde edilmiştir. En yüksek renk ve KOİ giderimi, tekstil atık atıklarının % 17,5’i ile gerçekleşmiştir (El-Kassas ve Mohamed, 2014).

Tekstil atık suyunun biyolojik olarak iyileştirilmesi için *Chlorella vulgaris* UMACC 001’in uygulaması, tekstil boyası (Supranol Red 3BW) veya tekstil atık su içeren yüksek oranlı yosun havuzlarında (HRAP) dört kültür grubu kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen biyokütle, 0.17 ile 2.26 mg klorofil a/L arasında değişirken, renk giderimi (% 41.8-50.0) ve KOİ giderimi (% 38.3-62.3) elde edilmiştir (Lim vd. 2010).

Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi

| Proses                                                          | Atık Su Türü                             | Boya                                    | pH         | t (dakika) | Diğer koşullar                                                                               | Renk ve KOİ Giderimi (%)                          | Kaynak                    |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
| O <sub>3</sub>                                                  | Gerçek atık su (boya banyosu)            | Çeşitli                                 | 7.0<br>7.6 | 30         | O <sub>3</sub> =40 mg/L- 250 L/saat<br>O <sub>3</sub> =40 mg/L- 500 L/saat                   | % 100 renk,<br>% 67 KOİ<br>% 89 renk,<br>% 39 KOİ | Ciardelli ve Ranieri 2001 |
| O <sub>3</sub>                                                  | Gerçek atık su (yünlü tekstil terbiyesi) | Çeşitli                                 | 8.3        | 40         | O <sub>3</sub> =18.5 mg/L                                                                    | %98-99 renk<br>% 15 KOİ                           | Baban vd. 2003            |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | Sentetik boya çözeltisi                  | 6 çeşit vinilsülfon reaktif boyar madde |            |            | O <sub>3</sub> =200 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> :0.17-0.34 M       | ≅ %100 renk                                       | Kurbus, 2003              |
| O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Gerçek tekstil atık su (tekstil atık su) | Çeşitli                                 |            | 15<br>15   | O <sub>3</sub> =360 mg/L<br>O <sub>3</sub> =360 mg/L<br>5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | % 97 renk, % 43 KOİ<br>% 99 renk, % 54 KOİ        | Solmaz, 2006              |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | Sentetik boya çözeltisi                  | Reactive Red 2                          | 4-7-10     | 60         |                                                                                              | % 98-99 renk                                      | Wu ve Ng, 2008            |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | Sentetik boya çözeltisi                  | Congo Red                               | 8.5        | 6          | O <sub>3</sub> =2.7 g/saat<br>C <sub>0</sub> =100 mg/L                                       | > % 90 renk                                       | Khadhraoui vd. 2009       |

Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi (devam)

| Proses                                        | Atık Su Türü                | Boya                                                                                              | pH  | t (dakika) | Diğer koşullar                                                                        | Renk ve KOİ Giderimi (%) | Kaynak             |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Sentetik boya çözeltisi     | Rhodamine B                                                                                       | 7   | 80         | C <sub>0</sub> =100 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100 mg/L                  | % 38 renk                | Mousavi vd. 2016   |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Sentetik boya çözeltisi     | Reactive Red 198                                                                                  | 9   | 40         | O <sub>3</sub> =0.25 g/saat<br>T=25°C<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0.01-0.04 mM | > % 90 renk              | Karami vd. 2016    |
| O <sub>3</sub> /UV                            | Sentetik boya çözeltisi     | (2naphthalene sulfonate)                                                                          |     |            | O <sub>3</sub> =40 mg/L<br>UV<br>(60.35 W/m <sup>2</sup> , 254 nm)                    | % 95 renk giderimi       | Chen vd. 2002      |
| O <sub>3</sub>                                | Gerçek atık su (Saç boyası) | Çeşitli                                                                                           | 7.3 | 90         | O <sub>3</sub> =40 mg/L<br>0.3 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>UV-C (36W)         | % 65 renk, % 70 KOİ      | Bessegato vd. 2018 |
| O <sub>3</sub> /UV                            |                             |                                                                                                   |     |            |                                                                                       | % 90 renk, % 87 KOİ      |                    |
| O <sub>3</sub> /UV                            | Sentetik boya çözeltisi     | Direct Yellow 4<br>Acid Black 1<br>Acid Orange 10<br>Acid Red 14<br>Acid Red 18<br>Acid Yellow 17 |     | 4-11       |                                                                                       | > % 95 renk              | Shu ve Chang 2005  |

Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi (devam)

| Proses                                                                                                         | Atık Su Türü                     | Boya              | pH     | t (dakika) | Diğer koşullar                                                                             | Renk ve KOİ Giderimi (%)                                                                                                                                                                  | Kaynak                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| O <sub>3</sub> /UV                                                                                             | Sentetik boya çözültisi          | Reactive Red 2    | 4-7-10 | 60         |                                                                                            | % 97-99 renk                                                                                                                                                                              | Wu ve Ng 2008            |
| UV<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV<br>O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | Gerçek atık su (tekstil atık su) | Çeşitli           | 10.6   | 60         | O <sub>3</sub> =293 mg/L<br>UV (25 W, 254 nm)<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 50 mmol/L | UV:% 40 renk,-<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV:%85 renk,<br>% 1 KOİ<br>O <sub>3</sub> : % 90 renk, % 16 KOİ<br>O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV: %95 renk, % 20 KOİ | Arslan ve Balcıoğlu 2001 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                                                                              | Sentetik boya çözültisi          | Direct Yellow 4   |        | 26-92      |                                                                                            | > % 95 renk                                                                                                                                                                               | Shu ve Chang 2005        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                                                                              | Sentetik boya çözültisi          | Reactive Green 19 |        | 15-16      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 25 mM                                                      | % 100 renk                                                                                                                                                                                | Zuorro vd. 2013          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                                                                              | Sentetik boya çözültisi          | Reactive Blue 181 | 3      | 20         | C <sub>0</sub> = 500 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 500 mg/L                      | % 99 renk                                                                                                                                                                                 | Baştürk ve Karataş 2015  |

Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi (devam)

| Proses                                            | Atık Su Türü                | Boya                                                       | pH     | t (dakika) | Diğer koşullar                                                                    | Renk ve KOİ Giderimi (%) | Kaynak                 |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|--------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                 | Sentetik boya çözeltisi     | Yellow 28                                                  | 5-7-10 | 90         | C <sub>0</sub> = 100-300 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 25-100 mg/L      | > % 98 renk              | Beikmohammadi vd. 2016 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                 | Sentetik boya çözeltisi     | Reactive Red 120<br>Reactive Black 5<br>Reactive Yellow 84 | 6.5-7  | 60         | C <sub>0</sub> = 100 mg/L                                                         | % 99 renk                | Neamtu vd. 2002        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                 | Sentetik boya çözeltisi     | Reactive Orange 16                                         | 7      | 6          | C <sub>0</sub> =50 mg/L                                                           | % 100 renk               | Mitrovic vd. 2012      |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | Gerçek atık su (saç boyası) | Çeşitli                                                    | 7.3    | 90         | O <sub>3</sub> =40 mg/L<br>0.3 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>UV-C (36W) | % 90 renk,<br>% 87 KOİ   | Bessegato vd. 2018     |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | Sentetik boya çözeltisi     | Reactive Red 2                                             | 4-7-10 | 60         |                                                                                   | % 94 – 97 renk           | Wu ve Ng 2008          |

Çizelge 2.15 İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil atık sularında (gerçek, sentetik) renk ve KOİ giderimi (devam)

| Proses                                            | Atık Su Türü                     | Boya           | pH     | t (dakika) | Diğer koşullar                                                                                                   | Renk ve KOİ Giderimi (%)       | Kaynak         |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|----------------|--------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | Sentetik boya çözeltisi          | Reactive Red 2 | 4-7-10 | 60         |                                                                                                                  | % 93- 98 renk                  | Wu, 2008       |
| O <sub>3</sub> /Katalizör                         | Gerçek atık su (tekstil atık su) | Çeşitli        | 6.5    | 40         | C <sub>Fe</sub> <sup>2+</sup> = 1-6 g/L<br>C <sub>nZVI</sub> = 1-6 g/L<br>O <sub>3</sub> = 0.05, 0.1, 0.2 g/saat | % 50- 70 renk<br>% 50- 85 renk | Malik vd. 2018 |
| O <sub>3</sub> /Katalizör                         | Sentetik boya çözeltisi          | Reactive Red 2 |        | 120        | C <sub>MnO<sub>2</sub></sub> = 3 g/L                                                                             | > % 90                         | Ogata vd. 2018 |
| O <sub>3</sub> /Katalizör                         | Sentetik boya çözeltisi          | Reactive Red 2 | 4-7-10 | 60         | Katalizör: Fe <sup>3+</sup>                                                                                      | % 98-100 renk                  | Wu ve Ng 2008  |
| O <sub>3</sub> /Katalizör                         | Sentetik boya çözeltisi          | Reactive Red 2 | 4-7-10 | 60         | Katalizör: Fe <sup>3+</sup>                                                                                      | % 95 renk                      | Wu, 2008       |

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Bursa’ daki bir tekstil fabrikasından temin edilen S.S Yellow 3RF, S.S Red 3 BF, Reactive Blue 221 boyları içeren atık su materyal olarak kullanılmıştır. Atık su numuneleri +4 °C sıcaklıktaki buzdolabında saklanmıştır (Partal 2013, Bayır 2015, Rajasimman vd. 2017). Ozonlama deneylerinde, ozon üretimi BNP Ozone (OZ-5) marka laboratuvar ölçekli ozon jeneratörü ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’te ozon jeneratörünün özellikleri verilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar ve kimyasallar sırasıyla EK 1 ve EK 2’de, atık suyun içeriğindeki boyalar EK 3’te yer almaktadır. Deneyler sırasında pH ayarlamaları 0.01 M sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve 1 M sodyum hidroksit (NaOH) ile yapılmıştır.

Çizelge 3.1 Ozon jeneratörünün özellikleri

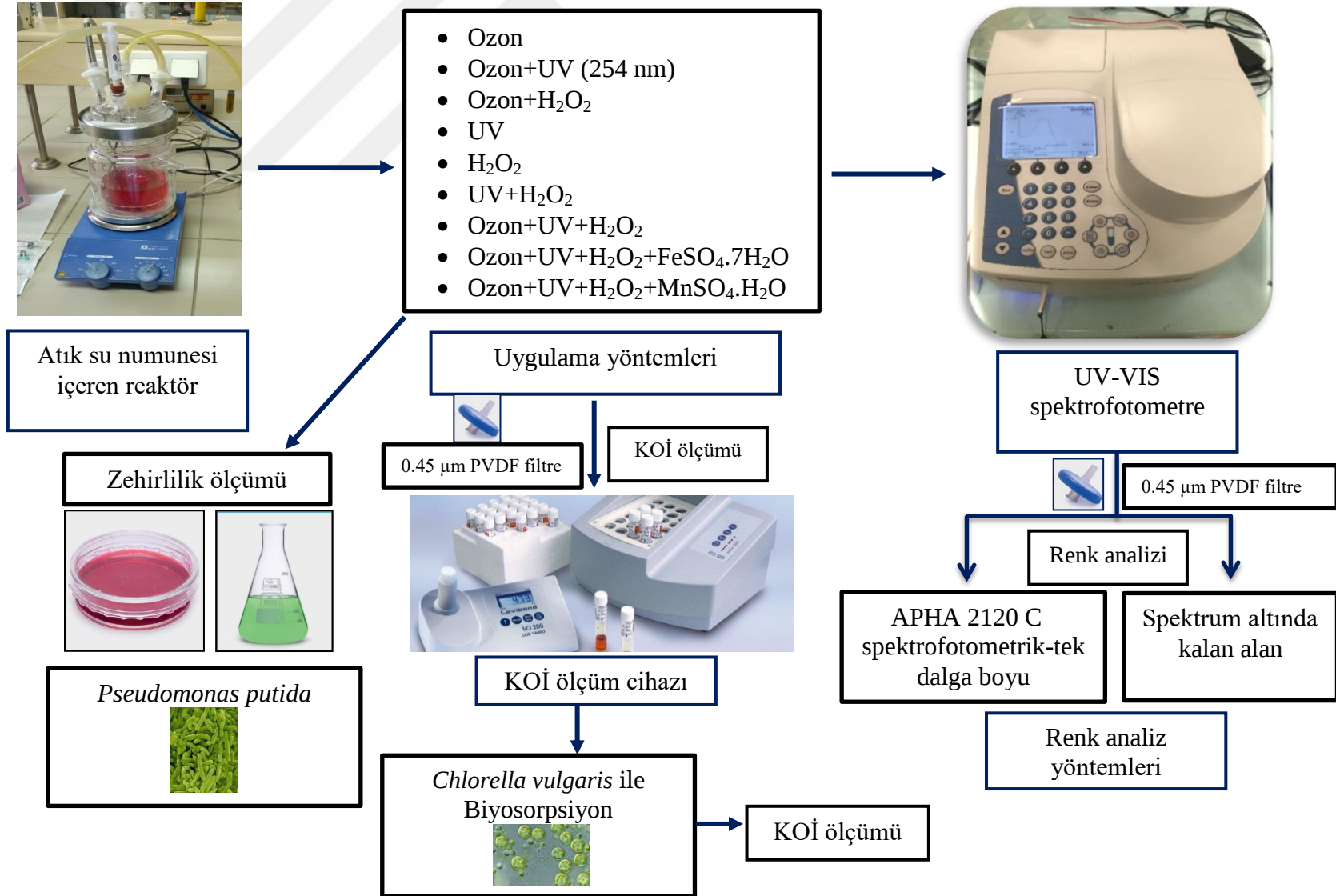
| Özellikler                                  | BNP Ozone (OZ-5) Jeneratörü     |
|---------------------------------------------|---------------------------------|
| Ozon Miktarı (g/saat)                       | 5                               |
| Soğutma Sistemi                             | Hava Soğutmalı                  |
| Ozon Çıkışı (g/saat)                        | 5 (Oksijen Girişli)             |
| Ozon Konsantrasyonu (g/m <sup>3</sup> )     | 35 (Oksijen Girişli)            |
| Gaz Akışı (L/dk)                            | 3                               |
| Ölçüler (cm) (Uzunluk/ Genişlik/ Yükseklik) | 35/25/58                        |
| Ağırlık (kg)                                | 12                              |
| Güç (Watt)                                  | 160                             |
| Giriş Akımı (V)                             | 220, (50 Hz)                    |
| Hava Kaynağı                                | Oksijen veya kuru ve temiz hava |

### 3.2 Yöntem

Deneyler 1 litrelik cam reaktör içerisine 250 mL numune konularak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi şekil 3.1’de verilmiştir. Reaktör kapağında bulunan delikler sıcaklık, ozon giriş- çıkışı ve numune alımının sağlanmasına imkan sağlamaktadır. Ozon jeneratörü tarafından üretilen ozon, reaktör tabanına daldırılan ince gözenekli difüzörden numuneye verilmiştir. Difüzör ile, reaktör içerisinde hem daha yüksek bir verimle karışması hem de homojen dağılım sayesinde numunenin ozonla teması sağlanmıştır. Şekil 3.2’de ozon jeneratörü kullanılarak gerçekleşen deney düzeneği verilmiştir.

Reaktöre verilen ozonun bir miktarı da oksidasyonda kullanılmadan dışarı çıkmaktadır. Oksidasyonda kullanılmayan ozonun ne miktarda olduğunu bulmak için çıkıştaki fazla ozonun tespit edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde, gerçekte atık suyun ne kadarlık bir ozon miktarı ile arıtıldığı ortaya çıkarılmış olacak ve çevreye verilecek ozondan kaynaklanacak herhangi bir sağlık riski de bulunmayacaktır. Oksidasyonda kullanılmayan ozonun tutulması ve miktarının belirlenmesi, seri bağlı iki adet 500 mL’lik gaz yıkama şişeleri içerisine konulan % 2’lik KI (Potasyum iyodur) çözeltisi ile tespit edilmiştir. Reaktörün çıkışına bağlanmış yıkama şişeleri ile ozonun Eşitlik 3.1’de verilen KI ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır. KI ile reaksiyonda kullanılan ozonun miktarı, daha sonradan Eşitlik 3.2’de verildiği gibi, asidik ortamda KI çözeltisinin 0.1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Sodyum tiyosülfat) ve nişasta eklenerek titrasyonu ile açığa çıkan iyot miktarıyla KI tarafından tutulan, oksidasyonda kullanılmayan ozon hesaplanabilmektedir. Bu reaksiyonlara ait kimyasal denklemler aşağıda verildiği gibidir. Buna göre 0.1 N,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ten harcanan her 1 mL titrant değeri 2.4 mg  $\text{O}_3$  değerine eşit olacaktır. Bu şekilde, hem kullanılmayan ozon miktarı belirlenmiş, hem de fazla ozon atmosfere salınmamıştır(Eaton vd. 1995).





Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan yöntem basamaklarının şematik gösterimi



Şekil 3.2 Deney düzeneğinin gösterimi

Deneylerde ozon dozu ölçümleri için Standart Metotlarda (4500.Cl. B. İyodometrik Metot) tarif edilen yol izlenmiştir. Ancak metotta önerilen tiyosülfat normalitesi (0.005 N) ile çok düşük ozon dozları ölçülebilmektedir. Bu nedenle titrasyonlarda 0.1 ve 1.0 N'lik  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kullanılmıştır (Eaton vd. 1992). Ozon dozu ölçümünde kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları aşağıda verilmiştir.

**0.1 N Sodyum Tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) çözeltisi:** 7.906 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  henüz kaynamış bir litre çift distile suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Kullanılacağı her gün dikromat metoduyla standardize edilmiştir.

**Standardizasyon:** Standardizasyon 0.1 N potasyum dikoramat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ile yapılmıştır. 100 mL' lik behere konulan 80 mL çift distile su sabit şekilde karıştırılırken 1 mL konsantre sülfürik asit ve 10 mL 0.1 N potasyum dikoramat ilave edilmiş, üzerine 1 g KI konularak karanlık bir ortamda 6 dakika bekletildikten sonra nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenecek sodyum tiyosülfatla titre edilmiştir. Sodyum tiyosülfatın normalitesi Eşitlik 3.3'teki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1}{\text{harcanan titrant (mL)}} \quad (3.3)$$

**Potasyum İyodür (KI) çözeltisi:** Uygulanan ozon dozunu tespit etmek ve atık su ile reaksiyona girmeden reaktörü terk eden ozon miktarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Bunun için 200 mL'lik gaz yıkama şişelerine % 2'lik (20 g/L) KI çözeltisi konulmuştur. KI çözeltileri çift distile su ile hazırlanmıştır.

**Ozon dozunun belirlenmesi:** İçerisinden belirli bir süre ozon geçirilen ve içinde % 2'lik KI çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri tek bir beherde toplanmış, sabit bir karışım altında içerisine 20- 30 mL 2 N sülfürik asit ilave edilerek, nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenmiş sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Titrasyon sonunda hesaplamalar Eşitlik 3.4 ile yapılmıştır. EK 19'da ozon dozu belirlenmiş, ozon ve ozon temelli yöntemler kullanılarak oksidasyonda kullanılan ve kullanılmayan ozon miktarları verilmiştir.

$$\text{Ozon dozu (mg/dakika)} = \frac{A \cdot N \cdot 24}{t} \quad (3.4)$$

Burada:

A: Harcanan titrant (sodyum tiyosülfat) miktarı (mL)

N: Sodyum tiyosülfat normalitesi

t: Ozonlama süresi (dakika)

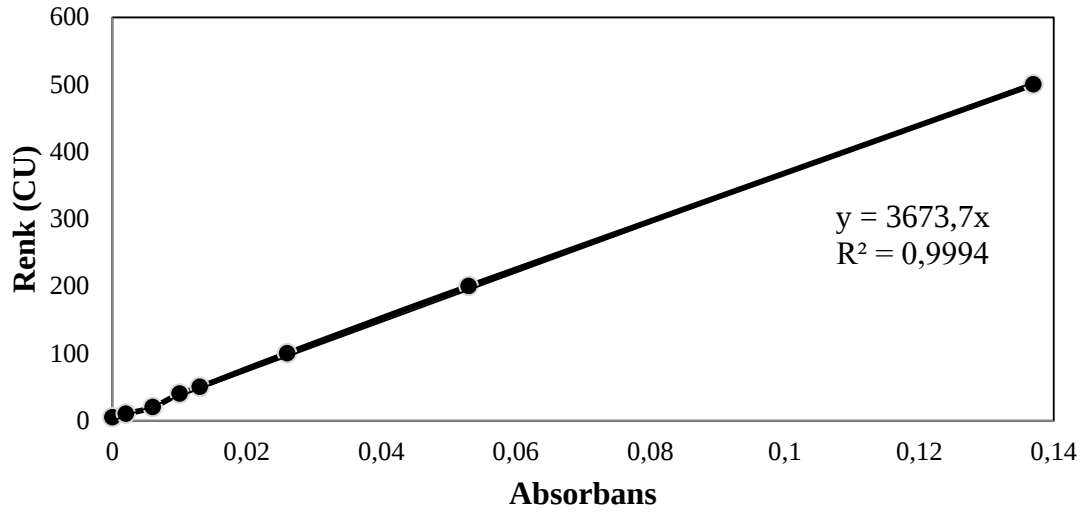
Çözeltiye ilave edilen asit miktarının yeterli olup olmadığı, titrasyon bitiminde çözeltiye bir miktar daha asit ilave edilerek rengi tamamen kaybolan çözeltinin renginin tekrar yeşile dönüp dönmediği kontrol edilerek yapılmıştır. Renk tekrar yeşile dönmüşse titrasyona devam edilmiştir. Buradaki belirsizliğin sebebi, Standart Metotlar'ın titrasyonda kullanılan tiyosülfatın normalitesini 0.005 N olarak önermesi ve asit miktarını da buna göre belirlemesidir.

### 3.2.1 Renk analizi

Arıtım çalışmalarında alınan örneklerin renk analizi için APHA Standart Methods 2120 C spektrofotometrik-tek dalga boyu yöntemi ve spektrumun altında kalan alan (dalga boyu tarama) yöntemi kullanılmıştır. Standart Methods 2120 C spektrofotometrik-tek dalga boyu yönteminde renk, uygun dalga boyunda platin-kobalt standart çözeltileri ile spektrofotometrik olarak belirlenmektedir (Camcıoğlu 2016). Kalibrasyon doğrusunun çizilmesi için 40 mL suda 10 mL derişik hidroklorik asitle (HCl) ile 0.1246 g potasyum heksakloroplatinat ( $K_2PtCl_6$ ) ve 0.1 g kristal kobalt klorür heksahidrat ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) çözülmüş ve 100 ml'ye seyreltilerek stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözelti 500 renk birimi (CU) renge sahiptir. Standartlar renk birimleri 5, 10, 20, 40, 50, 100, 200, 500 CU olacak şekilde 100 mL'lik balon jojelere 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 20.0, 40.0 ve 100 mL stok renk standardının su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Pt-Co standardında en küçük örtüşme aralığı 445 ile 470 nm arasındadır. 456 nm dalga boyu, karşılık gelen absorbans aralığının orta noktasıdır ve doğal suların renginin analizi için önerilmektedir (Bennett ve Drikas 1993). 456 nm'de kör olarak saf su kullanılarak cam küvetlerde, her renk standardı için spektrofotometrede (Genesys 10S) absorbans değeri okunmuş ve şekil 3.3'teki kalibrasyon doğrusu çizilmiştir. Örneklerin renk analizinin yapılması için, spektrofotometrede 456 nm'de kör olarak saf su kullanılarak cam küvetlerde absorbans değerleri okunmuş, absorbans okumaları kalibrasyon denkleminde yerine konarak örneklerin renk değeri belirlenmiştir (Şekil 3.3).

Alan (dalga boyu tarama) yönteminde renk değeri, atık su numunesi 0.45  $\mu m$  PVDF filtreden geçirilerek, 400-800 nm arasındaki görünür dalga boyunda her 0.5 nm değerinde absorbansının ölçülmesi ile bulunmuştur. Tarama sonucunda 400-800 nm aralığında her 0.5 nm dalga boyu değerine karşılık bir absorbans değeri mevcuttur. Dalga boyu değerleri "x" ordinat eksenine, absorbans değerleri de "y" ordinat eksenine yerleştirilerek oluşan eğrinin altında kalan alan hesaplanmasıyla elde edilen değer numuneye ait rengin sayısal bir büyüklüğü olarak bulunmuştur (Şekil 2.3).

% Renk giderimi (alan) ve (CU) hesabı eşitlik 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.3 Renk analizi kalibrasyon doğrusu

$$\% \text{ Renk Giderimi (Alan)} = [((\text{Alan}_0) - (\text{Alan}_t)) / (\text{Alan}_0)] * 100 \quad (3.5)$$

$$\% \text{ Renk Giderimi (CU)} = [((\text{CU}_0) - (\text{CU}_t)) / ((\text{CU}_0))] * 100 \quad (3.6)$$

### 3.2.2 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çalışmaları

KOİ değeri ölçümleri KOİ fotoreaktör cihazıyla (Lovibond Thermoreactor RD 125 ve Lavibond Water Testing Tintometer Group MD 200) gerçekleştirilmiştir. Kitlerin referans aralığı 0-1500 mg/L'dir. KOİ ölçümlerinde klorürün varlığından kaynaklanan zorluklar,  $\text{HgSO}_4$  ile komplekslenerek tamamen olmasa da büyük ölçüde aşılmıştır (Baird vd. 2017). KOİ deneylerinde; biyosorpsiyon ve ozonlama deneyleri sonrası alınan numune örnekleri  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$  ağırlıkça (10:1) oranı ile muamele edilmiş daha sonra 5 kat seyreltme oranı ile 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF filtreden geçirilerek KOİ reaktif tüplerine konulmuş, tüplerin kapakları kapatılarak termoreaktörde 150 °C'de 2 saat ısıtılmıştır. 2 saat sonunda KOİ termoreaktörden alınan numune tüpleri oda sıcaklığında (25 °C) soğutulmuştur. Soğutulan tüplerin KOİ fotometre cihazında KOİ değeri ölçümleri alınmıştır. % KOİ giderimi hesabı eşitlik 3.7'de verilmiştir.

$$\% \text{ KOİ Giderimi} = [((\text{KOİ}_0) - (\text{KOİ}_t)) / ((\text{KOİ}_0))] * 100 \quad (3.7)$$

KOİ ölçümlerinde giderimi arttırmak için, ozonlanmış ve ozonlanmamış atık sulara *Chlorella vulgaris* eklenerek biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ozonlanmış (1 saat) ve ozonlanmamış atık sular biyosorpsiyon deneyleri için; pH 2’de, başlangıç biyokütle konsantrasyonu 1 g/L kuru ağırlık olacak şekilde 100 mL’lik ortamlarda eklenerek gerçekleştirilmiştir. Kullanılan biyosorbent (*Chlorella vulgaris*) Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji kültür koleksiyonundan elde edilmiştir. Denemelerde, *Chlorella vulgaris* mikroalgi, liyofilize edilmiş kuru biyokütle şeklinde temin edilmiştir. Deneysel süreçte erlenler, 25 °C’de 150 rpm karıştırma hızındaki çalkalanmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri, erlenlerden belirli aralıklarla (1,3,6 ve 24 saat) numuneler alınarak 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. 1,3,6 ve 24 saatte alınan 10 mL numuneler 15 dakika, 24 °C ve 8000 rpm’de santrifüj edilmeleriyle elde edilen süpernatant kullanılarak kalan kirletici miktarı spektrofotometrik olarak ölçülmüş ve biyosorpsiyon verimi belirlenmiştir. 0.45 µm PDVF fitreden geçirilerek KOİ ölçümleri gerçekleştirilmiş ve % KOİ ölçümleri hesaplanmıştır.

