Endüstriyel Yüzey Aktiflerin, Aril Sülfonatların ve Bunların İleri Oksidasyon Ürünlerinin Toksisitelerinin Respirometrik Araçlarla Tayin Edilmesi

Proje No: 108Y051

Prof.Dr. İdil ARSLAN-ALATON
Doç.Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI
Yrd. Doç. Dr. Özlem KARAHAN

Temmuz 2010
İSTANBUL

Önsöz

Çeşitli endüstriyel sektörlerden kaynaklanan kirleticiler, karmaşık ve zor ayrışan yapılarından dolayı konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderilememekte ve bu nedenle alıcı ortam sularında çevresel açısından çeşitli olumsuz etkilere ve sorunlara neden olmaktadırlar.

Endüstriyel kirleticiler içeren atıksuların arıtımında yetersiz kalan konvansiyonel biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinin yerine söz konusu kirleticilerin etkin giderimi için ileri arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi, uygulanması ve optimizasyonu gerekmektedir. Bu kapsamda özellikle son yıllarda ileri oksidasyon proseslerinin toksik, zor ayrışan, hatta tamamen inert olan kirleticilerin oksidatif parçalanma yoluyla giderimi ile ilgili çalışmalar bilimsel literatürde giderek daha fazla yer almaya başlamıştır.

Bunun bilincinde olan ve yıllardır bu konuda çalışan araştırma grubumuz, söz konusu proje kapsamında gerek dünyada, gerekse Türkiye'de çok önemli bir yeri olan tekstil ve kimya sektörlerinden seçilmiş, ticari öneme sahip kirletici gruplarının (inert olarak bilinen aril sülfonatlar, biyolojik olarak zor ayrışan ve arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olan yüzey aktif maddeler) fotokimyasal arıtımı ayrıntılı olarak incelemiştir. Arıtılabilirlik çalışmalarımız, deneysel dizayn ve optimizasyon araçları kullanılarak, ayrıca oluşan fotokimyasal ileri oksidasyon ara ürünlerinin toksisiteleri ve biyolojik ayrışabilirlikleri incelenerek daha fazla önem ve anlam kazanmıştır.

Bu kapsamlı proje çalışmalarımızdan elde ettiğimiz ve projemizin tamamlanmasını beklemeden çeşitli uluslararası dergilerde yayımladığımız, konferanslarda sunduğumuz verilerin endüstriyel kirleticilerin etkin arıtmı için en uygun arıtma yöntemlerinin seçimi, uygulanması ve optimizasyonu konusunda faydalı olacağı kanısındayız.

Projemizi destekleyen ve bu iki yıllık kapsamlı deneysel çalışmaların gerçekleşmesini sağlayan TÜBİTAK Kurumu'na sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

Saygılarımızla,

Tüm proje ekibimiz adına,

İdil Arslan-Alaton

İçindekiler

Önsöz ii

Kısaltmalar ve Semboller Listesi xv

Tablo Listesi xviii

Şekil Listesi xxv

Özet 1

Abstract 2

1. BÖLÜM 3

1.1. Giriş 3

1.2. Amaç ve Kapsam 7

2. BÖLÜM: Materyal ve Yöntemler 9

2.1. Materyaller 9

2.1.1. Aril Sülfonatlar 9

2.1.2. Yüzey Aktif Maddeler 9

2.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler 9

2.2. Yöntemler 11

2.2.1. UV Spektrofotometrik Taramaları 11

2.2.2. HPLC Ölçümleri 15

2.2.2.1 HPLC Analiz Yöntemlerinin Oturtulması ve HPLC Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması 16

HA için HPLC kalibrasyonu 17

KA için HPLC kalibrasyonu 18

JA için HPLC kalibrasyonu 19

PB için HPLC kalibrasyonu 20

YAM için HPLC analiz yöntemlerinin oturtulması ve HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması 21

NFEO 21

NFEO için HPLC kalibrasyonu 22

DOS 23

DOS için HPLC kalibrasyonu 24

2.2.2.2. ETHT 26

2.2.3. KOİ Ölçümleri 27

2.2.4. TOK Ölçümleri 31

2.2.5. H_2O_2 Ölçümleri 33

2.2.6. pH Ölçümleri 33

2.2.7. UV-C Fotoraktörler ve Işık Kaynakları 34

2.2.8. Deneylerin Yürütülüşü 35

2.2.8.1. H_2O_2/UV-C Deneyleri 35

2.2.8.2. Foto-Fenton Deneyleri 35

2.2.9. Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması için Deneysel Planın Oluşturulması 36

2.2.9.1. AS 38

Ana madde (HA, KA, JA ve PB) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu 38

Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu 41

2.2.9.2. YAM 48

Ana madde (NFEO, DOS ve ETHT) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu 48

Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu 51

2.2.10. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri 56

2.2.10.1 ISO 8192 Aktif Çamur İnhibisyon Testi Hakkında Genel Bilgiler 56

2.2.10.2. Proje Kapsamında Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Yürütülmesi 58

2.2.11. Aklimasyon Reaktörlerinin İşletilmesi 60

2.2.12. Respirometrik Deneysel Çalışmalar 61

3. BÖLÜM: AS ve YAM'ın Fotokimyasal Ön Arıtılabilirlik Deneyleri 63

3.1. AS için H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 63

3.1.1. AS için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 63
3.1.1.1. HA'nın H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları..... 63
pH'nın etkisi-ana madde 63
pH'nın etkisi-KOİ 64
pH'nın etkisi-TOK 66
pH'nın etkisi-pH 67
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-ana madde 69
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-KOİ 71
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-TOK 74
3.1.1.2. Diğer AS'nin H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 76
3.1.2. AS'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları..... 81
3.1.2.1. HA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları... 82
Ana madde 82
KOİ 84
TOK 86
3.1.2.2. KA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları... 88
Ana madde 88
KOİ 90
TOK 92
H_2O_2 94
3.1.2.3. JA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları.... 95
Ana madde 95
KOİ 97
TOK 99
3.1.2.4. PB'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları.. 101
Ana madde 101
KOİ 103
TOK 105
3.2. YAM için H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 109
3.2.1. YAM için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 109
3.2.1.1. NFEO için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 109
pH'nın etkisi-ana madde 109

pH'nın etkisi-KOİ 111
pH'nın etkisi-TOK 112
pH'nın etkisi-H_2O_2 113
pH'nın etkisi-pH 114
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-ana madde 116
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-KOİ 118
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-TOK 120
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-H_2O_2 121
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-pH 122
3.2.1.2. Diğer YAM 123
Ana madde 123
KOİ 124
TOK 125
H_2O_2 tüketimi 125
pH 126
3.2.2. YAM Grubu Model Kirleticilerin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 127
3.2.2.1. NFEO'nun Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 127
Ana madde 127
KOİ ve TOK 129
H_2O_2 133
3.2.2.2. DOS' un Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 134
Ana madde 134
KOİ ve TOK 136
3.2.2.3. ETHT'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları 140
Ana madde 140
KOİ ve TOK 142
4. BÖLÜM: AS ve YAM'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliklerinin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi, Optimizasyonu ve Toksisitelerinin Aktif Çamur İnhibisyon Testiyle Belirlenmesi 146
4.1. AS ve YAM'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliklerinin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu 146
4.1.1. AS 146

4.1.1.1. Ana Madde Giderimlerin Modellenmesi..... 146

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 146

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % HA giderimi üzerine etkisi 149

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % HA giderimi üzerine etkisi 150

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 151

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderimi üzerine etkisi 153

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerine etkisi 154

JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 155

PB'ın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 157

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % PB giderimi üzerine etkisi 159

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % PB giderimi üzerine etkisi 160

4.1.1.2. Organik Karbon (KOİ, TOK) Giderimlerinin Modellenmesi 160

*HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmes*i 160

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 164

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 165

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 166

HA model kirletici için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 167

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 168

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 171

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 172

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 173

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 174

JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 175

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 178

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 181

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 182

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 183

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 184

4.1.1.3. Ana Madde ve Organik Karbon (KOİ, TOK) Giderimlerinin Optimizasyonu 185

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 185

150 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 187

300 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 188

450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 189

450 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 190

600 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 191

750 mg/L giriş KOİ değerindeki HA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 192

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 193
150 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 195
300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 196
450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 197
450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 198
600 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 199
750 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 200
PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 202
150 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 204
300 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 205
450 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 206
450 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 207
600 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 208
750 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 209
4.1.2. YAM 210
4.1.2.1. Ana Madde (NFEO, DOS ve ETHT) Gideriminin Modellenmesi 210
NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 210
Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimi üzerine etkisi 213
DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 214
Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % DOS giderimi üzerine etkisi 217
ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi 218
Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % ETHT giderimi üzerine etkisi 220
4.1.2.2. Organik Karbon (KOİ, TOK) Gideriminin Modellenmesi 220

NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 220

NFEO model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 224

NFEO model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 225

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 226

DOS model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 228

DOS model kirleticisi için giriş KOİ değerinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 229

ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi 230

ETHT model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi 232

ETHT model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi 233

4.1.2.3. Ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin optimizasyonu 234

NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 234

300 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 236

450 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 237

450 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 238

600 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 239

750 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 240

900 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 241

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 242

300 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 244
450 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 245
450 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 246
600 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 247
750 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 248
900 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 249
ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu 250
300 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 252
450 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen TO deneyi 253
450 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 254
600 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 255
750 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 256
900 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi 257
4.2. AS'nin, YAM'ın ve Bunların Fotokimyasal İleri Oksidasyon Ara ve Son Ürünlerinin Toksisitelerinin Aktif Çamur İnhibisyon Testiyle Belirlenmesi 258
4.2.1. AS 258
4.2.1.1. Arıtılmamış AS Numuneleri ile Yürütülen Aktif Çamur İnhibisyon Deney Sonuçları 258
Arıtılmamış HA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları 259
Arıtılmamış KA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları 259
Arıtılmamış JA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları 260
Arıtılmamış PB numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları 261
4.2.1.2. Farklı Giriş KOİ Değerlerinde ve Optimum Koşullarda Foto-Fenton Prosesi ile Arıtılmış AS için Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları 261
Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış HA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 262

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış KA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 265

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış JA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 269

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış PB için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 269

4.2.2. YAM 273

4.2.2.1. Arıtılmamış YAM Numuneleri ile Yürütülen Aktif Çamur İnhibisyon Deney Sonuçları 273

Arıtılmamış NFEO için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 273

Arıtılmamış DOS için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 274

Arıtılmamış ETHT için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 274

4.2.2.2. Farklı Giriş KOİ Değerlerinde ve Optimum Koşullarda H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılmış YAM için Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları 276

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış NFEO için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 276

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış DOS için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 279

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış ETHT için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları 283

5. BÖLÜM: AS ve YAM ile Yapılan Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri 287

5.1. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerinde Aklimasyon Sürecinin Değerlendirilmesi ... 287

5.1.1. AS (HA ve AS karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci)..... 288

5.1.2. YAM (NFEO ve YAM Karışımı Biyoreaktörlerinin Aklimasyon Süreci)..... 292

5.2. Biyolojik Arıtılabilirlik 297

5.2.1. AS..... 297

5.2.1.1. HA ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları 297

5.2.2. YAM 298

5.2.2.1. NFEO ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları 298

5.3. Respirometrik Deneysel Çalışmalar 300

5.3.1. AS (HA, AS Karışımı) Respirometrik Deney Sonuçları 301

5.3.1.1. HA ile Yürütülen Çalışmalar 301

5.3.1.2. AS Karışımı ile Yürütülen Çalışmalar 306

5.3.2. YAM (NFEO, YAM Karışımı) 308

5.3.2.1. NFEO ile Yürütülen Çalışmalar 308

5.3.2.2. YAM Karışımı ile Yürütülen Çalışmalar 315

5.4. AS ve YAM'in Biyolojik Arıtılabilirliklerinin Respirometrik Yöntemlerle Modellenmesi 318

5.4.1. AS (HA, AS Karışımı) 322

5.4.2. YAM (NFEO, YAM Karışımı) 323

5.4.3. YAM Karışımı için Elde Edilen OTH Profillerinin Model Kalibrasyonu 330

6. BÖLÜM: Sonuçların Değerlendirilmesi 333

6.1. AS ve YAM ile Yapılan Fotokimyasal Ön Arıtılabilirlik Çalışmaları 333

6.1.1. AS 333

6.1.2. YAM 333

6.2. AS ve YAM'ların Fotokimyasal İleri Oksidasyonunun CYY ile Modelleme ve Optimizasyon Çalışmaları 334

6.2.1. AS 334

6.2.2. YAM 335

6.3. AS ve YAM'in Arıtılmamış ve Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılmış Numunelerinde Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri ile Toksisitelerinin Belirlenmesi .. 337

6.4. AS ve YAM ile Yürütülen Aklimasyon ve Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerin Sonuçları 337

6.4.1. Aklimasyon Süreci 338

6.4.1.1. AS (HA ve AS karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci) 338

6.4.1.2. YAM (NFEO ve YAM karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci)..... 338

6.4.2. Biyolojik Ayrışabilirlik 338

6.4.2.1. AS (HA ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları)..... 338

6.4.2.2. YAM (NFEO ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları) 338

6.4.3. Respirometrik Analizler 339

6.4.3.1. AS..... 339

6.4.3.2. YAM 339

KAYNAKLAR..... 340

Kısaltmalar ve Semboller Listesi

μ_H : Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı (zaman^{-1})

AKM : Askıda Katı Madde (mg/L)

ASM1 : Aktif Çamur Modeli - 1

APE : Alkil Fenol Etoksilatlar

AS : Aril Sülfonatlar

ANOVA : Analysis of Variance (Varyans Analizi)

b_H : İçsel Solunum Hız Katsayısı (zaman^{-1})

C : Reaktördeki Toplam Substrat Konsantrasyonu (mg substrat/L)

CDD : Central Composite Design (Merkezi Kompozit Dizayn)

CYY : Cevap Yüzey Yöntemi

DAD : Foto-Diode Array Dedektör

DBAS : Disulphine Blue Active Substance Method

DOS : Dioktil Sulfo Suksinat (anyonik yüzey aktif madde)

ETHT : Kuaterner Amonyum Etoksilat (katyonik yüzey aktif madde)

F-Değeri : Fisher Değeri

f_{ES} : Oluşan Metabolik Ürünlerin Fraksiyonu (mgKOİ/mgKOİ)

f_I : İnert KOİ Fraksiyonu (mgKOİ/mgKOİ)

F/M : Besin/Mikroorganizma

HA : H-asit

$HO^{\bullet}$: Hidroksil Radikali

$İ_{OTH}$: Oksijen Tüketimindeki % İnhibisyon Değeri

İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri

I_{NC} : Hidroliz için Rekabetsiz (non-competitive) İnhibisyon fonksiyonu

I_C : Çoğalma için Rekabetli (competitive) İnhibisyon fonksiyonu

JA : J-asit

KA : K-asit

KO : Kısmi Oksidasyon

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)

$KOİ_o$: Giriş KOİ değeri (mg/L)

k_h : Spesifik Hidroliz Hızı ($zaman^{-1}$)

$K_{I.C}$: Çoğalma Yarı Doygunluk Katsayısında %50 İnhibisyona Neden Olan Konsantrasyon (mg KOİ/L)

$K_{I,NC}$: Hidroliz Hızında %50 İnhibisyona Neden Olan Konsantrasyon (mg KOİ/L)

K_X : Hidroliz Yarı Doygunluk Sabiti (mg substrat/L)

K_S : Yarı Doygunluk Sabiti (mg substrat/L)

k_{OCL} : Birinci Derece Adsorpsiyon/Oksidatif Kırılma Katsayısı ($zaman^{-1}$)

LAS : Lineer Alkil Sulfonatlar

MKD : Merkezi Kompozit Dizayn

NFEO : Nonil Fenol Etoksilat (NP-10; nonyonik yüzey aktif madde)

OTH : Oksijen Tüketim Hızı (mg/L/saat)

P : Olasılık Değeri

PB : Parabaz

R^2 : Regresyon Katsayısı

SEA	: Sentetik Evsel Atıksu
S_H	: Yavaş Ayrışan Çözünmüş KOİ Fraksiyonu (mg KOİ/L)
S_I	: Çözünmüş İnert KOİ Fraksiyonu (mg KOİ/L)
S_P	: İçsel Solunumdan Kaynaklanan Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (mg KOİ/L)
S_S	: Kolay Ayrışan KOİ Fraksiyonu (mg KOİ/L)
t_r	: Reaksiyon süresi (dk.)
TO	: Tam Oksidasyon (mineralizasyon)
TOK	: Toplam Organik Karbon (mg C/L)
TOK_o	: Giriş Toplam Organik Karbon değeri(mg/L)
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)
UV	: Ultraviyole
X_H	: Heterotrofik Biyokütle (mg UAKM/L)
X_S	: Yavaş Ayrışan Partiküler KOİ Fraksiyonu (mg KOİ/L)
Y_H	: Heterotrofik Dönüşüm Oranı (mg KOİ/mgKOİ)
YAM	: Yüzey Aktif Maddeler

Tablo Listesi

Tablo 2.1. Proje kapsamında incelenen HA, KA, JA ve PB kimyasallarının fizikokimyasal özellikleri ve molekül yapıları 10
Tablo 2.2. Proje kapsamında incelenen NFEO, DOS ve ETHT model kirleticilerinin fizikokimyasal özellikleri ve molekül yapıları 10
Tablo 2.3. AS için maksimum absorbansların elde edildiği dalga boyları 12
Tablo 2.4. Deneysel prosedürlerde kullanılan AS ve YAM'ın HPLC ölçüm yöntemleri 25
Tablo 2.5. AS'ın fotokimyasal arıtımının CYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için çalışılan konsantrasyon aralıkları.....39
Tablo 2.6. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtmının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....40
Tablo 2.7. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....41
Tablo 2.8. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....42
Tablo 2.9. HA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....43
Tablo 2.10. KA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtmının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....44
Tablo 2.11. PB'den kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....45
Tablo 2.12. HA'nın Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler 46
Tablo 2.13. KA'nın Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler 47
Tablo 2.14. PB'nin Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler 47

Tablo 2.15. AS'ın (HA, KA, JA ve PB) Foto-Fenton prosesi ile arıtımı için farklı $KOİ_o$ değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve CYY programında seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar 48
Tablo 2.16. YAM'ın fotokimyasal arıtımının CYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için çalışılan konsantrasyon aralıkları.....49
Tablo 2.17. NFEO'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....49
Tablo 2.18. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....50
Tablo 2.19. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları.....50
Tablo 2.20. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları 52
Tablo 2.21. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon içeriğinin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları 52
Tablo 2.22. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon içeriğinin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları 53
Tablo 2.23. NFEO'nun H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler 54
Tablo 2.24. DOS'un H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler 54
Tablo 2.25. ETHT'nin H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler 55
Tablo 2.26. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için farklı $KOİ_o$ değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve CYY programına seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar.....55

Tablo 2.27. Arıtılmamış AS ve YAM'ın aktif çamur ihibisyon değerlerinin belirlenmesi için çalışılan giriş KOİ değerleri 60
Tablo 3.1. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için pH değerinin ana madde (HA), KOİ ve TOK parametreleri için elde edilen hız katsayılarına olan etkileri.....68
Tablo 3.2. Çalışılan tüm AS'ler (HA, KA, JA ve PB) ile yapılan H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH_o = 5.9±0.1; $KOİ_o$ = 450 mg/L; JA için 400 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde (AS) ve KOİ giderim hız katsayıları, 120. ve 180. dakikalar için elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri.....80
Tablo 3.3. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde (HA) için elde edilen hız katsayıları.....83
Tablo 3.4. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları.....84
Tablo 3.5. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları.....88
Tablo 3.6. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C arıtma prosesleri için hesaplanan birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları.....90
Tablo 3.7. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları.....92
Tablo 3.8. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları.....94
Tablo 3.9. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları.....97
Tablo 3.10. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları.....99
Tablo 3.11. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları.....101
Tablo 3.12. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları.....103
Tablo 3.13. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları.....105
Tablo 3.14. PB model kirleticisinin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları 107

Tablo 3.15. Çalışılan AS'ler (HA, KA, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları.....107
Tablo 3.16. Çalışılan AS'ler (H-, K-, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları.....108
Tablo 3.17. Çalışılan AS'ler (H-, K-, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları.....108
Tablo 3.18. Reaksiyon başlangıç pH'sının NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtım kinetiğine ana madde, KOİ ve TOK giderimi, ayrıca H_2O_2 tüketimi bazında hesaplanan hız katsayıları bazında etkileri.....115
Tablo 3.19. Çalışılan YAM (NFEO, DOS ve ETHT) ile yapılan H_2O_2/UV-C (30 mM H_2O_2, pH_o = 10.5; $KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde (YAM) ve KOİ giderim hız katsayıları; 30. ve 100. dakikalar için elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri.....126
Tablo 3.20. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları.....129
Tablo 3.21. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ azalması için elde edilen hız katsayıları.....131
Tablo 3.22. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları.....133
Tablo 3.23. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları.....136
Tablo 3.24. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ giderimi için elde edilen hız katsayıları.....138
Tablo 3.25. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları.....139
Tablo 3.26. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları.....142
Tablo 3.27. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ giderimi için elde edilen hız katsayıları.....143

Tablo 3.28. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları.....145
Tablo 4.1. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % HA giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar 147
Tablo 4.2. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % HA giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 148
Tablo 4.3. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KA giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve deney setlerinden elde edilen sonuçlar 151
Tablo 4.4. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KA giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 152
Tablo 4.5. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % PB giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve deney setlerinden elde edilen sonuçlar. 157
Tablo 4.6. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % PB giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 158
Tablo 4.7. HA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar…161
Tablo 4.8. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 163
Tablo 4.9. KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deneyleri ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar. 169
Tablo 4.10. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 171
Tablo 4.11. PB'nin Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deneyleri ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar. 178
Tablo 4.12. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 180
Tablo 4.13. HA'nın KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....185
Tablo 4.14. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri.....186
Tablo 4.15. KA'nın KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....193

Tablo 4.16. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri 194
Tablo 4.17. PB'nin KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....202
Tablo 4.18. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri 203
Tablo 4.19. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % NFEO giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar.....210
Tablo 4.20. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % NFEO giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 212
Tablo 4.21. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % DOS giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar 215
Tablo 4.22. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % DOS giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 216
Tablo 4.23. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ETHT giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar.....218
Tablo 4.24. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ETHT giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 219
Tablo 4.25. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar.....221
Tablo 4.26. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları...223
Tablo 4.27. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar...227
Tablo 4.28. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları 228
Tablo 4.29. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar.....231
Tablo 4.30. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları...232