### 3.2.3 Mikroorganizma ve kültür koşulları

Arıtılan atık suyun çevreye verilebilirliğinin araştırılması için, bu suda bir canlı organizmanın yaşayabilirliğinin test edilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleriyle arıtılan atık sular için *Pseudomonas putida*’nın çoğalma ortamında kullanılmasına karar verilmiştir. Bu bakteri Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden temin edilmiştir.

*Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) çoğalma ortamı olarak içeriği çizelge 3.2’de verilen Luria Bertani (LB) ortamı kullanılmıştır. Ortam pH’ı 1 M NaOH ve 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 7.0’ye ayarlanmıştır. Hazırlanan çoğalma ortamları 121 °C’de ve 20 dakika süre ile otoklav cihazında (Hirayama HV-85L) steriliz edilmiştir. Daha sonra UV ışığı altında 1 saat bekletilerek ikinci bir sterilizasyona tabi tutulmuştur. Kullanıma hazır ortamlar +4 °C’de muhafaza edilmiştir.

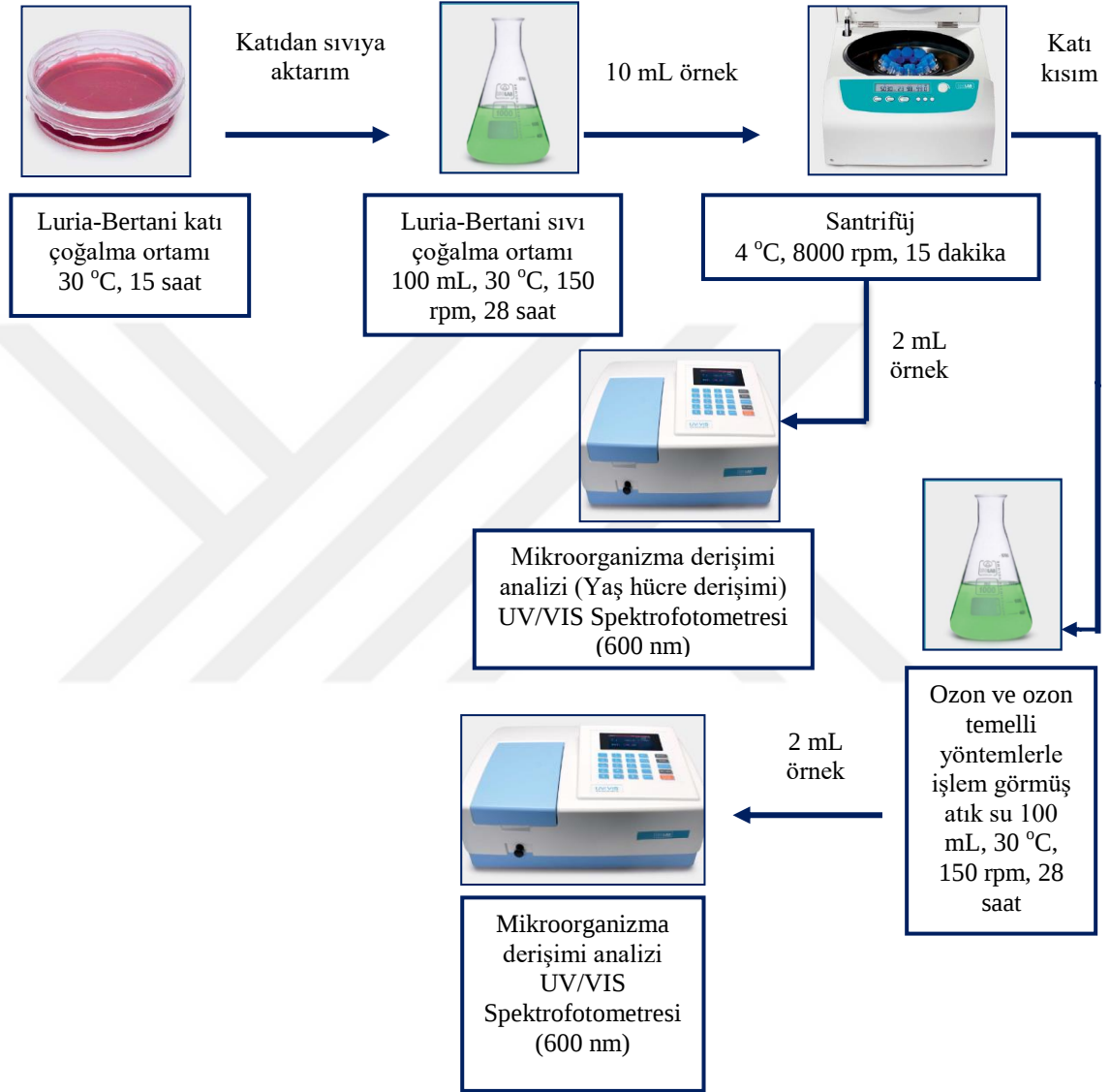
Mikroorganizma çoğaltma çalışmalarında; mikroorganizma büyüme ortamları 250 mL'lik erlenlerde 100 mL çalışma hacmi olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 3.4' te mikroorganizma deneyleri için yöntem basamaklarının şematik gösterimi verilmiştir. Sıvı ortamdaki mikroorganizma çoğalma işlemi, aynı ortamı içeren 250 mL'lik erlenlerde 100 mL çalışma hacminde orbital çalkalayıcıda (Labcon 5081U) gerçekleştirilmiştir (30 °C, 150 rpm, 28 saat). Sıvı besi ortamlarında ölçek büyütme, sıvı ortamına ekim işlemlerinin tümü steril kabinde (Holten S-2010 1.8) gerçekleştirilmiştir. 400-800 nm absorbands aralığının taranması sonucunda *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) hücrelerinin en yüksek absorbands verdiği dalga boyu değeri 600 nm olarak belirlenmiştir (Uzun 2018).

Çizelge 3.2 *Pseudomonas putida* KT2440 (DSM 6125) için Luria-Bertani (LB) çoğalma ortamı içeriği (Vardon vd. 2016)

| Bileşen       | Derişim (g/L) |
|---------------|---------------|
| Tripton       | 10            |
| Sodyum klorür | 10            |
| Maya özütü    | 5             |

- 10 g/L Tripton
- 10 g /L Sodyum Klorür
- 5 g/L Maya Özütü
- 15 g/L Agar

- 10 g/L Tripton
- 10 g /L Sodyum Klorür
- 5 g/L Maya Özütü



Şekil 3.4 Mikroorganizma deneyleri için yöntem basamaklarının şematik gösterimi

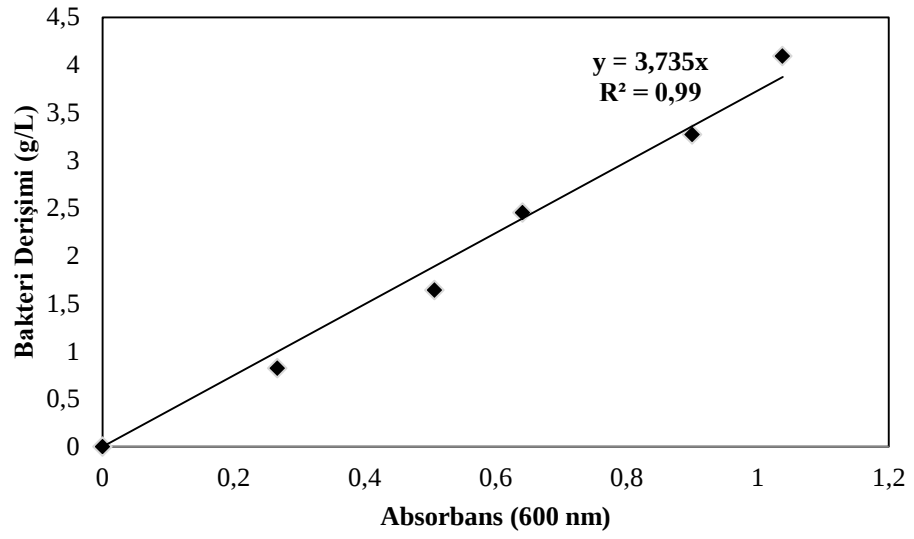
Hücre derişimi-absorbans kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması için 250 mL'lik erlene 100 mL'lik LB ortamı içerecek şekilde hazırlanmış ve bu ortamda mikroorganizma çoğalma işlemi 28 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 100 mL'lik çoğalma ortamının 50 mL'si yaş hücre derişimini, diğer 50 mL'si ise ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile renk giderimi gerçekleştirilmiş atık sular ve yaş hücre

derişimi-absorbans kalibrasyon grafikleri için kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak, ortamdan alınan 50 mL'lik örnek 4 °C, 8000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüjlenmiştir (Santrifüj cihazı: Hettich Rotina 35 R). Sıvı kısım atılarak katı kısım, darası alınmış santrifüj tüpleri ile tartılmış ve elde edilen yaş hücre kütlesi örnek hacmine (50 mL) bölünerek yaş hücre derişimi hesaplanmıştır. 50 mL'lik çoğalma ortamından belirli aralıklarla alınan örnekler LB ortamı ile seyreltilmiş (0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 mL mikroorganizma çoğalma ortamı/ 2 mL) ve UV /VIS spektrofotometresinde 600 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür. Ardından her bir seyreltme oranına karşılık gelen yaş hücre derişimleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.3). Buna göre, elde edilen yaş hücre derişimi-absorbans kalibrasyon grafiğı şekil 3.5'te verilmiştir. Çizelge 3.3'te mikroorganizma çoğalma ortamından alınan örneklerin seyreltme oranlarına karşı elde edilen absorbans, yaş hücre derişimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 Mikroorganizma çoğalma ortamından alınan örneklerin seyreltme oranlarına karşı elde edilen absorbans, yaş hücre derişimi değerleri

| Seyreltme oranı              | Absorbans<br>(600 nm) | Yaş hücre derişimi,<br>g/L |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Seyreltme yok                | -                     | 16.37                      |
| 0.5 M.O. <sup>1</sup> / 2 mL | 1.038                 | 4.09                       |
| 0.4 M.O. / 2 mL              | 0.900                 | 3.27                       |
| 0.3 M.O. / 2 mL              | 0.641                 | 2.45                       |
| 0.2 M.O. / 2 mL              | 0.507                 | 1.64                       |
| 0.1 M.O. / 2 mL              | 0.267                 | 0.82                       |

<sup>1</sup>M.O.: Mikroorganizma



Şekil 3.5 Yaş hücre derişimi-absorbans kalibrasyon grafiğı

Ozon, ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile renk giderimi gerçekleştirilmiş 100 mL hacminde çözeltilere ve saf suya, 28 saat sonunda çoğaltılmış bakterileri içeren ortamdan 10 mL'lik örnekler alınarak 4°C, 8000 rpm' de 15 dakika santrüfjlenen bakterilerin santrüfj tüpünün dibine çökmesi ile birlikte santrüfj tüpündeki sıvı kısım atılarak bakterilerden oluşan katı kısım aktarılmıştır. Katı kısım aktarılmadan önce tartılmış ve 2 mL örnekler alınarak UV-VIS spektrofotometrede 600 nm'de absorbans değerleri ölçülerek derişimi belirlenmiştir.

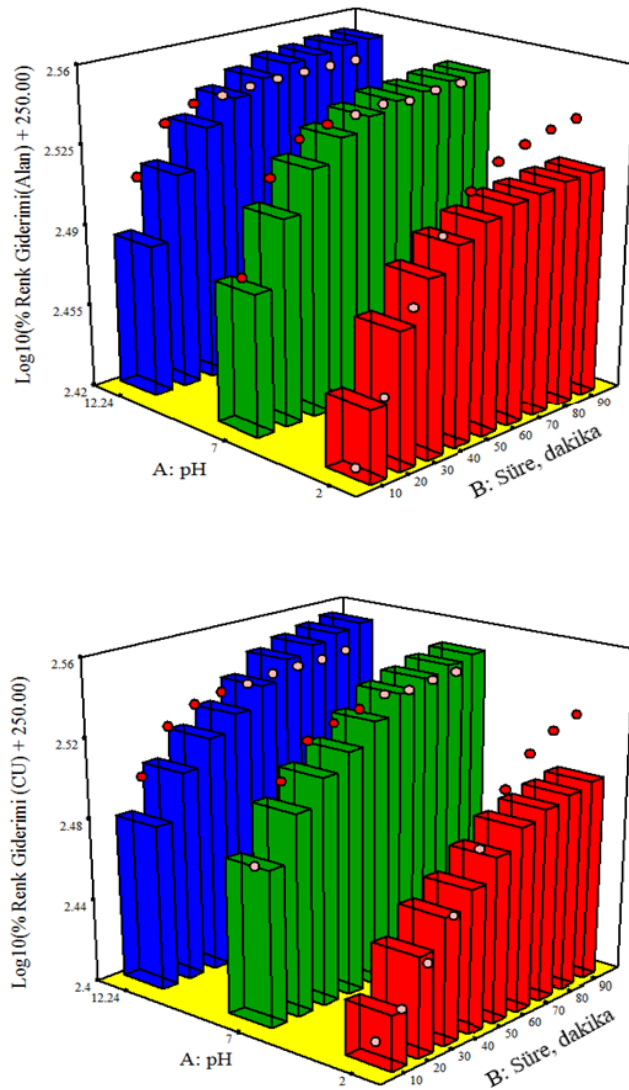
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Ozon ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

Atık suyun % renk giderimi için deney tasarımı kullanılmış ve D-optimal tasarım yapılmıştır. Deney tasarımı için Stat-Ease Design-Expert 7.0.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, ABD) yazılım programı kullanılmıştır. Ozon ile arıtım yönteminde pH ve sürenin, renk giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı pH'larda ozon yöntemiyle renk gideriminin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir. Deney tasarımında D-Optimal tasarım altında Faktöriyel metod kullanılmıştır. Atık suyun % renk giderimi için bağımsız değişkenler pH ve süre olarak belirlenmiştir. pH (12.24, 7, 2) 3 kategorik seviye ve süre (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 dakika) 9 kategorik seviye olarak seçilmiş ve 27 çalışma noktası oluşturulmuştur. Her 10 dakikada bir alınan örnekler 0.45 µm PVDF özelliğine sahip filtreden geçirilerek UV spektrofotometre (Genesys 10S) cihazında analizlenmiştir. Analiz sonucunda spektrumun altında kalan alandan hesaplanan % renk giderimi (alan) ve 456 nm'de absorbans değerinden % renk giderimi (CU) ( $y=3673,7x$ ) hesaplanmıştır. Ozon ile arıtım yönteminde elde edilen % renk giderimi [(alan) ve (CU)] deney sonuçları pH 12.24 için EK 4'te, pH 7 için EK 5'te ve pH 2 için EK 6'da verilmiştir.

Deney verileri ile yapılan modelleme çalışması sonucu; ozon ile arıtım yönteminde pH ve sürenin logaritmik % renk giderimine etkisini veren [(alan) ve (CU)] grafikler şekil 4.1'de verilmiştir. pH 2'de sürenin etkisiyle ortalama 70 dakikadan sonra % renk giderimi [(alan) ve (CU)] sabit kalmıştır. pH 7'de 60 dakikada (% 96, % 94.3) pH 2'ye göre (% 87.8, % 69.4) daha yüksek % renk giderimi [(alan) ve (CU)] elde edilmiş ve 60 dakikadan sonra sabit kalmıştır. pH 12.24'te ise daha yüksek % renk giderimi (% 97.4, % 94.7) elde edilmiş ancak 60 dakikadan sonra % renk giderimi [(alan) ve (CU)] sabit kalmıştır.

Ozon ile arıtım yönteminde pH ve sürenin % renk giderimine [(alan) ve (CU)] etkisi sonuçları incelendiğinde, optimum nokta pH 7 ve pH 12.24'te 60.dakika olarak belirlenmiştir. Ancak pH 7' de, atık su yüzeyinde aşırı köpük oluşumu, homojen karışım olup olmadığının anlaşılmaması ve numune alırken köpük kontaminasyonu sebebiyle çalışmalara pH 12.24'te devam edilmiştir (EK 7). Atık su ozonlama sistemlerinde en çok karşılaşılan işletme problemi köpük oluşumu ile kalsiyum oksalat, kalsiyum karbonat ve demir hidroksitin reaktörü, tesisatı valfleri ve pompaları kolayca tıkamasıdır (Kiang ve Metry 1982, Sevimli 2000).



Şekil 4.1 Ozon ile arıtım yönteminde pH ve sürenin % renk giderimine etkisi [(alan) ve (CU)]

Çizelge 4.1 Farklı pH'larda ozon ile arıtım yönteminde renk gideriminin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları

| Std | Run | Blok | Faktör 1<br>A: pH | Faktör 2<br>B: Süre,<br>dk | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(Alan) | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(CU) |
|-----|-----|------|-------------------|----------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 26  | 1   | {1}  | 7                 | 90                         | 97.7                                     | 94.9                                   |
| 18  | 2   | {1}  | 12.24             | 60                         | 97.1                                     | 92.9                                   |
| 15  | 3   | {1}  | 12.24             | 50                         | 96.6                                     | 91.6                                   |
| 22  | 4   | {1}  | 2                 | 80                         | 93.4                                     | 84.7                                   |
| 9   | 5   | {1}  | 12.24             | 30                         | 95.1                                     | 89.2                                   |
| 25  | 6   | {1}  | 2                 | 90                         | 94.7                                     | 88.0                                   |
| 8   | 7   | {1}  | 7                 | 30                         | 92.6                                     | 85.5                                   |
| 21  | 8   | {1}  | 12.24             | 70                         | 97.3                                     | 93.3                                   |
| 12  | 9   | {1}  | 12.24             | 40                         | 95.6                                     | 91.0                                   |
| 10  | 10  | {1}  | 2                 | 40                         | 70.1                                     | 33.9                                   |
| 6   | 11  | {1}  | 12.24             | 20                         | 90.8                                     | 83.7                                   |
| 13  | 12  | {1}  | 2                 | 50                         | 81.0                                     | 52.3                                   |
| 5   | 13  | {1}  | 7                 | 20                         | 82.8                                     | 74.0                                   |
| 11  | 14  | {1}  | 7                 | 40                         | 95.1                                     | 89.1                                   |
| 2   | 15  | {1}  | 7                 | 10                         | 54.9                                     | 48.2                                   |
| 24  | 16  | {1}  | 12.24             | 80                         | 97.4                                     | 93.4                                   |
| 7   | 17  | {1}  | 2                 | 30                         | 51.9                                     | 22.5                                   |
| 19  | 18  | {1}  | 2                 | 70                         | 90.9                                     | 79.2                                   |
| 16  | 19  | {1}  | 2                 | 60                         | 87.8                                     | 69.4                                   |
| 4   | 20  | {1}  | 2                 | 20                         | 29.7                                     | 12.2                                   |
| 20  | 21  | {1}  | 7                 | 70                         | 96.1                                     | 93.2                                   |
| 1   | 22  | {1}  | 2                 | 10                         | 14.1                                     | 6.40                                   |
| 27  | 23  | {1}  | 12.24             | 90                         | 97.4                                     | 94.7                                   |
| 23  | 24  | {1}  | 7                 | 80                         | 97.5                                     | 94.4                                   |
| 17  | 25  | {1}  | 7                 | 60                         | 96.0                                     | 94.3                                   |
| 3   | 26  | {1}  | 12.24             | 10                         | 75.5                                     | 68.1                                   |
| 14  | 27  | {1}  | 7                 | 50                         | 96.0                                     | 91.5                                   |

ANOVA tablosunda verilen (Çizelge 4.2-4.3) karelerin ortalaması, her iki değişim kaynağının (model ve hata varyansı) her birinin karelerinin toplamının, ilgili serbestlik derecelerine bölünmesiyle elde edilmektedir. Fisher varyans oranı olarak bilinen F değeri, faktörlerin verilerindeki ortalama istatistiksel varyansı ne kadar iyi tanımladığı hakkında bilgi sağlamaktadır. Genelde, model varyansına bağlı karelerin ortalaması değerinin, hata varyansına bölünmesiyle hesaplanmaktadır. F değeri ne kadar yüksekse, faktörlerin önem derecesi de o kadar fazladır (Patil vd. 2016). Çizelge 4.2’de verilen F

değeri 5.53 ve Çizelge 4.3'te verilen F değeri 6.93 modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir.

Faktörlerin her birinin önemini belirlemede kullanılan bir diğer araç ise, değişkenlerin p değerleridir. p değerinin büyüklüğü ne kadar küçükse, o kadar anlamlı olan bir bağıntı katsayısıdır (Murthy vd. 2000). % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için ANOVA testi sonuçları incelendiğinde modelin p değerlerinin sırasıyla 0.0013 ve 0.0004 olması modellerde hatanın meydana gelme ihtimalinin % 0.13 ve % 0.04 olduğunu ve bu değerlerin 0.05'ten küçük olması; % 95 güven seviyesinde yer aldığını, böylece cevap değişkeni için de modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Her iki cevap değişkeni içinde A-pH ve B-süre önemli model terimleridir (Çizelge 4.2- 4.3).

Çizelge 4.2 % Renk giderimi (alan) için Faktöriyel deney tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak             | Karelerin Toplamı     | Serbestlik Derecesi,df | Karelerin Ortalaması  | F değeri | p-değeri Prob>F | Yorum   |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|-----------------|---------|
| Model              | 0.019                 | 10                     | $1.886 \cdot 10^{-3}$ | 5.53     | 0.0013          | Anlamlı |
| A- pH              | $6.521 \cdot 10^{-3}$ | 2                      | $3.261 \cdot 10^{-3}$ | 9.56     | 0.0019          |         |
| B- Süre            | 0.012                 | 8                      | $1.542 \cdot 10^{-3}$ | 4.52     | 0.0050          |         |
| Arta Kalan         | $5.455 \cdot 10^{-3}$ | 16                     | $3.409 \cdot 10^{-4}$ |          |                 |         |
| Düzeltilmiş toplam | 0.024                 | 26                     | 0.034                 |          |                 |         |

Çizelge 4.3 % Renk giderimi (CU) için Faktöriyel deney tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak             | Karelerin Toplamı     | Serbestlik Derecesi,df | Karelerin Ortalaması  | F değeri | p-değeri Prob>F | Yorum   |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|-----------------|---------|
| Model              | 0.031                 | 10                     | $3.142 \cdot 10^{-3}$ | 6.93     | 0.0004          | Anlamlı |
| A- pH              | 0.017                 | 2                      | $8.319 \cdot 10^{-3}$ | 18.34    | <0.0001         |         |
| B- Süre            | 0.015                 | 8                      | $1.848 \cdot 10^{-3}$ | 4.07     | 0.0081          |         |
| Arta Kalan         | $7.256 \cdot 10^{-3}$ | 16                     | $4.535 \cdot 10^{-4}$ |          |                 |         |
| Düzeltilmiş toplam | 0.039                 | 26                     |                       |          |                 |         |

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için, Faktöriyel deney tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri sırasıyla çizelge 4.4'te verilmiştir. İki cevap değişkeni için de, standart sapma değerlerinin küçük olması, verilerin ortalamaya yakın olduğunu göstermiştir. Modelin  $R^2$  değeri, % renk giderimi (alan) için 0.7756, % renk giderimi (CU) için 0.8124 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda iki cevap değişkeni için de “ $R^2$ ” ve “Düzeltilmiş  $R^2$ ” değerlerinin birbirine yakın olması deneysel veriler ile tahmin edilen değerler arasında uyum sağlandığını göstermiştir.

Çizelge 4.4 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için Faktöriyel deney tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri

| Özellik                             | Cevap değişkenleri      |                       |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                                     | % Renk giderimi, (Alan) | % Renk giderimi, (CU) |
| Standart Sapma                      | 0.018                   | 0.021                 |
| $R^2$ Değeri                        | 0.7756                  | 0.8124                |
| Düzeltilmiş $R^2$ Değeri (Adjusted) | 0.6354                  | 0.6951                |
| Hassasiyet (Adequate Precision)     | 8.667                   | 9.393                 |

Faktöriyel deney tasarımı sonunda sistemi tanımlayan faktörlerin katsayılarını içeren, pH ve sürenin kodlanmış değerlerini ifade eden denklemler sırasıyla eşitlik 4.1-4.2'de verilmiştir. % Renk giderimi (alan) eşitlik 4.1'de verilen model denklemi ve % renk giderimi (CU) için eşitlik 4.2'de verilen model denklemi kategorik Natural log modele uymaktadır.

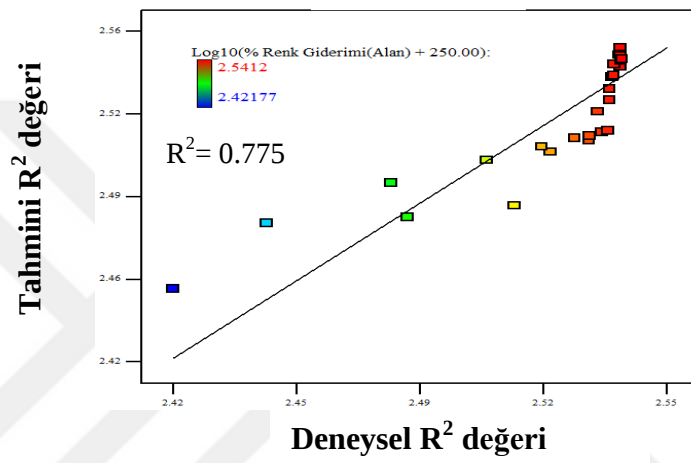
Kodlanmış değerlerle model denklemi:

$$\begin{aligned} \log_{10}(\% \text{ Renk giderimi (Alan)}+250) = & 2.52-0.022[A1]+ 8.454*10^{-3}[A2] \\ & -0.050[B1]-0.022[B2]-5.150*10^{-3}[B3]+4.587*10^{-3}[B4] +0.010[B5] \\ & +0.014[B6]+0.015[B7]+0.017[B8] \end{aligned} \quad (4.1)$$

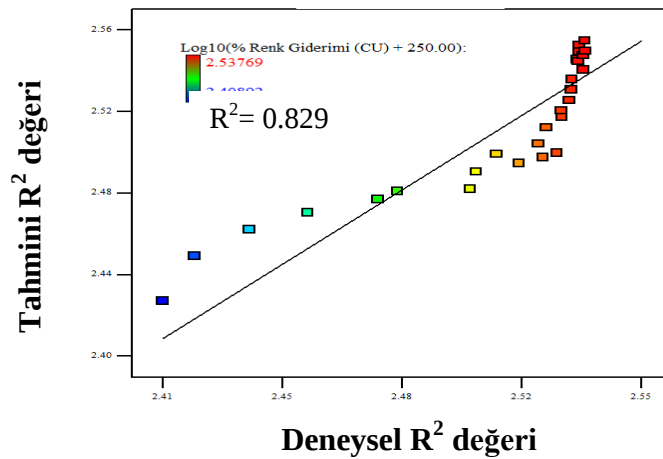
$$\begin{aligned} \log_{10}(\% \text{ Renk giderimi (CU)}+250) = & 2.51-0.035[A1]+0.015[A2]- \\ & 0.048[B1]-0.025[B2]-0.012[B3]-4.226*10^{-3}[B4]+6.141*10^{-3}[B5] \\ & +0.016[B6]+0.020[B7]+0.023[B8] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Burada, A<sub>1</sub>: 12.24-pH, A<sub>2</sub>: 7-pH, B<sub>1</sub>:10 dakika, B<sub>2</sub>:20 dakika, B<sub>3</sub>:30 dakika, B<sub>4</sub>:40 dakika, B<sub>5</sub>:50 dakika, B<sub>6</sub>:60 dakika, B<sub>7</sub>:70 dakika, B<sub>8</sub>:80 dakika'yı ifade etmektedir.

% Renk giderimi (alan) ve (CU) için uygun modelden elde edilen değerlerle (predicted) deneysel değerlerin (actual) ilişkisini grafiksel olarak ifade eden sonuçlar şekil 4.2 ve şekil 4.3'te verilmiştir. Modelden elde edilen veriler, deneysel verileri sırası ile % 77.5 ve % 82.9 oranında temsil ettiği görülmektedir (Şekil 4.2-4.3).



Şekil 4.2 % Renk giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değişimi



Şekil 4.3 % Renk giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değişimi

#### 4.2 (Ozon+UV) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

Ozon uygulamasında optimum pH olarak seçilen pH: 12.24'te (ozon+UV) ile arıtım yönteminde % renk giderimi [(alan) ve (CU)] gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları çizelge 4.5'te verilmiştir. 60 dakika boyunca, 10'ar dakikalık sürelerde örnekleme yapılmıştır. UV lambanın uygulama dalga boyu 254 nm'dir. pH:12.24'te sürenin % renk giderimine (alan) etkisi EK 8'de verilmiştir. 60 dakika sonunda % renk giderimi [(alan) ve (CU)] hesaplanmıştır. % Renk giderimi (alan) ve (CU) sırasıyla % 97.6 ve % 94.4'tür.

Çizelge 4.5 (Ozon+ UV) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (alan) ve (CU)

| Yöntem                         | Sıcaklık | pH    | t,<br>dakika | Alan  | % Renk<br>giderimi,<br>(Alan) | 456 nm<br>absorbans<br>(CU) | CU<br>kalibrasyon<br>denklemleri<br>$y=3673,7x$ | % Renk<br>giderimi,<br>(CU) |
|--------------------------------|----------|-------|--------------|-------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| O <sub>3</sub> /UV<br>(250 mL) | 11.6     | 12.24 | 0            | 158.8 |                               | 0.455                       | 1671.7                                          |                             |
|                                | 14.8     |       | 10           | 53.0  | 66.6                          | 0.180                       | 660.3                                           | 60.5                        |
|                                | 17.6     |       | 20           | 23.0  | 85.5                          | 0.096                       | 352.7                                           | 78.9                        |
|                                | 19.9     |       | 30           | 8.6   | 94.6                          | 0.048                       | 175.5                                           | 89.5                        |
|                                | 21.5     |       | 40           | 5.7   | 96.4                          | 0.036                       | 132.1                                           | 92.1                        |
|                                | 22.7     |       | 50           | 4.6   | 97.1                          | 0.031                       | 113.7                                           | 93.2                        |
|                                | 23.9     | 10.44 | 60           | 3.8   | 97.6                          | 0.025                       | 93.6                                            | 94.4                        |

Bu sonuçlar, tek başına ozon ile arıtım yöntemiyle karşılaştırıldığında (% 97.1 (alan) ve (% 92.9 (CU)), UV uygulamasının % renk giderimine (% 97.6 (alan) ve (% 94.4 (CU)) anlamlı bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Sadece UV uygulamasında atık suyun % renk gideriminde (alan) ve (CU) için sırasıyla % 4.1 ve % 4.8 renk giderimi elde edilmiştir (Çizelge 4.12)

### 4.3 (Ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

Etkili renk giderimi için, en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin bulunması gereklidir. Çünkü, düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde yeterli OH<sup>•</sup> üretilemez, yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde ise, üretilen OH<sup>•</sup> ile reaksiyona girerek renk giderimi için gerekli olan radikalleri tüketerek, renk giderim verimi düşecektir.(Anonim 2013). Bu sebeple, % renk giderimi üzerinde etkin olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini belirlemek için deney tasarımı yapılmıştır.

(Ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde, % renk giderimi [(alan) ve (CU)] deneyleri için öncelikle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi üzerine literatür araştırması yapılmıştır ve EK 9’da literatür sonuçları verilmiştir. Literatürden elde edilen sonuçlara göre 0.1-70 mM derişim, çalışma aralığı olarak belirlenmiştir. Deney tasarımı bu aralık kullanılmıştır (Çizelge 4.6).

(Ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtımda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve sürenin % renk giderimine [(alan) ve (CU)] etkisini gözlemek için, ANOVA testi sonuçları incelendiğinde; modellerin p değerinin < 0.0001 olması ve bu değerlerin 0.05’ ten küçük olması % 95 güven seviyesinde yer aldığını, böylece cevap değişkeni için de modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. B-süre ve B<sup>2</sup> (sürenin içsel etkileşimi) önemli model terimleridir (Çizelge 4.7-4.8). A: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, AB: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi-süre ve A<sup>2</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin içsel etkileşimi katkısının modele katkısı olmadığı görülmektedir. Ancak, tek değişkenli model kurulması söz konusu olmadığından model denkleminde bu değişkenlerde kullanılmıştır. % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için F değerinin sırasıyla 187.09 ve 34.69 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.7-4.8).

Çizelge 4.6 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisi, deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçlar (CCD)

| Std | Run | Blok | Faktör 1<br>A: $H_2O_2$<br>derişimi,<br>mM | Faktör 2<br>B: Süre,<br>dakika | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(Alan) | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(CU) |
|-----|-----|------|--------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1   | 1   | {1}  | 10.00                                      | 15                             | 59.2                                     | 68.2                                   |
| 5   | 2   | {1}  | 0.27                                       | 37.50                          | 87.2                                     | 83.3                                   |
| 12  | 3   | {1}  | 33.50                                      | 37.50                          | 94.4                                     | 90.2                                   |
| 3   | 4   | {1}  | 10.00                                      | 60                             | 98.0                                     | 95.0                                   |
| 4   | 5   | {1}  | 57.00                                      | 60                             | 96.0                                     | 92.8                                   |
| 13  | 6   | {1}  | 33.50                                      | 37.50                          | 93.9                                     | 89.0                                   |
| 6   | 7   | {1}  | 66.73                                      | 37.50                          | 93.6                                     | 89.3                                   |
| 10  | 8   | {1}  | 33.50                                      | 37.50                          | 94.4                                     | 89.8                                   |
| 9   | 9   | {1}  | 33.50                                      | 37.50                          | 93.9                                     | 88.8                                   |
| 8   | 10  | {1}  | 33.50                                      | 69.32                          | 97.2                                     | 94.0                                   |
| 11  | 11  | {1}  | 33.50                                      | 37.50                          | 94.0                                     | 89.0                                   |
| 7   | 12  | {1}  | 33.50                                      | 5.68                           | 37.1                                     | 33.3                                   |
| 2   | 13  | {1}  | 57.00                                      | 15                             | 63.2                                     | 57.8                                   |

Çizelge 4.7 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (alan) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak                | Karelerin<br>Toplamı | Serbestlik<br>Derecesi,df | Karelerin<br>Ortalaması | F<br>değeri | p-değeri<br>Prob>F | Yorum   |
|-----------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|-------------|--------------------|---------|
| Model                 | 4295.47              | 5                         | 859.09                  | 187.09      | < 0.0001           | Anlamlı |
| A- $H_2O_2$ derişimi  | 20.07                | 1                         | 20.07                   | 4.37        | 0.0749             |         |
| B- Süre               | 3002.13              | 1                         | 3002.13                 | 653.79      | < 0.0001           |         |
| AB                    | 4.88                 | 1                         | 4.88                    | 1.06        | 0.3367             |         |
| A <sup>2</sup>        | 24.52                | 1                         | 24.52                   | 5.34        | 0.0541             |         |
| B <sup>2</sup>        | 1268.30              | 1                         | 1268.30                 | 276.20      | < 0.0001           |         |
| Arta Kalan            | 32.14                | 7                         | 4.59                    |             |                    |         |
| Uyum Eksikliği        | 31.88                | 3                         | 10.63                   | 158.58      | < 0.0001           | Önemli  |
| Hata                  | 0.27                 | 4                         | 0.067                   |             |                    |         |
| Düzeltilmiş<br>toplam | 4327.61              | 12                        |                         |             |                    |         |

Çizelge 4.8 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (CU) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak               | Karelerin Toplamı | Serbestlik Derecesi,df | Karelerin Ortalaması | F değeri | p-değeri Prob>F | Yorum   |
|----------------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------|-----------------|---------|
| Model                | 3685.72           | 5                      | 737.14               | 34.69    | < 0.0001        | Anlamlı |
| A- $H_2O_2$ derişimi | 0.22              | 1                      | 0.22                 | 0.010    | 0.9225          |         |
| B- Süre              | 2622.43           | 1                      | 2622.43              | 123.42   | < 0.0001        |         |
| AB                   | 30.25             | 1                      | 30.25                | 1.42     | 0.2717          |         |
| A <sup>2</sup>       | 4.86              | 1                      | 4.86                 | 0.23     | 0.6469          |         |
| B <sup>2</sup>       | 1028.84           | 1                      | 1028.84              | 48.42    | 0.0002          |         |
| Arta Kalan           | 148.73            | 7                      | 21.25                |          |                 |         |
| Uyum Eksikliği       | 147.26            | 3                      | 49.09                | 133.39   | 0.0002          | Önemli  |
| Hata                 | 1.47              | 4                      | 0.37                 |          |                 |         |
| Düzeltilmiş toplam   | 3834.45           | 12                     |                      |          |                 |         |

% Renk giderimi (alan) ve (CU) için CCD tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri sırasıyla çizelge 4.9’da verilmiştir. İki cevap değişkeni için de standart sapma değerleri sırasıyla 2.14 ve 4.61’dir. Modelin  $R^2$  değeri, % renk giderimi (alan) için 0.9926, % renk giderimi (CU) için 0.9612 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda iki cevap değişkeni için de “ $R^2$ ” ve “Düzeltilmiş  $R^2$ ” değerlerinin birbirine yakın olması deneysel veriler ile tahmin edilen değerler arasında uyum sağlandığını göstermiştir.

Çizelge 4.9 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için CCD tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri

| Özellik                             | Cevap değişkenleri      |                       |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                                     | % Renk giderimi, (Alan) | % Renk giderimi, (CU) |
| Standart Sapma                      | 2.14                    | 4.61                  |
| $R^2$ Değeri                        | 0.9926                  | 0.9612                |
| Düzeltilmiş $R^2$ Değeri (Adjusted) | 0.9873                  | 0.9335                |
| Tahmini $R^2$ Değeri (Predicted)    | 0.9475                  | 0.7263                |
| Hassasiyet (Adequate Precision)     | 40.440                  | 18.400                |

CCD tasarımı sonunda sistemi tanımlayan faktörlerin katsayılarını içeren,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin kodlanmış değerlerini ifade eden denklemler sırasıyla eşitlik 4.3-4.4'te verilmiştir. % renk giderimi (alan) eşitlik 4.3'te verilen model denklemi ve % renk giderimi (CU) için eşitlik 4.4'te verilen model denklemi kuadratik ikinci derece modele uymaktadır.

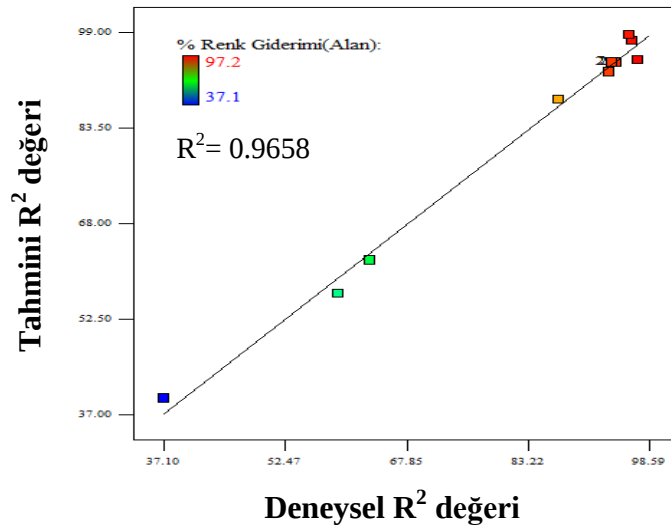
Kodlanmış değerlerle model denklemi:

$$(\% \text{ Renk giderimi (Alan)}) = +94.12 + 1.58A + 19.37B - 1.11AB - 1.88A^2 - 13.50B^2 \quad (4.3)$$

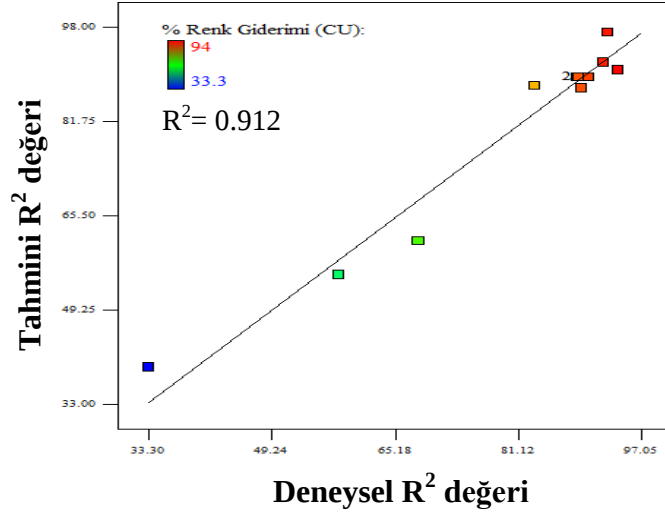
$$(\% \text{ Renk giderimi (CU)}) = +89.36 - 0.16A + 18.11B + 2.75AB - 0.84A^2 - 12.16B^2 \quad (4.4)$$

Burada, A:  $H_2O_2$  derişimi, mM, B: süreyi, dakikayı ifade etmektedir.

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için uygun modelden elde edilen değerlerle (predicted) deneysel değerlerin (actual) ilişkisini veren grafikler şekil 4.4 ve şekil 4.5'te verilmiştir. Modelin; yapılan deneyleri sırasıyla % 96.58 ve % 91.2 oranında temsil ettiği görülmektedir (Şekil 4.4-4.5).

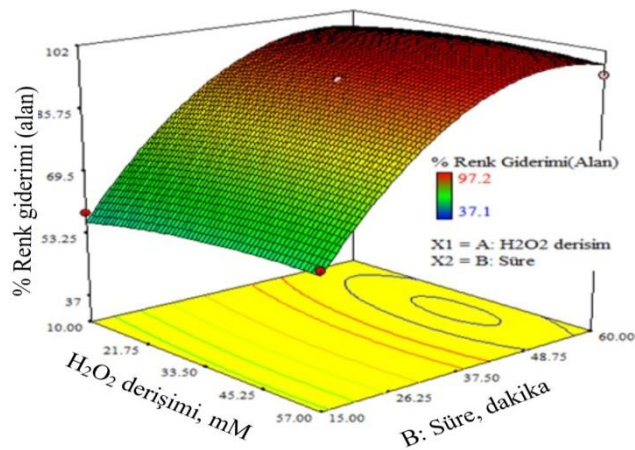


Şekil 4.4 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değişimi

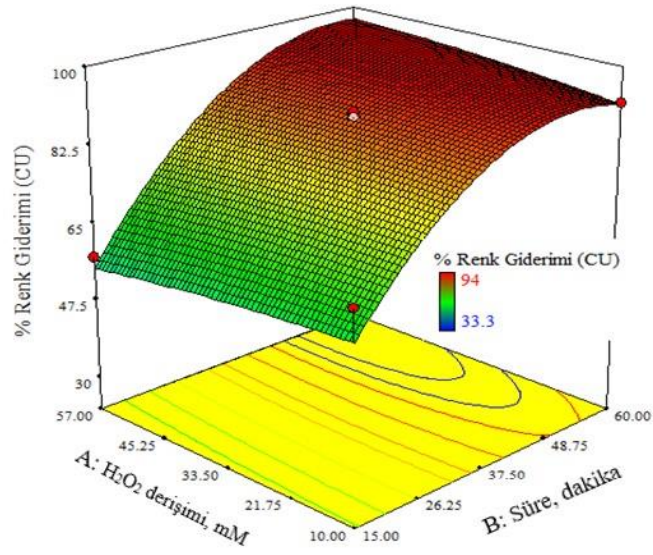


Şekil 4.5 ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde  $H_2O_2$  derişimi ve süre etkisinin, % renk giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değışimi

Cevap değışkenleri için tahmin edilen modellerin görselleştirilmesi cevap yüzey grafikleri ile gerçekleştirilmektedir (Bezerra vd. 2008). ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi [(alan) ve (CU)]  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin ikili etkisinin cevap yüzey grafikleri şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.6’ya göre % renk giderimi,  $H_2O_2$  derişiminin tüm değerlerinde sabit kalırken, sürenin artmasıyla artış göstermiştir. % Renk giderimi (CU) içinde aynı sonuçlar bulunmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.6  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin ( $O_3+H_2O_2$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı



Şekil 4.7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve sürenin (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (CU) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

Deney tasarımı ve modelleme çalışmaları sonrasında istenebilirlik fonksiyonuna göre optimizasyon çalışması yapılmıştır. (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde optimum noktalar ve deneysel doğrulama sonuçları çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu optimum noktalara ait % renk giderimi (alan) EK (10,11,12)'de verilmiştir.

Deneysel doğrulaması yapılan optimum noktalardan en uygununun, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 10 mM, süre 60 dakika olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.10 (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde belirlenen optimum noktaların % renk giderimi [(alan) ve (CU)] sonuçları

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derisimi, mM | Süre, dakika | Alan  | % Renk giderimi, (Alan) | 456 nm absorbans | % Renk giderimi, (CU) |
|--------------------------------------------|--------------|-------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| 10                                         | 0            | 158.4 | -                       | 0.453            | -                     |
| 10                                         | 10           | 66.6  | 58                      | 0.207            | 54                    |
| 10                                         | 60           | 3.2   | 98                      | 0.022            | 95                    |
| 15.29                                      | 0            | 157.1 | 98                      | 0.441            | -                     |
| 15.29                                      | 50           | 3.1   | 98                      | 0.03             | 94                    |

#### 4.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin tek başına % renk giderimi üzerinde etkisini görmek amacıyla, pH 12.24'te (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde belirlenen tasarım verileriyle deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.11' de renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisi verilmiştir. Ancak, tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisi ile model kurulamamıştır. Tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile arıtım % renk giderimi üzerinde etkili olmamıştır.

Çizelge 4.11 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçlar (CCD)

| Std | Run | Blok | Faktör 1<br>A: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>derişimi,<br>mM | Faktör 2<br>B: Süre,<br>dakika | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(Alan) | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(CU) |
|-----|-----|------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1   | 1   | {1}  | 10.00                                                           | 15                             | 0.63                                     | 0.45                                   |
| 5   | 2   | {1}  | 0.27                                                            | 37.50                          | 0.57                                     | 0.22                                   |
| 12  | 3   | {1}  | 33.50                                                           | 37.50                          | 0.63                                     | 0.45                                   |
| 3   | 4   | {1}  | 10.00                                                           | 60                             | 4.5                                      | 4.1                                    |
| 4   | 5   | {1}  | 57.00                                                           | 60                             | 1.14                                     | 0.45                                   |
| 13  | 6   | {1}  | 33.50                                                           | 37.50                          | 1.1                                      | 0.9                                    |
| 6   | 7   | {1}  | 66.73                                                           | 37.50                          | -                                        | -                                      |
| 10  | 8   | {1}  | 33.50                                                           | 37.50                          | 1.1                                      | 1.1                                    |
| 9   | 9   | {1}  | 33.50                                                           | 37.50                          | 0.6                                      | 0.5                                    |
| 8   | 10  | {1}  | 33.50                                                           | 69.32                          | -                                        | -                                      |
| 11  | 11  | {1}  | 33.50                                                           | 37.50                          | 0.7                                      | 0.6                                    |
| 7   | 12  | {1}  | 33.50                                                           | 5.68                           | 1.8                                      | 0.22                                   |
| 2   | 13  | {1}  | 57.00                                                           | 15                             | -                                        | -                                      |

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine, sadece UV, sadece 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+UV, O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi çizelge 4.12'de verilmiştir. Ayrıca, sadece UV ve sadece 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamalarıyla renk giderimi (alan), dalga boyu-absorbans grafiği EK 13'te, UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamalarıyla renk giderimi (alan), dalga boyu-absorbans grafiği EK 14'te verilmiştir.

Çizelge 4.12 % Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine tek UV, 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+UV ve O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi (pH: 12.24)

| Yöntem                                                    | Süre, dakika | % Renk giderimi, (Alan) | % Renk giderimi, (CU) |
|-----------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|
| UV                                                        | 60           | 4.1                     | 4.8                   |
| 10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                       | 60           | 4.5                     | 4.1                   |
| UV+ 10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | 60           | 5.1                     | 5.7                   |
| O <sub>3</sub> + 10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | 60           | 98                      | 95                    |
| O <sub>3</sub> + UV                                       | 60           | 97.6                    | 94.4                  |
| O <sub>3</sub> + UV + 10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 60           | 99                      | 97                    |

Elde edilen sonuçlar arasında en etkili yöntemlerin O<sub>3</sub>+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğu belirlenmiştir. UV uygulamasının renk gideriminde tek başına etkili olmadığı tespit edildiğinden, O<sub>3</sub>+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamasından, O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamasının biraz daha yüksek giderimle sonuçlanması, bu üç etkinin sinerjik etki göstermesi ile açıklanabilir. O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar.