Tablo 4.31. NFEO'nun KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....234
Tablo 4.32. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri.....235
Tablo 4.33. DOS'un KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....243
Tablo 4.34. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri.....243
Tablo 4.35. ETHT'nin KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri).....250
Tablo 4.36. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri.....251
Tablo 4.37. HA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 15 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri 259
Tablo 4.38. KA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri 259
Tablo 4.39. JA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri 260
Tablo 4.40. PB model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri 261
Tablo 4.41. YAM için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde elde edilen $EC_{20,30,50}$ değerleri; mg/L KOİ ve ana madde (NFEO, DOS ve ETHT) eşdeğerleri 275
Tablo 5.1. Çözelti A: Biyoreaktörlere günlük olarak eklenen makro besinler (O'Connor, 1972) 288
Tablo 5.2. Çözelti B: Biyoreaktörlere günlük olarak eklenen mikro besinler (O'Connor, 1972) 288
Tablo 5.3. Sentetik substrat karışımı- NFEO sisteminin model matrisi 320
Tablo 5.4. Simülasyon sonucu elde edilen model katsayıları.....328
Tablo 5. 5. Simülasyon sonucu elde edilen model katsayıları.....330

Şekil Listesi

Şekil 2.1. Sulu HA kalibrasyon çözeltileri (10-100 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....12
Şekil 2.2. Sulu KA kalibrasyon çözeltileri (10-250 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....13
Şekil 2.3. Sulu JA kalibrasyon çözeltileri (10-100 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....13
Şekil 2.4. Sulu PB kalibrasyon çözeltileri (10-75 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....13
Şekil 2.5. Sulu NFEO (10-250 mg/L) kalibrasyon çözeltileri UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....14
Şekil 2. 6. Sulu DOS kalibrasyon çözeltileri (50-750 mg/L) UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....14
Şekil 2. 7. Sulu ETHT kalibrasyon çözeltileri (50-750 mg/L) UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....15
Şekil 2.8. HA (10-500 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi 18
Şekil 2.9. HA'ya ait standart çalışma çözeltileri (10-500 mg/L) HPLC kromatogramları.....18
Şekil 2.10. KA (10-500 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi ..19
Şekil 2.11. KA'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-500 mg/L) HPLC kromatogramları19
Şekil 2.12. JA (10-150 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi....20
Şekil 2.13. JA'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-150 mg/L) HPLC kromatogramları .20
Şekil 2.14. PB (10-200 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi ...21
Şekil 2.15. PB'ye ait standart çalışma çözeltilerinin (10-200 mg/L) HPLC kromatogramları.21
Şekil 2.16. NFEO (10-750 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi 23
Şekil 2.17. NFEO'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-750 mg/L) HPLC kromatogramları.....23
Şekil 2.18. DOS (10-750 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi 25
Şekil 2.19. DOS'a ait standart çalışma çözeltilerinin (10-750 mg/L) HPLC kromatogramları25
Şekil 2.20. ETHT (0-5 mg/L) model kirleticisi için elde edilen DBAS kalibrasyon eğrisi.....27
Şekil 2.21. HA (a), KA (b), JA (c) ve PB (d) için elde edilen AS-KOİ kalibrasyon eğrileri ...29
Şekil 2.22. NFEO (a), DOS (b) ve ETHT (c) için elde edilen YAM-KOİ kalibrasyon eğrileri 30
Şekil 2.23. HA (a), KA (b), JA (c) ve PB (d) için elde edilen AS-TOK kalibrasyon eğrileri ..32

Şekil 2.24. NFEO (a), DOS (b) ve ETHT (c) için elde edilen YAM-TOK kalibrasyon eğrileri 33
Şekil 2.25. Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C reaktörlerin şematik olarak gösterimi (1. Peristaltik pompa; 2. Numune alma musluğu; 3. Fotoreaktör (UV-C ışık kaynağı + kuartz kılıf); 4. UV-C ışık üreticisi-starter) 34
Şekil 2.26. Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C fotoreaktörü.....35
Şekil 2.27. Respirometre ünitesi ve sabit sıcaklık düzeneği.....62
Şekil 3.1. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin normalize edilmiş ana madde giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....64
Şekil 3.2. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % ana madde giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....64
Şekil 3.3. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin KOİ azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....65
Şekil 3.4. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % KOİ giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....65
Şekil 3.5. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....66
Şekil 3.6. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % TOK giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM.....67
Şekil 3.7. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin reaksiyon boyunca pH azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM 68

Şekil 3.8. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının HA azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 69
Şekil 3.9. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % HA giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 70
Şekil 3.10. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun HA için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 71
Şekil 3.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında HA'nın KOİ ayrışımına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 71
Şekil 3.12. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında % KOİ giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 72
Şekil 3.13. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 73
Şekil 3.14. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında TOK azalmalarına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 74
Şekil 3.15. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında % TOK giderim verimlerine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 75
Şekil 3.16. Sadece 60 mM H_2O_2 varlığında (UV-C ışığı olmadan) 450 mg/ L KOİ eşdeğeri konsantrasyonunda HA ile yürütülen kontrol deneyinin sonuçları. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1 76
Şekil 3.17. Diğer AS'ler (KA, JA, PB) ile yapılan H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen ana madde (a), KOİ (b), TOK (c), H_2O_2 (d) ve pH (e) değerlerindeki değişimler. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 5.9; $KOİ_o$ = 450 mg/L; sadece JA için $KOİ_o$ = 400 mg/L 79

Şekil 3.18. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L;$KOİ_o$ = 450 mg/L;TOK_o = 150 mg /L; pH_o = 3.0 82
Şekil 3.19. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0 83
Şekil 3.20. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0 85
Şekil 3.21. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0.....85
Şekil 3.22. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0 87
Şekil 3.23. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg /L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0.....87
Şekil 3.24. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH = 3.0.....89
Şekil 3.25. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L, pH_o = 3.0 89
Şekil 3.26. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0.....91
Şekil 3.27. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0 91
Şekil 3.28. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0 93

Şekil 3.29. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0 93
Şekil 3.30. KA ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen H_2O_2 değerindeki azalmalar. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0.....95
Şekil 3.31. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0 96
Şekil 3.32. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0 96
Şekil 3.33. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0 98
Şekil 3.34. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0 98
Şekil 3.35. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0 100
Şekil 3.36. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; JA_o = 286 mg/L; pH_o = 3.0 100
Şekil 3.37. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0 102
Şekil 3.38. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0 102
Şekil 3.39. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0.....104

Şekil 3.40. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0.....104
Şekil 3.41. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşulları: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0 106
Şekil 3.42. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0.....106
Şekil 3.43. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin ana madde giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM 110
Şekil 3.44. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % ana madde giderimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM 110
Şekil 3.45. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, pH'nın KOİ azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM 111
Şekil 3.46. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % KOİ giderimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM.....112
Şekil 3.47. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, başlangıç pH değerinin TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM 112
Şekil 3.48. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % TOK giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM 113
Şekil 3.49. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, farklı başlangıç pH değerinin H_2O_2 tüketimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; $H_2O_{2,o}$ = 30 mM 114
Şekil 3.50. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, farklı başlangıç pH değerinin reaksiyon boyunca pH'nın azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L;: $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM.....115

Şekil 3.51. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 116
Şekil 3.52. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 117
Şekil 3.53. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının NFEO giderim hızı için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5. 117
Şekil 3.54. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, KOİ azalmasına farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 118
Şekil 3.55. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, KOİ azalmasına farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5.....119
Şekil 3.56. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 119
Şekil 3.57. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, TOK azalmasının farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 120
Şekil 3.58. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun, TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L;$KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5.....120
Şekil 3.59. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının, TOK giderim hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 121
Şekil 3.60. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının NFEO ayrışımına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 122
Şekil 3.61. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2 tüketim hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 122

Şekil 3.62. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında ana madde gideriminde pH değişimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5 123
Şekil 3.63. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında ana madde azalmaları. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5.....124
Şekil 3.64. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımları sırasında KOİ için giderim kinetiği. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 124
Şekil 3.65. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında TOK için giderim kinetiği. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 125
Şekil 3.66. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında H_2O_2 tüketimleri. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 125
Şekil 3.67. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımları sırasında pH değişimleri. Deneysel koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 126
Şekil 3.68. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0.....128
Şekil 3.69. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0 128
Şekil 3.70. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0.....130
Şekil 3.71. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0 130
Şekil 3.72. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0.....132
Şekil 3.73. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0 132

Şekil 3.74. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımı için ön arıtılabilirlik deneylerinde zamana karşı elde edilen H_2O_2 değerindeki azalmalar $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK = 117 mg/L, 0.25-0.50 mM Fe^{2+}; 30 mM H_2O_2, pH_o = 3.0 ...134
Şekil 3.75. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 329 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0 135
Şekil 3.76. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 329 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/LpH = 3.0 135
Şekil 3.77. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0.....137
Şekil 3.78. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalma verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0.....137
Şekil 3.79. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0.....138
Şekil 3.80. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0.....139
Şekil 3.81. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0.....140
Şekil 3.82. ETHT'nin H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton ve prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı % YAM giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0 141
Şekil 3.83. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0.....142
Şekil 3.84. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0.....143

Şekil 3.85. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşulları: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH_o = 3.0 144
Şekil 3.86. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı % TOK giderim verimleri. Deneysel Koşulları: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH_o = 3.0.....144
Şekil 4.1. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 9 dk.; pH_o = 3.0 149
Şekil 4.2. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 9 dk. ; pH_o = 3.0 150
Şekil 4.3. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 30 dk. ; pH_o = 3.0 153
Şekil 4.4. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 30 dk. ; pH_o = 3.0.....154
Şekil 4.5. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % JA giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 156
Şekil 4.6. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % JA giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 156
Şekil 4.7. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % PB giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 10 dk. ; pH_o = 3.0 159
Şekil 4.8. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % PB giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 10 dk. ; pH_o = 3.0 160

Şekil 4.9. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0 164
Şekil 4.10. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0 165
Şekil 4.11. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0.....166
Şekil 4.12. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0.....168
Şekil 4.13. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0 172
Şekil 4.14. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0 173
Şekil 4.15. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0.....174
Şekil 4.16. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0.....175
Şekil 4.17. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 176
Şekil 4.18. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % TOK giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 176

Şekil 4.19. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 177
Şekil 4.20. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % TOK giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0 177
Şekil 4.21. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0 181
Şekil 4.22. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0 182
Şekil 4.23. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0.....183
Şekil 4.24. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0 184
Şekil 4.25. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 172 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0.....187
Şekil 4.26. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 347 mg/L; TOK_o = 93 mg/L; H_2O_{2o} = 29.4 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; pH_o = 3.0.....188
Şekil 4.27. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; pH_o = 3.0.....189

Şekil 4.28. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 21.5 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0.....190
Şekil 4.29. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 696 mg/L; TOK_o = 185 mg/L; H_2O_{2o} = 32.3 mM; Fe^{2+} = 0.53 mM; pH_o = 3.0.....191
Şekil 4.30. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 871 mg/L; TOK_o = 232 mg/L; H_2O_{2o} = 38.2 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0.....192
Şekil 4.31. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 262 mg/L; TOK_o = 52 mg/L; H_2O_{2o} = 37.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0.....195
Şekil 4.32. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 503 mg/L; TOK_o = 102 mg/L; H_2O_{2o} = 30.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0.....196
Şekil 4.33. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 791 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 37.5 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; pH_o = 3.0.....197
Şekil 4.34. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 791 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 20.0 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0.....198
Şekil 4.35. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 1076 mg/L; TOK_o = 206 mg/L; H_2O_{2o} = 34.2 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0.....199

Şekil 4.36. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 1298 mg/L; TOK_o = 255 mg/L; H_2O_{2o} = 38.5 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; pH_o = 3.0.....200

Şekil 4.37. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 135.5 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 22.7 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0 204

Şekil 4.38. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 280 mg/L; TOK_o = 81 mg/L; H_2O_{2o} = 29 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; pH_o = 3.0 205

Şekil 4.39. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.61 mM; pH_o = 3.0 206

Şekil 4.40. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 20 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0 207

Şekil 4.41. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 566 mg/L; TOK_o = 207 mg/L; H_2O_{2o} = 26.8 mM; Fe^{2+} = 0.5 mM; pH_o = 3.0 208

Şekil 4.42. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 710 mg/L; TOK_o = 265 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0 209

Şekil 4.43. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 10 dk.; pH_o = 10.5 214

Şekil 4.44. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % DOS giderimiüzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 10 dk.; pH_o = 10.5 217
Şekil 4.45. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % ETHT giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 20 dk.; pH_o = 10.5 220
Şekil 4.46. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 225
Şekil 4.47. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 226
Şekil 4.48. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 229
Şekil 4.49. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 230
Şekil 4.50. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 233
Şekil 4.51. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5 234
Şekil 4.52. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 144 mg/L; TOK_o = 103 mg/L; H_2O_{2o} = 40.4 mM; pH_o = 10.5 236
Şekil 4.53. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 41 mM; pH_o = 10.5 237

Şekil 4.54. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 238
Şekil 4. 55 NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 290 mg/L; TOK_o = 205 mg/L; H_2O_{2o} = 45 mM; pH_o = 10.5 239
Şekil 4.56. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 362 mg/L; TOK_o = 256 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5 240
Şekil 4.57. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 434 mg/L; TOK_o = 307 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5 241
Şekil 4.58. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 199 mg/L; TOK_o = 100 mg/L; H_2O_{2o} = 35.3 mM; pH_o = 10.5 244
Şekil 4.59. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; H_2O_{2o} = 41.7 mM; pH_o = 10.5 245
Şekil 4.60. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 151 mg/L; H_2O_{2o} = 32.8 mM; pH_o = 10.5 246
Şekil 4.61. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 394 mg/L; TOK_o = 201 mg/L; H_2O_{2o} = 34.9 mM; pH_o = 10.5 247

Şekil 4.62. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 491 mg/L; TOK_o = 251 mg/L; H_2O_{2o} = 58.8 mM; pH_o = 10.5 248
Şekil 4.63. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 589 mg/L; TOK_o = 301 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5 249
Şekil 4.64. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 156 mg/L; TOK_o = 84 mg/L; H_2O_{2o} = 37.4 mM; pH_o = 10.5 252
Şekil 4.65. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 45.2 mM; pH_o = 10.5 253
Şekil 4.66. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5 254
Şekil 4.67. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 310 mg/L; TOK_o = 165 mg/L; H_2O_{2o} = 34.3 mM; pH_o = 10.5 255
Şekil 4.68. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 388 mg/L; TOK_o = 214 mg/L; H_2O_{2o} = 50 mM; pH_o = 10.5 256
Şekil 4.69. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 465 mg/L; TOK_o = 257 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5 257

Şekil 4.70. KA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....259
Şekil 4.71. KA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....260
Şekil 4.72. JA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerlerindeki inhibisyon ($İ_{OTH}$, %) değerleri 260
Şekil 4.73. PB model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....261
Şekil 4.74. HA model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 172 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....262
Şekil 4.75. HA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 347 mg/L; TOK_o = 93 mg/L; H_2O_{2o} = 29.4 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....263
Şekil 4.76. HA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....263
Şekil 4.77. HA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 21.5 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 30 dk.....264
Şekil 4.78. HA model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 696 mg/L; TOK_o = 185 mg/L; H_2O_{2o} = 32.3 mM; Fe^{2+} = 0.53 mM; inkübasyon süresi 30 dk.....264
Şekil 4.79. HA model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 871 mg/L; TOK_o = 232 mg/L; H_2O_{2o} = 38.2 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....265

Şekil 4.80. KA model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 234 mg/L; TOK_o = 43 mg/L; H_2O_2 = 37.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....266
Şekil 4.81. KA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 473 mg/L; TOK_o = 87 mg/L; H_2O_{2o} = 30.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....266
Şekil 4.82. KA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 711 mg/L; TOK_o = 130 mg/L; H_2O_{2o} = 37.5 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....267
Şekil 4.83. KA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 711 mg/L; TOK_o = 130 mg/L; H_2O_{2o} = 20.0 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....267
Şekil 4.84. KA model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 950 mg/L; TOK_o = 174 mg/L; H_2O_{2o} = 34.2 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....268
Şekil 4.85. KA model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 1188 mg/L; TOK_o = 217 mg/L; H_2O_{2o} = 38.5 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; İnkübasyon süresi 15 dk. 268
Şekil 4.86. JA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen JA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. H_2O_{2o} = 30 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk. 269
Şekil 4.87. PB model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ ,TOK konsantrasyonları ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o= 135.5 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 22.7 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk. 270

Şekil 4.88. PB model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=280 mg/L; TOK_o = 81 mg/L; H_2O_{2o} = 29 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....270
Şekil 4.89. PB model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.61 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....271
Şekil 4.90. PB model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 20 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....271
Şekil 4.91. PB model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=566 mg/L; TOK_o = 207 mg/L; H_2O_{2o} = 26.8 mM; Fe^{2+} = 0.5 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....272
Şekil 4.92. PB model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=710 mg/L; TOK_o = 265 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....272
Şekil 4.93. NFEO model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....273
Şekil 4.94. DOS model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....274
Şekil 4.95. ETHT model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi.....275
Şekil 4.96. NFEO model kirleticisi için 300 mg /L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 144 mg/L; TOK_o = 103 mg/L; H_2O_{2o} = 40.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....276
Şekil 4.97. NFEO model kirleticisi için 450 mg /L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve

$İ_{OTH}$ değerleri. H_2O_{2o} = 41 mM; $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; inkübasyon süresi 15 dk.....277
Şekil 4.98. NFEO model kirleticisi için 450 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....277
Şekil 4.99. NFEO model kirleticisi için 600 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 290 mg/L; TOK_o = 205 mg/L; H_2O_{2o} = 45 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....278
Şekil 4.100. NFEO model kirleticisi için 750 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 362 mg/L; TOK_o = 256 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....278
Şekil 4.101. NFEO model kirleticisi için 900 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 434 mg/L; TOK_o = 307 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....279
Şekil 4.102. DOS model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 199 mg/L; TOK_o = 100 mg/L; H_2O_{2o} = 35.3 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....280
Şekil 4.103. DOS model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; H_2O_{2o} = 41.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....280
Şekil 4.104. DOS model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 151 mg/L; H_2O_{2o} = 32.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....281
Şekil 4.105. DOS model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve

$İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 394 mg/L; TOK_o = 201 mg/L; H_2O_{2o} = 34.9 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....281
Şekil 4.106. DOS model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 491 mg/L; TOK_o = 251 mg/L; H_2O_{2o} = 58.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....282
Şekil 4.107. DOS model kirleticisi için 900 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 589 mg/L; TOK_o = 301 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH = 10.5; inkübasyon süresi 15 dk.....282
Şekil 4.108. ETHT model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 156 mg/L; TOK_o = 84 mg/L; H_2O_{2o} = 37.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....283
Şekil 4.109. ETHT model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 45.2 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....284
Şekil 4.110. ETHT model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....284
Şekil 4.111. ETHT model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 310 mg/L; TOK_o = 165 mg/L; H_2O_{2o} = 34.3 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....285
Şekil 4.112. ETHT model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 388 mg/L; TOK_o = 214 mg/L; H_2O_{2o} = 50 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....285
Şekil 4.113. ETHT model kirleticisi için 900 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve

$İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 465 mg/L; TOK_o = 257 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.....286
Şekil 5.1. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen pH değişimi.....289
Şekil 5.2. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen AKM değişimi 290
Şekil 5.3. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen UAKM değişimi.....291
Şekil 5.4. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen KOİ giderimi.....292
Şekil 5.5. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen pH değişimi.....293
Şekil 5.6. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen AKM değişimi 294
Şekil 5.7. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen UAKM değişimi.....294
Şekil 5.8. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen KOİ giderimi.....296
Şekil 5.9. 24 saatlik aklime olmuş biyokütle üzerinde yapılan biyoarıtılabilirlik denyelerinde HA, KOİ ve TOK (mg/L) konsantrasyonlarındaki değişim (Kontrol reaktöründeki KOİ azalması da dahildir).....298
Şekil 5.10. 24 saatlik aklime olmuş biyokütle üzerinde yapılan biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde NFEO, KOİ ve TOK (mg/L) konsantrasyonlarındaki değişim (Kontrol reaktöründeki KOİ azalması da dahildir).....300
Şekil 5.11. Aklime olmamış çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi.....302
Şekil 5.12. Aklime olmamış çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi...302
Şekil 5.13. Aklime olmamış çamurda OTH profilleri 303
Şekil 5.14. Aklime olmamış çamurda KOİ giderimi 304
Şekil 5.15. Aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi.....304
Şekil 5.16. Aklime çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi 305
Şekil 5.17. Aklime çamurda OTH profilleri 305
Şekil 5.18. Aklime çamurda KOİ giderimi.....306
Şekil 5.19. AS karışımına aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi.....307

Şekil 5.20. Aklime çamur üzerine AS karışımı - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi....307
Şekil 5.21. Aklime çamurda OTH profilleri 308
Şekil 5.22. Aklime olmamış çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi.....309
Şekil 5. 23. Aklime olmamış çamur üzerine NFEO - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi 310
Şekil 5.24. Aklime olmamış çamurda OTH profilleri 310
Şekil 5.25. Aklime olmamış çamurda KOİ giderimi 311
Şekil 5.26. Aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi.....312
Şekil 5.27. Aklime çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi 312
Şekil 5. 28. Aklime çamurda OTH profilleri 313
Şekil 5.29. Aklime çamurda KOİ giderimi.....314
Şekil 5.30. Respirometrik deneyler sırasındaki NFEO giderimi 314
Şekil 5.31. YAM karışımına aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi 315
Şekil 5.32. Aklime çamur üzerine YAM karışımı - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi316
Şekil 5.33. YAM karışımı ile beslenmiş aklime çamurda elde edilen OTH profilleri 316
Şekil 5.34. YAM karışımı ile beslenmiş aklime çamurda KOİ giderimi.....317
Şekil 5.35. HA ile aklime olmuş çamura SEA beslemesi ve SEA+HA karışımı beslemesi sonucu elde edilen OTH değerlerinin karşılaştırılması.....321
Şekil 5.36. SEA ile aklime olmuş çamura SEA beslemesi ve SEA+HA karışımı beslemesi sonucu elde edilen OTH değerlerinin karşılaştırılması.....322
Şekil 5.37. Sentetik atıksu beslendiğinde (a) aklime olmayan biyokütle ve (b) aklime biyokütle ile elde edilen OTH profilleri ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM) 324
Şekil 5.38. Sentetik atıksu ve NFEO karışımı beslendiğinde (a) aklime olmayan biyokütle ve (b) aklime biyokütle ile elde edilen OTH profilleri ve model sonuçları (Başlangıç NFEO = 114 mg/L; Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM).....325
Şekil 5. 39. Sentetik atıksu beslendiğinde elde edilen OTH profili ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM) 329
Şekil 5.40. Sentetik atıksu ve YAM karışımı beslendiğinde elde edilen OTH profili ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM).....329

Özet

Atıksu arıtma tesislerine, kolay ayrışan ve bu nedenle tamamen arıtılabilen kirleticilerle birlikte, organik madde yükü çok yüksek olmayan, fakat biyolojik arıtma sistemlerinde zor ayrışan veya hiç ayrışmayan, bazı durumlarda inhisyona neden olan kimyasallar da ulaşmaktadır. Çoğunlukla endüstriyel kaynaklı olan bu zararlı bileşikler, karmaşık yapıları nedeniyle konvansiyonel arıtma yöntemleri (aktif çamur, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, vb.) ile etkin olarak giderilememekte, bu nedenle arıtma tesislerinde ve alıcı su ortamlarında çevresel açıdan olumsuz etkilere neden olmaktadırlar. Yüzeysel su kaynakların genellikle basit bir arıtma sistemine (filtreleme, klorlama) tabi tutulduktan sonra içme suyu olarak yeniden kullanıldığı dikkate alındığında, endüstriyel kalıcı organik kirleticilerin alıcı ortama deşarj edilmeden çok önce, kaynak bazında tamamen veya en azından insan sağlığına ve çevreye zararlı etkilerini giderecek düzeyde arıtılmaları için ileri arıtma yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu proje kapsamında, ülkemizde ve dünyada ticari olarak önem taşıyan, tekstil ve kimya endüstrilerinden seçilen model kirleticilerin (tekstil boyar madde sentezinde kullanılan dört adet aril sülfonat; H-, K-, J-asit ve Parabaz; ayrıca üç adet yüzey aktif madde; nonil fenol etoksilat, dioktil sülfosuksinat, kuaternize amonyum etoksilat) Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Yapılan ön arıtılabilirlik deneyleri sonucunda, hangi model kirletici için hangi fotokimyasal ileri oksidasyon prosesinin daha uygun ve etkin olduğu saptanmıştır. Model kirleticilerin fotokimyasal arıtımı için seçilen ileri oksidasyon prosesleri Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak ana madde, KOİ ve TOK giderimleri açısından modellenip, optimize edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise model kirleticilerin ve fotokimyasal oksidasyon ara ve son ürünlerinin toksisiteleri aktif çamur inhibisyon testi ile belirlenmiştir. Yürütülen respirometrik analizler ile çalışılan aril sülfonatların ve yüzey aktif maddelerin biyolojik aktif çamur sistemleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve modellenmiştir.