#### 4.5 O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Katalitik Ozonlama Yöntemiyle % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

Atık suyun renk giderimi için FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile homojen katalitik ozonlama çalışması yapılmıştır. (O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile arıtım yönteminde % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için deney tasarım noktaları FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0.6-4 mM, pH: 2-14, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0-40 mM, süre: 0-60 dakika olarak belirlenmiştir (Gilpavas vd. 2019). (O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile arıtım yönteminde % renk giderimi üzerine FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O derişimi, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi üzerine  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi, pH,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları (CCD)

| Std | Run | Blok | Faktör 1<br>A: $FeSO_4.7H_2O$<br>derişimi, mM | Faktör 2<br>B: pH | Faktör 3<br>C: $H_2O_2$<br>derişimi,<br>mM | Faktör 4<br>D: Süre,<br>dakika | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(Alan) | Cevap 1<br>% Renk<br>Giderimi,<br>(CU) |
|-----|-----|------|-----------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 12  | 1   | {1}  | 2                                             | 13.50             | 20                                         | 30                             | 95                                       | 93                                     |
| 2   | 2   | {1}  | 3                                             | 11.00             | 10                                         | 15                             | 73                                       | 68                                     |
| 18  | 3   | {1}  | 2                                             | 8.50              | 20                                         | 3                              | 9                                        | 94                                     |
| 10  | 4   | {1}  | 4                                             | 8.50              | 20                                         | 30                             | 98                                       | 97                                     |
| 9   | 5   | {1}  | 0                                             | 8.50              | 20                                         | 30                             | 99                                       | 99                                     |
| 14  | 6   | {1}  | 2                                             | 8.50              | 40                                         | 30                             | 77                                       | 96                                     |
| 1   | 7   | {1}  | 3                                             | 11.00             | 30                                         | 15                             | 65                                       | 60                                     |
| 19  | 8   | {1}  | 2                                             | 8.50              | 20                                         | 30                             | 98                                       | 97                                     |
| 13  | 9   | {1}  | 2                                             | 8.50              | 0                                          | 30                             | 97                                       | 95                                     |
| 3   | 10  | {1}  | 3                                             | 6.00              | 30                                         | 45                             | 100                                      | 100                                    |
| 6   | 11  | {1}  | 1                                             | 6.00              | 30                                         | 15                             | 92                                       | 91                                     |
| 5   | 12  | {1}  | 3                                             | 6.00              | 10                                         | 45                             | 100                                      | 100                                    |
| 17  | 13  | {1}  | 2                                             | 8.50              | 20                                         | 30                             | 98                                       | 97                                     |
| 15  | 14  | {1}  | 2                                             | 8.50              | 20                                         | 0                              | 4.2                                      | 1                                      |
| 16  | 15  | {1}  | 2                                             | 8.50              | 20                                         | 60                             | 98                                       | 97                                     |
| 11  | 16  | {1}  | 2                                             | 3.50              | 20                                         | 30                             | 86                                       | 65                                     |
| 4   | 17  | {1}  | 1                                             | 11.00             | 10                                         | 45                             | 97                                       | 94                                     |
| 8   | 18  | {1}  | 1                                             | 6.00              | 10                                         | 15                             | 86                                       | 71                                     |
| 7   | 19  | {1}  | 1                                             | 11.00             | 30                                         | 45                             | 96                                       | 93                                     |

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için ANOVA testi sonuçları incelendiğinde, modelin p değerlerinin  $< 0.0001$  olması modellerde hatanın meydana gelme ihtimalinin  $< \% 0.01$  olduğunu ve bu değerlerin 0.05'ten küçük olması  $\% 95$  güven seviyesinde yer aldığını, böylece cevap değişkenleri için modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. % Renk giderimi (alan) modeli için D-süre, AB-  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-pH ve  $D^2$ -sürenin içsel etkileşimi önemli model terimleridir. % Renk giderimi (CU) modeli için B-pH, D-süre, AB- $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-pH, AD- $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-süre, BC-pH- $H_2O_2$  derişimi,  $B^2$ -pH'nin içsel etkileşimi ve  $D^2$ -sürenin içsel etkileşimi önemli model terimleridir. (Çizelge 4.14-4.15)

Çizelge 4.14 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi, pH ve sürenin etkisinin % renk giderimi (alan) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak                     | Karelerin Toplamı     | Serbestlik Derecesi,df | Karelerin Ortalaması  | F değeri | p-değeri Prob>F | Yorum   |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|-----------------|---------|
| Model                      | 0.38                  | 6                      | 0.063                 | 30.71    | < 0.0001        | Anlamlı |
| A- $FeSO_4.7H_2O$ derişimi | $2.469 \cdot 10^{-3}$ | 1                      | $2.469 \cdot 10^{-3}$ | 1.20     | 0.2947          |         |
| B- pH                      | $1.116 \cdot 10^{-3}$ | 1                      | $1.116 \cdot 10^{-3}$ | 0.54     | 0.4754          |         |
| D- Süre                    | 0.21                  | 1                      | 0.21                  | 100.19   | < 0.0001        |         |
| AB                         | 0.047                 | 1                      | 0.047                 | 22.92    | 0.0004          |         |
| AD                         | $7.825 \cdot 10^{-3}$ | 1                      | $7.825 \cdot 10^{-3}$ | 3.80     | 0.0749          |         |
| D <sup>2</sup>             | 0.14                  | 1                      | 0.14                  | 67.77    | < 0.0001        |         |
| Arta Kalan                 | 0.025                 | 12                     | $2.057 \cdot 10^{-3}$ |          |                 |         |
| Uyum Eksikliği             | 0.025                 | 10                     | $2.461 \cdot 10^{-3}$ | 71.63    | 0.0138          | Önemli  |
| Hata                       | $6.871 \cdot 10^{-5}$ | 2                      | $3.436 \cdot 10^{-5}$ |          |                 |         |
| Düzeltilmiş toplam         | 0.40                  | 18                     |                       |          |                 |         |

Çizelge 4.15 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi, pH,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisinin % renk giderimi (CU) için CCD tasarımı ile elde edilen ANOVA analizi sonuçları

| Kaynak                     | Karelerin Toplamı | Serbestlik Derecesi,df | Karelerin Ortalaması | F değeri | p-değeri Prob>F | Yorum        |
|----------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------|-----------------|--------------|
| Model                      | 10205.86          | 11                     | 927.81               | 51.32    | < 0.0001        | Anlamlı      |
| A- $FeSO_4.7H_2O$ derişimi | 2                 | 1                      | 2                    | 0.11     | 0.7492          |              |
| B- pH                      | 392               | 1                      | 392                  | 21.68    | 0.0023          |              |
| C- $H_2O_2$ derişimi       | 10.56             | 1                      | 10.56                | 0.58     | 0.4696          |              |
| D- Süre                    | 4608              | 1                      | 4608                 | 254.87   | < 0.0001        |              |
| AB                         | 564.06            | 1                      | 564.06               | 31.20    | 0.0008          |              |
| AC                         | 91.13             | 1                      | 91.13                | 5.04     | 0.0596          |              |
| AD                         | 663.06            | 1                      | 663.06               | 36.67    | 0.0005          |              |
| BC                         | 105.13            | 1                      | 105.13               | 5.81     | 0.0467          |              |
| BD                         | 18.06             | 1                      | 18.06                | 1        | 0.3508          |              |
| B <sup>2</sup>             | 425.36            | 1                      | 42.36                | 23.53    | 0.0019          |              |
| D <sup>2</sup>             | 3412.98           | 1                      | 3412.98              | 188.77   | < 0.0001        |              |
| Arta Kalan                 | 126.56            | 7                      | 18.08                |          |                 |              |
| Uyum Eksikliği             | 120.56            | 5                      | 24.11                | 8.04     | 0.1143          | Önemli değil |
| Hata                       | 6                 | 2                      | 3                    |          |                 |              |
| Düzeltilmiş toplam         | 10332.42          | 18                     |                      |          |                 |              |

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için CCD tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri sırasıyla çizelge 4.16’da verilmiştir. Her iki cevap değişkeni için de standart sapma değerlerinin küçük olması, verilerin ortalamaya yakın olduğunu göstermiştir. Modelin  $R^2$  değeri, % renk giderimi (alan) için 0.9659, % renk giderimi (CU) için 0.9389 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda iki cevap değişkeni için de “ $R^2$ ” ve “Düzeltilmiş  $R^2$ ” değerlerinin birbirine yakın olması deneysel veriler ile tahmin edilen değerler arasında uyum sağlandığını göstermiştir.

Çizelge 4.16 ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için CCD tasarımı standart sapma,  $R^2$  ve hassasiyet değerleri

| Özellik                             | Cevap değişkenleri      |                       |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                                     | % Renk giderimi, (Alan) | % Renk giderimi, (CU) |
| Standart Sapma                      | 0.059                   | 0.045                 |
| $R^2$ Değeri                        | 0.9659                  | 0.9389                |
| Düzeltilmiş $R^2$ Değeri (Adjusted) | 0.8466                  | 0.9083                |
| Hassasiyet (Adequate Precision)     | 12.416                  | 23.321                |

CCD tasarımı sonunda sistemi tanımlayan faktörlerin katsayılarını içeren, pH ve sürenin kodlanmış değerlerini ifade eden denklemler sırasıyla eşitlik 4.5-4.6’da verilmiştir. % Renk giderimi (alan) eşitlik 4.5’te verilen model denklemi kuadratik ln modele ve % Renk giderimi (CU) için eşitlik 4.6’da verilen model denklemi kuadratik modele uymaktadır.

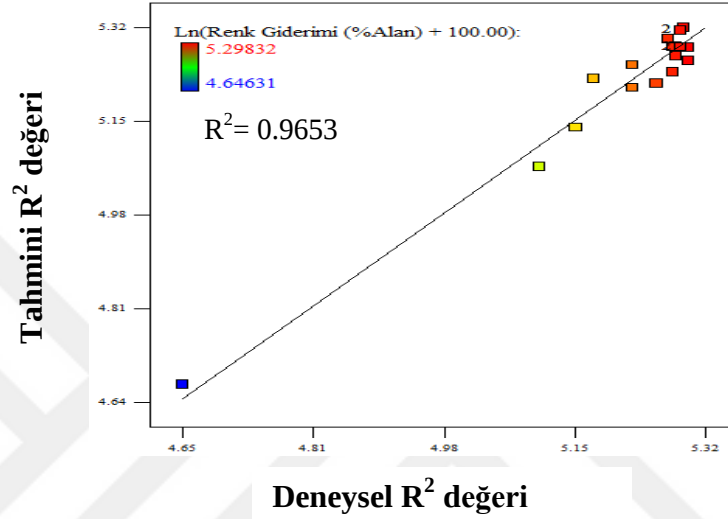
Kodlanmış değerlerle model denklemi:

$$\ln(\% \text{ Renk giderimi (Alan)}+100) = 5.28-0.012*A+ 0.012*B+ 0.16*D +0.11*AB + 0.044*AD -0.072D^2 \quad (4.5)$$

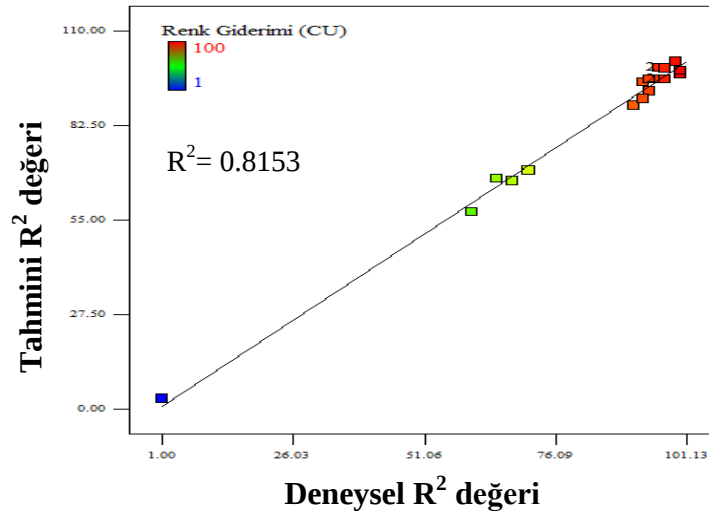
$$\% \text{ Renk Giderimi (CU)} = +97.84- 0.50*A+7.00*B+0.81*C+24.00*D +11.87*AB- 3.38* AC+12.88*AD-3.62*BC+2.12*BD-4.0*B^2-11.59*D^2 \quad (4.6)$$

Burada, A:  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi, mM, B: pH, C: $H_2O_2$  derişimi, mM, D: süreyi, dakikayı ifade etmektedir.

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] için uygun modelden elde edilen değerlerle (predicted) deneysel değerlerin (actual) ilişkisini veren grafikler sırasıyla şekil 4.8 ve şekil 4.9’da verilmiştir. Modelin; yapılan deneyleri sırasıyla % 96.53 ve % 81.53 oranında temsil ettiği görülmektedir (Şekil 4.8-4.9).

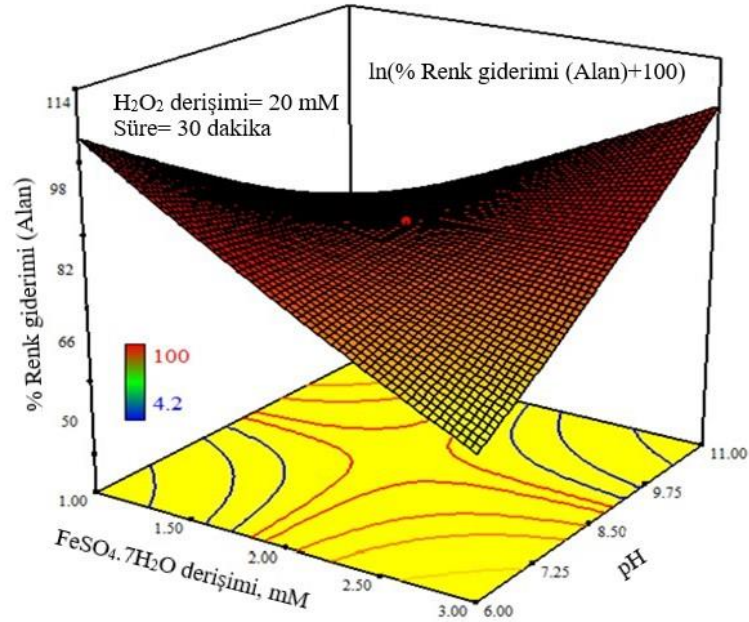


Şekil 4.8 (O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (alan) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değişimi



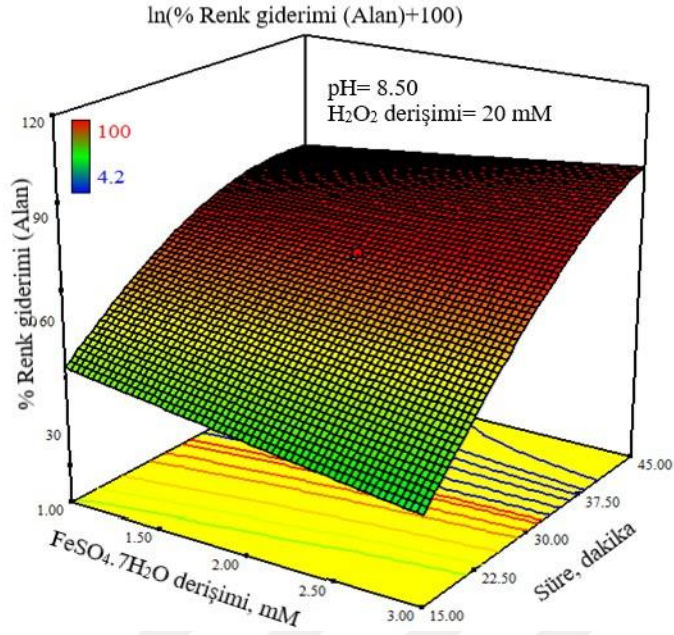
Şekil 4.9 (O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) için gözlenen deneysel verileri ile tahmin edilen değerlerin değişimi

( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (alan) üzerine  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-pH ve  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-sürenin ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin ve pH’ ın ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

Şekil 4.10’da % renk gideriminin  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin artan değerlerinde azaldığı, pH’ ın artan değerlerinde ise arttığı görölmektedir. pH’ın en düşük ve  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin en düşük değerinde, % renk gideriminin yüksek olması aynı zamanda, pH’ ın en yüksek,  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin en yüksek olduğu durumlarda yine renk gideriminin yüksek olması ilgi çekicidir.

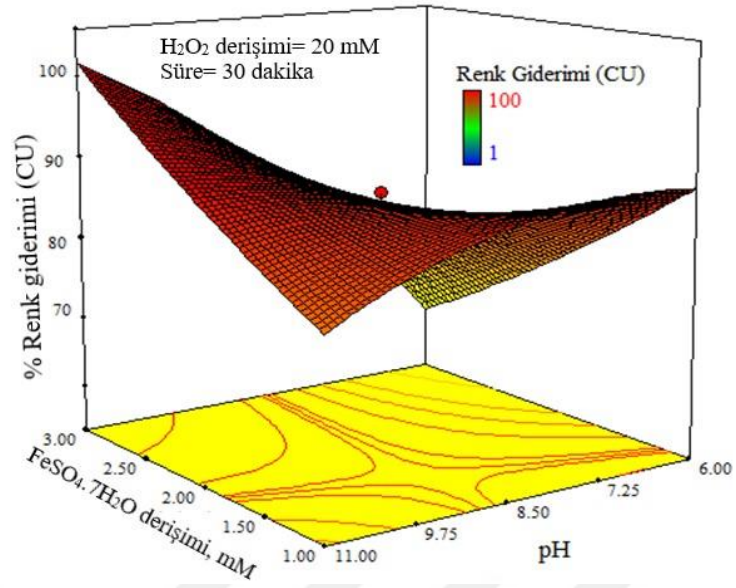


Şekil 4.11  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişiminin ve sürenin ( $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimine (alan) ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

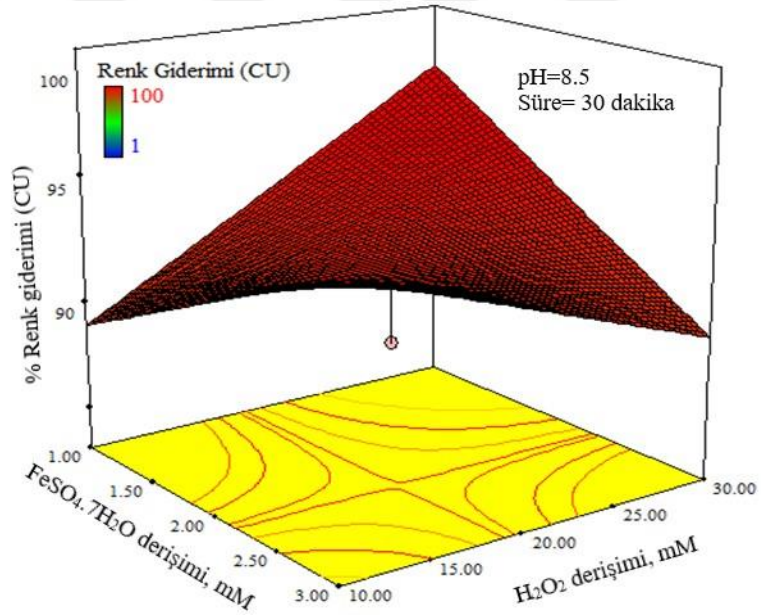
Şekil 4.11’de % renk giderimine (alan),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişiminin farklı noktalarından sabit etki gösterdiği, sürenin ise artan değerlerinde renk giderimini arttırdığı tespit edilmiştir. Bu ikili etkileşimde pH:8.5 ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi 20 mM’da sabit tutulmuştur.

( $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişimi-pH ve  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişimi- $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı şekil 4.12 ve 4.13’te verilmiştir.

Şekil 4.12’de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - pH etkileşimi eyer görüntüsündedir. % Renk gideriminin,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişiminin yüksek ve pH’ın yüksek olduğu durumlarda maksimum olduğu görülmektedir. En optimum nokta eyer görüntüsünün orta noktasındadır. Şekil 4.13’te  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  ikili etkileşimi, negatif etki göstermektedir. Optimum nokta her iki değişkenin orta noktalarına düşmektedir.

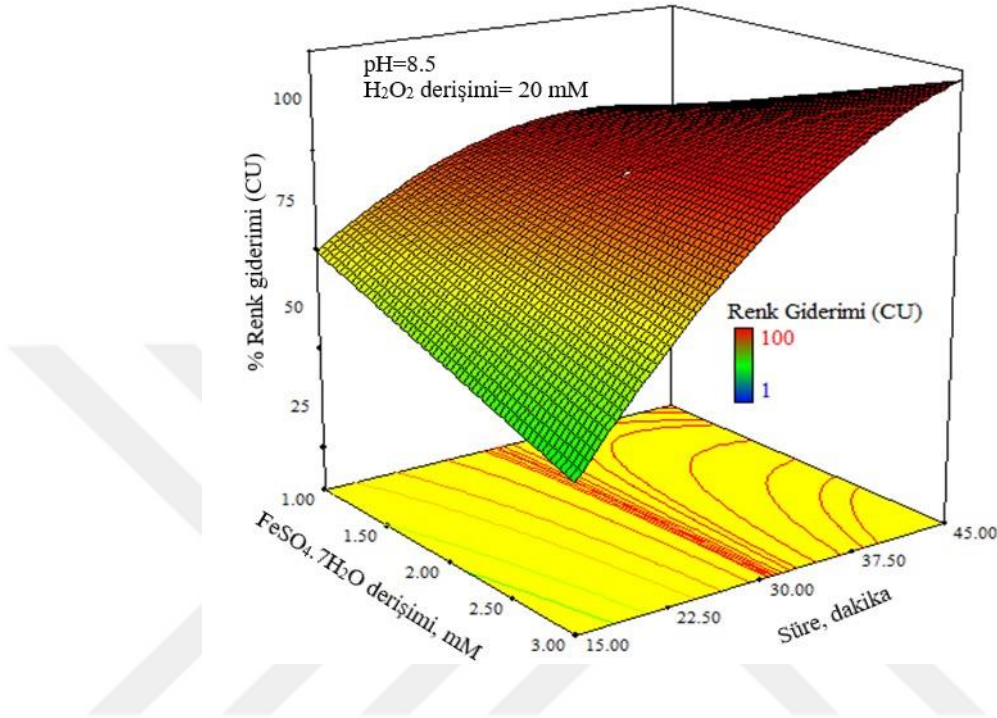


Şekil 4.12  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişiminin ve pH'ın ( $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı



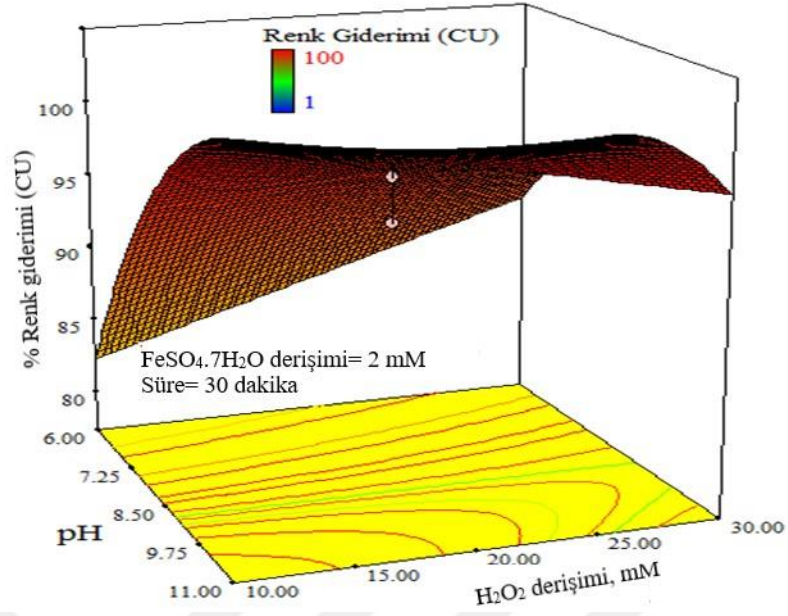
Şekil 4.13  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derişiminin ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminin ( $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi-sürenin ve pH- $H_2O_2$  derişimi ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin ve sürenin ( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

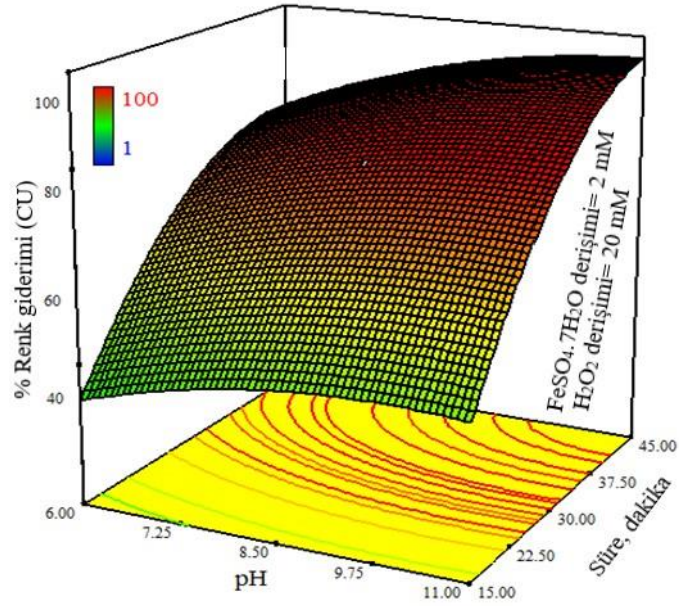
Şekil 4.14'te  $FeSO_4.7H_2O$  derişiminin artan oranlarından % renk giderimi negatif etkilenirken, sürenin artan oranlarından pozitif etkilenecek artış göstermiştir. Şekil 4.15 pH- $H_2O_2$  derişimi ikili etkileşimi bir maksimum eyer göstermekle birlikte, model denkleminde negatif etki göstermiştir. pH' ın artan değerleri renk giderimini artırmıştır.  $H_2O_2$  derişiminin 22.5-27.5 mM aralığında % renk giderimi artmıştır.



Şekil 4.15 pH ve  $H_2O_2$  derişiminin  $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  yöntemiyle % renk giderimi (CU) yöntemine ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı

( $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi (CU) üzerine pH ve sürenin ikili etkisinin cevap yüzey grafiğı şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'da pH-süre ikili etkileşiminde, pH değişkeni renk gideriminde sabit etki verirken, sürenin artan değerlerinde artış göstermiştir.

$O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  katalitik ozonlama ile arıtım yönteminde deneysel tasarım ve modelleme çalışmaları sonucu yapılan istenebilirlik optimizasyon uygulama sonuçları çizelge 4.17'de verilmiştir. Çizelge'de verilen optimum noktalarda deneysel çalışılarak deneysel doğrulama yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, en uygun koşulun  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi: 1 mM, pH:12.24,  $H_2O_2$  derişimi: 10 mM, süre: 60 dakika koşulları olabileceğı, ancak sürenin daha kısa olması açısından,  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi: 1.23 mM, pH:10.44,  $H_2O_2$  derişimi: 11 mM, süre: 42 dakikanın uygulama prosesinde ekonomik avantaj sağlayabileceğı düşünülmektedir.



Şekil 4.16 pH ve sürenin  $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  yöntemiyle % renk giderimi (CU) yöntemine ikili etkisinin cevap yüzey grafiği

Çizelge 4.17  $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  katalitik ozonlama ile arıtım yönteminde optimizasyon uygulama sonuçları

| $FeSO_4.7H_2O$<br>derişimi, mM | pH    | $H_2O_2$<br>derişimi,<br>mM | Süre,<br>dakika | % Renk<br>giderimi,<br>(Alan) | % Renk<br>giderimi,<br>(CU) |
|--------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 2.97                           | 10.73 | 10                          | 60              | 98                            | 96                          |
| 1                              | 12.24 | 10                          | 60              | 99                            | 98                          |
| 3                              | 12.24 | 10                          | 60              | 98.5                          | 96.5                        |
| 1.23                           | 10.44 | 11                          | 42              | 98                            | 96                          |

$FeSO_4.7H_2O$  katalizörü dışında,  $MnSO_4.H_2O$  tuzunda etkisi incelenmiş ve bölüm 4.6’ da sonuçlar tartışılmıştır.