Abstract

Together with readily degradable and hence completely treatable pollutants, chemicals that are rather slowly or even non-biodegradable and in some cases cause inhibition in biological treatment systems, reach wastewater treatment plants and natural waters without any significant alteration. These harmful substances that are in most cases of industrial origin, cannot be treated effectively with conventional treatment methods (activated sludge, coagulation-flocculation, adsorption, etc.) due to their complicated structures and thus create negative environmental effects in receiving water bodies. Considering that surface water is generally reused as drinking water after subjection to simple treatment systems (filtration, chlorination), it is necessary to apply advanced remediation methods to persistent organic pollutants of industrial origin prior to discharge into natural water bodies in order to eliminate their negative and harmful impacts on human health and the environment.

Within the scope of this research project, the treatability of economically important pollutants selected from the chemical and textile industries (four types of aryl sulfonates used in dye synthesis; H-, K-, J-acid ve Parabase as well as three different surfactant types; nonyl phenol ethoxylate, dioctyl sulphosuccinate, quaternized ammonium ethoxylate) by H_2O_2/UV-C and Photo-Fenton advanced oxidation processes was examined. By using the results of the preliminary baseline experiments it was decided for which model pollutant what type of photochemical advanced oxidation process is more suitable and works more effectively. The treatment of these model pollutants by the selected photochemical advanced oxidation processes was modeled and optimized on the basis of parent compound, COD and TOC removals by employing Response Surface Methodology. In the last part of the study, the acute toxicity of the selected model pollutants and their photochemical degradation intermediate and end products was determined by conducting activated sludge inhibition tests. The effects of the studied aryl sulfonates and surfactants on activated sludge treatment systems were assessed and modeled by respirometric analyses.

1. BÖLÜM

1.1. Giriş

Aril sülfonatlar (AS), pek çok endüstriyel kimyasalın (ıslatıcıların, yumuşatıcıların, asit donörlerin, iyon tutucuların, reçinelerin) yapısında bulunan ve söz konusu kimyasala suda çözünürlük özelliği kazandıran aromatik yapılı polar bileşiklerdir (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). AS, tekstil endüstrisinde çok yoğun olarak elyaflara uygulanan azo boyar maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadırlar. AS'a suda yüksek çözünürlük ve polar yapı kazandıran elektron çekici sülfonat fonksiyonel grubu (SO_3H^-), aynı zamanda söz konusu bileşiklerin oksidasyon (elektrofilik) reaksiyonlarına karşı fazla direnç göstermelerine neden olmaktadır (Arslan-Alaton ve diğ., 2009a). Bundan dolayı, AS, gerek biyolojik gerekse kimyasal olarak oldukça zor ayrışan, bazı türleri tamamen inert yapıya sahip organik maddeler olarak bilinmektedirler (Zerbinati ve diğ., 1997; Alonso ve diğ., 2005). Hidrofilik yapıları nedeniyle, faz transferine dayanan adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon gibi konvansiyonel arıtma yöntemleri AS'ın arıtımında yeterli bir giderim sağlayamamaktadır (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). AS'ın etkin bir şekilde giderilememeleri nedeniyle atıksu arıtma sistemlerinden genellikle önemli yapısal bir değişikliğe uğramadan çıkarlar ve doğal alıcı ortamda birikirler. Öte yandan amino fonksiyonel grubu içeren AS, anoksik koşullarda potansiyel kanserojen özellik taşıyan aromatik aminlere dönüşmebilmektedirler (Işık ve Sponza, 2004). Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı AS'ın etkin arıtımı için alterantif ileri arıtma tekniklerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Yüzey aktif maddeler (YAM), sentetik deterjanlar başta olmak üzere, gerek evsel temizlik maddesi formunda gerekse endüstriyel faaliyetlerde çeşitli amaçlarla yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. YAM, temizleme ve çözme özelliği olan, noktasal ve noktasal olmayan kaynaklardan atıksu arıtma tesislerine ve son olarak alıcı ortam sularına karışan, aktif çamura ve daha sonra alıcı ortam sedimentlerine kolayca adsorplanan kimyasallardır (Broze, 1999). Aktif çamur arıtma sistemlerinde ve deşarj edildikleri alıcı ortam sularında biyolojik olarak kısmen ve/veya yavaş olarak ayrışan YAM, amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler (Ahel ve Giger, 1993). YAM, gerek evsel gerekse endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanımları sonucunda doğal sularda ng/L-µg/L konsantrasyon mertebelerinde bulunmaktadırlar (Brownawell ve diğ., 1997; Wenzel ve diğ., 2000; Krogh ve diğ., 2003; Ying, 2006).

Alıcı ortamda biriken YAM, özellikle alkil fenol etoksilatların anaerobik ayrışma ürünlerinin sucul ekosistemlerde endokrin bozucu ve biyotoksik etkilere neden oldukları gözlenmiştir (Pei-Jen ve diğ., 2007). Bu nedenle YAM'in kaynak bazında etkin giderimleri, taşıdıkları çevresel riskler ve AS'dan farklı olarak katı faz ortamlarında da birikim göstermeleri açısından son derece önemlidir (Scott, 2000). Örneğin tekstil endüstrisi ön hazırlama (ağartma, pişirme, kasarlama, yıkama) işlemlerinde anyonik,katyonik ve noniyonik YAM, çeşitli dispergatör, ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit formulasyonlarında kullanılmaktadırlar ve tekstil endüstrisi atksularına önemli derecede organik kirlilik yükü getirmektedirler (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005). YAM arasında özellikle katyonik yapıda olanlarının, ayrıca noniyonik YAM'in (örneğin oktil ve nonil etoksilatlar) ve bunların anoksik ayrışma ürünleri (örneğin oktil ve nonil fenoller) daha inert ve toksik özellik gösterebildikleri bilinmektedir (Lara-Martin ve diğ., 2007).

Dünya genelinde geçerli olan yasal düzenlemeler ve kısıtlamalar çerçevesinde yapıları gereği toksik ve/veya inert özellik gösteren AS ve YAM gibi organik kirleticilerin alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce etkin arıtımlarının gerçekleştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir (COM, 2001).

Son yıllarda, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin genellikle oda sıcaklığında başta hidroksil radikali ($HO^{\bullet}$) olmak üzere oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (≈ 3 eV) serbest radikallerle reaksiyonuna dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile ilgili araştırmalar öne çıkmaktadır (Glaze ve diğ., 1987; EPA, 1998). İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmı oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise tamamen oksidasyon son ürünlerine mineralize edilmektedir. Gerek AS'lerin gerek YAM'ların fizikokimyasal yapıları ve kirletici olarak özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal (örneğin H_2O_2/UV-C) ve fotokatalitik (örneğin Foto-Fenton) İOP'i, bu tür kirleticilerin gideriminde potansiyel arıtma alternatifleri olarak karşımıza çıkmaktadır. H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton İOP ile çalışma kapsamında arıtılacak organik kirleticilerin tamamen veya kısmen arıtılmasında yüksek giderme verimlerinin sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu noktadan hareketle AS ve YAM için bu iki fotokimyasal İOP etkinlikleri araştırılmak üzere seçilmiştir.

H_2O_2/UV-C arıtma sistemlerinde H_2O_2 ile 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip (kısa) UV ışığında doğrudan fotoliz ile $HO^{\bullet}$ radikali oluşturulmaktadır (Andreozzi, 1999). H_2O_2/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesinin en önemli dezavantajlarından biri arıtımı gerçekleştirilecek olan kirleticinin UV ışığını absorplaması durumunda H_2O_2'nin fotolizinin çok yavaş ve yetersiz olarak gerçekleşmesidir. Foto-Fenton prosesi, ışıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonlarından ibarettir. Gerek UV ışıması gerekse görünür ışık (450 nm'ye kadar) veya ikisinin kombinasyonunun kullanılması durumunda Fenton reaksiyonunun hızı ve verimi oldukça artmaktadır (Sarasa ve diğ., 1998). Foto-Fenton prosesinde H_2O_2 eş zamanlı üç reaksiyon ile tüketilmektedir. Bu reaksiyonlar (i) doğrudan Fenton reaksiyonu, (ii) UV ve/veya görünür ışık yoluyla Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesi ve (iii) H_2O_2'nin fotolizidir. Bu proseste, yukarıda sayılan üç reaksiyon ile $HO^{\bullet}$ radikali oluşmaktadır (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; EPA 1998).

İOP'nin çok hızlı, seçici olmayan zincir reaksiyonlarıyla gerçekleşmesi nedeniyle, endüstriyel kirleticilerin gideriminde uygulanması konusunda dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta ise, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrışan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma riskidir (Rivas ve diğ., 2008). İlaç endüstrisi atıksularında gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında oksidasyon sonrasında bu atıksuların toksisitelerinin arttığı ve aynı zamanda biyolojik arıtılabilirliğin ise azaldığı rapor edilmiştir (Ubay Çokgör ve diğ., 2004; Arslan-Alaton ve Çağlayan, 2006). Arslan-Alaton ve diğ. (2008) asit ve reaktif boyar maddelerin Fenton prosesi ile arıtımından aerobik, anoksik ve anaerobik biyolojik arıtma prosesleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, Fenton prosesi ile arıtım sonrası mavi reaktif boyanın methan üretimi üzerine inhibe edici etki gösterdiği, diğer boyaların ise gerek anoksik ve aerobik gerekse anaerobik biyolojik arıtma proseslerine inhibe edici etki göstermediği rapor edilmiştir. Bununla birlikte son yıllarda YAM ile yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, İOP uygulanarak kısa sürelerde ve etkin bir şekilde ayrışmanın meydana geldiği, oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerin toksisiteleri azalırken genellikle biyolojik ayrışabilirliklerinin artırılabildiği tespit edilmiştir (Poole ve diğ., 2004).

Kirleticilerin gideriminde kullanılan arıtma proseslerinin modellenmesi ve optimizasyonu, söz konusu proseslerin ekonomik ve teknik olarak verimli şekilde çalıştırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel optimizasyon çalışmaları, prosese etki eden değişkenler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte optimum işletim koşullarının belirlenmesi için çok sayıda deneyin yapılmasını da gerektirmektedir. Cevap Yüzey Yöntemi

(CYY), son yıllarda endüstriyel atıksuların ve spesifik kirleticilerin arıtımının optimizasyonunda kullanılan ve proses parametrelerinin tekil ve ikili/çoklu etkilerinin değerlendirilmesinde yararlanılan istatistiksel bir araçtır (Baş ve Boyacı, 2007a, b; Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). CYY, çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinin optimum işletim koşullarının belirlenmesinde yapılması gereken en az sayıda deneyi vererek, zaman ve kimyasal madde tasarrufu sağlayan hızlı ve ekonomik bir deneysel dizayn aracıdır (Baş ve Boyacı, 2007a, b; Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). Yeni proseslerin oluşturulması, var olan teknolojilerin geliştirilmesi, enerji ve işlem tasarrufu için çok önemli bir yardımcı olarak kullanılan CYY, büyük zaman kaybına yol açan ve her zaman en doğru ve uygun sonucu veremeyen konvansiyonel optimizasyon yöntemlerine kıyasla büyük bir avantaj sağlamaktadır (Aleboyeh ve diğ., 2008; Arslan-Alaton ve diğ., 2009b; Arslan-Alaton ve diğ., 2010). CYY ile deneysel olarak elde edilen çıktılar, en uygun kosullarla en yüksek sistem veriminin elde edileceği sistem kosullarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. CYY'nin en yaygın olarak uygulanan bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) ile ikinci dereceden polinomal eşitlikler oluşturulmaktadır. MKD, esnekliği, geniş bir fonksiyon ve form aralığına sahip olması nedeniyle gerçekçi bir cevap yüzeyi tahmininde başarılı sonuçlar vermekte ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmaktadır (Montgomery, 2009).

Kirleticilerin arıtım yaklaşımını daha iyi yorumlayabilmek amacıyla aerobik koşullarda organik karbon giderimi için çalıştırılan aktif çamur sistemlerinde oksijen tüketimi, değişik biyokimyasal dönüşümleri yansıtan temel süreçler yardımı ile belirlenip modelleme çalışmalarında kullanılabilmektedir. Biyolojik aktif çamur sistemlerinin modellenmesinde , sübstrat ve biyokütle türlerinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olarak belirlendiği sistemler için ele alınıp, KOİ/UAKM (UAKM: uçucu askıda katı madde) ve $BOİ_5$/UAKM ($BOİ_5$: 5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı) parametre çiftleri için gerekli değişiklikler gösterilmektedir (Orhon ve diğ., 2002). Biyolojik arıtma sistemlerinin modellenmesinde tanımlanan biyokimyasal süreçler bir dizi kinetik ve stokiyometrik katsayı ile belirlenmektedir. Modellerin geçerliliği, büyük ölçüde bu katsayıların değerlerine bağımlıdır. Her bir model katsayısının, incelenen biyolojik arıtma koşullarına ve arıtılan sübstratın yapısal özelliklerine ve konsantrasyonuna uygun olarak seçilmiş olması gerekir. Özellikle, KOİ/$BOİ_5$; KOİ/UAKM, vb. parametrelerinin dönüşümlerini tanımlayan stokiyometrik katsayıların her atıksuya uygun olarak dikkatle belirlenmesi, hesapların doğruluğu bakımından önemlidir (Orhon ve diğ., 2002). Aktif çamur modellerinin reaksiyon kinetiğinin açıkça belirlenebilmesi için International Association on Water Pollution Research and

Control Çalışma Grubu (Henze ve diğ., 1987) tarafından modellerin matris formatında oluşturulması önerilmiştir. Modellerin bu formata uygun olarak düzenlenmesi, hem daha iyi anlaşılmasını sağlamakta, hem de modellerde yer alan reaksiyonlara ait denklemlerin bilgisayar ortamına kolaylıkla aktarılmasına olanak vermektedir. Matris yaklaşımı ile, model bileşenleri, prosesler, stokiyometrik bağıntılar ve proses kinetiği net bir şekilde belirlenebilmekte ve modelde yer alan süreçlerin reaksiyon hızları sistematik olarak ifade edilebilmektedir.

1.2. Amaç ve Kapsam

Yukarıda sözü edilen bilgiler ve hususları dikkate alınarak bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde boyar madde üretiminde yaygın olarak kullanılan dört adet AS'ın (H-asit, K-asit, J-asit naftalen sülfonatları ve bir benzen sülfonat olan Parabaz) ile tekstil ön hazırlama (ağartma, pişirme, yıkama, merserizasyon, vb.) işlemlerinde oldukça fazla tüketilen üç adet (anyonik, katyonik ve noniyonik) YAM'in İOP ile arıtılabilirliklerinin CYY-MKD aracıyla ile modellenmesi ve optimizasyonu, seçilen endüstriyel kirleticilerin ve oluşan ileri oksidasyon ayrışma ürünlerinin respirometrik yöntemlerden faydalanılarak inhibe edici ve toksik etkilerinin araştırılması ve değerlendirilmesidir.

Projenin birinci aşamasında, fotokimyasal ve fotokatalitik (H_2O_2/UV-C, Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C-prosesleri) İOP uygulanarak arıtılması planlanan AS ve YAM için gerek İOP reaksiyon koşullarının, gerekse CYY-MKD aracının çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla arıtılabilirlik ön ve kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu ön arıtılabilirlik çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak, AS için en uygun ileri oksidasyon yönteminin Foto-Fenton prosesi, YAM için ise H_2O_2/UV-C prosesi olduğu tespit edilmiştir. Projenin ikinci aşamasında, AS için Foto-Fenton arıtma prosesi, YAM için ise H_2O_2/UV-C prosesi CYY-MKD ile modellenip optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları için fotokimyasal veya fotokatalitik olarak arıtılan endüstriyel kirleticiye ve proses türüne daha önemli ve uygun olan proses bağımsız değişkenleri (reaksiyon süresi, oksidan ve katalizör konsantrasyonları), çalışma aralıkları ve arıtma hedefleri (tam-maksimum oksidasyon, kısmen oksidasyon) seçilmiştir. Uygulanan İOP için bağımlı değişkenler (çıktılar) olarak ise ana madde (AS, YAM), KOİ ve TOK giderimleri (%) belirlenmiştir. Daha sonraki proje aşamasında ise proses bağımlı değişkenleri cinsinden elde edilen ikinci derece polinomal eşitliklerin (regresyon modellerinin) geçerliliği, tutarlılığı ve uygunluğu varyans analizi (analysis of variance; ANOVA) ile sınanmıştır. Çalışılan giriş KOİ değerleri (kirlilik yükü) esas alınarak optimize

edilen fotokimyasal İOP koşullarında oksidasyona tabi tutulan AS ve YAM'ların akut toksisiteleri heterotrof biyokütlenin oksijen tüketiminde meydana gelen inhibisyona dayanan aktif çamur inhibisyon test protokolüyle incelenmiştir (ISO 8192). Aynı test protokolü, çalışılan AS ve YAM'in heterotrof biyokütle üzerindeki toksik etkilerinin belirlenmesinde de kullanılmıştır.

Projenin son aşamasında, bir evsel atıksu arıtma tesisinden alınan heterotrof biyokütle, AS'a ve YAM'e tekil olarak ayrıca AS ve YAM'in karışımlarına aklime edilmiştir. Söz konusu aklime edilmiş biyokütleler üzerinde AS ve YAM ile biyolojik arıtılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Respirometrik yöntemler ile KOİ bileşenlerinin, önemli kinetik ve stokiyometrik katsayıların ve çıkış kalitesinin belirlenmesi adımlarını içermektedir (Ubay Çokgör ve diğ., 2002). Aktif çamur modeli ASM 1 kullanılarak, çok bileşenli model yardımı ile eğriye uydurma yöntemi esas alınarak yarı doygunluk ve hidroliz katsayıları elde edilmiş aynı zamanda inhibisyon kinetik katsayıları hesaplanmıştır.

2. BÖLÜM: Materyal ve Yöntemler

2.1. Materyaller

2.1.1. Aril Sülfonatlar

Proje kapsamında incelenen H-asit (HA; 1-Amino-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit; 4-Amino-5-hidroksi-2,7-naftalen disülfonik asit; 1-amino-8-naftol-3,6-disülfonik asit), K-asit (KA; 2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit; 1-Amino-8-naftol-4,6-disülfonik asit), J-asit (JA; 2-Amino-5-naftol-7-sülfonik asit; 7-Amino-4-hidroksi-2-naftalen sülfonik asit) ve Parabaz (PB; Sülfonik parabaz ester; Anilin-4-beta-etil sülfonil sülfat-2-sülfonik asit) bir boya üretim fabrikasından sağlanmış ve doğrudan, herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanılmıştır. Tüm çalışılan AS yüksek saflıkta (> 90%) ticari kimyasallar olup içerikleri tam olarak bilinmemektedir. Tablo 2.1'de çalışma kapsamında kullanılan AS'ın bazı fizikokimyasal özellikleri ve molekül yapıları verilmektedir.

2.1.2. Yüzey Aktif Maddeler

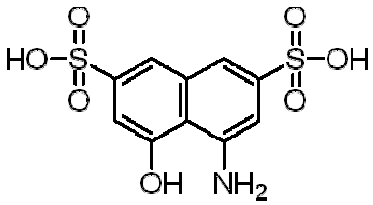
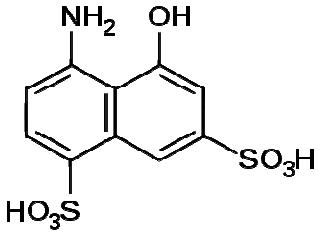
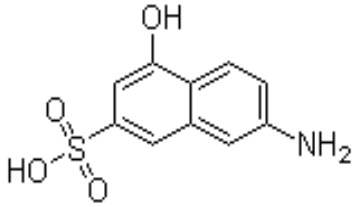
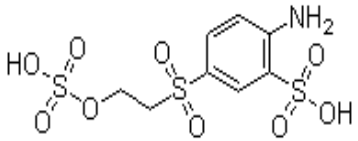
YAM, kimyasal yapılarına göre, noniyonik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılabilmektedirler. Lineer alkil benzen sülfonatlar (LAS), alkil etoksi sülfatlar (AES), alkil sülfatlar (AKS), alkil fenol etoksilatlar (APE), alkil etoksilatlar (AE) ve kuarterner amonyum bileşikler endüstriyel uygulamalarda en fazla kullanılan ticari YAM'dır (Scott, 2000). Proje kapsamında YAM'a örnek olarak incelenecek NFEO (noniyonik), DOS (anyonik), ETHT (katyonik) model kirleticilerinin bazı fizikokimyasal özellikleri ve moleküler yapıları Tablo 2.2'de verilmektedir.

2.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

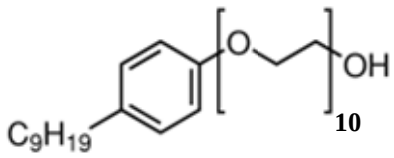
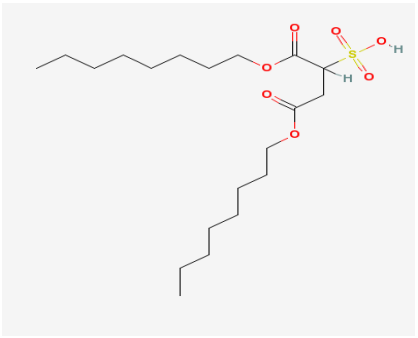
H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C (Foto-Fenton) fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile yürütülen deneylerde Fluka marka konsantre H_2O_2 çözeltisi (ağırlıkça %35) kullanılmıştır. Foto-Fenton reaktanını oluşturmak amacıyla H_2O_2'e ek olarak Fe^{2+} katalizör kaynağı olarak Merck marka demir(II) sülfat ($FeSO_4.6H_2O$) çözeltisi (%10, w/v) kullanılmış, numunelerin pH'sı ise farklı konsantrasyonlara sahip Merck marka H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

Reaksiyona girmeyerek ortamda kalan ve KOİ ölçümüne pozitif girişim yapan H_2O_2'in parçalanması amacıyla katalaz enzimi (kaynağı: *Micrococcus Iyseidicticus*; 20081 AU/mL, Fluka) kullanılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde pH (=7-8) ayarından sonra meydana gelen $Fe(OH)_3$ çökeltisi, por çapı 0.45 μm olan Sartorius marka filtreden süzülüp ayrılmıştır.

Tablo 2.1. Proje kapsamında incelenen HA, KA, JA ve PB kimyasallarının fizikokimyasal özellikleri ve molekül yapıları

AS Tipi	**HA**	**KA**	**JA**	**PB**
Molekül Formülü	$C_{10}H_9O_7NS_2$	$C_{10}H_9O_9NS_3$	$C_{10}H_9O_4NS$	$C_8H_{11}O_9S_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	319	383	239	347
Molekül Yapısı				

Tablo 2.2. Proje kapsamında incelenen NFEO, DOS ve ETHT model kirleticilerinin fizikokimyasal özellikleri ve molekül yapıları

YAM Tipi	**NFEO**	**DOS**	**ETHT***
Molekül Formülü	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}OH$	$C_{20}H_{37}O_7S$	$C_{36.4}H_{76.8}NCl$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	660	422	570
Molekül Yapısı			Yapısı tam olarak bilinmemektedir.

*Kullanımına en sık rastlanan kuarternize amonyum etoksilat

2.2. Yöntemler

2.2.1. UV Spektrofotometrik Taramaları

Belirli bir kimyasal yapıya sahip organik maddelerin HPLC ile kalitatif ve kantitatif analizinde uygun yöntemin bulunması için ilk adımda bu maddelerin maksimum absorbansının sağlandığı dalga boyunun ve/veya boylarının bulunması gerekmektedir. UV taraması uygulaması ile organik maddelerin Photodiode array dedektör (DAD) ile yüksek hassasiyette ölçümlerinin gerçekleştirilebileceği dalga boyu belirlenebilmektedir.

Proje kapsamında incelenen model kirleticilerin (AS, YAM) yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizi için en uygun dalga boyunun bulunması amacıyla ilk adımda bu maddelerin maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyu spektrofotometrik ölçümler ile belirlenmiştir. Uygun konsantrasyon (0-750 mg/L) aralıklarında hazırlanan sulu kalibrasyon çözeltilerin tarama ölçümleri, 1 cm'lik ışık yoluna sahip quartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka UV-Vis spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir.

AS endüstriyel kirletici grubuna dahil HA, KA, JA ve PB model kirleticileri için gerçekleştirilen UV taraması sonuçları sırası ile Şekil 2.1, 2.2, 2.3, ve 2.4'de verilmektedir.

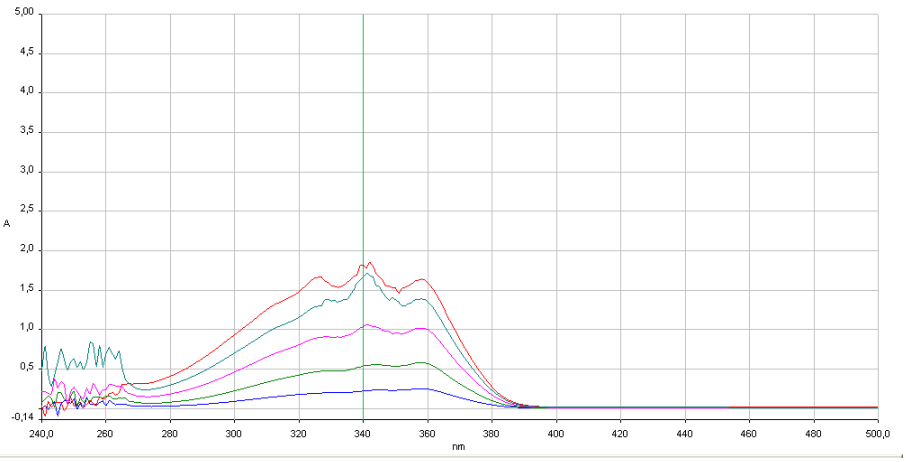
Şekil 2.9' dan görüldüğü üzere, HA model kirleticisi 390 nm üzerindeki dalga boylarında absorbans vermemektedir. 390 nm dalga boyunun altındaki dalga boylarında absorbans veren HA model kirleticisi, 10-100 mg/L konsantrasyon aralığı için 358 nm dalga boyunda artan konsantrasyonla lineer olarak artan bir absorbans değerine sahiptir. Diğer piklerin görüldüğü dalga boylarında (340 nm, 328 nm) ise lineer bir artış görülmemekte ve belirli bir konsantrasyonun üzerinde ise piklerin yapıları bozulmaktadır. Bu sonuçlar ışığında HA ölçümleri için en uygun dalga boyunun 358 nm olduğu söylenebilmektedir. KA model kirleticisi için ise Şekil 2.10' da görüldüğü gibi 310 nm ve 367 nm dalga boylarında maksimum absorbanslar elde edilmiştir. 367 nm dalga boyunda elde edilen absorbanslar artan KA konsantrasyonu (10-250 mg/L) ile lineer bir artış göstermektedir. 310 nm dalga boyunda elde edilen absorbanslar ise 200 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda aşırı doygunluğa ulaşmakta ve lineerlikten sapmaktadır. Bu çalışmalar ışığında KA model kirleticisinin ölçümünde en uygun absorbansı veren 367 nm dalga boyunun kullanımı uygun olduğu belirlenmiştir. JA model kirleticisinin 380 nm'den yüksek dalga boylarında absorbans vermemektedir. Şekil 2.11'den de görüleceği üzere 10-100 mg/L konsantrasyon aralığında, 320 nm ve 269 nm dalga boyları, JA model kirleticisi için spesifik dalga boyları olarak kabul

edilebilmektedir. Bununla birlikte düşük JA kosantrasyonlarının etkin olarak belirlenebilmesi açısından, 269 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin yüksek olması ölçümler açısından avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. KA model kirleticisine benzer olarak yüksek konsantrasyonlarda bu dalga boyunda elde edilen absorbansların lineerlikten saptığı tespit edilmiştir. PB model kirlecisinin UV tarama sonuçları incelendiğinde ise artan konsantrasyon (10-75 mg/L) ile maksimum absorbansın görüldüğü dalga boyunda kaymalar olduğu görülmüştür. Bununla birlikte çalışılan model kirletici konsantrasyonu (450 mg/L KOİ eşdeğeri) göz önüne alındığında en doğru ölçümün sağlanabileceği 276 nm dalga boyu bu model kirletici için uygun görülmektedir.

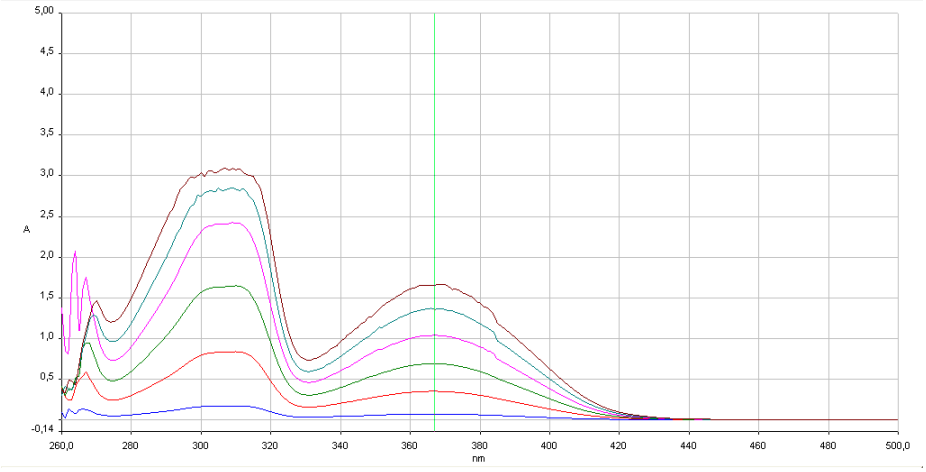
UV spektrofotometrik tarama sonucu AS grubuna dahil model kirleticiler için elde edilen maksimum absorbansın okunduğu spesifik dalga boyları (λ_{max}) Tablo 2.3'te toplu olarak verilmektedir. AS grubuna dahil model kirleticilerin HPLC ile analiz yöntemlerinin oluşturulması aşamasında, bu çalışmada elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

Tablo 2.3. AS için maksimum absorbansların elde edildiği dalga boyları

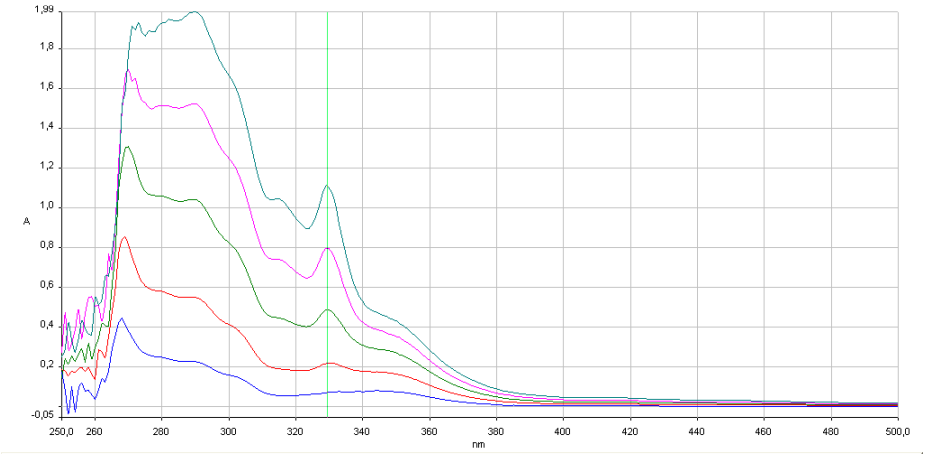
AS Tipi	**λ_{max} (nm)**
HA	358
KA	310, 367
JA	269
PB	276



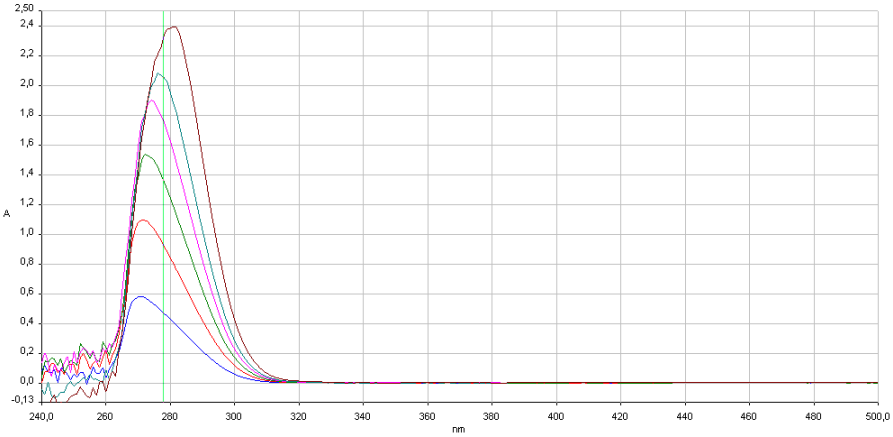
Şekil 2.1. Sulu HA kalibrasyon çözeltileri (10-100 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları



Şekil 2.2. Sulu KA kalibrasyon çözeltileri (10-250 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları

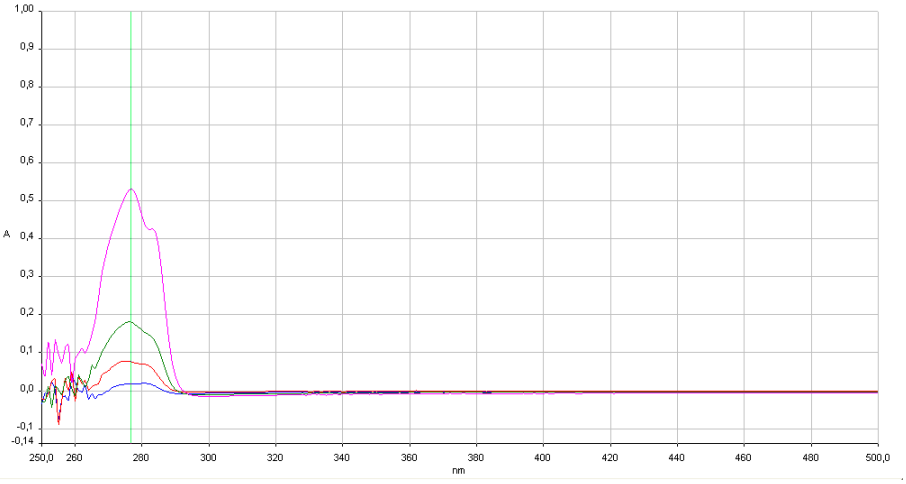


Şekil 2.3. Sulu JA kalibrasyon çözeltileri (10-100 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları

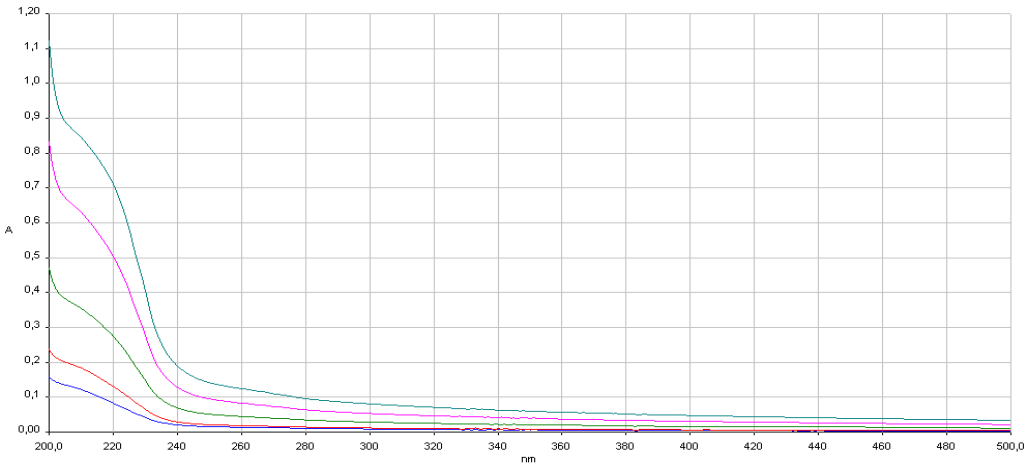


Şekil 2.4. Sulu PB kalibrasyon çözeltileri (10-75 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları

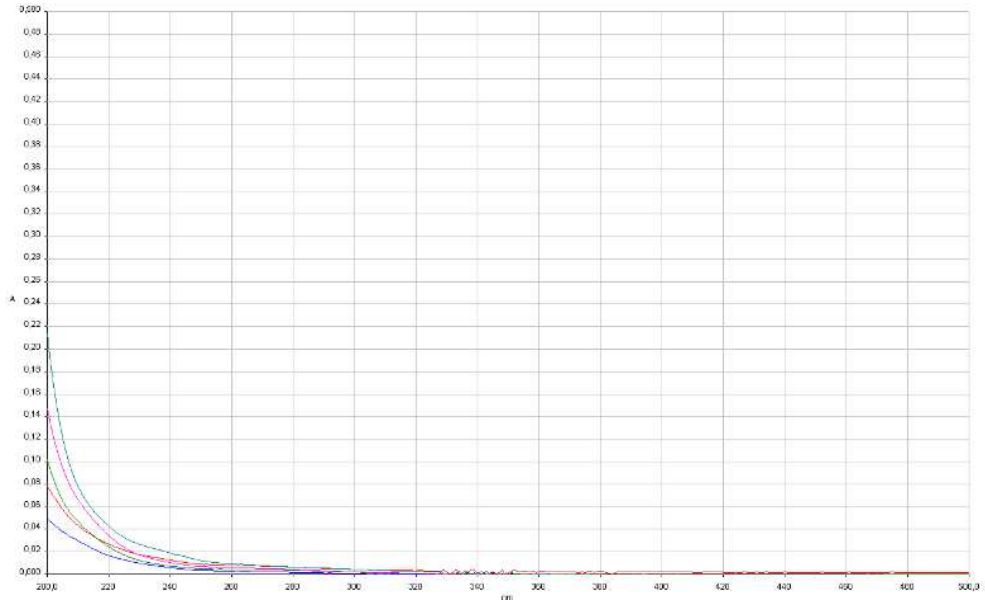
YAM grubunda yer alan NFEO, DOS, ETHT model kirleticileri AS'a benzer şekilde UV taramasına tabi tutulmuştur. NFEO için elde edilen UV taraması sonuçları Şekil 2.5'te verilmektedir. Şekil 2.5.'ten görüldüğü üzere NFEO model kirleticisi 300 nm dalga boyu üzerinde pik oluşturmamaktadır. Aromatik yapısı nedeniyle NPEO'ın maksimum absorbansın oluştuğu dalga boyu 277 nm olarak belirlenmiştir. İncelenen diğer YAM ise düz zincirli yapıları nedeniyle UV dalga boylarında absorbans vermemektedir. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de sırası ile DOS ve ETHT için elde edilen UV taraması sonuçları verilmektedir.



Şekil 2.5. Sulu NFEO (10-250 mg/L) kalibrasyon çözeltileri UV spektrofotometrik tarama sonuçları



Şekil 2. 6. Sulu DOS kalibrasyon çözeltileri (50-750 mg/L) UV spektrofotometrik tarama sonuçları



Şekil 2. 7. Sulu ETHT kalibrasyon çözeltileri (50-750 mg/L) UV spektrofotometrik tarama sonuçları

2.2.2 HPLC Ölçümleri

İncelenen AS ve YAM model kirleticilerin fotokimyasal ileri oksidasyonları sırasındaki ayrışmaları laboratuvarda mevcut bulunan Agilent 1100 Series-HPLC cihazında ters fazlı C18 (Nova-pack C18, 3.9×150 mm, 5µm, Waters) ve C8 (Zorbax Eclipse XDB-C8 4.6×150 mm, 5 µm, Agilent) kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişimlerinin belirlenmesinde beş ayrı dalga boyunda aynı anda izleme yapabilen ve spektrum kaydedebilen DAD (G1315A, Agilent Series) ve FLD (Floresans dedektör, G1321A, Agilent Series) dedektörlerinden yararlanılmıştır.

Model kirleticilerin HPLC ile tayininde, minimum standart konsantrasyonu sıfırda olmak üzere, minimum beş noktalı standart kalibrasyon eğrileri düzenlenmiştir. 1000 mg/L ana madde konsantrasyonunda hazırlanan standart stok çözeltilerinden istenilen konsantrasyonlarda standart çalışma çözeltileri hazırlanmış ve 1.5 mL'lik HPLC viallerine alınarak kapakları kapatılmış ve karanlık ortamda, buzdolabında muhafaza edilmiştir. Standart çalışma çözeltileri, her bir model kirletici için belirlenen koşullar altında HPLC'ye enjekte edilmiştir. Standart çalışma çözeltilerinin konsantrasyonuna karşı gelen alıkonulma süresi, pik yüksekliği ve alan büyüklüğü kaydedilmiş ve her bir konsantrasyon için ortaya çıkan alan değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda ana maddenin (AS, YAM) HPLC ile tayininde H_2O_2/UV-C prosesi için belirli zaman

aralıklarında alınan numuneler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan HPLC viallerine (1.5 mL'lik) alınarak kapakları kapatılmıştır. Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C prosesinde ise alınan numunelerin pH'sı 6-8 aralığına ayarlanarak $Fe(OH)_3$ katısının oluşması ve çökelmesi sağlanmış, daha sonra numuneler 0.45 µm membran filtreden süzülmüştür. HPLC ölçümlerinde elde edilen bu süzüntü kullanılmıştır. HPLC analizleri her bir deneysel çalışma sonunda kantitatif analizin yüksek hassasiyette ve doğrulukta yapılabilmesi için zaman geçirilmeden yapılmıştır.