#### 4.6 ( $O_3+UV+H_2O_2+ MnSO_4.H_2O$ ) ile Arıtım Yönteminde % Renk Giderimi [(Alan) ve (CU)]

Atık suyun renk giderimi için bir başka homojen kataliz olan  $MnSO_4.H_2O$  ile homojen katalitik ozonlama çalışması yapılmıştır.  $O_3+UV+H_2O_2+MnSO_4.H_2O$  yöntemiyle % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için deney tasarım noktaları  $FeSO_4.7H_2O$  katalizi için belirlenenen noktalarda çalışılmıştır. Çalışma aralığı;  $MnSO_4.H_2O$ : 0.6-4 mM, pH: 2-14,  $H_2O_2$ : 0-40 mM, süre: 0-60 dakika olarak belirlenmiştir.  $O_3+UV+H_2O_2+MnSO_4.H_2O$  yöntemiyle % Renk giderimi üzerine  $MnSO_4.H_2O$  derişimi, pH,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 ( $O_3+UV+H_2O_2+MnSO_4.H_2O$ ) ile arıtım yönteminde % renk giderimi üzerine  $MnSO_4.H_2O$  derişimi, pH,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ve deneysel sonuçları (CCD)

| $MnSO_4.H_2O$<br>derişimi,<br>mM | pH   | $H_2O_2$<br>derişimi,<br>mM | Süre,<br>dakika | % Renk<br>giderimi,<br>(Alan) | % Renk<br>giderimi,<br>(CU) |
|----------------------------------|------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0                                | 8.5  | 20                          | 30              | 99                            | 99                          |
| 1                                | 6    | 10                          | 15              | 83                            | 85                          |
| 1                                | 6    | 30                          | 15              | 87                            | 86                          |
| 1                                | 11   | 10                          | 45              | 96                            | 93                          |
| 1                                | 11   | 30                          | 45              | 92                            | 88                          |
| 2                                | 3.5  | 20                          | 30              | 40                            | 32                          |
| 2                                | 8.5  | 20                          | 0               | 7                             | 10                          |
| 2                                | 8.5  | 20                          | 30              | 87                            | 81                          |
| 2                                | 8.5  | 20                          | 30              | 84                            | 79                          |
| 2                                | 8.5  | 20                          | 30              | 85                            | 79                          |
| 2                                | 8.5  | 0                           | 30              | 92                            | 90                          |
| 2                                | 8.5  | 40                          | 30              | 61                            | 53                          |
| 2                                | 8.5  | 20                          | 60              | 97                            | 94                          |
| 2                                | 13.5 | 20                          | 30              | 94                            | 91                          |
| 3                                | 6    | 10                          | 45              | 45                            | 36                          |
| 3                                | 6    | 30                          | 45              | 50                            | 44                          |
| 3                                | 11   | 10                          | 15              | 40                            | 34                          |
| 3                                | 11   | 30                          | 15              | 57                            | 49                          |
| 4                                | 8.5  | 20                          | 30              | 85                            | 79                          |

Çizelge 4.18’de yer alınan verilerle modelleme ve optimizasyon çalışması yapılmış, ancak sonuç alınamamıştır. Bu çalışmada,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun eklenmediği noktada da çok yüksek % renk giderimi elde edilmiştir. pH: 8.5,  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi: 20 mM, süre: 30 dakika olduğu durumda % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için % 99 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç çizelge 4.13’te verilen  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tuzunun bulunmadığı durumla uyumludur. Burada karşılaştığımız temel sorun pH: 8.5,  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi: 20 mM, süre: 30 dakika yüksek % renk giderimi vermekle birlikte, çalışmamızın başlangıcında belirlediğimiz optimum pH noktasına uyum sağlamamaktadır. pH: 8.5 uygulama anlamında köpük oluşumunun yoğun olduğu pH aralığına düşmekte ve çalışma pratiğini yoğun anlamda etkilemektedir.

#### 4.7 KOİ Giderimi

Ozon ve ozon temelli deneylerde elde edilen en yüksek % renk giderimi koşullarında KOİ değerleri ölçülmüş ve % KOİ giderimi sonuçları çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19 Ozon ve ozon temelli arıtım deneyleri ile elde edilen KOİ değerleri ve % KOİ giderimi ve % renk giderimi [(Alan) ve (CU)]

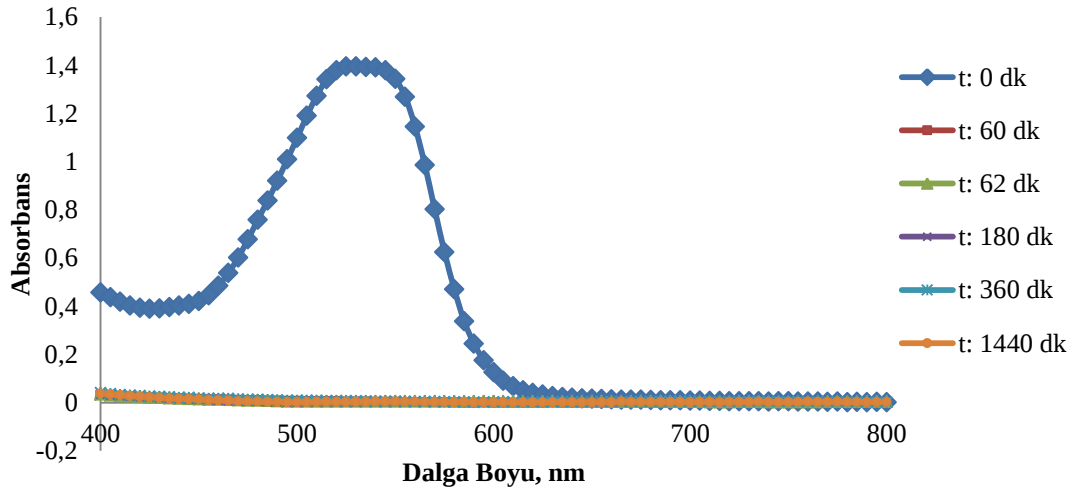
| Yöntem                                                                                                                    | Süre,<br>dakika | % Renk Giderimi<br>[(Alan) ve (CU)] | KOİ<br>(5 kat<br>seyreltme) | % KOİ<br>Giderimi |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| $\text{O}_3$                                                                                                              | 60              | 97.1, 92.9                          | (151-95)*5                  | 37                |
| $\text{O}_3 + \text{UV}$                                                                                                  | 60              | 97.6, 94.4                          | (151-101)*5                 | 33                |
| $\text{O}_3 + 10 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2$                                                                        | 60              | 98, 95                              | (130-90)*5                  | 31                |
| $\text{O}_3 + \text{UV} + 10 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2$                                                            | 60              | 99, 97                              | (130-85)*5                  | 35                |
| $\text{O}_3 + \text{UV} + 11 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2 + 1.23 \text{ mM } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 42              | 98, 96                              | (167-128)*5                 | 23                |
| $\text{O}_3 + \text{UV} + 20 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ mM } \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$     | 60              | 97, 94                              | (184-157)*5                 | 15                |

KOİ gideriminde ozonlama yöntemiyle maksimum % 37 giderim sağlanmıştır. KOİ giderimini arttırmak için bir alg türü olan *Chlorella vulgaris* kullanılarak ozonlama sonrası biyosorpsiyon yöntemi ile arıtım yapılmıştır. 1 saat ozonlamadan sonra *Chlorella vulgaris* ile renk giderimi (alan) yöntemiyle şekil 4.17’de, UV kuvvet ile gösterimi şekil 4.18’de, % renk giderimi [(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi çizelge 4.20’

de verilmiştir. Ozonlama (1 saat) peşine gerçekleştirilen biyosorpsiyon (24 saat) ile toplam 25 saatlik sürede % KOİ giderimi % 54.3'e yükselmiştir.

Çizelge 4.20 1 saat ozonlamadan sonra *Chlorella vulgaris* ile % renk giderimi [(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi

| O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon | Süre, dakika   | % Renk giderimi, (Alan) | % Renk giderimi, (CU) | KOİ (5 kat seyreltme) | % KOİ giderimi |
|--------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| 1 saat O <sub>3</sub>          | 60             | 97.6                    | 95                    | 151-95                | 37             |
| O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon | 62             | 97.6                    | 95.5                  | 151-95                | 37             |
| O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon | 180 (3 saat)   | 97.8                    | 96                    | 151-88                | 41.7           |
| O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon | 360 (6 saat)   | 98.5                    | 97                    | 151-81                | 46.4           |
| O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon | 1440 (24 saat) | 98.7                    | 97.4                  | 151-69                | 54.3           |



Şekil 4.17 Ozonlama ve *Chlorella vulgaris* ile renk gideriminde elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

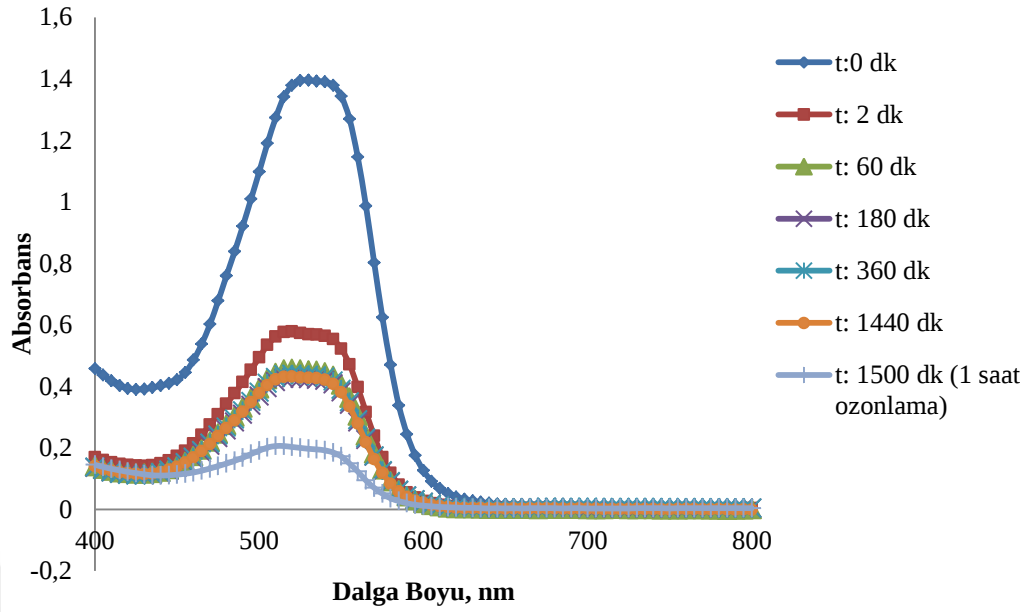


Şekil 4.18 Ozonlama ve *Chlorella vulgaris* ile renk giderimi (60-360 dakika)

24 saat biyosorpsiyon + 1 saat ozonlamadan sonra *Chlorella vulgaris* ile renk giderimi alan yöntemiyle şekil 4.19’da, UV kuvvet ile gösterimi şekil 4.20’de, % renk giderimi [(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi çizelge 4.21’de verilmiştir. Biyosorpsiyon ile şekil 4.20’de de görüldüğü üzere renkte herhangi bir değişiklik yoktur ancak % renk giderimi [(alan) ve (CU)] yöntemleriyle yaklaşık % 60-70 arasında giderim söz konusudur. Biyosorpsiyon ile 24 saat sonunda % KOİ giderimi 33.8’e kadar çıkmıştır fakat arkasından gerçekleştirilen 1 saat ozonlama ile % KOİ giderimi sağlanamamıştır.

Çizelge 4.21 *Chlorella vulgaris* ile 24 saat biyosorpsiyon +1 saat ozonlamadan sonra % renk giderimi [(alan) ve (CU)], % KOİ giderimi

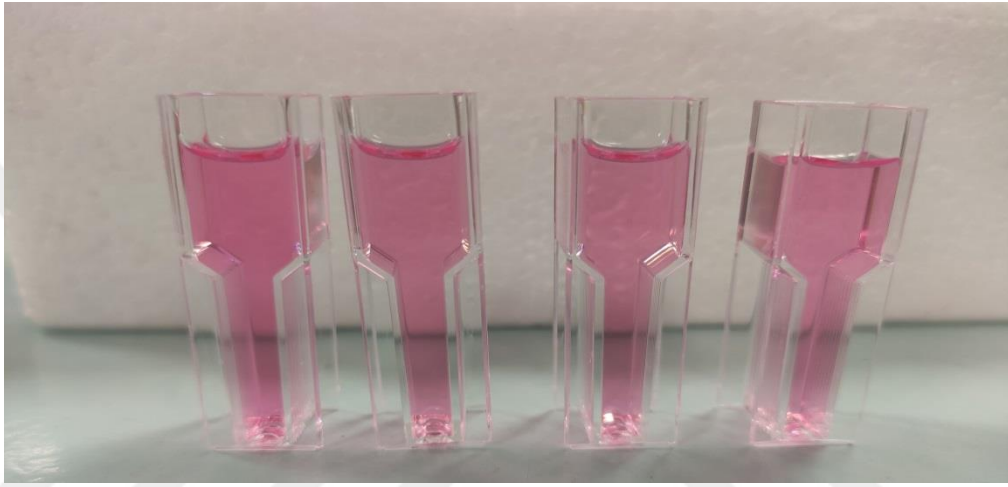
| Biyosorpsiyon + O <sub>3</sub> | Süre, dakika   | % Renk giderimi, Alan | % Renk giderimi, CU | KOİ (5 kat seyreltme) | % KOİ giderimi |
|--------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------|
| Biyosorpsiyon                  | 60 (1 saat)    | 69                    | 65                  | (151-128)*5           | 15.2           |
| Biyosorpsiyon                  | 180 (3 saat)   | 69                    | 65                  | (151-118)*5           | 22             |
| Biyosorpsiyon                  | 360 (6 saat)   | 69.5                  | 66                  | (151-115)*5           | 23.8           |
| Biyosorpsiyon                  | 1440 (24 saat) | 71                    | 67                  | (151-100)*5           | 33.8           |
| +1 saat ozonlama               | 1500 (25 saat) | 90                    | 80                  | (100-167)*5           | -              |



Şekil 4.19 *Chlorella vulgaris* ve ozonlama ile renk gideriminde elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

Atık suyun önce ozonlama sonra biyosorpsiyon ile arıtım ve önce biyosorpsiyon sonra ozonlama ile arıtım sonuçları birlikte incelendiğinde (Çizelge 4.20 ve 4.21); ozonlamanın renk gideriminde, biyosorpsiyonun KOİ gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir. Ozon, ileri oksidasyon yöntemlerinin içinde  $\text{OH}\cdot$  radikalleri vasıtasıyla hemen hemen en etkili yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, renk gideriminin yüksek olması (% 97.1) yanında, oksidasyon sırasında açığa çıkan farklı yapıdaki aromatik bileşiklerin suda organik kirliliği arttırması sonucunda, arıtılmış suyun KOİ değerleri beklenenin üzerinde kalmış, yani % KOİ giderimi yetersiz olmaktadır. Halbuki, ozon ile arıtım işleminden sonra uygulanan biyosorpsiyon işlemi, ortamda organik kirliliğe sebep olan birçok bileşiği, yüzeyinde tutarak sudan uzaklaşmasını sağlamakta, böylece arıtılan suyun KOİ değeri düşerken, yüksek KOİ giderimine (% 54.3) ulaşılmış olmaktadır. Bunun aksine, önce biyosorpsiyon işlemi uygulanan atık suyun renk giderimi (% 71), uzun sürede (24 saat) olmakta ve istenen seviyede gerçekleşmemektedir. Henüz parçalanmamış olan ve büyük molekül yapısına sahip, boyar maddeler sudan yeteri kadar uzaklaşmadığı için KOİ gideriminde (% 33.8) istenen seviyede olamamaktadır. Daha sonrasında uygulanan ozon ile oksidasyon

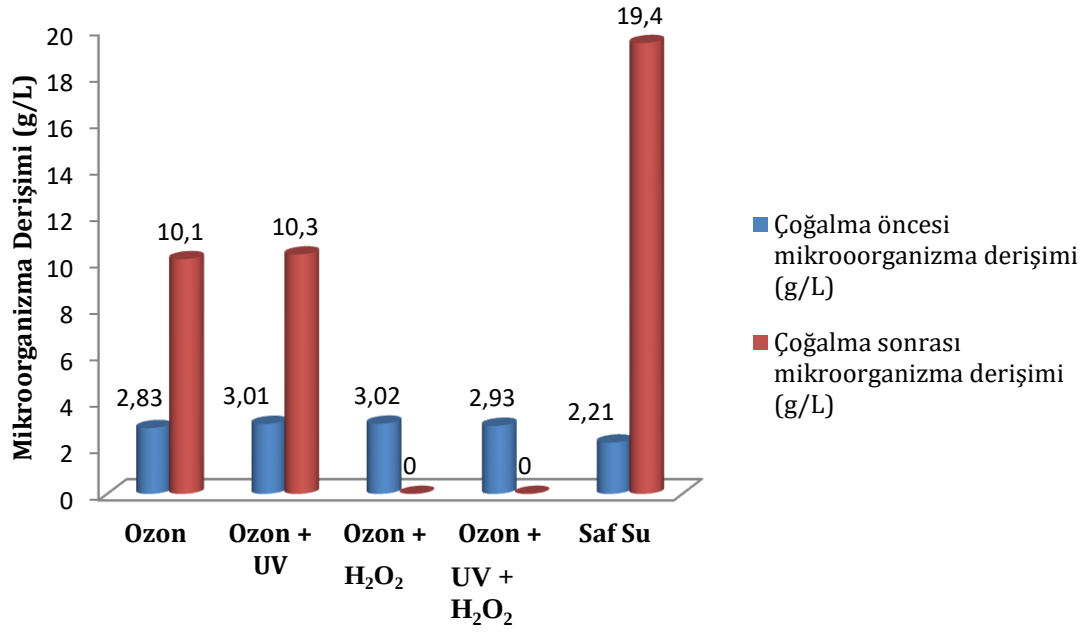
işleminde ozonun boyar maddeleri  $\text{OH}\cdot$  radikalleri yardımıyla kısa sürede parçalayarak, yüksek renk giderimine (% 90) ulaşılmasını sağlamıştır. Ancak, bu parçalanma sonrası oluşan yeni bileşikler, ortamda organik kirliliği artırdığından yüksek KOİ değerleri ölçülmüş ve bunun sonucu olarak, KOİ gideriminden söz edilememiştir. Bu doğrultuda, atık su arıtımında, önce ozonlama ile arıtım, sonrasında uygun bir mikroorganizma ile biyosorpsiyon yada biyobozunma işlemlerinin uygulanmasının daha yerinde bir karar olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.20 Biyosorpsiyon ile renk giderimi (0-360 dakika)

#### 4.8 Arıtılmış Atık Suda Zehirlilik Ölçümü

Ozon, ozon+UV, ozon+ $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozon+UV+ $\text{H}_2\text{O}_2$  ile arıtım yöntemleri uygulanarak renk giderimi gerçekleştirilmiş suların zehirlilik ölçümü yapılmış; bir başka deyişle, bu sularda herhangi bir canlının yaşayıp yaşayamayacağını test edilmesi amacıyla *Pseudomonas putida* KT2440 bakterisi kullanılmıştır. Bu mikroorganizmayı içeren 100 mL hacminde çözeltiler ve saf su  $30^\circ\text{C}$ , 150 rpm'de orbital çalkalayıcıda 28 saat boyunca çalkalanarak mikroorganizmaların çoğalması sağlanmıştır. 28 saat sonunda ortamlardan 2 mL örnekler alınarak UV-VIS spektrofotometrede 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür ve yaş hücre derişimi-absorbans kalibrasyon denkleminde yerine konularak mikroorganizma derişimi belirlenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 Ozon, Ozon+UV, Ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile renk giderimi gerçekleştirilmiş mikroorganizma içeren 100 mL hacminde çözeltiler ve saf suda çoğalma öncesi ve çoğalma sonrası derişimleri (T=30°C, 150 rpm, t<sub>çoğalma</sub>=28 saat)

Şekil 4.21 incelendiğinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin arıtım yönteminde mikroorganizma üzerinde tamamen olumsuz etki yaptığı ve ortamda hiç mikroorganizma çoğalması gerçekleşmediği görülmektedir. Ozon ve (ozon+UV) ile arıtım yöntemleri sonucunda elde edilen sularda, sırasıyla; 10.1 ve 10.3 g/L derişiminde çoğalma görülmektedir. *Pseudomonas putida*'nın saf suda 19.4 g/L çoğalabildiği ve saf suda, 30 °C 28 saat sonunda % 88 mikroorganizma çoğalması (2.21 → 19.4 mg/L) gerçekleşirken, arıtılmış suda (2.83 → 10.1 mg/L) % 72 ve (ozon+UV) ile arıtılmış suda (3.01 → 10.3 mg/L) % 71 oranında mikroorganizma çoğalması gözlenmiştir.

Ozon ile arıtım sonrasında uygulanan biyosorpsiyon işlemi ile KOİ gideriminin artması, bu bileşik yöntemle zehirliliğin de olabildiğince azalacağı ve *Pseudomonas putida*'nın saf sudaki çoğalma miktarına ulaşacağı yaklaşımlarını doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, ozon ile arıtım ve sonrasında uygulanan biyosorpsiyon (*Chlorella vulgaris*) ile arıtım yöntemlerinin hem renk giderimi, hem KOİ giderimi, hem de zehirlilik (*P.putida*) açısından bakıldığında, bir tekstil fabrikası atık suyunun arıtımında kullanabileceği ve bu arıtılan suyun çevreye deşarj edilmesinde bir sakınca görülmedği söylenebilir.



## 5.SONUÇ

Bu çalışmada, Bursa'daki bir tekstil fabrikasının S.S Yellow 3RF, S.S Red 3 BF, Reactive Blue 221 boyları içeren atık suyu kullanılmıştır. Ozon ve ozon temelli (ozon+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV, ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV+FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve ozon+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV+MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) yöntemler denenmiştir. Sisteme ozon havadaki oksijeni kullanan bir ozon üretici ve ozon dağıtıcı yardımıyla sağlanmıştır. İşletme parametreleri; pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, katalizör türü, derişimi ve tepkime süresi olarak seçilmiştir. Atık suyun renk analizi hem APHA 2120 C standart metotuna göre hemde spektrumun altındaki alan ölçülerek UV-VIS spektrofotometresiyle belirlenmiş ve % renk giderimleri hesaplanmıştır. KOİ ölçümleri cihaz ve standart kitler yardımıyla yapılmış ve % KOİ giderimi hesaplanmıştır. Ayrıca arıtılmış suyun zehirliliği mikrobiyal olarak incelenmiştir.

Atık suyun % renk giderimi için deney tasarımı kullanılmış ve D-optimal tasarım yapılmıştır. Deney tasarımı için Stat-Ease Design-Expert 7.0.0 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, ABD) yazılım programı kullanılmıştır. Ozon yönteminde pH ve sürenin, renk giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deney tasarımında D- Optimal tasarım altında Faktöriyel metod kullanılmıştır. Atık suyun % renk giderimi için bağımsız değişkenler pH ve süre olarak belirlenmiştir. pH (12.24, 7, 2) 3 kategorik seviye ve süre (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90) 9 kategorik seviye olarak seçilmiş ve 27 çalışma noktası oluşturulmuştur. Deneyler üç tekrar şeklinde gerçekleşip, ortalama sonuçlar alınmıştır. Her 10 dakikada bir alınan örnekler 0.45 µm PVDF özelliğine sahip filtreden geçirilerek UV spektrofotometre cihazında analizlenmiştir. Analiz sonucunda spektrumun altında kalan alandan hesaplanan % renk giderimi (alan) ve 456 nm' de absorbans değerinden % renk giderimi (CU) ( $y=3673,7x$ ) hesaplanmıştır.

Ozonlama yöntemiyle pH ve sürenin % renk giderimine (alan) ve (CU) etkisi sonuçları incelendiğinde optimum nokta, pH 7 ve pH 12.24'te 60 dakika olarak belirlenmiştir. Ancak pH 7'de atık su yüzeyinde aşırı köpük oluşumu, homojen karışım olup olmadığının anlaşılmaması ve numune alırken köpük kontaminasyonu sebebiyle çalışmalara pH 12.24'te devam edilmiştir. Atık su ozonlama sistemlerinde en çok

karşılaşılan işletme problemi köpük oluşumu ile kalsiyum oksalat, kalsiyum karbonat ve demir hidroksitin reaktörü, tesisatı valfleri ve pompaları kolayca tıkanmasıdır (Kiang ve Metry 1982, Sevimli 2000). Ayrıca genel olarak; nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH'larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH' larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır (Eren ve Aniş 2006, Sevimli ve Sarıkaya 2002).

Ozon uygulamasında optimum pH olarak seçilen, pH: 12.24' te (ozon+UV) yöntemiyle % renk giderimi [(alan) ve (CU)] gerçekleştirilmiş ve UV lambanın uygulama dalga boyu 254 nm'dir. Bu yöntem ile % renk giderimi [(alan) ve (CU)] sırasıyla % 97.6 ve % 94.4' tür. Literatürde yapılan çalışmada, gerçek saç boyası atık suyunun renk giderimi çalışmaları ozon+UV (ozon dozu: 40 mg/L) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve pH 7.3' te 90 dakikada % 90 renk giderimi elde edilmiştir (Bessegato vd. 2018).

Etkili renk giderimi için en uygun  $H_2O_2$  derişiminin bulunması gereklidir. Çünkü düşük  $H_2O_2$  derişiminde yeterli  $OH^\bullet$  üretilemez, yüksek  $H_2O_2$  derişiminde ise üretilen  $OH^\bullet$  ile reaksiyona girerek renk giderimi için gerekli olan radikalleri tüketerek, renk giderim verimi düşecektir.(Anonim 2013). Bu sebeple % renk giderimi üzerinde etkin  $H_2O_2$  derişimini belirlemek için deney tasarımı yapılmıştır.

(Ozon +  $H_2O_2$ ) yöntemiyle % renk giderimi [(alan) ve (CU)] deneyleri için öncelikle  $H_2O_2$  derişimi üzerine literatür araştırması yapılmıştır. Literatürden elde edilen sonuçlara göre 0.1-70 mM derişim, çalışma aralığı olarak belirlenerek CCD tasarım yapılmıştır. 10 mM-60 dakika, 15.29 mM-50 dakika olarak optimum noktalar belirlenmiştir ve 10 mM-60 dakika için % renk giderimi alan ve CU için sırasıyla % 98, % 95' tir. 15.29 mM-50 dakika için % renk giderimi alan ve CU için sırasıyla % 98, % 94 elde edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmada, Reactive Yellow 145, Reactive Red 195, Reactive Blue 221 boyları ile hazırlanan sentetik sulu çözeltinin % renk giderimi ileri oksidasyon proseslerinden  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  ile gerçekleştirilmiştir. pH 12'de 0.125 g/L başlangıç boya derişimine sahip boya karışımına 1.96 g/L ozon uygulandığında 10

dakikada % 89 renk giderimi,  $O_3/5$  mM  $H_2O_2$  ile % 90,  $O_3/10$  mM  $H_2O_2$  ile % 82 renk giderimi elde edilmiştir (Bilinska vd. 2017). Literatürde yapılan diğer bir çalışmada, gerçek tekstil atık suyunun renk giderimi çalışmaları ozon+  $H_2O_2$  yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve pH 9'da, 5 mg/L  $H_2O_2$ , ile 15 dakikada % 99 renk giderimi elde edilmiştir (Solmaz 2006).

% Renk giderimi [(alan) ve (CU)] üzerine 60 dakikada tek UV ile % 4.1, % 4.8, tek 10 mM  $H_2O_2$  derişimi ile % 4.5, % 0.45, UV+10 mM  $H_2O_2$  ile % 5.1, % 5.7,  $O_3$ +10 mM  $H_2O_2$  ile % 98, % 95,  $O_3$ +UV ile % 97.6, % 94.4 ve  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$  ile % 99,% 97 elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasında en etkili yöntemlerin  $O_3$ +10 mM  $H_2O_2$  ve  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$  olduğu belirlenmiştir. UV uygulamasının renk gideriminde tek başına etkili olmadığı tespit edildiğinden,  $O_3$ +10 mM  $H_2O_2$  uygulamasından,  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$  uygulamasının biraz daha yüksek giderimle sonuçlanması, bu üç etkinin sinerjik etki göstermesi ile açıklanabilir.  $O_3$  +UV+  $H_2O_2$  prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. Literatürde yapılan çalışmada, gerçek saç boyası atık suyunun renk giderimi çalışmaları ozon+UV+ $H_2O_2$  yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve pH 7.3' te, 90 dakikada, 40 mg/L ozon dozu ve 0.3 mM  $H_2O_2$  ile % 90 renk giderimi elde edilmiştir (Bessegato vd. 2018). Literatürde yapılan diğer bir çalışmada, gerçek tekstil atık suyunun renk giderimi çalışmaları ozon+UV+ $H_2O_2$  yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve pH 10.6'da, 60 dakikada 293 mg/L ozon dozu ve 50 mM  $H_2O_2$  ile % 95 renk giderimi elde edilmiştir (Arslan ve Balcıoğlu 2001). Literatürde yapılan diğer bir çalışmada, Reactive Yellow 145, Reactive Red 195, Reactive Blue 221 boyları ile hazırlanan sentetik sulu çözeltinin % renk giderimi ileri oksidasyon proseslerinden ozon+UV+ $H_2O_2$  ile gerçekleştirilmiştir. pH 12'de 0.125 g/L başlangıç boya derişimine sahip boya karışımına 1.96 g/L ozon uygulandığında 10 dakikada  $O_3$ +UV+5 mM  $H_2O_2$  ile % 83.1,  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$  ile % 88.6 renk giderimi elde edilmiştir (Bilinska vd. 2017). Yapılan çalışmaların literatürden seçme çalışmalarla karşılaştırması EK 20'de verilmiştir.

Atık suyun renk giderimi için  $FeSO_4.7H_2O$  ile homojen katalitik ozonlama çalışması yapılmıştır. ( $O_3$ +UV+  $H_2O_2$ +  $FeSO_4.7H_2O$ ) yöntemiyle % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için deney tasarım noktaları  $FeSO_4.7H_2O$ : 0.6-4 mM, pH: 2-14,  $H_2O_2$ :0-40 mM,

süre:0-60 dakika olarak belirlenmiştir (Gilpavas vd. 2019).  $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  yöntemiyle % renk giderimi üzerine  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi, pH,  $H_2O_2$  derişimi ve sürenin etkisinin deneysel tasarım noktaları ile CCD tasarım yapılmıştır.  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi: 1 mM, pH:12.24,  $H_2O_2$  derişimi: 10 mM, süre: 60 dakika ve  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi: 1.23 mM, pH:10.44,  $H_2O_2$  derişimi: 11 mM, süre: 42 dakika olarak optimum noktalar belirlenmiştir. Sürenin daha kısa olması açısından  $FeSO_4.7H_2O$  derişimi: 1.23 mM, pH:10.44,  $H_2O_2$  derişimi: 11 mM, süre: 42 dakikanın uygulama prosesinde ekonomik avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir. Literatür yapılan çalışmada, pH 4.5' te, 45 dakikada, 24.26 mM  $H_2O_2$  ve  $1.7 Fe^{+2}$  ile fenton ve fotofenton yöntemleri ile % renk giderimi sırasıyla % 96.17 ve % 97.27 elde edilmiştir (Gilpavas vd. 2019). Literatürde gerçek bir atık su kullanılarak  $O_3+UV+H_2O_2+FeSO_4.7H_2O$  katalitik ozonlama ile arıtım yöntemine ve bu arıtım yöntemiyle optimizasyon çalışmasını inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Atık suyun renk giderimi için bir başka homejen katalitiz olan  $MnSO_4.H_2O$  ile homojen katalitik ozonlama çalışması yapılmıştır. ( $O_3+UV+H_2O_2+MnSO_4.H_2O$ ) yöntemiyle % renk giderimi [(alan) ve (CU)] için deney tasarım noktaları  $FeSO_4.7H_2O$  katalizi için belirlenenen noktalarda çalışılmıştır. Çalışma aralığı;  $MnSO_4.H_2O$ : 0.6-4 mM, pH: 2-14,  $H_2O_2$ :0-40 mM, süre: 0-60 dakika olarak belirlenmiş ve CCD tasarım yapılmıştır. Elde edilen verilerle modelleme ve optimizasyon çalışması yapılmış, ancak sonuç alınamamıştır. Literatürde gerçek bir atık su kullanılarak  $O_3+UV+H_2O_2+MnSO_4.H_2O$  katalitik ozonlama ile arıtım yöntemi çalışmasını inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Geçiş metali iyonlarının homojen sistemde kullanımı sınırlı olması sebebiyle geçiş metali iyonlarının çoğu çevreye zararlıdır ve işlenmiş atık sudan ayrılması gerekir. Geçiş metal iyonlarının ayrılması, sudaki konsantrasyonları çok düşük olduğu için zor bir iş ve bunun üstesinden gelmek için, ayrılması kolay oldukları ve katalitik aktiviteyi daha uzun süre koruyabildiği için katı katalizörler kullanılabilir (Ghughe ve Saoha, 2018).

Tekstil atık su kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlara modeller oturulduktan sonra yapılan ANOVA çalışmaları renk giderimi açısından F değerlerinin, % 95 güven seviyesinde ve p değerlerinin de 0.05'ten düşük olduğu için elde edilen modellerin deney sonuçlarına iyi uyduğu ve istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucu doğrulanmıştır. Çalışmalarda bulunan düzeltilmiş  $R^2$  değerleri ile  $R^2$  değerinin yakın olduğu görülmüştür.

KOİ gideriminde  $O_3$  ile % 37,  $O_3$ +UV ile % 33,  $O_3$ +10 mM  $H_2O_2$  ile % 31,  $O_3$ +10 mM  $H_2O_2$ +UV ile % 35,  $O_3$ +11 mM  $H_2O_2$ +UV+1.23 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile % 23,  $O_3$ +20 mM  $H_2O_2$ +UV+2 mM  $MnSO_4 \cdot H_2O$  ile % 15 elde edilmiştir. Ozon yöntemiyle maksimum % 37 giderim sağlanmıştır. KOİ giderimini arttırmak için liyofilize edilmiş *Chlorella vulgaris* ile 24 saat biyosorpsiyon deneyi yapılmıştır. Ozon yöntemiyle rengi giderilmiş atık suyun pH' ı 2' ye düşürülmüş ve 100 mL' sine 0.1 g *Chlorella vulgaris* eklenmiştir. Ozonlama yöntemiyle maksimum % 37 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ozonlamaya ardışık biyosorpsiyon ile % KOİ giderimi artarak % 55'e ulaşılmıştır. Sadece biyosorpsiyon ile % 60-70 arasında renk giderimi ve 24 saat sonunda % 33.8 KOİ giderimi sağlanmıştır. Kromofor, bir molekülün renginden sorumludur ve nitro ( $R.NH_2$ ), nitrozo ( $-N_2O$ ), azo ( $-N=N-$ ), karbonil ( $C=O$ ), etilenik çifte bağ ( $-C=C-$ ), tiyokarbonil ( $-C=S$ ) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur. Ayrıca boyar maddede oksokrom, amino ( $-NH_2$ ), yer değiştiren amino ( $NHR, -NR_2$ ), hidroksil ( $-OH$ ), metoksil ( $-OCH_3$ ), sülfonik ( $SO_3H$ ) ve karboksil ( $COOH$ ) gruplarının da bulunması gerekir. Yapılan çalışmada atık suyun rengini oluşturan kromofor ve oksokrom grupları arıtım yöntemleri ile kırılmış ancak KOİ gideriminde, sudaki yükseltgenebilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarına ihtiyaç duyulmaktadır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddelerin  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya, azotlu organik maddelerin ise  $NH_3$ 'e dönüşmesi gerekmektedir.

Mikroorganizma çalışmalarında ozon, ozon+UV, ozon+ $H_2O_2$ , ozon+UV+ $H_2O_2$  yöntemleri ile renk giderimi gerçekleştirilmiş suların canlılar için yaşanılabilir olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla, bu sulara *Pseudomonas putida* isimli mikroorganizmalar eklenmiştir. Ozon, ozon+UV ile ozon+ $H_2O_2$ , ozon+UV+ $H_2O_2$  yöntemlerine kıyasla daha fazla mikroorganizma üremiştir. Ozon+ $H_2O_2$ ,

ozon+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemlerinde mikroorganizma çoğalamamıştır. Bunun sebebi olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in etkisi olduğu düşünülmüştür. Hidrojen peroksit ağartma, sterilizasyon işlemlerinde kullanılır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, yapısı gereği irritasyona neden olur ve bu da maruz kalan dokunun zarar görmesi ile sonuçlanabilir. Bu durumda uygulanacak dozların güvenli olması önem taşır. Literatürde yer alan çalışmada mikroorganizma çalışmalarında yumurta kabuğu, liken ve ozonlama ile Remazol Brilliant Blue R (RBBR) giderimi gerçekleştirilmiş çözeltilere, *Pseudomonas putida* mikroorganizmalar eklenmiştir. RBBR giderimi uygulama yöntemi ile çözeltiye geçen veya çözeltide oluşan bileşenlerin sağlamlasını yapmak amacıyla RBBR giderimi yapılmış çözeltilerin derişimine eşdeğer derişimlerde seyreltik sentetik çözeltiler hazırlanarak bu çözeltilerde de mikroorganizmalar çoğaltılmıştır. Ozon yöntemi ile RBBR giderimi yapılmış çözeltide ve eşdeğer çözeltisine kıyasla ihmal edilebilir düzeyde az bakteri üremiştir. Buradan ozonlama ile RBBR gideriminin bakterilerin yaşam kalitesini kayda değer düzeyde olumlu veya olumsuz etkilemediği sonucu çıkarılmıştır (Uzel 2018).

Ozon ve ozon temelli yöntemler kullanılarak oksidasyonda kullanılan ve kullanılmayan ozon miktarları hesaplanmıştır. Oksidasyonda kullanılmayan ozon miktarı % 33-38 oranındadır. Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde, uygulanan ozonun bazen büyük bir kısmı reaksiyona girmeden reaktörü terk etmektedir. Ancak uygulamalarda, işletme maliyetleri yüksek olan ozonlama sistemlerinde bu tip kaçakların olması istenmeyen bir durumdur. Oksidasyonda kullanılan ozon miktarı, pratikte uygulanacak ozon dozunun tespiti açısından önemlidir.

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana

çıkmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
2. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
3. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır.
4. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre kısadır.
5. İleri oksidasyon prosesleri diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duymakta, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlamakta ve arıtma tesisi için yapılacak harcamalar daha az olmaktadır.

Reactive Blue 221, Reactive Red 195 ve Reactive Yellow 145 boyalarını içeren tekstil atık suyunun renk, KOİ giderimini arttırmak ve tepkime süresini kısaltmak üzere gerçekleştirilmesi önerilen adımlar aşağıda sıralanmıştır:

- Farklı ozon dozlarında çalışılarak ozon dozunun renk ve KOİ giderimi üzerinde etkisi,
- Homojen ve heterojen katalitik ozon ile arıtım yöntemlerinde farklı katalizörler seçilmesi,
- İleri oksidasyon proseslerinden ozon ve ozon temelli olmayan arıtım yöntemleri kullanılması,
- Tüketilen ozon ile renk ve KOİ giderimi arasındaki ilişki matematik modelle belirlenmesi (kinetik çalışma) önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Acuner, E. and Dilek, F.B. 2004. Treatment of tectilon yellow 2G by *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 39;623–631.
- Adewuyi, Y.G. 2001. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40; 4681-4715.
- Aksu, Z. and Tezer, S. 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40; 1347-1361
- Alaton, I.A., Kornmüller, A. and Jekel, M.R. 2002. Ozonation of spent reactive dye-baths: effects of  $\text{HCO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$  alkalinity, *Journal of Environmental Engineering*, 128(8); 689-696.
- Aleboyeh, A., Olya M.E. and Aleboyeh H. 2007. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 137; 518-524.
- Anonim. 1998. Advanced Photochemical Oxidation Process, Handbook, US. EPA, Washington.
- Anonim. 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (<http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>) Erişim Tarihi: 13/06/2019.
- Anonim. 2013. Boyar madde içeren atık su arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı. 109G083 no' lu Tübitak Kamag Projesi.
- Arıcı, Y. 2000. Tekstil endüstrisinde reaktif boyar maddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 88, İstanbul.
- Arslan, İ. 2000. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.
- Arslan İ. and Balcioğlu, I. 2001. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(1); 53-60.
- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioğlu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55; 35-43.
- Baban, A., Yediler, A., Lienert, A., Kemerdere, N. and Kettrup, A. 2003. Ozonation of high strength segregated effluents from a woolen textile dyeing and finishing plant. *Dyes and Pigments*, 58 (2); 93-98.

- Bali, U., Çatalkaya, E. and Şengül, F. 2004. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials B.*, 114; 159-166.
- Bahadır, E.B. 2012. Tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojisi ile gideriminin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 140, Tekirdağ.
- Baird, R.B., Eaton, A.D. and Rice, E.W. 2017. Standard methods for the examination of water & wastewater (23<sup>st</sup> Ed.). American Public Health Association (APHA), 800, Washington
- Başer, İ. ve İnancı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayını, 2, 7-52, İstanbul.
- Baştürk, E. and Karataş, M. 2015. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 299; 67–72.
- Bayır, H. 2015. Dekoloran ve ozon uygulamalarıyla tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 244, Isparta.
- Beikmohammadi, M., Ghayebzadeh, M., Shrafi, K. and Azizi, E. 2016. Decolorization of Yellow-28 azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process from aqueous solutions and kinetic study. *Int. J. Curr. Sci.*, 19; 126–132.
- Bennett, L.E. and Drikas M. 1993. The evaluation of colour in natural waters. *Water Research*, 27(7); 1209-1218.
- Bessegato, G.G., de Souza, J.C., Cardoso, J.C. and Zanoni, M.V.B. 2018. Assessment of several advanced oxidation processes applied in the treatment of environmental concern constituents from a real hair dye wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6; 2794–2802.
- Bayraktar, E. 2001. Response surface optimization of the separation of DL-tryptophan using an emulsion liquid membrane. *Process Biochemistry*, 37(2); 169-175.
- Bezerra, M. A. Santelli, R. E. Oliveira, E. P. Villar, L. S and Escaleiraa, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5); 965-977.
- Bilinska, L., Gmurek, M. and Ledakowicz S. 2017. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 109; 420-428.
- Bolton, J.R. 2001b. *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40

- Camcıoğlu, Ş. 2016. Kağıt endüstrisi atıksularının elektrokimyasal yöntemle arıtılması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 263, Ankara.
- Channing, K. L. F. and Helz G.R. 1983. Solubility of ozone in aqueous solution of 0-0.6 M ionic strength at 5-30 °C, Environmental Science & Technology, 17(3); 145-149.
- Chen, Y.H., Chang, C.Y., Huang, S.F., Chiu, C.Y. Ji, D., Shang, N.C., Yu, Y.H, Chiang, P.C., Ku, Y. and Chen, J.N. 2002. Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. Water Research, 36; 4144-4154.
- Ciardelli, G. and Ranieri, N., 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, Water Research, 35(2);567-572.
- Collivignarelli, M.C., Abba, A., Miino, M.C. and Damiani, S.2019.Treatments for color removal fom wastewater: State of the art. Journal of Environmental Management, 236; 727-745.
- Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D.W. and Gren, S. A. 1999. A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. Water Research, 33; 2315-2328.
- Croarkin, C. and Tobias, P. 2015. Engineering Statistics e-Handbook. Erişim Adresi: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> Erişim Tarihi: 01.11.2019.
- Dore, M. 1985. The different mechanism of the action of ozone on aqueous organic micropollutants, Proc. Of the Int. Conf.: The role of ozone in water and wastewater treatment, London, 13-14 November, 321-335.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W. and Greenberg A.E. 2005. Standard methods for the examination of water & wastewater (21<sup>st</sup> Ed.). American Public Health Association (APHA), 1200, Washington.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W. and Greenberg A.E. 1995. Standard methods for the examination of water & wastewater (19<sup>th</sup> Ed.). American Public Health Association (APHA), Washington.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S. and Greenberg A.E. 1992. Standard methods for the examination of water & wastewater (18<sup>th</sup> Ed.). American Public Health Association (APHA), Washington.
- Eldeleklioğlu, B. 2009. Peyniraltı suyundan laktik asit üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- El- Kassas, H.Y. and Mohammed, L.A. 2014. Bioremediation of the textile waste effluend by *Chlorella vulgaris*. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 40(3):301-308.
- EPA, 2004. Guidelines for Water Reuse.. Washington, DC, USA.

- EPA, 2009. National Primary Drinking Water Regulations. Europa Norm. EN ISO 7887: 1994.
- Erdik, E., Obalı M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsaoğlu, E. 2000. Boyar maddeler. Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Basımevi, 631- 632, Ankara.
- Eren, H.A. ve Anış, P. 2006. Tekstil boyama atık sularının ozonlama ile renk giderimi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi, 11(1); 83-91.
- Gharbani, P., Tabatabaai, S.M. and Mehrizad A. 2008. Removal of Congo Red from textile wastewater by ozonation. Ins. J. Environ. Sci. Tech., 5(4); 495-500.
- Ghuge, S.P. and Saroha, A.K. 2018. Catalytic ozonation for the treatment of synhetic and industrial effluents-Application of mesoporous material:A review. Journal of Environmental Management, 211; 83-102.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez , I. and Gómez-García, M.Á. 2019. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation,  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. Science of the Total Environment, 651; 551–560.
- Glaze, H. 1987. Drinking Water Treatment with Ozone. Enviromental Science Technology, 21(3).
- Gogate, P.R and Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technolgies for wastewater treatment II: Hybrid methods. Advanced in Environmental Research, 8(3-4); 553-597.
- Gökkuş, Ö. 2006. Dispers boyar madde içeren tekstil atık sularında renk giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı, 85, Sivas.
- Haı, F.I., Yamamoto, K. And Fukushi, K. 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37(4); 315-377.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy A.B., Cansaran-Duman D. and Aras S.2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Turk Hij Den Biyol Derg, 69(4); 235-53
- Hoigné, J. and Bader, H. 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Water Research, 10; 377-386.
- Hoigné, J. and Bader, H. 1983a. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water- I: Non-Dissociating organic compounds. Water Research, 17; 173- 183.
- Hoigné, J. and Bader, H. 1985. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water: Inorganic compounds and radicals. Water Research, 19(8); 993-1004.

- Horvath, M., Bilitzky L. and Huttner J. 1985. Ozone, Elsevier Science Publishers.
- Hsu, Y.C., Chen, J.T. and Yang H.C., 2001. Decolorization of dyes using ozone in a gas-induced reactor. *AIChE Journal*, 47(1); 169-176.
- Hussein, H., Ibrahim S.F., Kandeel K. and Moawad H.2004. Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechn*, 7(1); 38-46.
- Karami, M., Amin, M., Nourmoradi, H., Sadani, M., Teimouri, F. and Bina, B. 2016. Degradation of reactive red 198 from aqueous solutions by advanced oxidation process:  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , and persulfate. *Int. J. Environ. Health Eng.*, 5; 26.
- Kaykıoğlu, G., and Debik, E. 2006. Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes. *Sigma*, 4; 59-68.
- Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S. and Elleuch, B. 2009. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.*, 161; 974–981.
- Kiang, Y. and Metry A. A. 1982. Hazardous waste processing technology, Butterworth Publisher.
- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H. ve Bekaroğlu, Ş.Ş. 2009. Su ve atık su arıtımında ileri arıtma teknolojileri-arıtılmış atık suların geri kullanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, 63, Isparta.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, O. 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1); 47-55.
- Kurbus, T., Marechala, A. M. L., and Voncina, D. B. 2003. Comparison of  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/O_3$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 58; 245- 252.
- Langlais, B., Reckhow, D.A. and Brink, D.R. 1991. Ozone in Water Treatment Application and Engineering, Lewis Publishers, USA.
- Lazic, Z.,R. 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering A Practical Guide, WILEY-VCH, 157-165.
- Lim, S.L., Chu, W.L. and Phang, S.M. 2010. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101;7314-7322.
- Lin, C.C. and Liu, W.T. 2003. Ozone oxidation in a rotating packed bed, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 78; 138-141.
- Loraine, G.A. and Glaze, W.H. 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, 11-13 May, 367 – 376, Indiana, USA.

- Lundstedt, T. Seifert, E. Abramo, L. Thelin, B. Nyström, A. Pettersen, J. and Bergman, R. 1998. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42(1); 3-40.
- Malik, S.N., Ghosh, P.C., Vaidya, A.N. and Mudliar, S.N. 2018. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using  $\text{Fe}^{2+}$  and zero valent iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 357; 363–375.
- Manu B., Chaudhari S. 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, 82; 225-231.
- Mitrovic, J., Radovic, M., Bojic, D., Andjelkovic, T., Purenovic, M. and Bojic, A. 2012. Decolorization of textile azo dye reactive orange 16 with UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process. *J. Serb. Chem. Soc.*, 77; 465–481.
- Morali, E.K., Uzal, N. and Yetiş U. 2016. Ozonation pre and post-treatment of denim textile mill effluents: Effect of cleaner production measures. *Journal of Cleaner Production* 137; 1-9.
- Mousavi, S.A., Sohrabi, P., Mohammadi, P. and Neyaki, S.M.D. 2016. Investigation of the efficiency UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process on the removal of Rhodamine B from aqueous solutions. *Int. Res. J. Appl. Basic Sci.*, 10; 456–459.
- Muruganandham, M. and Swaminathan M. 2003. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  process. *Dyes and Pigments*, 62; 269-275.
- Murthy, M. S. R. C. Swaminathan, T. Rakshit, S. K. and Kosugi, Y. 2000. Statistical optimization of lipase catalyzed hydrolysis of methyloleate by response surface methodology. *Bioprocess Engineering*, 22(1); 35-39.
- Nawrocki, J. and Kasprzyk-Hordern, B. 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99; 27-42.
- Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A. and Kettrup, A. 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation. *Dyes Pigments*, 53; 93–99.
- Ogata, F., Nagahashi, E., Kobayashi, Y., Nakamura, T. and Kawasaki, N. 2018. Simultaneous removal of dye and chemical oxygen demand from aqueous solution by combination treatment with ozone and carbonaceous material produced from waste biomass. *J. Surf. Sci. Nanotechnol*, 16; 229–235.
- Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan, U. 2005. Atıksu Arıtımının Esasları. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 459, Ankara.
- Partal, R. 2013. Tekstil endüstrisi atıksularında renk parametresi ölçümü için farklı metotların araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 181, Isparta.
- Patil, M. D. Shinde, K. D. Patel, G. Chisti, Y. and Banerjee, U. C. 2016. Use of response surface method for maximizing the production of arginine deiminase by *Pseudomonas putida*. *Biotechnology Reports*, 10(1); 29-37.

- Pavithra, K.G., Kumar, P.S, Jaikumar, V. and Rajan, P.S. 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75; 1-19.
- Peyton, G. R., Huang, F.Y., Burieson, J.L. and Glaze, W.H. 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1, general principles and oxidation of tetrachloroethylene. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15; 448-453.
- Poyatos, J.M., Munio, M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria, E. and Osorio, F. 2009. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollut*, 205; 187-204.
- Rajasimman, M., Venkatesh Babu, S., ve Rajamohon, N. 2017. Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor– Start-up, parameter optimization and performance analysis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 171-181.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3); 247-55.
- Robson, M.C. and Rice, R.G.1991. Wastewater ozonation in the U.S.A.- History and current status-1989, *Ozone: Science & Engineering*, 13(1); 23-40.
- Sağol, E. 2015. İstatistiksel deney tasarımının çayırhan bölgesi linyitlerinin flotasyonunda uygulanması. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Samsunlu, A. 2013. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen Yayınevi, 393, İstanbul.
- Sarayu, K., Swaminathan, K. and Sandhya S. 2007. Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes and Pigments*, 75; 362-368.
- Sevimli, M. F. 2000. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik artırılabilirliğe etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 217, İstanbul.
- Sevimli, M.F. ve Sarıkaya, H.Z. 2002. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration, *J. Chem. Technolog. Biotechnol*, 77(7); 842-850.
- Shu, H.Y. and Chang, M.C. 2005. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Dyes Pigments*, 65; 25–31.
- Slokar, Y. M. and Marechal, A. 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4); 335–339.

- Solmaz, A. S. K., A., Üstün, G.E. and Yonar, T. 2006. Removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color Technology*, 122; 102-109.
- Somensi, C.A., Simionatto, E.L., Bertoli, S.L., Wisniewski, A., Radetski, C.M. 2010. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3); 235-240.
- Sotelo, J.L., Soboleva, N.M. and Beltran-Heredia, J. 1989. Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research*, 23(10); 1239-1249.
- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H. 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi*, 2(3); 23-34.
- Staehelin J. and Hoigne J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ Sci Technol.*, 19(12);1206-13.
- Suslick, K.S. 1988. *Ultrasound*, VCH Publishers, 1,129-130, 144.
- Şahin, Y. 2006. Asit banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 137, İstanbul.
- Şenoğlu, B. ve Acıtaş, Ş. 2014. İstatistiksel Deney Tasarımı. Nobel Akademik Yayıncılık. 158-192 s., İstanbul.
- Tehrani-Bagha, A.R. and Amini, F.L. 2010. Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation. *Prog. Color Colorants Coat.*, 3;1-8.
- Tehrani-Bagha, A.R., Mahmoodi, N.M. and Menger, F.M. 2010. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* 260; 34-38.
- Thompson, L.H. and Doraiswamy, L.K. 1999. Sonochemistry: Science and Engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38; 1215-1249.
- Tomiyasu, H. Fukutomi, H. and Gordon, G. 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*; 24; 2962-2966.
- Turhan K., Durukan I., Ozturkcan A. and Turgut Z. 2012. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments*, 92; 897-901.
- Uzel, E.2018. Remazol Brilliant Blue R (c.i. reactive blue 19) boyarmaddesinin tekstil atık sularından fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile arıtımı ve yöntemlerin karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 100, Ankara.