2.2.2.1 HPLC Analiz Yöntemlerinin Oturtulması ve HPLC Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

Son yıllarda geliştirilen analitik yöntemler ve ekipmanlar sayesinde, daha önce karakterize edilememiş YAM ve AS'ın gittikçe daha fazla bir kısmının tanımlanması ve konsantrasyonunun belirlenmesi mümkün olmaktadır. Gerek bu kirleticilerin ölçümü gerekse ayrışma ürünlerinin belirlenmesi doğrudan veya türevleme yapılarak gerçekleştirilmektedir. YAM'ın özellikleri göz önünde tutularak yürütülen çalışmalarda bu maddelerin ölçümünde uygulanan en etkin yöntemin sıvı kromotografisi olduğu söylenebilmektedir (Storm ve diğ., 1999). YAM'ın sıvı kromatografta ölçümlerinde ayrım için genellikle ters fazlı C18 kolonları kullanılmıştır (Storm ve diğ., 1999; Jandera ve diğ., 2004; Sanchez-Polo ve diğ., 2002; Tan ve diğ., 2005; Panizza ve diğ., 2006; Noorjahan ve diğ., 2003). HPLC sistemlerinde, UV, DAD ve FLD detektörlerle ölçüm yapılabilmektedir (Storm ve diğ., 1999; Jandera ve diğ., 2004; Sanchez-Polo ve diğ., 2002; Tan ve diğ., 2005; Panizza ve diğ., 2006; Noorjahan ve diğ., 2003). Storm ve diğ. (1999) yaptıkları bir analitik çalışmada, naftalen sülfonatların, yüksek polariteye sahip olmaları nedeniyle, ölçümünde mobil faz içinde kullanılan iyon eşleştirici cinsinin önemine değinmişlerdir. Amonyum asetat kullanımının yaygın olduğunu belirtmişler fakat daha uygun bekleme süreleri için trietilaminin kullanılabileceğini söylemişlerdir. Sıvı kromotografi uygulamalarında ayrım gradient elüsyon ile sağlanmaktadır. Kullanılan mobil fazlar genel olarak metanol, asetonitril ve sudur. İlk aşamada pek çok organik maddenin HPLC ile analizinde kullanılan C8 kolonunun uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda mobil faz olarak 50/50 (v/v) asetonitril (CH_3CN)/su karışımı kullanılmış; kolon sıcaklığı 30°C, enjeksiyon hacmi 20 µL, mobil faz akış hızı ise 1 mL/min olarak seçilmiştir. Her bir AS model kirleticisinin takibi DAD dedektörü ile, UV taraması sonucunda elde edilen ve Tablo 2.3'te verilen dalga boyları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon uygunluğunun araştırıldığı bu ilk yaklaşımda kullanılan mobil faz, kolon sıcaklığı ve enjeksiyon hacmi koşulları literatür taraması neticesinde elde edilen bilgiler ışığında seçilmiştir. Bu ilk yaklaşım

ile elde edilen sonuçlar neticesinde C8 kolonunun AS grubunun HPLC ile analizi için uygun olmadığı söylenebilmektedir. Aynı koşullar kullanılarak gerçekleştirilen ikinci aşama deneylerde ise incelenen AS'ın ölçümü C18 kolonu kullanılarak gerçekleştirilebilmiştir. Bu aşama sonunda elde edilen sonuçlar ışığında mobil faz olarak kullanılan asetonitril/su karışımının kullanımının AS'ın ölçümü için uygun olduğuna karar verilmiştir. Bununla birlikte optimum asetonitril/su karışım oranın belirlenmesi amacıyla yürütülen üçüncü aşama çalışmalar sonucunda ölçümlerde 60/40 (v/v) oranında CH_3CN/H_2O karışımının mobil faz olarak kullanımın ölçüm hassasiyeti için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Mobil faz akış hızının ve kolon sıcaklığının optimizasyonu için yürütülen dördüncü aşama çalışmalarda ise akış hızı ve kolon sıcaklığı için en uygun koşulların sırası ile 1 mL/dk. ve 30°C olduğu belirlenmiştir. Son aşama çalışmalar ise uygun enjeksiyon hacminin belirlenebilmesi için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda enjeksiyon hacmi arıtma sırasında inilebilebilecek minimum konsantrasyonların da efektif bir şekilde tayin edilebilmesine olanak vermesi açısından 30µL olarak seçilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda AS grubuna dahil model kirleticilerin (HA, KA, JA ve PB) HPLC ile kantitatif ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında incelenen AS'ın HPLC analiz koşulları ve oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin özellikleri ayrıntıları ile aşağıda verilmektedir.

AS için HPLC analizi için kullanılan kromotografik koşullar:

Kolon tipi: C18
Mobil faz: 60/40 (v/v) CH_3CN/H_2O
Mobil faz akış hızı: 1 mL/dk.
Kolon sıcaklığı: 30 °C
Enjeksiyon hacmi: 30 µL
Dedektör: DAD; 358 nm (HA), 367 nm (KA), 269 nm (JA), 276 nm (PB)
Ölçüm limit değeri: Tüm AS için 5.0 mg/L

HA için HPLC kalibrasyonu

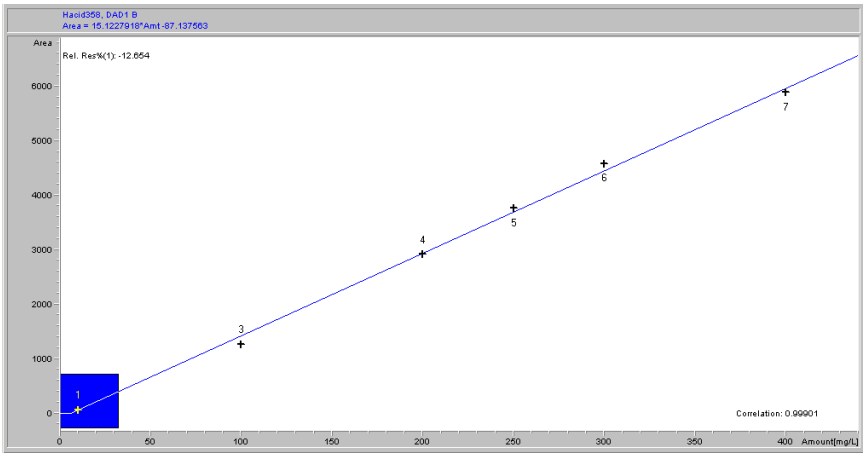
HA model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisinin oluşturulması çalışmalarında 0, 10, 50, 100, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L ana madde içeren standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. HPLC DAD dedektörü ile maksimum absorbansın elde edildiği 358 nm'de ölçümü gerçekleştirilen HA'nın 400 mg/L ve üstü konsantrasyonlarında kalibrasyon eğrisinin lineerlikten saptığı tespit edilmiştir. Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde HA

pikine ait geliş zamanı 0.920 dk. olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrisi 0.9990 korelasyon katsayısı (R^2) ile;

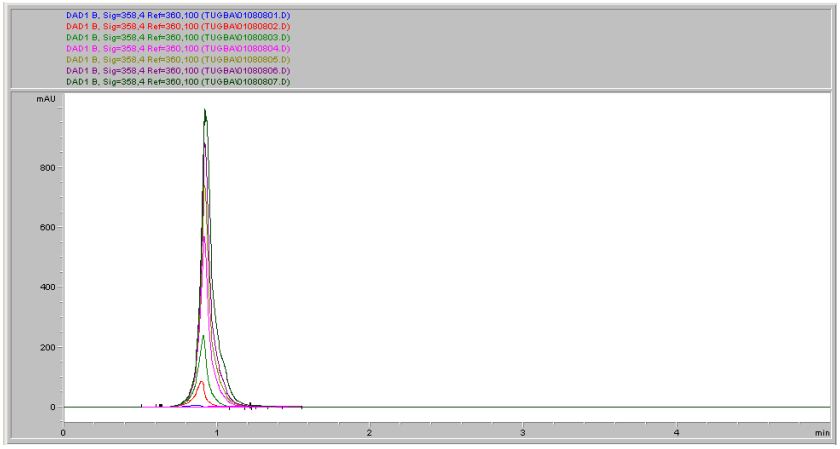
Alan=15.1228 × Konsantrasyon - 87.1375 (2. 1)

olarak elde edilmiştir.

Şekil 2.8'de HA için kalibrasyon eğrisi ve lineer denklemi verilmektedir. Şekil 2.9'da verilen kromatogramda ise farklı konsantrasyonlarda HA içeren standart çalışma çözeltilerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 2.8. HA (10-500 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 2.9. HA'ya ait standart çalışma çözeltileri (10-500 mg/L) HPLC kromatogramları

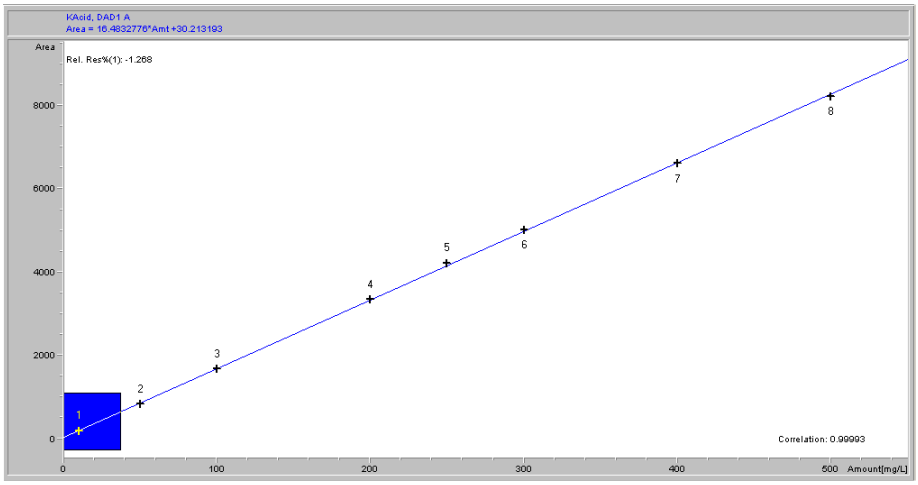
KA için HPLC kalibrasyonu

KA kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 0, 10, 50, 100, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L ana madde içeren standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. HPLC ölçümleri maksimum absorbansın elde edildiği 310 nm ve 367 nm'de gerçekleştirilmiştir. 367 nm'de yapılan ölçümlerle elde edilen kalibrasyon eğrisi korelasyon katsayısı 0.9999 olarak bulunmuştur ve

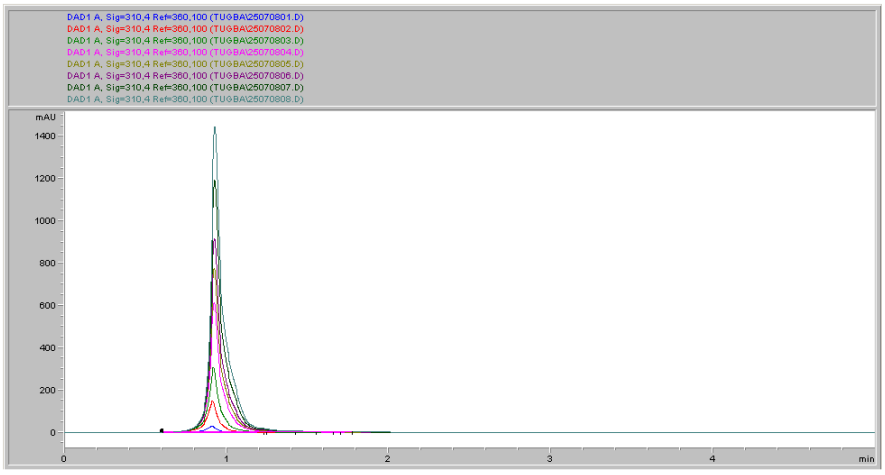
ölçümlerde bu dalga boyu için çıkarılan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi;

Alan=16.4833 × Konsantrasyon + 30.2132 (2. 2)

Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde, 0.925 dk. sonrasında KA piki görülmüştür. Şekil 2.10' da KA kalibrasyon eğrisi ve denklemi verilmektedir. Şekil 2.11'de ise farklı konsantrasyonlarda KA içeren standart çalışma çözeltilerinin kromatogramları gösterilmektedir.



Şekil 2.10. KA (10-500 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 2.11. KA'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-500 mg/L) HPLC kromatogramları

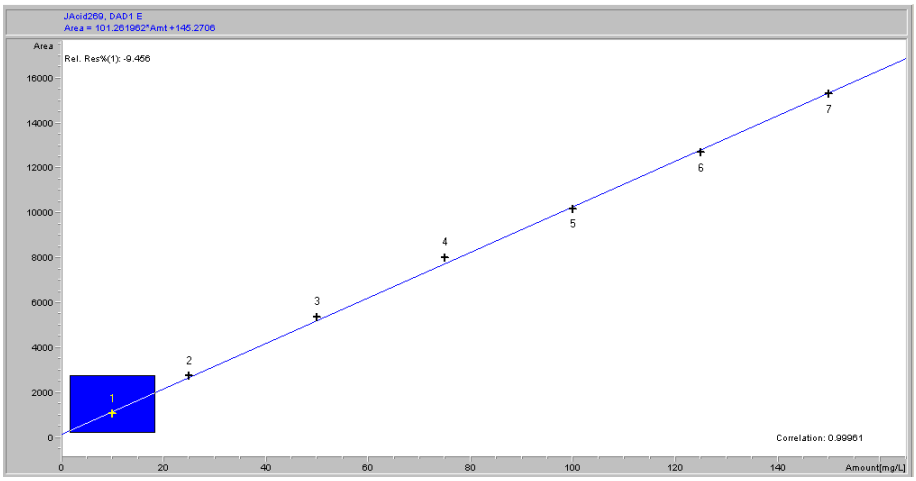
JA için HPLC kalibrasyonu

JA model kirleticisinin diğer çalışılan AS'a göre daha düşük olan sudaki çözünürlüğünden dolayı karşılaşılan sorunlar nedeniyle kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan standart çalışma çözeltileri konsantrasyonları 10, 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L olarak seçilmiştir. UV spektrofotometrik tarama sonucunda 269 nm olarak belirlenen maksimum absorbansın elde edildiği dalga boyunda HPLC DAD dedektörü kullanılarak ölçümler

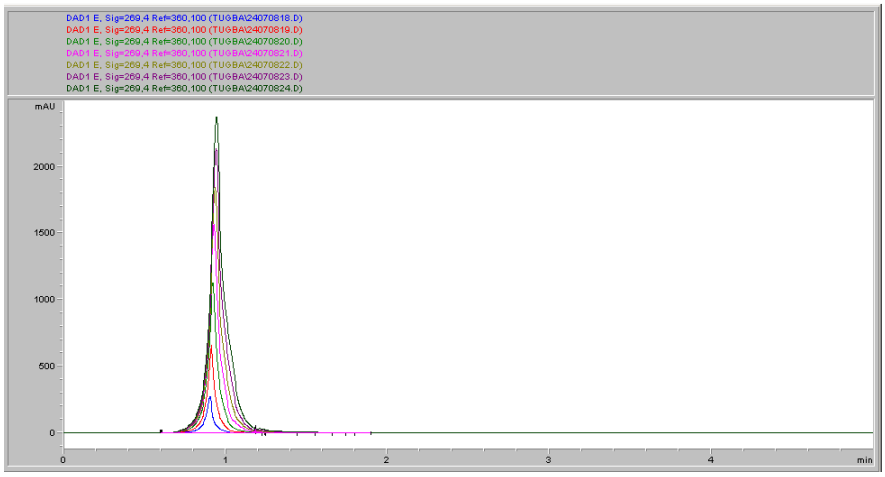
gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.12'den de görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisi denklemi 0.99961 korelasyon katsayısı ile

$$\text{Alan}=101.2620 \times \text{Konsantrasyon} + 145.2706 \qquad (2.\ 3)$$

olarak hesaplanmıştır. JA standart çalışma çözeltileri için elde edilen kromatogramlar Şekil 2.13'te verilmektedir. JA piki için geliş zamanı 0.926 dk. olarak bulunmuştur.



Şekil 2.12. JA (10-150 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



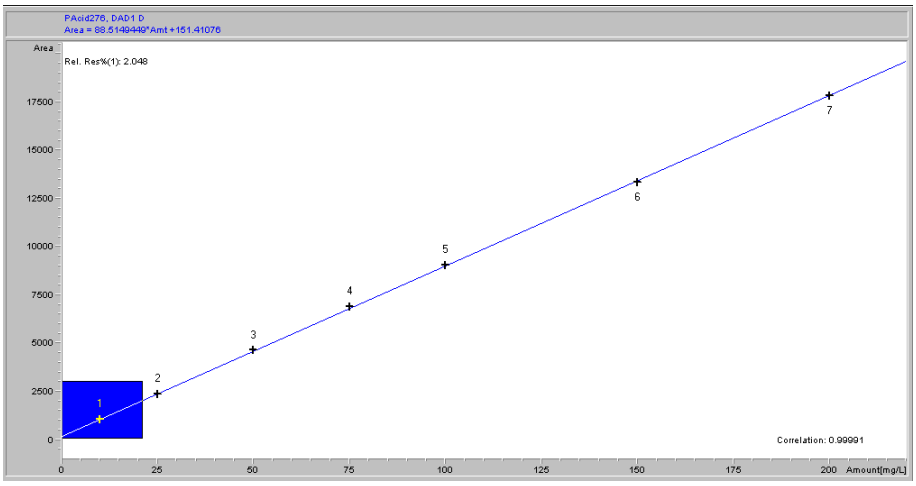
Şekil 2.13. JA'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-150 mg/L) HPLC kromatogramları

PB için HPLC kalibrasyonu

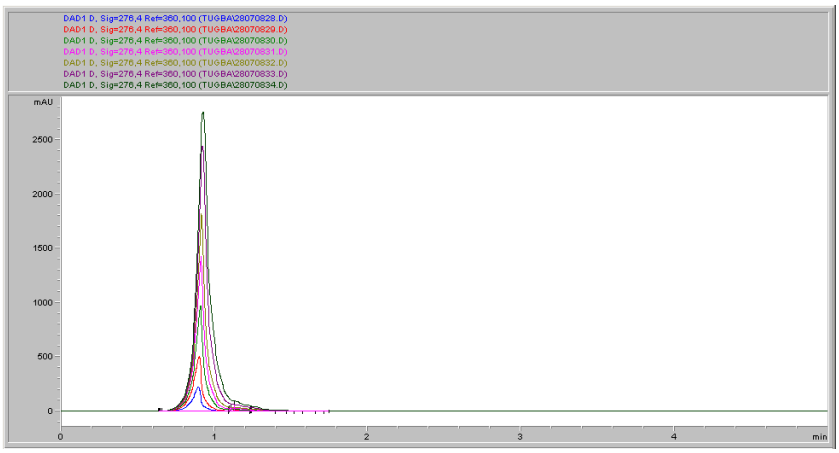
PB model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 10-200 mg/L konsantrasyon aralığında standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. 276 nm dalga boyunda;

$$\text{Alan}=88.5149 \times \text{Konsantrasyon} + 151.4108 \qquad (2.\ 4)$$

denklemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0.99991 olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.14 ve 2.15'te sırası ile PB için elde edilen HPLC kalibrasyon eğrisi ve standart çalışma çözeltilerine ait HPLC kromatogramları verilmektedir. PB piki için geliş zamanı 0.927 dk. olarak bulunmuştur.



Şekil 2.14. PB (10-200 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 2.15. PB'ye ait standart çalışma çözeltilerinin (10-200 mg/L) HPLC kromatogramları

YAM için HPLC analiz yöntemlerinin oturtulması ve HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

NFEO

YAM grubunda yer alan NFEO model kirleticisi için HPLC ölçüm yönteminin oturtulmasında ilk aşamada C18 kolonunda, AS için belirlenen kromatografik koşullar kullanılarak yapılmıştır. HPLC DAD dedektörü, NFEO için UV taramasında bulunan maksimum absorbansın sağlandığı 277 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Ön denemelerden elde edilen kromatogramlar değerlendirildiğinde kullanılan mobil faz karışımının bu model

kirletici ölçümü için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. İkinci aşamada bu model kirletici ölçümü için metanol/su karışımı mobil faz kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Mobil faz karışımının 80/20 (v/v) metanol (CH_3OH)/su olması durumunda HPLC kromatogramları (pik şekilleri) düzgün olarak gözlenmiştir. 80/20 (v/v) CH_3OH/H_2O mobil fazı kullanılarak diğer işletim parametreleri (mobil faz akış hızı, kolon sıcaklığı, enjeksiyon hacmi) için en uygun koşullar saptanmıştır. Yürütülen çalışmalar neticesinde NFEO model kirleticisi için HPLC analiz yönteminde aşağıda verilen kromatografik koşulların uygun olduğu ve yüksek hassasiyette ölçüm yapılabildiği sonucuna varılmıştır. Proje kapsamında incelenen NFEO model kirleticisinin HPLC analiz koşulları ve oluşturulan kalibrasyon eğrisinin özellikleri ayrıntıları ile aşağıda verilmektedir.