- Uzun, F.E. 2018. *cis, cis*-Mukonik asitin *Pseudomonas putida* biyokatalizörlüğünde mikrobiyal üretimi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 100, Ankara.
- Vagi, C.M. and Petsas, A.S. 2019. Recent advanced on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007-2018). Journal of Environmental Chemical Engineering.
- Vajnhandl, S. and Marechal, A. M. 2005. Ultrasound in textile dyeing and the colouration/ mineralization of textile dyes. Dyes and Pigments, 65; 89-101.
- Vardon, D. R. Rorrer, N. A. Salvachua, D. Settle, A. E. Johnson, C. W. Menart, M. J. Cleveland, N. S. Ciesielski, P. N. Steirer, K. X. Dorgan, J. R. and Beckham, G. T. 2016. *cis, cis*-Muconic acid: seperation and catalysis to bio-adipic acid for nylon-6,6 polymerization. The Royal Society of Chemistry, 18(11); 3397-3413.
- Verma, K.A., Dash, R.R. and Bhunia, P. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. Journal of Environmental Management, 93; 154-168.
- Vigo T.L. 1994. Textile processing and properties: Preparation, dyeing, finishing and performance, Elsevier Science, Amsterdam.
- Wang, C.,Yediler, A., Lienert, D.,Wang, Z. and Kettrup, A. 2003.Ozontion of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assesment of its oxidation products.Chemosphere, 52; 1225-1232.
- Wijannarong, S., Aroonsrimorako, S., Thavipoke, P., Kumsopa, A. and Sangjan, S. 2013.Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluent by ozonation process. APCBEE Procedia 5; 279-282.
- WHO (World Health Organization), 1989. Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture, Report of a WHO Scientific Group, WHO Technical Report Series, 778, Geneva.
- Wu, C.H. 2008. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 in O<sub>3</sub>, fenton-like and O<sub>3</sub>/Fentonlike hybrid systems. Dyes Pigments, 77; 24–30.
- Wu, C.H. and Ng, H.Y. 2008. Degradation of C.I. Reactive Red 2 (RR2) using ozone-based systems: comparisons of decolorization efficiency and power consumption. J. Hazard. Mater., 152; 120–127.
- Yalılı Kılıç, M. ve Kestioğlu, K. 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13(1); 67-80.
- Yaşar, A., Ahmad, N. and Khan A.A.A. 2006. Energy requirement of ultraviolet and AOPs for the post-treatment of treated combined industrial effluent. Coloration Technology, 122; 201-206.

- Yonar, T., Yonar, K., Kestioğlu, K. and Azbar, N. 2005. Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Tehnology*, 121; 258-264.
- Zhou, H. and Smith, D. W. 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1; 247-264.
- Zorlu, N. 2013. Tekstil atıksularından boya gideriminde bileşik ileri oksidasyon yöntemlerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 111, Ankara.
- Zuorro, A., Fidaleo, M. and Lavecchia, R. 2013. Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Environ. Manag.*, 127; 28–35.



## **EKLER**

**EK 1 Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Modelleri**

**EK 2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal ve Biyokimyasal Maddeler**

**EK 3 Çalışmada Kullanılan Atık Su Boya İçeriği**

**EK 4 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:12.24 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi**

**EK 5 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:7 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi**

**EK 6 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:2 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi**

**EK 7 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:7' de Deney Düzeneği-Köpük Oluşumu**

**EK 8 (Ozon+UV) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te Sürenin % Renk Giderimine Etkisi**

**EK 9 Çalışmada Kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Belirlemek İçin Literatür Araştırması**

**EK 10 (Ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (10 dakika) Etkisi**

**EK 11 (Ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 12 (Ozon+15.29 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (50 dakika) Etkisi**

**EK 13 Sadece UV ve Sadece 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 14 (UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve (O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yöntemlerinde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 15 (O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+2.97 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile Arıtım Yöntemlerinde pH:10.73'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 16 (O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24' te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 17 (O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+3 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**EK 18 (O<sub>3</sub>+UV+11 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1.23 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ile Arıtım Yönteminde pH:10.44'te % Renk Giderimine Sürenin (42 dakika) Etkisi**

**EK 19 Ozon Dozunun Belirlenmesi**

**EK 20 Yapılan Çalışmanın Literatürle Karşılaştırması**

## EK 1 Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Modelleri

Çalışmada kullanılan cihaz ve modeller

| Cihaz                | Model                                                                                 |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Ozon cihazı          | BNP Ozone (OZ-5)                                                                      |
| UV spektrofotometre  | Genesys 10S                                                                           |
| KOİ cihazı           | Lovibond Thermoreactor RD 125 ve<br>Lovibond Water Testing Tintometer Group<br>MD 200 |
| pH metre             | ISOLAB Laborgerate GmbH                                                               |
| Otoklav              | Hirayama HV-85L                                                                       |
| Sterilizasyon kabini | Holten Laminair 1.8 S-2010                                                            |
| Orbital çalkalayıcı  | Shell Lab 816R-2                                                                      |

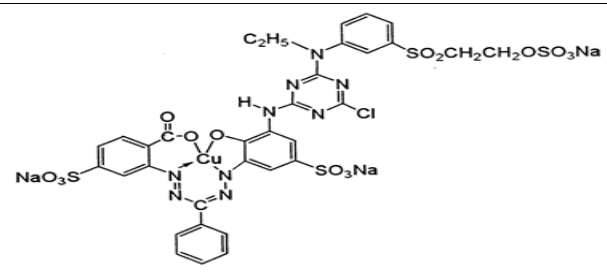
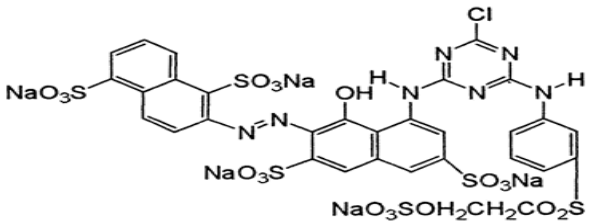
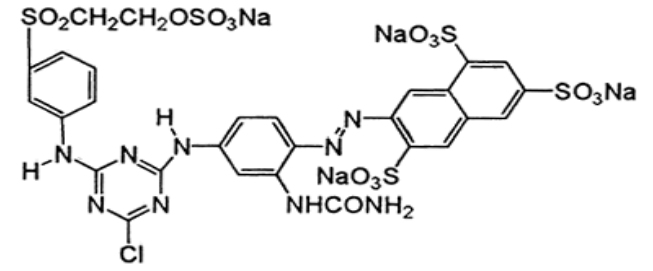
## EK 2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal ve Biyokimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal ve biyokimyasal maddeler

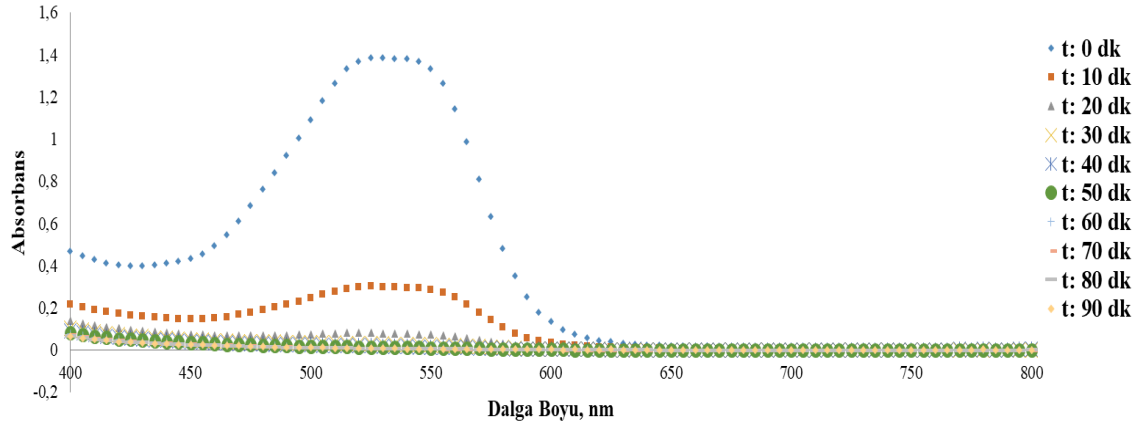
| Kimyasal Adı                     | Kapalı Formül                                 | Firma         | Katalog No   |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|--------------|
| Cıva Sülfat                      | HgSO <sub>4</sub>                             | Merck         | 104417       |
| COD Tube Test                    |                                               | Lovibond      | 2420721      |
| Demir sülfat heptahidrat         | FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O          | Merck         | 103965       |
| Hydrogen Peroksit                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | Sigma Aldrich | 18312        |
| Hidroklorik Asit                 | HCl                                           | Merck         | 113136       |
| Kobalt klorür heksahidrat        | CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O          | Acros         | 4235710000   |
| Mangan sülfat heptahidrat        | MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O           | Merck         | 105941       |
| Potasyum heksakloroplatinat (IV) | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>              | Acros         | 1955350010   |
| Potasyum hidrojen ftalat         | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> | Merck         | 104874       |
| Potasyum İyodür                  | KI                                            | Carlo Erba    | 472821       |
| Sodyum Hidroksit                 | NaOH                                          | Merck         | 106469       |
| Sodyum Klorür                    | NaCl                                          | Sigma Aldrich | 1.06404.1000 |
| Sodyum Tiyosülfat                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sigma Aldrich | 72049        |
| Sülfürik Asit                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | Merck         | 1.00731.2511 |
| Trypton                          | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO              | Sigma Aldrich | T9410        |

### EK 3 Çalışmada Kullanılan Atık Su Boya İçeriği

Çalışmada kullanılan atık su boya içeriği

| Ürün Adı                                   | Sinonim                                                                                                     | Molekül Formülü- Ağırlığı                           | Yapı                                                                                  |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Reactive Blue 221                          | -Reactive Blue BRF<br>-Best Reactive Blue FBR<br>-Indofix Blue MERI<br>-Sumiflx Supra Blue BRF              | $C_{33}H_{24}ClCuN_9Na_3O_{15}S_4$<br>1082.83 g/mol |    |
| S.S Red 3 BF<br>(Sumifix Supra Red 3 BF)   | -Reactive Red 195<br>-Reactive Red M 3BE<br>-Reactive Red ME 4BL<br>-Sunfix Supra Red S 3B-SPE              | $C_{31}H_{19}ClN_7O_{19}S_6.5Na$<br>1136.31 g/mol   |   |
| S.S Yellow 3RF<br>(Sumifix Supra Red 3 RF) | -Reactive Yellow 145<br>-Superfix Golden Yellow RF<br>-Best Reactive Yellow F3R<br>-Indofix Yellow ME3RI tU | $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$<br>1026.25 g/mol   |  |

#### EK 4 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:12.24 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi



pH:12.24'te ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu absorbans grafiği

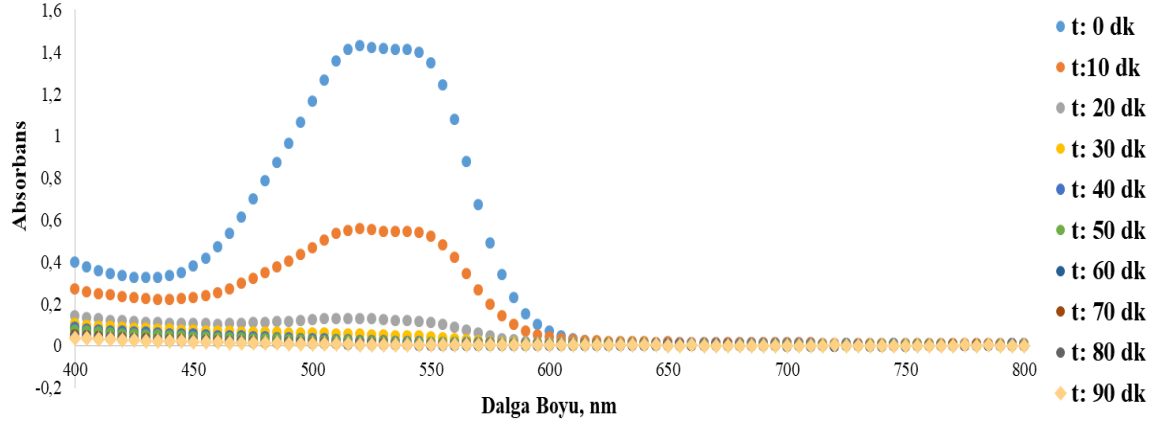
pH:12.24'te ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada % renk giderimi; [(alan) ve (CU)] verileri

| Yöntem                     | Sıcaklık | pH    | t,<br>dakika | Alan  | % Renk<br>giderimi,<br>(Alan) | 456 nm<br>absorbans | CU<br>kalibrasyon<br>denklemleri<br>$y=3673,7x$ | % Renk<br>giderimi,<br>(CU) |
|----------------------------|----------|-------|--------------|-------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| O <sub>3</sub><br>(250 mL) | 14.4     | 12.24 | 0            | 161.3 | -                             | 0.455               | 1671.7                                          | -                           |
|                            | 13       |       | 10           | 39.52 | 75.5                          | 0.145               | 533.3                                           | 68.1                        |
|                            | 12.6     |       | 20           | 14.84 | 90.8                          | 0.074               | 272.5                                           | 83.7                        |
|                            | 12       |       | 30           | 7.90  | 95.1                          | 0.049               | 180.5                                           | 89.2                        |
|                            | 11.7     |       | 40           | 7.10  | 95.6                          | 0.041               | 150.5                                           | 91.0                        |
|                            | 11.4     |       | 50           | 5.48  | 96.6                          | 0.038               | 140.4                                           | 91.6                        |
|                            | 11.1     |       | 60           | 4.68  | 97.1                          | 0.032               | 118.7                                           | 92.9                        |
|                            | 11       |       | 70           | 4.36  | 97.3                          | 0.030               | 112.0                                           | 93.3                        |
|                            | 10.9     |       | 80           | 4.19  | 97.4                          | 0.030               | 110.3                                           | 93.4                        |
|                            | 12.5     | 10.3  | 90           | 4.19  | 97.4                          | 0.024               | 88.6                                            | 94.7                        |



pH:12.24'te ozon ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (90 dakika)

## EK 5 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:7 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi



pH:7’de ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu absorbans grafiği

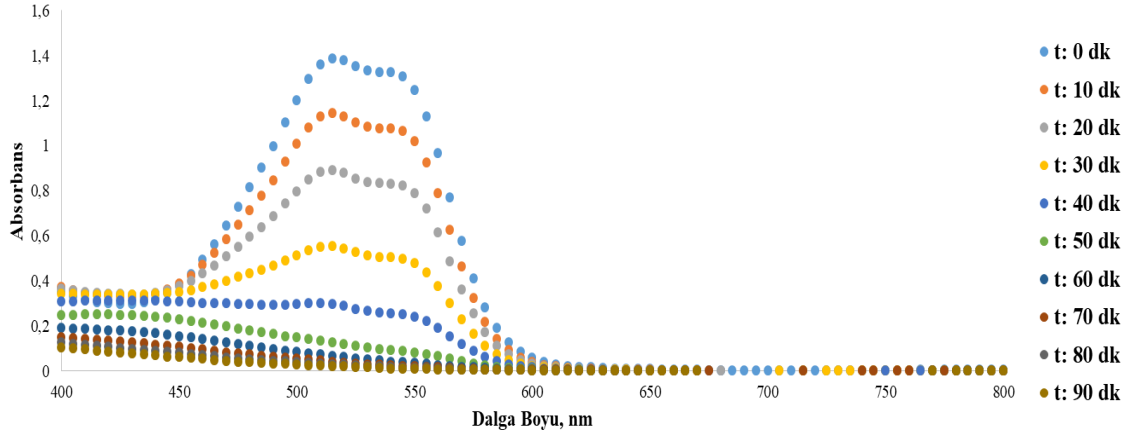
pH:7’de ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada % renk giderimi; [(alan) ve (CU)] verileri

| Yöntem                     | Sıcaklık | pH   | t,<br>dakika | Alan  | % Renk<br>giderimi,<br>(Alan) | 456 nm<br>absorbans | CU<br>kalibrasyon<br>denklemleri<br>$y=3673,7x$ | % Renk<br>giderimi,<br>(CU) |
|----------------------------|----------|------|--------------|-------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| O <sub>3</sub><br>(250 mL) | 14.7     | 7    | 0            | 153.7 | -                             | 0.438               | 1609.2                                          | -                           |
|                            | 13.8     |      | 10           | 69.32 | 54.9                          | 0.227               | 833.6                                           | 48.2                        |
|                            | 13.2     |      | 20           | 26.44 | 82.8                          | 0.114               | 418.4                                           | 74                          |
|                            | 12       |      | 30           | 11.37 | 92.6                          | 0.064               | 233.3                                           | 85.5                        |
|                            | 11.9     |      | 40           | 7.53  | 95.1                          | 0.048               | 175.4                                           | 89.1                        |
|                            | 1.7      |      | 50           | 6.15  | 96.0                          | 0.037               | 136.8                                           | 91.5                        |
|                            | 11.5     |      | 60           | 6.15  | 96.0                          | 0.025               | 91.7                                            | 94.3                        |
|                            | 11.4     |      | 70           | 5.99  | 96.1                          | 0.030               | 109.4                                           | 93.2                        |
|                            | 11.4     |      | 80           | 3.84  | 97.5                          | 0.025               | 90.1                                            | 94.4                        |
|                            | 11.3     | 1.58 | 90           | 69.32 | 97.7                          | 0.022               | 82.1                                            | 94.9                        |



pH:7’de ozon ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (90 dakika)

## EK 6 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH:2 ve Sürenin % Renk Giderimine [(Alan) ve (CU)] Etkisi



pH:2’de ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

pH:2’de ozon ile arıtım yönteminde 90 dakikada % renk giderimi; [(alan) ve (CU)] verileri

| Yöntem                     | Sıcaklık | pH   | t, dakika | Alan   | % Renk giderimi, (Alan) | 456 nm absorbans | CU kalibrasyon denklemi<br>$y=3673,7x$ | % Renk giderimi, (CU) |
|----------------------------|----------|------|-----------|--------|-------------------------|------------------|----------------------------------------|-----------------------|
| O <sub>3</sub><br>(250 mL) | 15.5     | 2    | 0         | 147.7  | -                       | 0.462            | 1697.4                                 | -                     |
|                            | 14.4     |      | 10        | 126,87 | 14.1                    | 0.434            | 1594.9                                 | 6.4                   |
|                            | 13.5     |      | 20        | 103,83 | 29.7                    | 0.406            | 1490.3                                 | 12.2                  |
|                            | 12.9     |      | 30        | 71,04  | 51.9                    | 0.358            | 1315.5                                 | 22.5                  |
|                            | 12.5     |      | 40        | 44,16  | 70.1                    | 0.305            | 1122.0                                 | 33.9                  |
|                            | 12       |      | 50        | 28,06  | 81.0                    | 0.220            | 809.7                                  | 52.3                  |
|                            | 11.7     |      | 60        | 18,02  | 87.8                    | 0.141            | 519.4                                  | 69.4                  |
|                            | 11.5     |      | 70        | 13,44  | 90.9                    | 0.096            | 353.1                                  | 79.2                  |
|                            | 11.4     |      | 80        | 9,75   | 93.4                    | 0.071            | 259.7                                  | 84.7                  |
|                            | 11.2     | 1.30 | 90        | 7,83   | 94.7                    | 0.055            | 203.7                                  | 88.0                  |



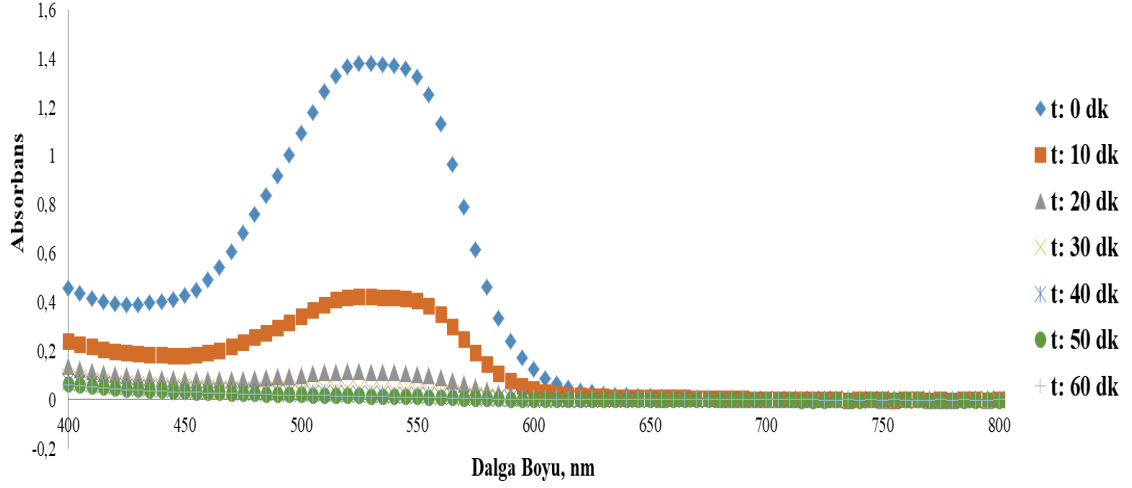
pH:2’de ozon ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (90 dakika)

## EK 7 Ozon ile Arıtım Yönteminde pH 7’de Deney Düzeneği-Köpük Oluşumu

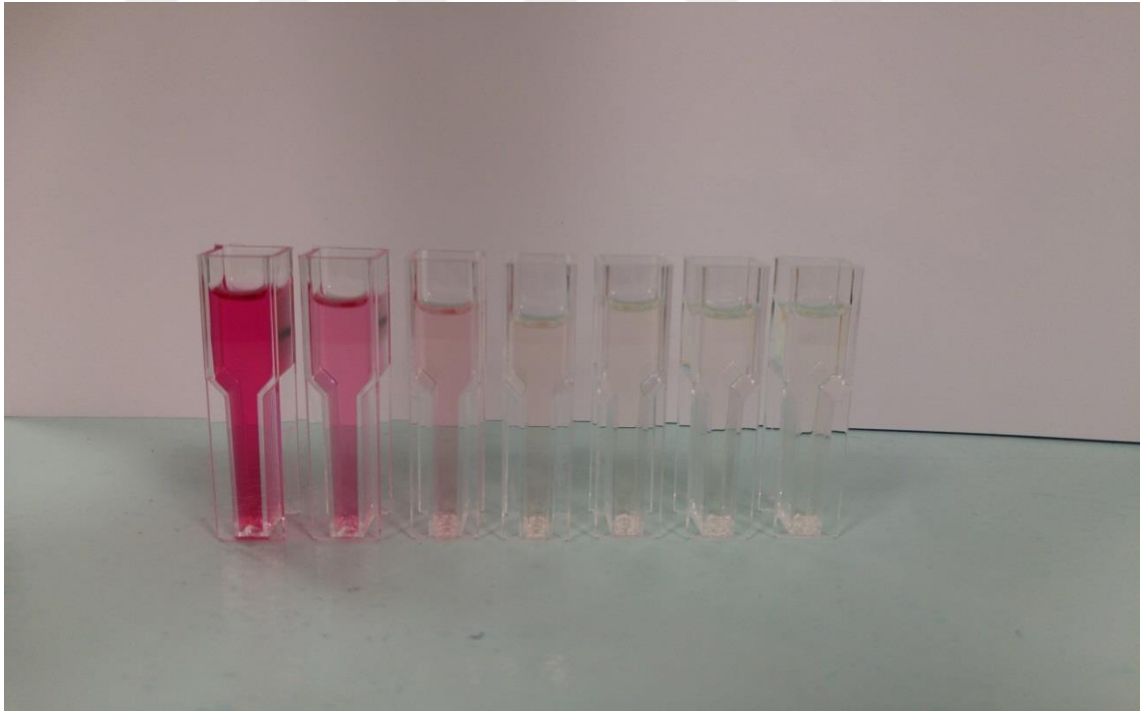


Ozon ile arıtım yönteminde pH 7’de deney düzeneği-köpük oluşumu

### EK 8 (Ozon+UV) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te Sürenin % Renk Giderimine Etkisi



pH:12.24'te (ozon+UV) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği



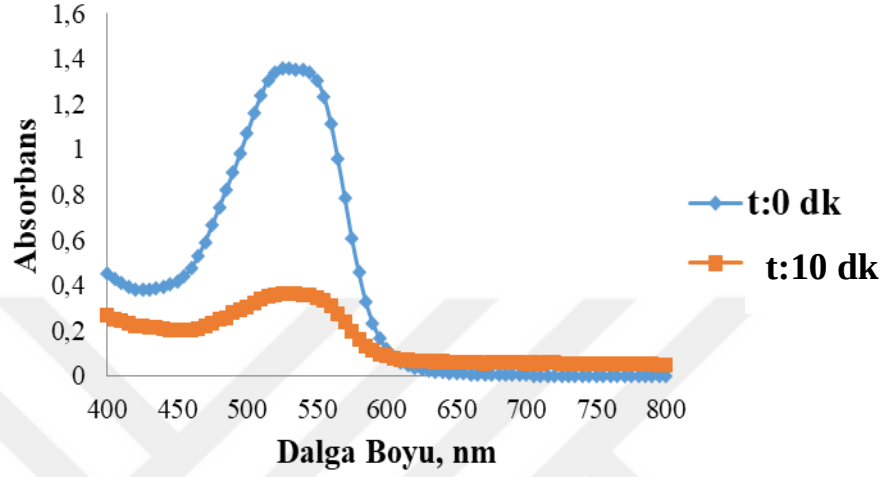
pH:12.24'te (ozon+UV) ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (60 dakika)

### EK 9 Çalışmada Kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Derişimi Belirlemek İçin Literatür Araştırması

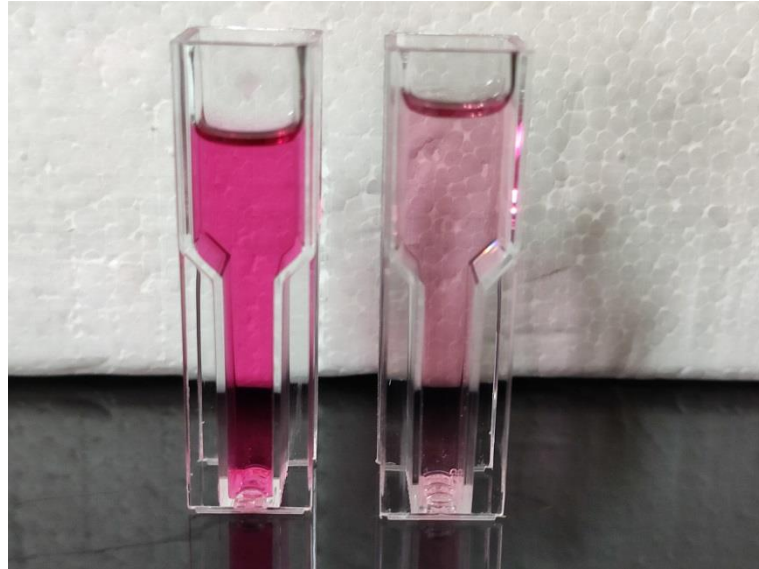
| Atık su türü                                                | Yöntem                                            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi, mM | % Renk giderimi | Kaynak            |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| RY145, RR195,RB221 boyaları ile hazırlanan sentetik çözelti | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | 5                                          | 5 mM-%90        | Bilinska vd. 2017 |
|                                                             | O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | 10                                         | 10 mM-%82       |                   |
| Gerçek Atık Su                                              | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | 5.3                                        | 18 mM-%80       | Morali vd. 2016   |
|                                                             | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | 18                                         |                 |                   |
| Gerçek Atık Su                                              | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | 53                                         | 8.82 mM-%96     | Azbar vd. 2004    |
|                                                             |                                                   | 1.47                                       |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 2.94                                       |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 4.41                                       |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 5.88                                       |                 |                   |
| Gerçek Atık Su                                              | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | 8.82                                       | 0.735 mM-%99    | Yonar vd. 2005    |
|                                                             |                                                   | 0.294                                      |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 0.735                                      |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 1.47                                       |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 2.21                                       |                 |                   |
| Gerçek Atık Su                                              | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | 2.94                                       | 0.147 mM-%99    | Solmaz vd. 2006   |
|                                                             |                                                   | 0.147                                      |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 0.294                                      |                 |                   |
|                                                             |                                                   | 0.735                                      |                 |                   |