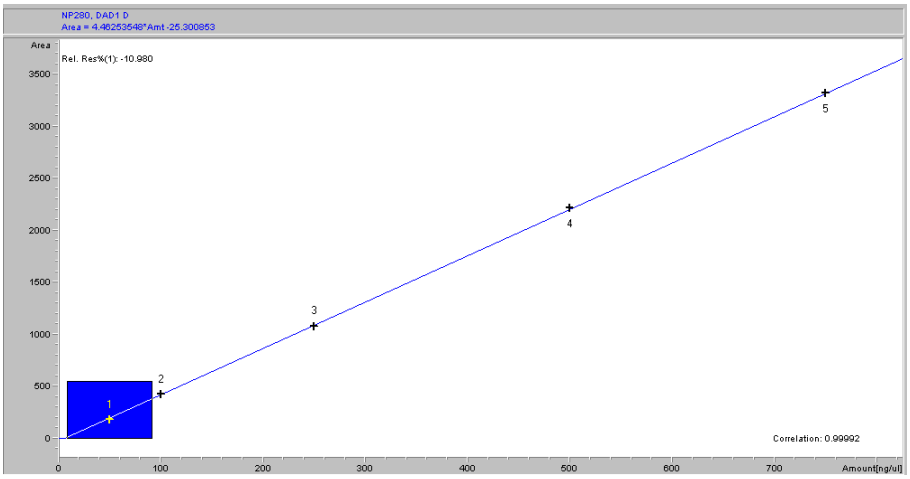
NFEO model kirleticisinin HPLC analizi için kullanılan kromotografik koşullar:
Kolon tipi: C18
Mobil faz: 80/20 (v/v) CH_3OH/H_2O
Mobil faz akış hızı: 1.1 mL/dk.
Kolon sıcaklığı: 25°C
Enjeksiyon hacmi: 50µL
Dedektör: DAD, 227 nm
Ölçüm limiti: 1.5 mg/L

NFEO için HPLC kalibrasyonu

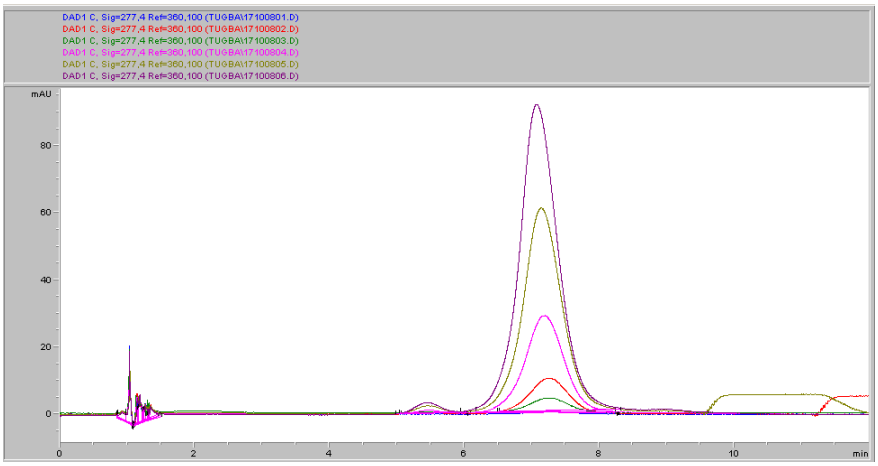
NFEO model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 10-750 mg/L konsantrasyon aralığında standart çalışma çözeltileri kullanılmış ve kalibrasyon eğri denklemi;

$$\text{Alan} = 4.4625 \times \text{Konsantrasyon} + 25.3008 \qquad (2.5)$$

olarak elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0.9999 olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.16 ve 2.17'de sırası ile NFEO için elde edilen HPLC kalibrasyon eğrisi ve standart çalışma çözeltilerine ait HPLC kromatogramları verilmektedir. NFEO piki için geliş zamanı 7.136 dk. olarak bulunmuştur.



Şekil 2.16. NFEO (10-750 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 2.17. NFEO'ya ait standart çalışma çözeltilerinin (10-750 mg/L) HPLC kromatogramları

DOS

Proje kapsamında incelenen ve bir anyonik yAM olan DOS model kirleticisinin kantitatif tayininde DAD dedektörünün kullanımı mümkün olmamaktadır. DOS'un ölçümünde DAD detektörünün kullanılma sebebi; DOS'un UV dalga boylarında pik vermemesidir. Bu nedenden dolayı DOS model kirleticisinin HPLC analizinde yine birimimizde mevcut olan FLD dedektörünün kullanılmasına karar verilmiştir. C18 kolonu kullanılarak gerçekleştirilen ilk aşama çalışmalarda DOS model kirleticisinin de yapısı göz önünde bulundurularak mobil faz karışımı içerisinde tuz (örneğin sodyum klorür gibi) bulunmasının kolon içerisinde ayrıma yardımcı olacağı düşünülmüştür. İlk aşama çalışmalarda belirli konsantrasyonlarda NaCl (0.5-3 mM) içeren asetonitril/su karışımı mobil faz olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde C18 kolonunun bu model kirleticinin HPLC ile analizi için uygun olmadığı söylenebilmektedir. C8 kullanılarak gerçekleştirilen ikinci aşama çalışmalarda FLD dedektörü

için uyarılma dalga boyu λ_{ex}=225nm; emisyon dalga boyu ise λ_{em}=295nm ile bu model kirletici için sinyal elde edilebilmiştir. Son aşama analitik çalışmalar ise DOS model kirleticisi için en uygun mobil faz, akış hızı, kolon sıcaklığı ve enjeksiyon hacminin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen ve bu model kirleticinin HPLC ile analizi için kullanılan koşullar ve oluşturulan kalibrasyon eğrisinin özellikleri aşağıda ayrıntıları ile verilmektedir.

DOS model kirleticisinin HPLC analizi için kullanılan kromotografik koşullar:

Kolon tipi: C8

Mobil faz: 80/20 (v/v) 3 mM NaCl/CH_3CN

Mobil faz akış hızı: 1.5 mL/dk.

Kolon sıcaklığı: 25 °C

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Dedektör: FLD (λ_{ex}=225 nm;λ_{em}=295 nm)

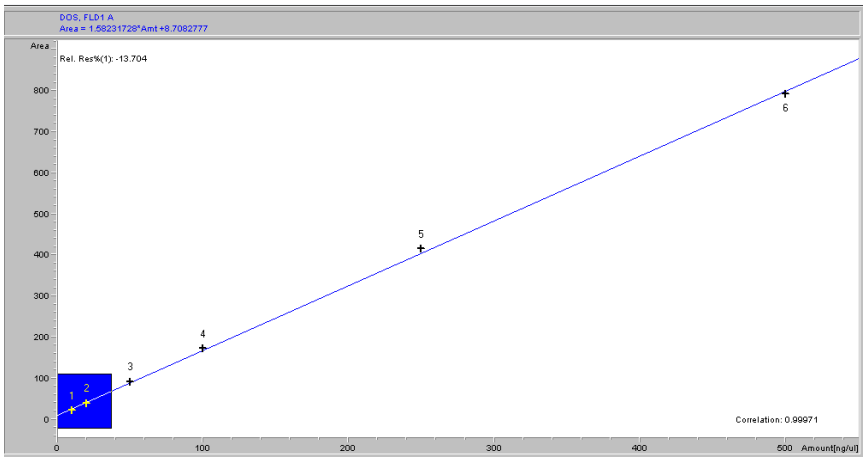
Ölçüm limit değeri: 5.0 mg/L

DOS için HPLC kalibrasyonu

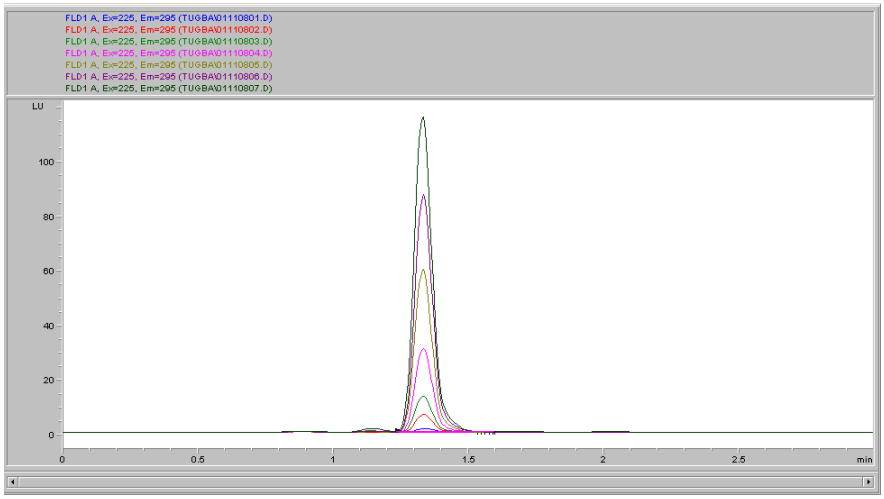
DOS model kirleticisinin kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan standart çalışma çözeltileri konsantrasyonları 10, 20, 50, 100, 250, 500 ve 750 mg/L olarak seçilmiştir. HPLC-FLD dedektörü kullanılarak gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi 0.9997 korelasyon (R^2) katsayısı ile;

$$\text{Alan} = 1.5823 \times \text{Konsantrasyon} + 8.7083 \qquad (2.6)$$

olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.18). DOS model kirleticisi standart çalışma çözeltileri için elde edilen kromatogramlar ise Şekil 2.19'da verilmektedir. DOS piki için geliş zamanı 1.327 dk. olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.18. DOS (10-750 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 2.19. DOS'a ait standart çalışma çözeltilerinin (10-750 mg/L) HPLC kromatogramları

Tablo 2.4.'te proje kapsamında incelenen AS ve YAM model kirleticilerinin HPLC ile ölçümlerinde kullanılan metodların özellikleri ve tespit edilen ölçüm limit konsantrasyon değerleri özet olarak verilmektedir.

Tablo 2.4. Deneysel prosedürlerde kullanılan AS ve YAM'ın HPLC ölçüm yöntemleri

Koşullar/AS Tipi	**HA**	**KA**	**PB**	**JA**	**NFEO**	**DOS**
Kolon tipi	C18	C18	C18	C18	C18	C8
Mobil faz	60/40 (v/v) CH_3CN/H_2O	60/40 (v/v) CH_3CN/H_2O	60/40 (v/v) CH_3CN/H_2O	60/40 (v/v) CH_3CN/H_2O	80/20 (v/v) CH_3OH/H_2O	80/20 (v/v) 3 mM $NaCl/CH_3CN$
Akış hızı (mL/dk.)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.5
Kolon sıcaklığı (°C)	30	30	30	30	25	25
Enjeksiyon hacmi (µL)	30	30	30	30	50	50
Dedektör tipi	DAD	DAD	DAD	DAD	DAD	FLD
Dalga boyu (nm)	358	367	276	269	227	λ_{ex}=225nm* λ_{em}=295nm**
Ölçüm limiti (mg/L)	5.0	5.0	5.0	5.0	1.5	5.0

*Uyarılma dalga boyu; **Emisyon dalga boyu

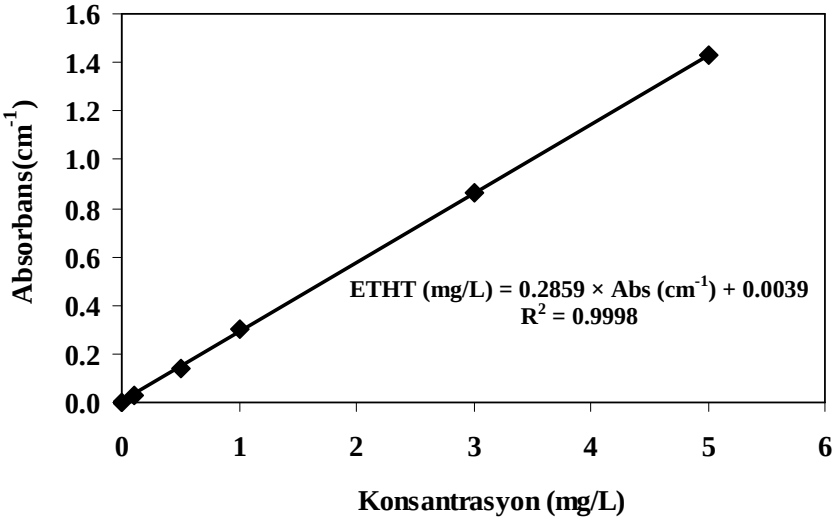
2.2.2.2. ETHT

Proje kapsamında incelenen ve katyonik bir YAM olan ETHT model kirleticisinin, bu gruba dahil diğer model kirleticiler için oluşturulan kromatografik koşullarda HPLC kullanılarak analiz çalışmaları yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında bu koşulların ETHT model kirleticisinin ölçümü için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Daha sonra bu model kirleticisinin ölçüm yöntemi ile ilgili ek literatür taramaları yapılmış ve HPLC analizine alternatif ölçüm yöntemleri araştırılmıştır. Bu çerçevede literatürde, katyonik YAM'ın ölçümünde kullanılan Disülfin Mavisinde Etkin Madde Yöntemi (DBAS; Disulphine Blue Active Substance Method) isimli kolorimetrik yöntem, ETHT model kirleticisinin analitik tayini için uygulanmıştır (HMSO, 1981). Bu ölçüm yönteminde organik çözücülerde çözünmeyen bir boya olan disülfin mavisi, katyonik YAM ile kompleks oluşturmakta ve bu kompleks organik bir fazda (kloroform) çözünmektedir. Söz konusu yöntem, aşırı disülfin mavisi içeren asidik ortamda kloroformla ($CHCl_3$) üç adet ekstraksiyon adımını içermekte, geri yıkamanın ardından $CHCl_3$ referansına karşı oluşan mavi renk spektrofotometrede 628 nm'de ölçülmektedir. DBAS yöntemi, 5 mg/L katyonik YAM konsantrasyonlarına kadar seyreltmesiz uygulanabilmektedir (HMSO, 1981).

ETHT kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında ETHT stok çözeltisinden hazırlanan çalışma çözeltileri kullanılmıştır. Bu kapsamda, ETHT model kirleticisi stok çözeltisi 100 mg/L ETHT içerecek şekilde günlük olarak hazırlanmıştır. ETHT kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan çalışma çözeltileri (0-5 mg/L) ise hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. ETHT model kirleticisi için oluşturulan DBAS kalibrasyon eğrisi Şekil 2.20'de verilmektedir.

Hazırlanan kalibrasyon eğrisinden, örnek için ölçülen absorbansa karşılık gelen μg ETHT miktarı bulunabilmektedir;

$$DBAS(mg/L) = \frac{\mu g\ ETHT}{V_{num}(mL)} \qquad (2.\ 7)$$



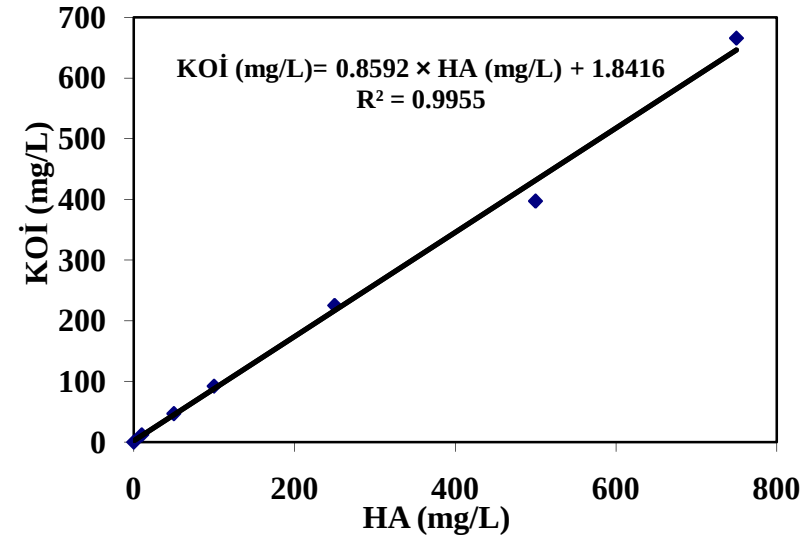
Şekil 2.20. ETHT (0-5 mg/L) model kirleticisi için elde edilen DBAS kalibrasyon eğrisi

2.2.3 KOİ Ölçümleri

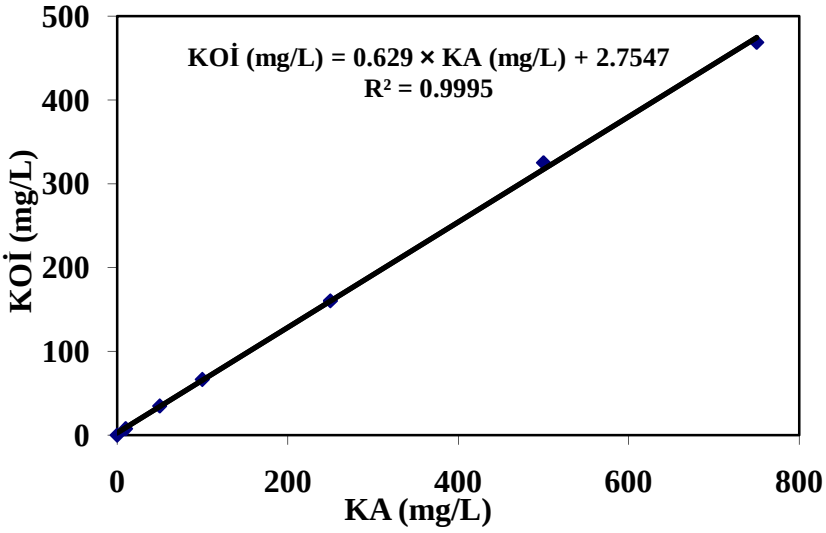
Seçilen model kirleticilerin H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal ileri oksidasyonu sırasında alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen KOİ ölçümleri ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yönteme göre yapılmıştır. H_2O_2 içeren tüm numunelerin içeriğindeki H_2O_2 neden olduğu ve KOİ ölçümü sırasında ortaya çıkan pozitif girişimi önlemek amacıyla *Micrococcus lysodeikticus'tan* elde edilen katalaz enzimi (200181 AU/mL) kullanılmıştır.. KOİ ölçümü öncesinde pH'sı 7±0.1 değerine ayarlanan numuneler üzerine katalaz enzimi ilave edilerek H_2O_2'nin bozunması sağlanmıştır. Katalaz enzimi ilavesinden kaynaklanan KOİ miktarı ise numunelere ilave edilen aynı miktarda katalaz enziminin KOİ değerinin belirlenerek ölçüm sonuçlarından çıkarılması ile elimine edilmiştir.

Proje kapsamında çalışılan her bir AS'nin (HA, KA, JA ve PB) ve YAM'ın (NFEO, DOS ve ETHT) KOİ kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında konsantre çözeltiden farklı seyreltilerde hazırlanan kalibrasyon çözeltileri kullanılmıştır. AS ve YAM için konsantre çözeltiler JA dışında 1000 mg/L ana madde içerecek şekilde günlük olarak hazırlanmıştır. JA'nın çözünürlüğünde karşılaşılan problemler nedeni ile bu kirletici için konsantre çözelti 150 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. KOİ kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan kalibrasyon çözeltileri, hazırlanan konsantre çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. Kalibrasyon çözeltileri için, ana madde bazında HA, KA ve PB için 0-750 mg/L, JA için ise 0-150 mg/L aralığındaki konsantrasyonlar elde edilecek şekilde konsantre

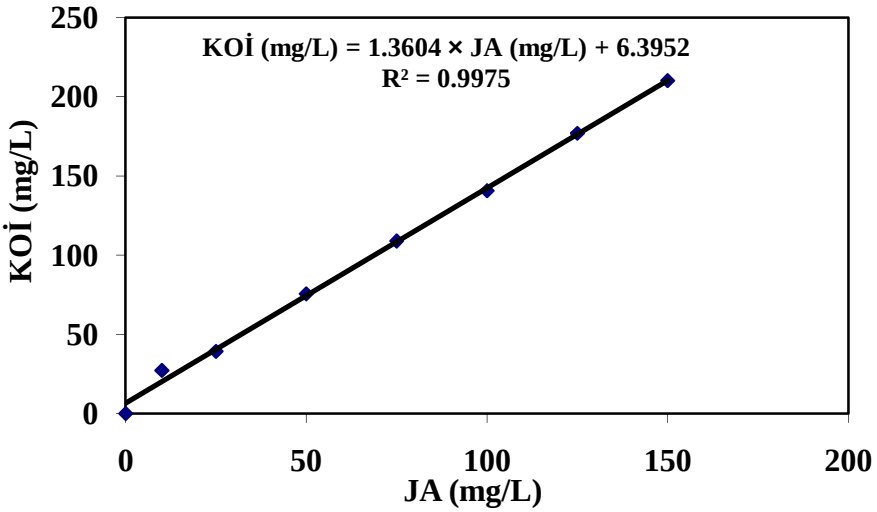
çözeltiden seyreltmeler yapılmıştır. AS ve YAM için oluşturulan KOİ kalibrasyon eğrileri sırası ile Şekil 2.21 ve 2.22'de verilmektedir.



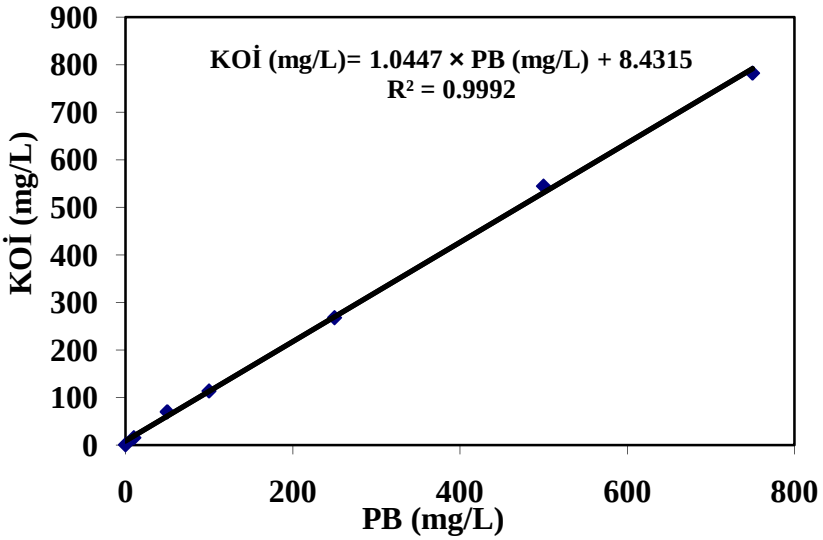
(a)



(b)

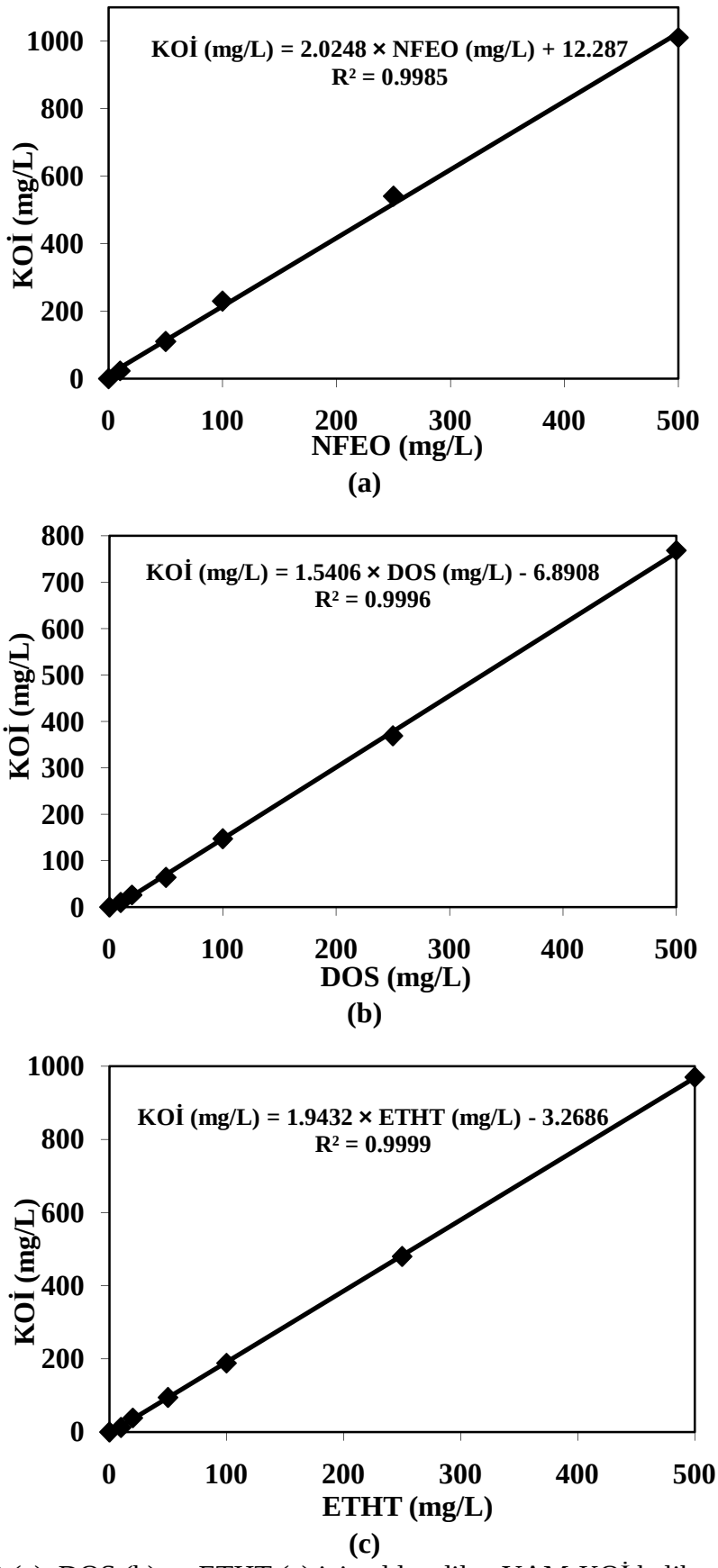


(c)



(d)

Şekil 2.21. HA (a), KA (b), JA (c) ve PB (d) için elde edilen AS-KOİ kalibrasyon eğrileri

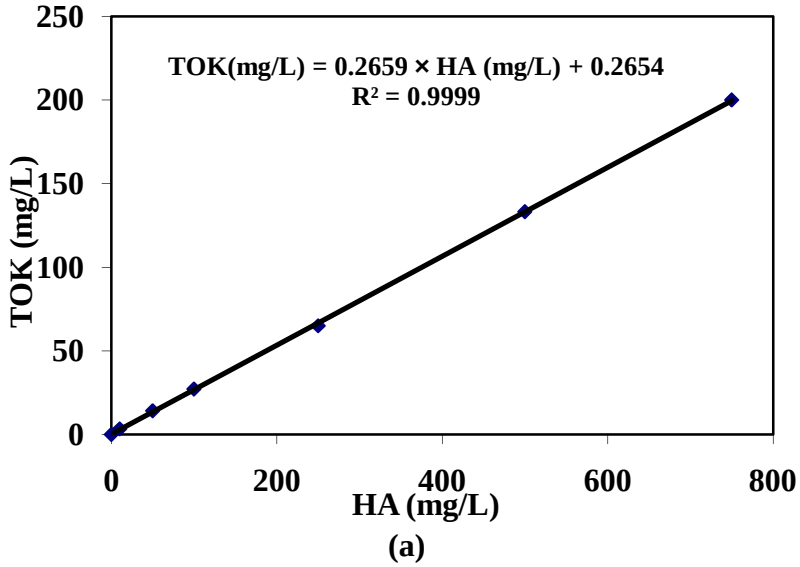


Şekil 2.22. NFEO (a), DOS (b) ve ETHT (c) için elde edilen YAM-KOİ kalibrasyon eğrileri

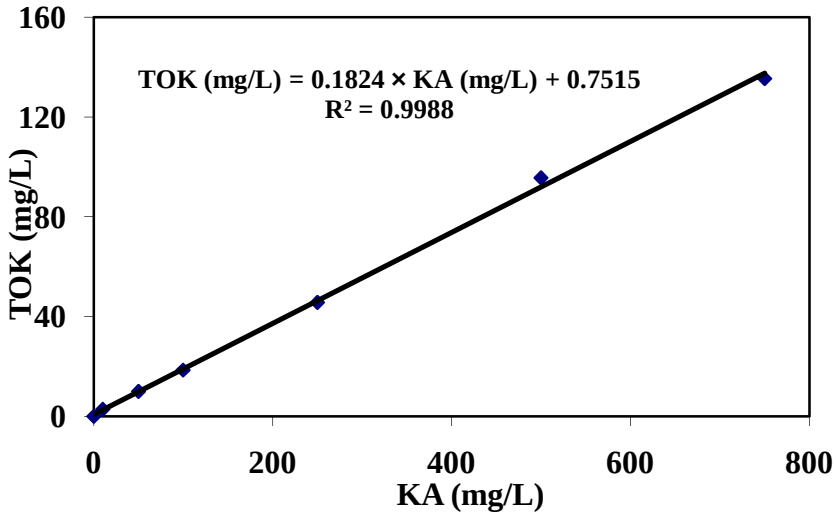
2.2.4. TOK Ölçümleri

Fotokimyasal oksidasyon prosesleri sırasında tam oksidasyonu (mineralizasyonu) ölçmek amacıyla reaksiyon numunelerinin TOK içerikleri Shimadzu marka V_{CPN} model TOK analizörü ile tayin edilmiştir. Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C prosesine tabi tutulan numunelerde TOK ölçümleri KOİ parametresi ölçümüne benzer çöktürme ve süzme işlemlerinden sonra gerçekleştirilmiştir.

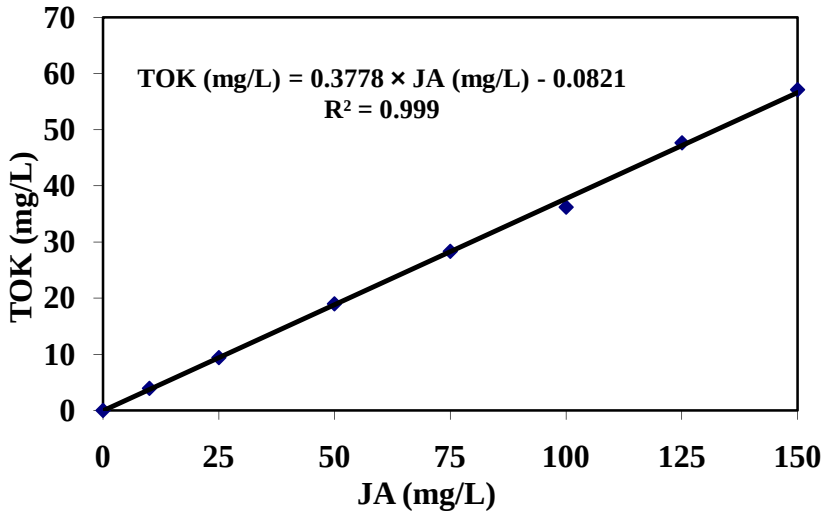
Proje kapsamında incelenen AS ve YAM model kirleticileri için KOİ'ye benzer şekilde TOK parametresi için de etkin madde konsantrasyonları baz alınarak TOK kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. İncelenen AS ve YAM model kirleticileri için oluşturulan TOK kalibrasyon eğrileri AS için Şekil 2.23, YAM için 2.24'te verilmektedir.



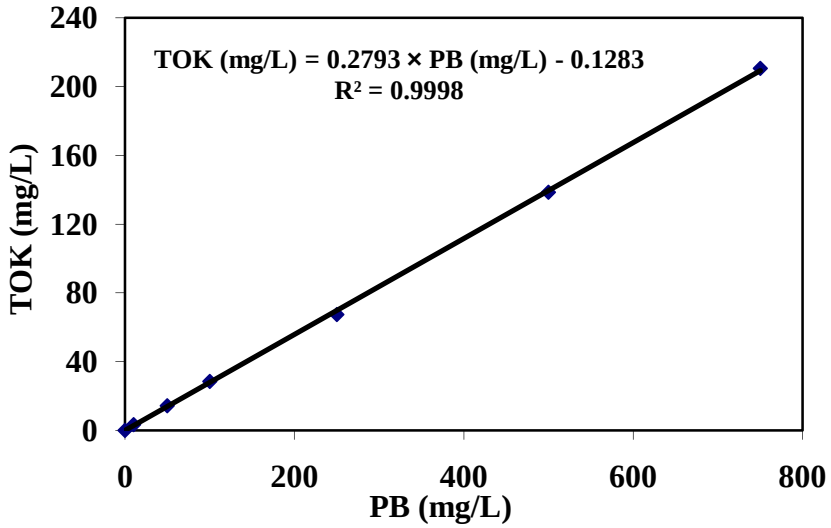
(a)



(b)

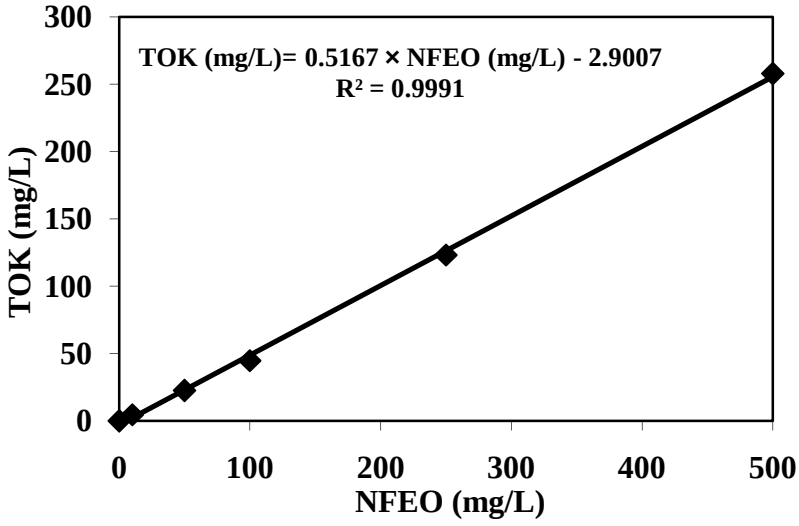


(c)

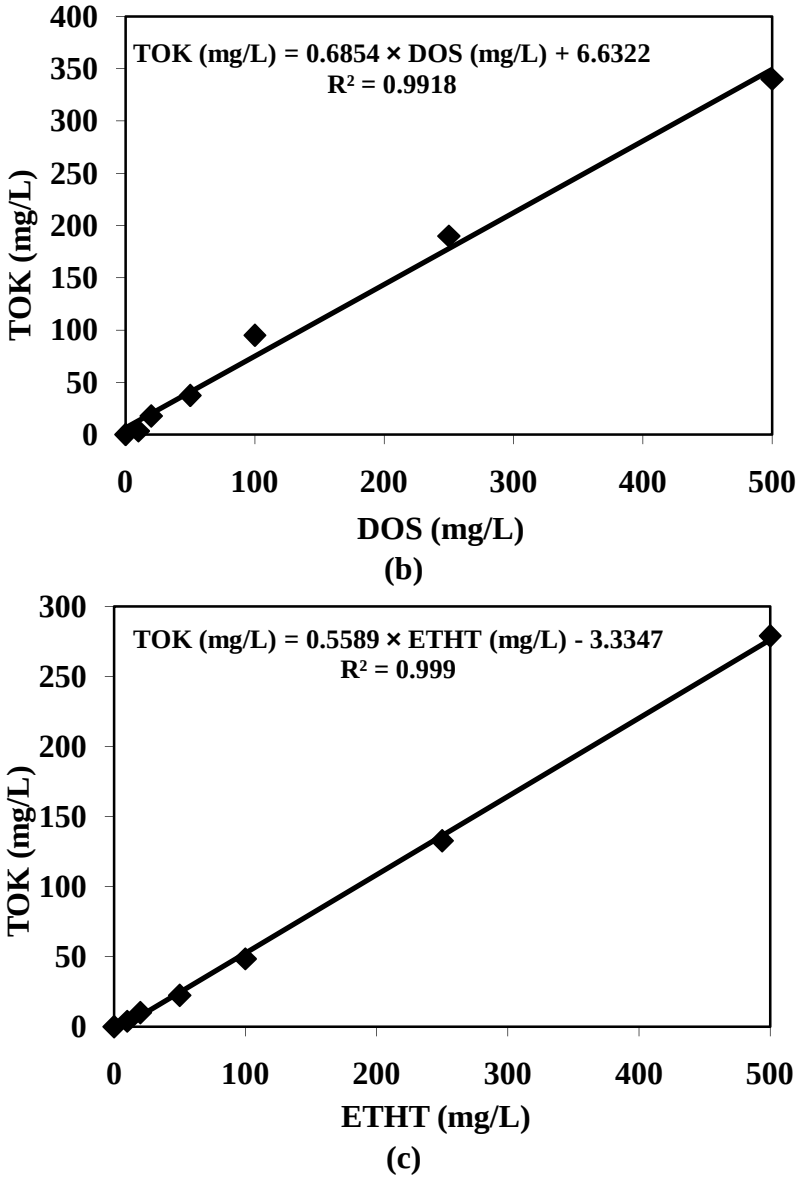


(d)

Şekil 2.23. HA (a), KA (b), JA (c) ve PB (d) için elde edilen AS-TOK kalibrasyon eğrileri



(a)



Şekil 2.24. NFEO (a), DOS (b) ve ETHT (c) için elde edilen YAM-TOK kalibrasyon eğrileri

2.2.5. H_2O_2 Ölçümleri

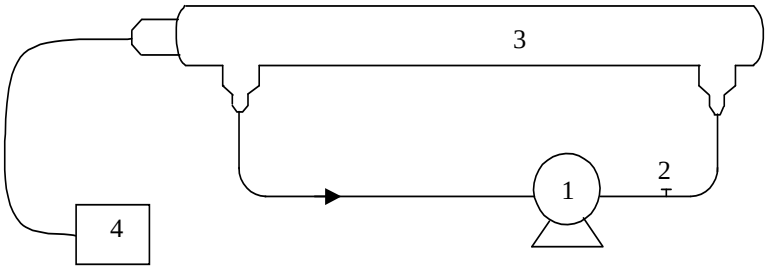
Numunelerdeki kalıntı H_2O_2, molibdat katalizörlü iyodometrik yöntemle (Official Methods of Analysis, 1980) ile ölçülmüştür. HA model kirleticisi kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kolorimetrik esaslara dayanan bir H_2O_2 tayini, HA'nın proses sırasında renk değişimine uğramasından ve titrasyon son noktasının belirlenememesinden dolayı yapılamamıştır.

2.2.6. pH Ölçümleri

Tüm fotokimyasal oksidasyon deneyleri esnasında pH ölçümleri Thermo Orion 520 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.7. UV-C Fotoraktörler ve Işık Kaynakları

Tüm fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri, Şekil 2.26'da şematik gösterimi ve Şekil 2.27'de resmi verilen reaktörde gerçekleştirilmiştir. 3250 mL kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik fotoreaktörün (uzunluk = 84.5 cm; genişlik = 8.0 cm) merkezine, bir kuartz cam kılıfın içerisine 40 W gücündeki bir düşük basınç civa buharı lambası UV-C ışık kaynağı olarak yerleştirilmiştir. Kesikli olarak çalıştırılan fotoreaktörlerde tam karışım debisi 400 mL/dk.'ya ayarlı bir Meterpump Systems marka Airpa model peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. Işık akısı ve etkin ışık yolu H_2O_2 aktinometrisine göre belirlenmiştir (Nicole ve diğ. 1990). H_2O_2 aktinometrisi ile ışık akısı ve etkin ışık yolunun belirlenmesinde birinci aşama, yüksek başlangıç konsantrasyonunda H_2O_2 (100 mM) içeren çözeltisinde, H_2O_2/UV-C reaksiyonu ile H_2O_2 tüketiminin (fotolitik bozunmanın) 0. derece hız sabitinin bulunması ve $d[H_2O_2]/dt = \mathbf{I_o}$ x Φ x H_2O_2 denklemi kullanılarak "ışık akısının" hesaplanmasını kapsamaktadır. İkinci aşamada ise düşük başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuna sahip (0.1 mM) sulu çözeltide H_2O_2/UV-C reaksiyonu sonucunda bozunan H_2O_2'in 1. dereceden kinetik sabiti $k_{H2O2} = -d\ln[H_2O_2]/dt = I_o \times \Phi_{254} \times \varepsilon_{H2O2} \times d$ denklemi ile ifade edilerek ve ilk aşamada bulunan ışık akısı değeri de kullanılarak "etkin ışık yolu" bulunmaktadır. Işık akısı ve etkin ışık yolunun bulunması amacıyla yürütülen aktinometri çalışmaların sonuçları EK 1'de ayrıntıları ile verilmektedir. Proje kapsamında kullanılan fotoreaktör için yürütülen aktinometre çalışmalarında ışık akısı ve etkin ışık yolu sırası ile 1.603×10^{-5} einstein $L^{-1}s^{-1}$ ve 5.14 cm olarak bulunmuştur.



Şekil 2.25. Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C reaktörlerin şematik olarak gösterimi (1. Peristaltik pompa; 2. Numune alma musluğu; 3. Fotoreaktör (UV-C ışık kaynağı + kuartz kılıf); 4. UV-C ışık üreticisi-starter)



Şekil 2.26. Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C fotoreaktörü

2.2.8. Deneylerin Yürütülüşü

2.2.8.1. H_2O_2/UV-C Deneyleri

H_2O_2/UV-C deneylerinde öncelikle başlangıç KOİ konsantrasyonu istenilen değerde olacak şekilde hazırlanan sentetik sulu AS (HA, KA, JA ve PB) ve YAM (NFEO, DOS, ETHT) numunelerinin pH'sı H_2SO_4 ve NaOH kullanılarak istenilen aralığına ayarlanmıştır. Daha sonra çalışılacak konsantrasyonda H_2O_2 eklenen sentetik çalışma çözeltileri, foto-reaktöre (Şekil 2.25 ve 2.26) verilerek peristaltik pompa yardımı ile sirkülasyon sağlanmıştır. Reaktörden 30 mL hacminde t=0 numunesi alındıktan sonra lamba açılarak H_2O_2/UV-C reaksiyonu başlatılmıştır. Lamba açıldıktan sonra ön deneyler için t = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dakikalarında, model deneyleri için ise programca belirlenmiş zaman aralıklarında alınan numunelerde ana madde, KOİ, TOK, H_2O_2 ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.8.2. Foto-Fenton Deneyleri

Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) ileri oksidasyon deneylerinde Şekil 2.25'te şematik gösterimi verilen UV-C reaktör düzeneği kullanılmıştır. Öncelikle pH'sı 2.9-3.0 aralığına ayarlanmış AS ve YAM sentetik numunelerine ön deneyler için 0.25 mM ve 0.50 mM konsantrasyonunda, model deneyleri için ise çalışılacak F^{2+} konsantrasyonunda olacak şekilde sulu Fe^{2+} çözeltisi eklenmiş ve 30 mL hacmindeki t = 0 (reaksiyon başlangıcı) numunesi alınmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı reaktör düzeneğine sirküle ettirilmeye başlanmış ve sirkülasyonun son aşamasında H_2O_2 çözeltisi numuneye ilave edilmiştir. Böylece tüm

reaktanların eklenmesiyle karanlık Fenton reaksiyonu başlamış olup, karanlık proses ile elde edilen giderimi belirlemek amacıyla bir adet 30 mL numune ($t = 0_{rxn}$) daha alınmıştır. Bundan sonra lamba açılarak Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C reaksiyonu başlatılmış ve ön deneyler için t = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dakikalarında, model deneyleri için ise programca belirlenmiş zaman aralıklarında alınan numunelerde ana madde, KOİ, TOK, H_2O_2 ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.9. Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması için Deneysel Planın Oluşturulması

Proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda, seçilen model kirleticilere (AS ve YAM) fotokimyasal (H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton) arıtım proseslerinin uygulanabilirlikleri ön deneylerle incelenmiştir, ayrıca farklı reaksiyon koşullarında arıtım performansları araştırılan fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)'nin "Merkezi Komposit Dizayn (MKD)" aracı kullanılarak modellenmiş ve farklı giriş KOİ değerleri dikkate alınarak optimize edilmiştir. Bu kapsamda, öncelikle AS (HA, KA, JA ve PB) için daha uygun görülen Foto-Fenton, YAM'ın (NFEO, DOS, ETHT) arıtımı için önerilen H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon proseslerini etkileyen başlıca proses bağımsız değişkenleri tespit edilmiştir. Proses bağımlı değişkenlerini (çıktılarını) tarif edecek 2. dereceden polinomal denklemlerin kurulabilmesi için Design Expert® 7.1.5 Programı'na gerekli veriler girilmiştir. Programın, prosesleri modellemek için öngördüğü deney setleri tamamlandıktan sonra oluşturulan regresyon modellerinin uygunluğu ve arıtım proseslerini modellemesindeki başarısı, varyans analizi (ANOVA, Analysis of Variance) aracının yardımı ile istatiksel olarak değerlendirilmiştir. Daha sonra programın oluşturduğu polinomal eşitlikler kullanılarak, farklı hedefler doğrultusunda (tamamen oksidasyon, yani mineralizasyon, veya kısmen oksidasyon) proses koşulları optimize edilmiştir. Seçilen arıtım hedeflerinin model tarafından ne kadar doğru ve temsil edici şekilde sağlandığı ise, ayrıca yürütülen validasyon (doğrulama) deneyleri ile sorgulanmıştır. Gerek modellemede, gerekse arıtım prosesinin optimizasyon aşamalarında temel olarak KOİ parametresi (model kirleticinin atıksuda yarattığı "kirlilik yükü") ele alınmıştır. Başka bir değişle, model kirleticilerin arıtımı için seçilen ileri oksidasyon prosesleri, "giriş KOİ" ($KOİ_o$) değerleri esas alınarak modellenmiştir ve lokal $KOİ_o$ değerleri açısından optimize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmanın tüm aşamaları, AS'ın (HA, KA, JA ve PB) Foto-Fenton prosesi ile, YAM'ın (NFEO, DOS, ETHT) ise H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımı baz alınarak aşağıda tüm ayrıntılarıyla raporlanmıştır.