**EK 10 (Ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (10 dakika) Etkisi**

**O<sub>3</sub> + 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 dk**



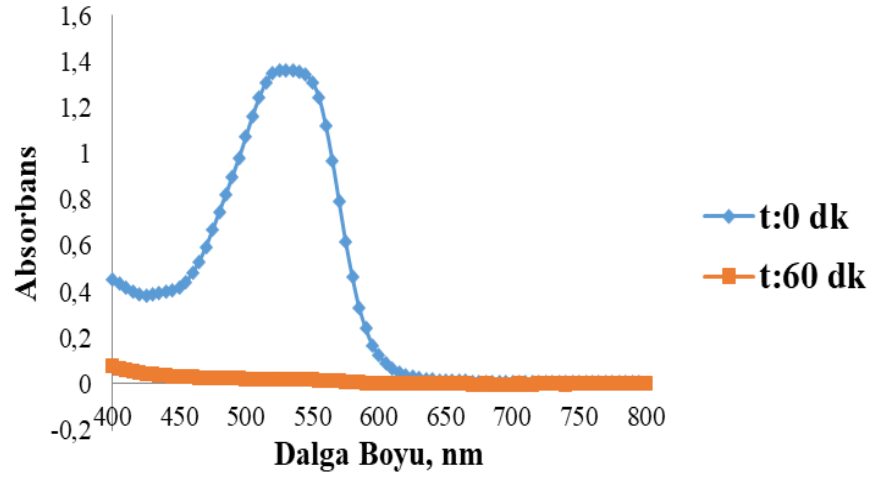
pH:12.24'te (ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde 10 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği



pH:12.24'te (ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (10 dakika)

**EK 11 (Ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**O<sub>3</sub> + 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60 dk**



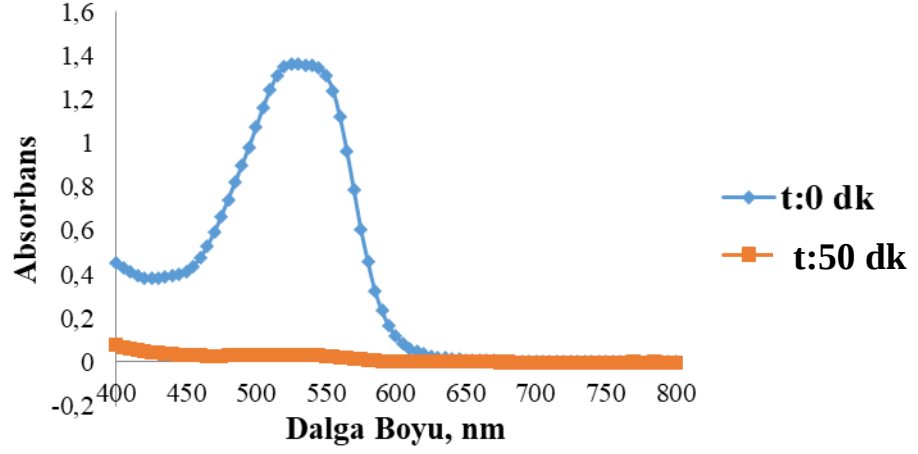
pH:12.24'te (ozon+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği



pH:12.24'te (ozon + 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (60 dakika)

**EK 12 (Ozon+15.29 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (50 dakika) Etkisi**

**O<sub>3</sub> + 15.29 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 dk**



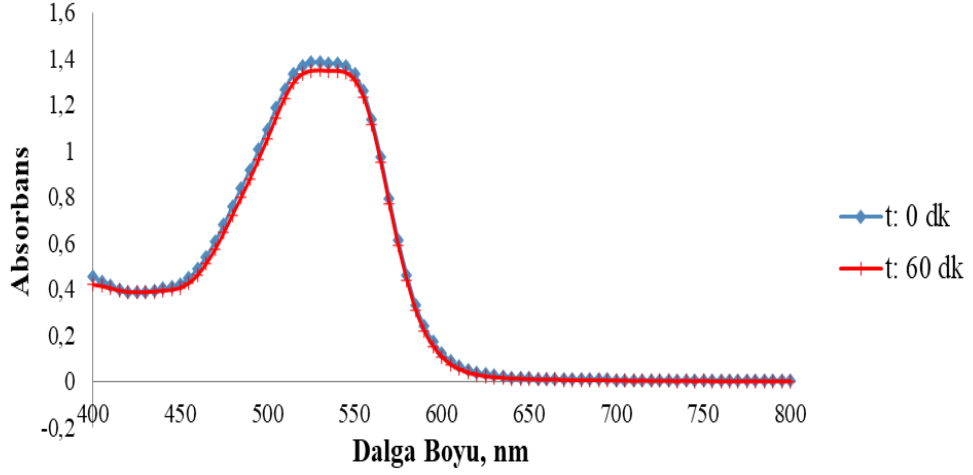
pH:12.24'te (ozon+15.29 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde 50 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği



pH:12.24'te (ozon+15.29 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (50 dakika)

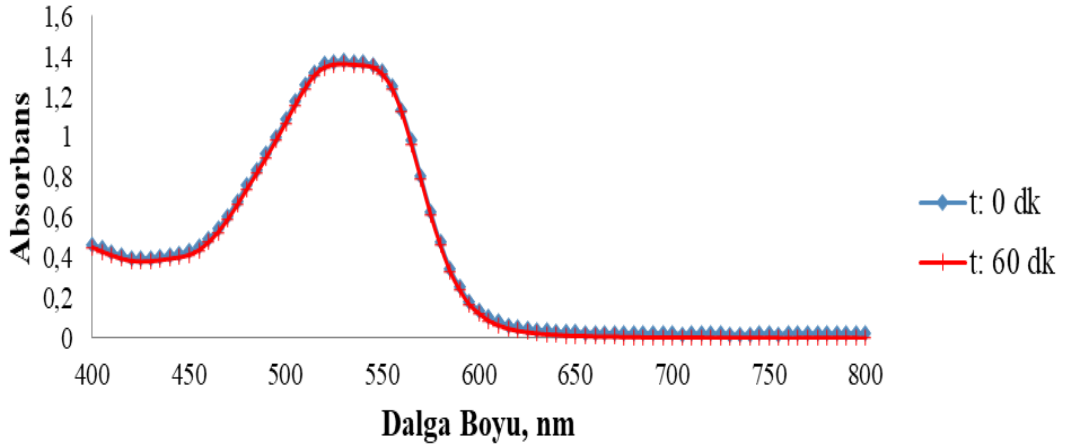
**EK 13 Sadece UV ve Sadece 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te %  
Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**UV**



pH:12.24'te UV ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

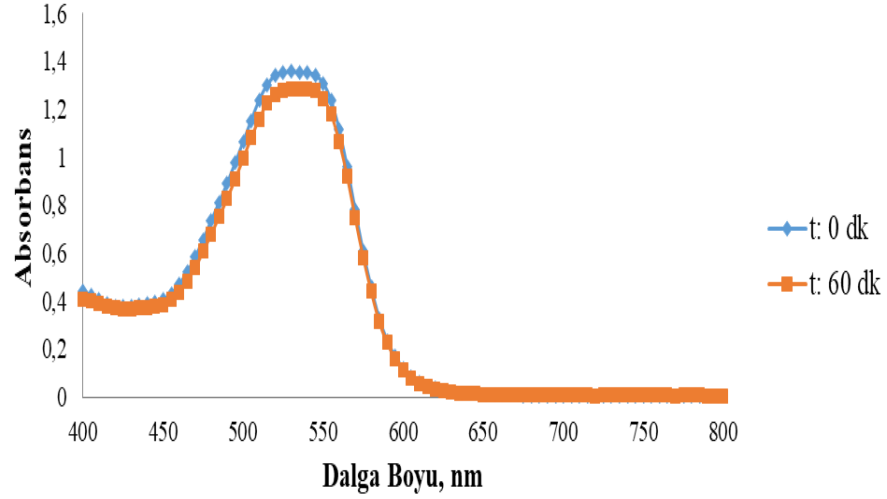
**10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



pH:12.24'te 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu- absorbans grafiği

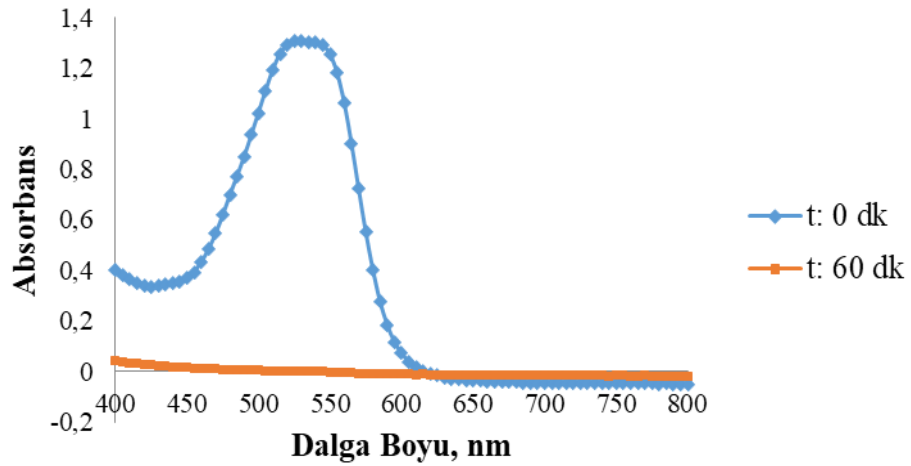
**EK 14 (UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve (O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile Arıtım Yöntemlerinde  
pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

**UV + 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



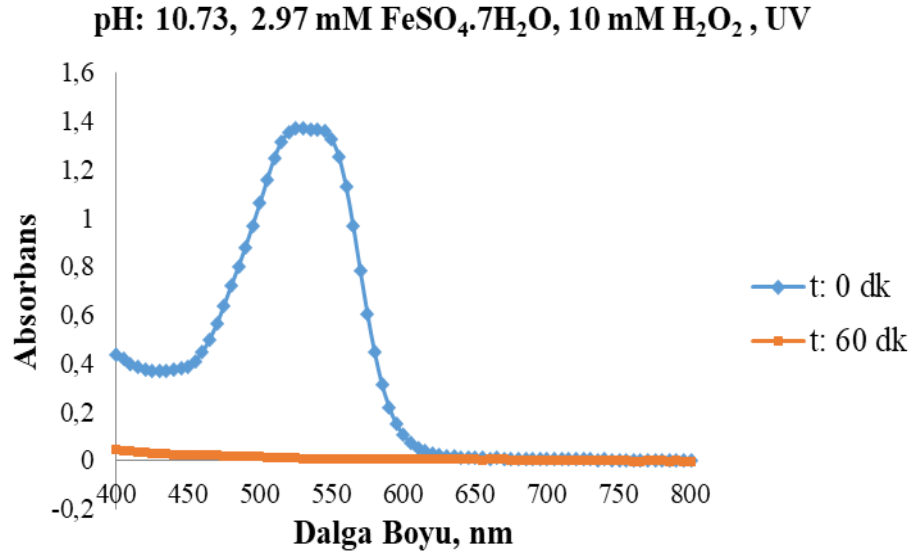
pH:12.24'te (UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

**O<sub>3</sub> + UV + 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



pH:12.24'te O<sub>3</sub>+UV+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu- absorbans grafiği

**EK 15 ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +2.97 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile Arıtım Yöntemlerinde  
pH:10.73'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

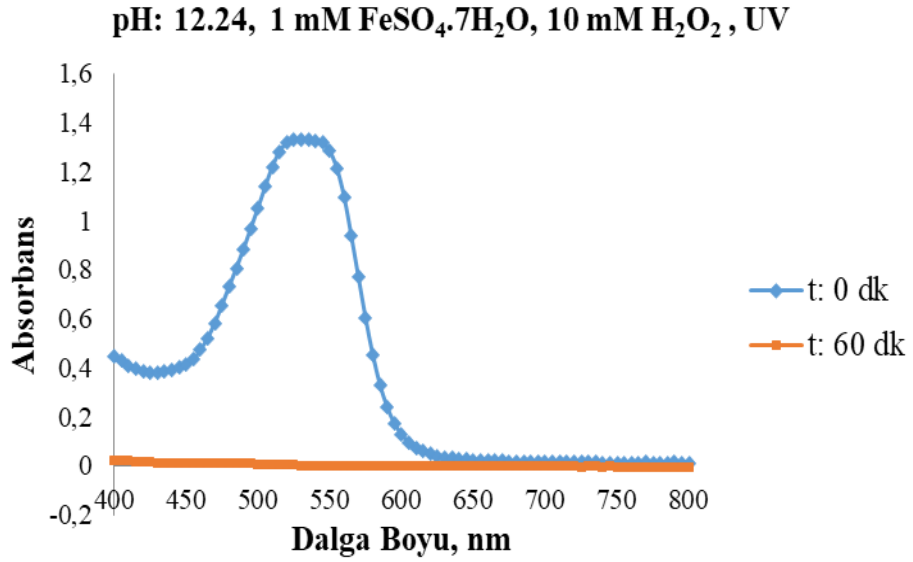


pH:10.73'te ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +2.97 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu-absorbans grafiği

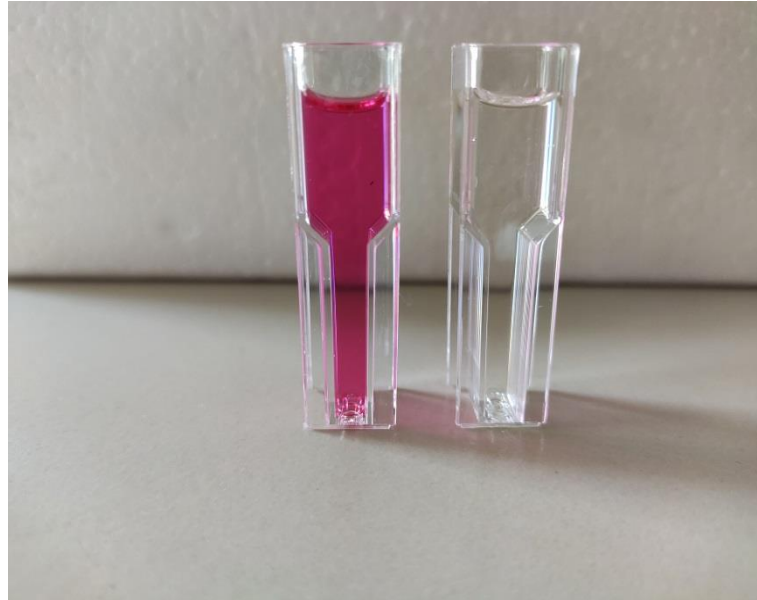


pH:10.73'te ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +2.97 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (60 dakika)

**EK 16 ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +1 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

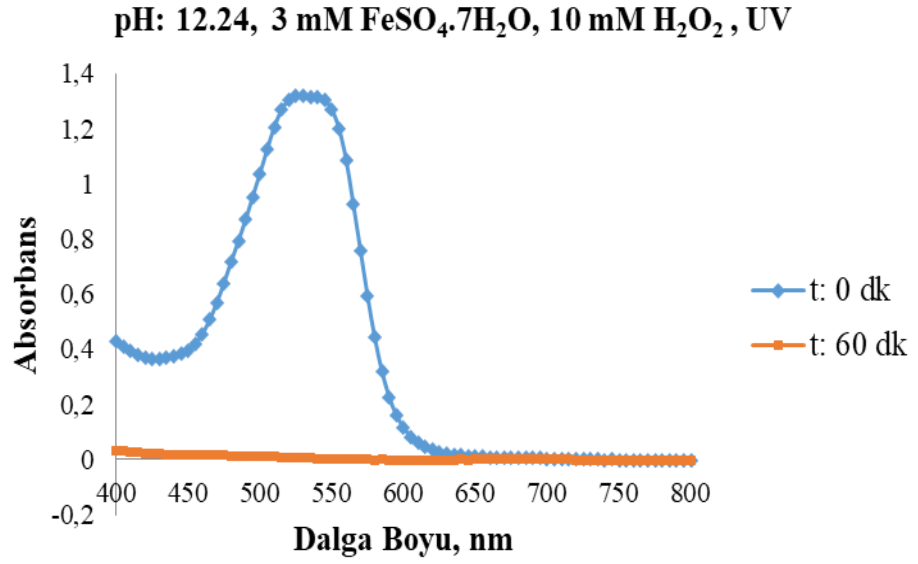


pH:12.24'te ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +1 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu- absorbans grafiği



pH:12.24'te  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +1 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (60 dakika)

**EK 17 ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +3 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile Arıtım Yönteminde pH:12.24'te % Renk Giderimine Sürenin (60 dakika) Etkisi**

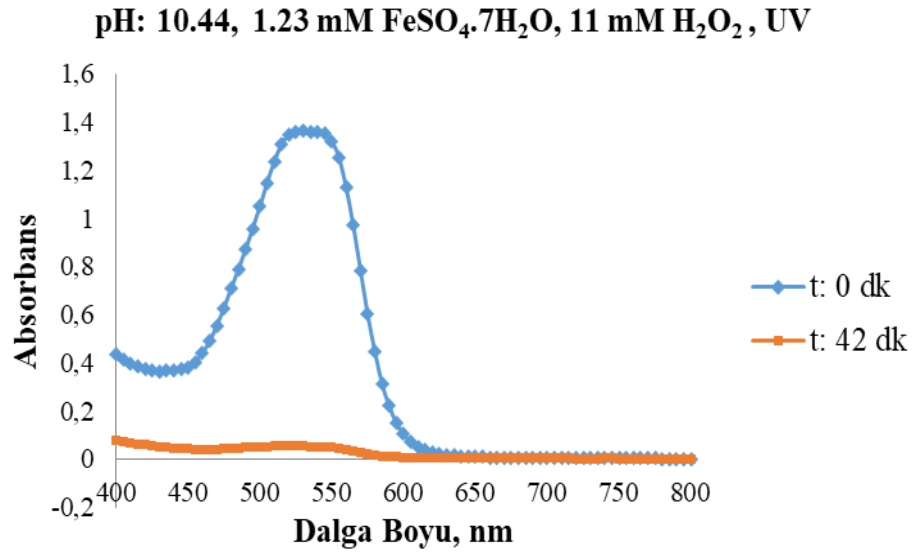


pH:12.24'te ( $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +3 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde 60 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu- absorbans grafiği



pH:12.24'te  $O_3$ +UV+10 mM  $H_2O_2$ +3 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile arıtım yönteminde zamanla renk giderimi (60 dakika)

**EK 18 ( $O_3$ +UV+11 mM  $H_2O_2$ +1.23 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile Arıtım Yönteminde pH:10.44'te % Renk Giderimine Sürenin (42 dakika) Etkisi**



pH:10.44'te ( $O_3$ +UV+11 mM  $H_2O_2$ +1.23 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde 42 dakikada elde edilen spektrum; dalga boyu- absorbans grafiği



pH:10.44'te ( $O_3$ +UV+11 mM  $H_2O_2$ +1.23 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ile arıtım yönteminde renk giderimi (42 dakika)

## EK 19 Ozon Dozunun Belirlenmesi

Ozon cihazının gerçekten 5 g/saat ozon üretebildiğini test etmek amacıyla, içi su dolu ve ters olarak sabitlenmiş bir şişeye alt kısmındaki girişinden besleme gazı verilerek şişenin içi suyun dışarı akması sağlanmıştır. Havanın dışarı çıkmaya zorladığı suyun akımı düzenli hale gelince kronometre tutulmuş ve su akımının altına konulan mezür vasıtasıyla 60 saniye kadar akan su toplanarak ölçülmüştür. Bu işlem birkaç defa tekrar edilmiş ve ölçüm sonuçlarının ortalamaları alınarak debi tayin edilmiş ve şekilde verilmiştir. Deney sonuçlarında mezürde toplanan hacim her deney sonucunda yaklaşık 36 mL'dir bu değer 4.6 g/saat'e karşılık gelmektedir. Ozon cihazı 4.6 g/saat ozon üretmektedir. Ozon ve ozon temelli yöntemler kullanılarak oksidasyonda kullanılan ve kullanılmayan ozon miktarları çizelgede verilmiştir.

$$36 \text{ mL} \times \frac{60 \text{ dk}}{1 \text{ saat}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{2.14 \text{ g}}{1 \text{ L}} = 4.6 \frac{\text{g}}{\text{saat}} \approx 76.7 \text{ mg/dk}$$



Ozon jeneratörünün debisinin belirlenmesi için deney düzeneği

Ozon ve ozon temelli yöntemler kullanılarak oksidasyonda kullanılan ve kullanılmayan ozon miktarları

| Yöntem                                                                                         | Ozon besleme süresi (dakika) | Beslenen ozon miktarı (mg/dakika) | Oksidasyonda kullanılan ozon miktarı (mg/dakika) | Oksidasyonda kullanılmayan ozon miktarı (mg/dakika) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Ozon                                                                                           | 60                           | 76.7                              | 51.15                                            | 25.55                                               |
| Ozon + UV                                                                                      | 60                           | 76.7                              | 51.15                                            | 25.55                                               |
| Ozon + 10 Mm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                     | 60                           | 76.7                              | 49.27                                            | 27.43                                               |
| Ozon + 11 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV + 1.23 mM FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 42                           | 76.7                              | 47.23                                            | 29.47                                               |
| Ozon + 20 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV + 2 mM MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O     | 60                           | 76.7                              | 48.12                                            | 28.58                                               |

## EK 20 Yapılan Çalışmanın Literatürle Karşılaştırması

| Atık Su                                                                 | Aritım                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Parametreler                                                                | Sonuç<br>% Renk ve<br>% KOİ giderimi                                                                   | Kaynak                |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Gerçek<br>tekstil<br>atık su<br>(Bursa)                                 | O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> +UV<br>O <sub>3</sub> +UV+5.9 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | pH:9<br>Ozon dozu:2<br>g/saat<br>t:120 dakika                               | % 90, % 92<br>% 93, % 94 (t:90<br>dk)<br>% 96, % 99 (t:90<br>dk, pH:3)                                 | Azbar vd.<br>2004     |
| Gerçek<br>tekstil<br>atık su<br>(Bursa)                                 | O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> +UV<br>O <sub>3</sub> +UV+0.735 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | pH:9<br>Ozon dozu:2<br>g/saat<br>t:120 dakika                               | % 97, % 81<br>% 98, % 95<br>% 99, % 97 (t:60<br>dk, pH:3)                                              | Yonar vd.<br>2005     |
| Gerçek<br>tekstil<br>atık su                                            | O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | pH:3-9<br>Ozon dozu:20<br>g/saat<br>t:40 dakika                             | Renk giderimi:<br>pH:3-%41<br>pH:9-% 67.5<br>KOİ giderimi:<br>pH:3-%18.7<br>pH:9-% 25                  | Somensi<br>vd. 2010   |
| RY145<br>RR195<br>RB221                                                 | O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> +UV (15W)<br>O <sub>3</sub> +0.005M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> +0.01M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> +UV+0.005M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> +UV+0.01M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                               | pH:12<br>Ozon<br>dozu:1.96 g/L<br>C <sub>0</sub> : 0.125 g/L<br>t:10 dakika | % 88.6, % 62<br>% 88.3<br>% 89.5, % 66<br>% 81.5, % 70<br>% 83.1, % 82<br>% 88.6, % 75                 | Bilinska<br>vd.2017   |
| Gerçek<br>atık su<br>(saç<br>boyası)                                    | O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> +UV<br>O <sub>3</sub> +UV+0.3 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | pH: 7.3<br>Ozon dozu: 40<br>mg/L<br>t: 90 dakika                            | % 65, % 70<br>% 90, % 87<br>% 90, % 87                                                                 | Bessegato<br>vd. 2018 |
| RY145,<br>RR195<br>RB 221<br>boyaları<br>nı içeren<br>gerçek<br>atık su | O <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub> + Biyosorpsiyon<br>O <sub>3</sub> +UV<br>O <sub>3</sub> +10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> +UV+10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> +UV+11 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +<br>1.23 mM FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O<br>O <sub>3</sub> + UV+20 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +<br>2 mM MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O | pH:12.24<br>Ozon dozu: 4.6<br>g/saat<br>t:60 dakika                         | % 97.1, % 37<br>% 98.7, % 54.3<br>% 97.6, % 33<br>% 98, % 31<br>% 99, % 35<br>% 98, % 23<br>% 97, % 15 | Mevcut<br>Çalışma     |

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İrem ÖNDER  
Doğum Yeri : Üsküdar/İstanbul  
Doğum Tarihi : 31.07.1991  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Karamürsel Anadolu Lisesi (2009)  
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği  
Bölümü (2015)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı (Şubat 2017 - Ocak 2020)

### Çalıştığı Kurum ve Yıl

Mekser İnşaat Mühendislik - Kalite Mühendisi (2019-halen)

### Uluslararası Kongre Sunum

*Poster Sunumu:*

1. **Önder, İ.** Aydın, O. ve Güvenç, A. 2018. Decolorization of Reactive Orange 16 and Reactive Black 5 in aqueous solution by ozonation. 4<sup>th</sup> EurAsia Waste Management Symposium, YTU Davutpaşa Congress and Cultural Center, Istanbul, Turkey.

### Uluslararası Yayın

1. **Önder, İ.** Aydın, O. ve Güvenç, A. 2018. Decolorization of Reactive Orange 16 and Reactive Black 5 in aqueous solution by ozonation. Environmental Research & Technology, Vol. 1(4); 6-13.