CYY, istenilen tüm cevapları birleştirerek en düşük maliyetle en yüksek verimin elde edilebileceği optimum noktalar tasarlamak için kullanılan matematiksel ve istatistiksel bir yöntemdir (Anderson ve Whitcomb, 2005). CYY, deneyleri tasarlama, model oluşturma, değişkenlerin etkilerini değerlendirme ve istenilen cevaplar (çıktılar) için en uygun noktaların belirlenmesi için yaygın olarak uygulanmaktadır (Baş ve Boyacı, 2007a ve b; Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). Yeni proseslerin oluşturulması, var olan teknolojilerin geliştirilmesi için çok önemli bir yardımcı olarak kullanılan CYY, zaman kaybına yol açan konvansiyonel yöntemlere kıyasla büyük bir avantaj sağlamaktadır (Aleboyeh ve diğ., 2008).

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

CYY temel olarak, bilimsel proseslerle ilgili sorunlara çözümler oluşturmak amacıyla kullanılan bir dizi matematiksel ve istatistiksel metottan oluşmaktadır. Ancak CYY yürütülen prosesin mekanizmasını anlamak için değil, sistemin en uygun işletme koşullarını ve ya bu belirli işletme koşullarında bağımlı faktörler için bir alan oluşturulması için kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2009). CYY'nin en yaygın kullanıldığı endüstriyel alanlar, bir çok değişkenin proses performansını etkilediği durumlardır.

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

modele geçilmektedir. İkinci dereceden polinomal eşitlik modeli, esnekliği, geniş bir fonksiyon ve form aralığına sahip olması nedeniyle gerçekçi bir cevap yüzeyi tahmininde başarılı sonuçlar vermekte ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel verilerin değerlendirilmesi için kullanılan ikinci dereceden polinomal eşitlik, aşağıdaki gibi gösterilebilir (Myers ve Montgomery, 2002; Montgomery, 2009);

$$Y = b_o + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \qquad (2.\ 8)$$

Bu denklemde "Y", elde edilen çıktıyı (cevabı), "X_i" ve "X_j" ise prosese etki eden bağımsız faktörleri, b_0 sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} 1. derece lineer katsayıları ve b_{ij}, ikinci derece etkileşim katsayılarını göstermektedir. Daha sonra proses değişkenleri ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkinin doğruluğu, ANOVA yardımıyla istatistiksel olarak program tarafından incelenmektedir.

2.2.9.1. AS

Ana madde (HA, KA, JA ve PB) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

Gerçekleştirilen ön arıtılabilirlik deneyleri sonucunda, AS'ın tamamen ayrışması ile birlikte yüksek organik karbon gideriminin sağlanabilmesi için, Foto-Fenton prosesinin daha uygun bir fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir. Yapısal özellikleri itibariyle kendi aralarında (HA, KA, JA ve PB) da Foto-Fenton prosesi ile ayrışma kinetiklerinin farklı olması nedeniyle proses değişkenlerinin değerleri (bu proje kapsamında reaksiyon süreleri, oksidan ve katalizör konsantrasyonları) birbirlerinden farklı seçilmiştir. Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi kinetiğini ve verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak;

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

seçilmiştir. Tüm Foto-Fenton deneyleri, Fenton ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri için bilimsel literatürce yüksek performans eldesi için en uygun değer olarak öngörülen (Pignatello, 1992; Parsons, 2004) pH = 3.0 ± 0.1'de (asidik pH'da) gerçekleştirilmiştir.

Prosese özel çıktı olarak ise;

- Ana madde (AS) giderimi (% HA, KA, JA, PB giderimi-Y_1)

olarak belirlenmiştir.

Yapılan ön arıtılabilirlik deneylerinde, her AS'ın moleküler yapısına ve diğer fizikokimyasal özelliklerine, ayrıca konsantrasyonuna bağlı olarak farklı hızlarda ayrıştığı ortaya konulmuştur (Arslan-Alaton ve diğ., 2009a). Bu nedenle, ana maddenin (AS'ın) ayrışmasında farklı X_1 kod değerleri seçilmiştir. X_2 ($KOİ_o$) değerleri AS'ın üretildikleri ve kullanıldıktan sonra deşarj edildikleri atıksulardaki konsantrasyonları ve ayrıca fotokimyasal ayrışma hızları dikkate alınarak 150-300-450-600-750 mg/L değerlerinde seçilmiştir. X_3 (H_2O_{2o} = 20-50 mM) ve X_4 ($Fe^{2+}{}_o$ = 0.2-1.0 mM) bağımsız değişkenlerinin çalışma aralıkları ise Foto-Fenton ile AS arıtımı için gerçekleştirilen ön deneysel çalışmalar çerçevesinde belirlenmiştir. Modelleme ve optimizasyon çalışmalarında HA, KA ve PB'nin çalışıldıkları konsantrasyon aralıkları, ana madde ve ana maddenin KOİ ve TOK eşdeğerleri cinsinden eşdeğer miktarları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. AS'ın fotokimyasal arıtımının CYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için çalışılan konsantrasyon aralıkları

	Çalışılan Konsantrasyon Aralıkları (mg/L)		
AS Tipi*	**Ana madde**	**KOİ**	**TOK**
HA	172-871	150-750	46-232
KA	234-1188	150-750	43-217
PB	136-710	150-750	38-198

** CYY modelinin ampirikliğinin sınanması için benzer yapıdaki AS için oluşturulan model sonucu kullanılarak JA modellemesine gerek duyulmamıştır.*

Tablo 2.6., 2.7. ve 2.8'de AS'ın (sırası ile HA, KA ve PB) Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi için program tarafından öngörülen deney setleri (toplam deney sayısı her bir AS için 26 adet) gösterilmiştir.

JA'nın Foto-Fenton prosesi ile modellenmesi ve optimizasyonu için ise KA ileri oksidasyonu için CYY programı (Design Expert® 7.1.5) tarafından oluşturulan 2. dereceden polinomal regresyon modeli kullanılmıştır. Bu şekilde, programın oluşturduğu regresyon modelinin, AS'ın Foto-Fenton ileri oksidasyonu ile modellenmesinde ve optimizasyonunda genel olarak geçerliliği sorgulanmıştır. Başka bir değişle, modelin ampirik olup olmadığına karar vermek için benzer yapıya (fonksiyonel gruplara) sahip bir model kirleticinin (KA) aynı fotokimyasal İOP ile arıtımı için oluşturulan regresyon modeli, JA üzerinde denenmiştir. CYY ile

oluşturulan modeller, ana madde (hedef model kirletici) ve organik madde (KOİ, TOK) oksidasyonu için ayrı ayrı planlanmış ve değerlendirilmiştir.

Tablo 2.6. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtmının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	**X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)**	**X_2-KOİ$_o$ (mg/L)**	**X_3-H_2O_2 (mM)**	**X_4-Fe^{2+} (mM)**
1	12	600	20	0.8
2	6	600	40	0.8
3	12	600	40	0.4
4	9	450	30	1.0
5	12	600	20	0.4
6	12	600	40	0.8
7	9	150	30	0.6
8	6	600	40	0.4
9	9	450	30	0.6
10	6	600	20	0.8
11	6	300	20	0.4
12	12	300	20	0.4
13	9	450	30	0.6
14	9	450	30	0.2
15	9	450	50	0.6
16	6	300	40	0.4
17	3	450	30	0.6
18	12	300	40	0.4
19	6	300	40	0.8
20	12	300	40	0.8
21	15	450	30	0.6
22	9	750	30	0.6
23	6	300	20	0.8
24	6	600	20	0.4
25	9	450	10	0.6
26	12	300	20	0.8

Tablo 2.7. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)
1	20	600	40	0.4
2	40	600	20	0.4
3	20	300	20	0.4
4	30	450	50	0.6
5	40	300	40	0.4
6	30	750	30	0.6
7	30	150	30	0.6
8	20	300	40	0.4
9	20	600	20	0.8
10	30	450	30	1.0
11	30	450	30	0.6
12	50	450	30	0.6
13	20	300	20	0.8
14	20	300	40	0.8
15	40	600	40	0.4
16	20	600	20	0.4
17	40	300	20	0.8
18	20	600	40	0.8
19	10	450	30	0.6
20	40	300	40	0.8
21	30	450	30	0.6
22	30	450	10	0.6
23	30	450	30	0.2
24	40	600	20	0.8
25	40	300	20	0.4
26	40	600	40	0.8

Tablo 2.8. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)
1	10	450	20	0.6
2	10	450	40	0.6
3	10	150	40	0.6
4	2	450	30	0.6
5	14	300	20	0.4
6	14	300	30	0.8
7	6	300	20	0.4
8	10	450	20	1.0
9	6	300	40	0.4
10	14	600	50	0.8
11	14	300	40	0.4
12	6	300	30	0.8
13	6	600	30	0.8
14	14	600	30	0.8
15	14	600	40	0.4
16	6	600	20	0.4
17	10	450	20	0.6
18	14	300	40	0.8
19	18	450	30	0.6
20	6	300	40	0.8
21	10	750	40	0.6
22	10	450	20	0.6
23	6	600	30	0.8
24	14	600	30	0.4
25	10	450	20	0.2
26	6	600	10	0.4

Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

İOP'de ana maddenin (hedef model kirleticinin) genellikle oldukça hızlı bir şekilde ayrıştığı, ileri oksidasyon ara ürünlerinin ise nispeten daha yavaş olarak son ürünlerine dönüştüğü (KOİ parametresi ile ölçülen ve takip edilen oksidasyon basamağı değişimi), hatta genellikle birikim meydana getirdiği; TOK parametresi ile ölçülüp takip edilen mineralizasyonun (son kademe oksidasyonun) ise daha sonraki aşamada gerçekleştiği pek çok ilgili çalışmada gözlenmiştir (Arslan-Alaton ve diğ., 2009b; Arslan-Alaton ve diğ., 2010). Bu durum dikkate alındığında organik madde gideriminin modellenmesi için fotokimyasal arıtım sırasında KOİ ve TOK parametre değerlerindeki değişimler ölçülmüştür ve X_1 kodu ile gösterilen proses bağımsız değişkenin, başka bir deyişle reaksiyon süresinin (t_r) değerleri daha uzun seçilmiştir. Farklı bir "t_r" aralığının belirlenmesi ve programa girilmesi nedeniyle, program tarafından organik karbon giderimini HA, KA ve PB için ayrı ayrı tarif eden ilave deney setleri öngörülmüştür. Söz konusu deney setleri HA, KA ve PB için sırası ile Tablo 2.9, 2.10 ve 2.11'de verilmiştir.

Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile KOİ ve TOK gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda proses kinetiğini ve verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak;

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

seçilmiştir.

Prosese ait özel çıktılar olarak ise;

- KOİ giderim yüzdesi (%-Y_2)
- TOK giderim yüzdesi (%-Y_3)

seçilmiştir.

Tablo 2.9. HA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-$KOİ_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)
1	75	750	30	0.6
2	75	450	30	0.6
3	75	450	10	0.6
4	100	600	40	0.8
5	50	600	20	0.4
6	75	450	30	0.6
7	100	300	40	0.4
8	100	600	20	0.4
9	100	600	40	0.4
10	75	150	30	0.6
11	100	300	40	0.8
12	100	300	20	0.8
13	50	600	40	0.8
14	50	300	20	0.8
15	100	300	20	0.4
16	100	600	20	0.8
17	50	300	40	0.4
18	125	450	30	0.6
19	50	600	20	0.8
20	75	450	50	0.6
21	50	300	20	0.4
22	50	600	40	0.4
23	75	450	30	0.2
24	50	300	40	0.8
25	25	450	30	0.6
26	75	450	30	1.0

Tablo 2.10. KA'dan kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtmının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	**X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)**	**X_2-$KOİ_o$ (mg/L)**	**X_3-H_2O_2 (mM)**	**X_4-Fe^{2+} (mM)**
1	75	450	30	0.6
2	100	300	20	0.4
3	100	300	40	0.8
4	25	450	30	0.6
5	75	450	10	0.6
6	50	600	20	0.8
7	100	300	40	0.4
8	75	450	30	0.6
9	75	450	30	1.0
10	50	600	20	0.4
11	75	750	30	0.6
12	75	450	50	0.6
13	50	300	40	0.4
14	75	450	30	0.2
15	50	300	40	0.8
16	100	300	20	0.8
17	100	600	20	0.8
18	50	300	20	0.8
19	100	600	20	0.4
20	125	450	30	0.6
21	100	600	40	0.4
22	50	600	40	0.8
23	75	150	30	0.6
24	100	600	40	0.8
25	50	600	40	0.4
26	50	300	20	0.4

Tablo 2.11. PB'den kaynaklanan organik maddenin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1- Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2- KOİ$_o$ (mg/L)	X_3- H_2O_2 (mM)	X_4- Fe^{2+} (mM)
1	100	300	20	0.8
2	50	300	40	0.4
3	100	300	40	0.4
4	75	450	30	0.2
5	50	300	20	0.8
6	75	150	30	0.6
7	50	300	20	0.4
8	100	600	20	0.8
9	100	600	40	0.4
10	75	450	50	0.6
11	50	600	40	0.4
12	75	450	30	0.6
13	75	450	30	0.6
14	75	750	30	0.6
15	100	600	40	0.8
16	50	600	20	0.4
17	100	300	20	0.4
18	50	600	40	0.8
19	25	450	30	0.6
20	100	300	40	0.8
21	50	300	40	0.8
22	100	600	20	0.4
23	125	450	30	0.6
24	75	450	30	1.0
25	50	600	20	0.8
26	75	450	10	0.6

AS'ın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için program tarafından oluşturulan modele hedeflenen giderim verimlerinin (Y-kodlu proses çıktılarının) belirtilmesi (bildirilmesi) gerekmektedir. Modeli işleten program, hedeflenen çıktılar doğrultusunda, farklı ve azalan "istenme" (desirability) değerlerine göre listelediği reaksiyon koşullarını sunmaktadır. Bunların arasından en uygun/istenileni seçmek mümkündür. Çalışma kapsamında hedeflenen giderim verimleri, AS'ın ve AS'dan kaynaklanan organik maddenin i) kısmen ve ayrıca ii) tamamen oksidasyonunu sağlamaktır. Kısmen oksidasyon (KO) seçeneğinde, öncelikli hedef olarak yönetmelikte öngörülen alıcı ortam atıksu deşarj standartlarının (KOİ esas alındığı için 200 mg/L'nin) altına inilmesi seçilirken (SKKY, 2004), tamamen oksidasyon/mineralizasyon (TO) seçeneğinde ise KOİ ve TOK olarak ölçülen organik maddenin tamamen oksidasyonu (mineralizasyonu) hedeflenmiştir. Bunu sağlarken modele beslenen girdilerde;

i) Oksidan ve katalizör konsantrasyonlarının

ii) Bakiye (reaksiyona girmeden geriye kalan) H_2O_2'in

iii) Elektrik enerjisi tüketimini doğrudan etkileyeceğinden reaksiyon süresinin

makul (mümkün mertebede düşük) seviyelerde tutulmasına da özen gösterilmiştir. KO hedefi dikkate alındığında, hedefin sağlandığından emin olmak ve en kötü koşulları (arıtım sisteminin yeterli performansta çalışamaması durumu) da hesaba katmak adına, kısmen/oksidatif arıtma sonrası KOİ değerini 180-190 mg/L civarına (< 200 mg/L) karşı gelen bir giderim verimi hedeflenmiş ve söz konusu hedefi sağlayacak "ılımlı" reaksiyon koşulları tespit edilmiştir. Optimizasyon, deneysel çalışmalar prensip olarak AS'ın organik kirlilik yükü esas alınarak kurulduğundan, $KOİ_o$ bazında lokal olarak gerçekleştirilmiştir. Başka bir değişle, KO ve TO hedefli lokal optimizasyonlar $KOİ_o$ (X_2) parametresi esas alınarak yapılmıştır. Bu kapsamda, AS için TO, $KOİ_o$ = 150, 300 ve 450 mg/L, KO ise $KOİ_o$ = 450, 600 ve 750 mg/L değerleri için optimize edilmiştir. Tablo 2.12., 2.13 ve2.14'te örnek olarak sırası ile HA, KA ve PB için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinin TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele bağımlı ve bağımsız değişkenlerle ilgili girilen bilgiler sunulmuştur.

Tablo 2.12. HA'nın Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+}	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ giderimi	maksimize et	38.4	100	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	15.4	100	1	1	3
450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+}	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ giderimi	hedef değer = 60*	40.2	100	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	15.4	100	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

Tablo 2.13. KA'nın Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+}	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ giderimi	maksimize et	40.2	100	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	21.7	100	1	1	3

450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+}	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ giderimi	hedef değer = 60*****	40.2	100	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	21.7	100	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

Tablo 2.14. PB'nin Foto-Fenton arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerinin sağlanması amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
KOİ (mg/L)	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+} (mM)	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2 (mM)	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r (dk.)	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ Giderimi (%)	maksimize et	33.3	100	1	1	3
TOK Giderimi(%)	aralık içerisinde tut	22.8	95.5	1	1	3

450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
KOİ (mg/L)	= 450	300	600	1	1	3
Fe^{2+} (mM)	aralık içerisinde tut	0.4	0.8	1	1	3
H_2O_2 (mM)	aralık içerisinde tut	20	40	1	1	3
t_r (dk.)	aralık içerisinde tut	50	100	1	1	3
KOİ Giderimi(%)	hedef değer = 60*	33.3	100	1	1	3
TOK Giderimi(%)	aralık içerisinde tut	22.8	95.5	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

Diğer giriş KOİ değerleri (150, 300, ayrıca 600 ve 750 mg/L) için de benzer bir optimizasyon prosedürü izlenmiştir (bkz. Tablo 2.15). Bunlarda farklı olarak; i) 150 ve 300 mg/L KOİ için sadece TO; ii) 600 ve 750 mg/L KOİ için sadece KO hedefleri üzerinde çalışılmıştır.

Tablo 2.15. AS'ın (HA, KA, JA ve PB) Foto-Fenton prosesi ile arıtımı için farklı $KOİ_o$ değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve CYY programında seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar

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

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

2.2.9.2. YAM

Ana madde (NFEO, DOS ve ETHT) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

Yapılan ön arıtılabilirlik deneylerinde, YAM'in (NFEO, DOS ve ETHT) fotokimyasal H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesiyle arıtımı, nispeten daha basit (genellikle düz zincir) yapıları ve UV-C spektrumundaki (λ = 200-300 nm dalga boyu aralığında) düşük absorbans değerleri (< 0.2 cm^{-1}) nedeniyle daha hızlı olarak gerçekleşmiştir. Yine yapısal özellikleri itibariyle kendi aralarında (NFEO, DOS ve ETHT) da H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal oksidatif ayrışma kinetiklerinin farklı olması nedeniyle CYY-MKD ile modelleme ve optimizasyon çalışmalarında proses değişkenlerin değerleri birbirlerinden farklı seçilmiştir. Hedeflenen organik karbon gideriminin, önerilen reaksiyon süreleri içerisinde tamamlanması ve hedef KOİ değerlerinin giderimi için katalizöre (Fe^{2+}) gerek duyulmamıştır. Öte yandan bu durum, yüksek pH aralığında (pH > 10) kullanılan tekstil YAM'i içeren ve tekstil ön terbiye işleminden kaynaklanan atıksuların, (Foto-) Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu için gerekli asidik pH değerlerine inmeksizin H_2O_2/UV-C prosesinin uygulanmasını mümkün kılmıştır. Bu nedenle , YAM'ın fotokimyasal arıtımı için H_2O_2/UV-C prosesi, başlangıç pH değeri 10.5 seçilerek modellenmiş ve optimize edilmiştir. Foto-Fenton prosesine göre işletimi daha kolay, basit ve ekonomik olan ve proses mekanizması daha iyi bilinen H_2O_2/UV-C prosesini (Legrini ve diğ., 1993; CCOT, 1995; Oppenländer, 2003) etkileyen başlıca faktörler, proses bağımsız değişkenleri olarak seçilmiştir. Bunlar;

- Reaksiyon süresi (X_1-t_r);
- Giriş KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$);
- H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2)

olarak saptanmıştır. Prosesin bağımlı değişkeni (çıktısı) ise modelin bu aşaması için ana madde (YAM) giderimidir (%, Y_1). CYY ile gerçekleştirilen modelleme ve optimizasyon çalışmalarında YAM'ın çalışıldıkları konsantrasyon aralıkları, ana madde ve ana maddenin KOİ ve TOK değerleri cinsinden eşdeğer miktarları Tablo 2.16'da verilmiştir. Tablo 2.17, 2.18 ve 2.19'da ise sırasıyla NFEO, DOS ve ETHT için programın öngördüğü deney setleri (toplam deney sayısı: her bir YAM için 16 adet) sunulmuştur.

Tablo 2.16. YAM'ın fotokimyasal arıtımının CYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için çalışılan konsantrasyon aralıkları

	Çalışılan Konsantrasyon Aralıkları (mg/L)		
YAM Tipi	**Ana Madde**	**KOİ**	**TOK**
NFEO	142 - 438	300 - 900	104 - 307
DOS	199 - 589	300 - 900	100 - 301
ETHT	156 - 465	300 - 900	84 - 257

Tablo 2.17. NFEO'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	**X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)**	**X_2-KOİ$_o$ (mg/L)**	**X_3-H_2O_2 (mM)**
1	14	750	60
2	18	600	45
3	10	600	45
4	6	750	60
5	10	600	45
6	14	450	30
7	14	750	30
8	10	600	15
9	10	300	45
10	6	450	30
11	6	750	30
12	6	450	60
13	2	600	45
14	14	450	60
15	10	900	45
16	10	600	75

Tablo 2.18. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)
1	2	600	45
2	14	750	60
3	18	600	45
4	14	450	30
5	10	600	75
6	10	600	45
7	14	450	60
8	6	450	60
9	6	450	30
10	10	300	45
11	10	900	45
12	14	750	30
13	10	600	15
14	6	750	60
15	6	750	30
16	10	600	45

Tablo 2.19. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)
1	25	750	30
2	20	900	45
3	25	750	60
4	20	600	45
5	20	600	45
6	25	450	60
7	20	600	15
8	20	300	45
9	15	750	60
10	15	450	30
11	15	750	30
12	20	600	75
13	30	600	45
14	10	600	45
15	15	450	60
16	25	450	30

Yukarıda CYY tarafından öngörülen model deney setleri sonucunda proses çıktıları (arıtım performansları; ana madde giderim verimleri, %) deneysel olarak bulunup, oluşturulacak model için programa veri olarak beslenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlarla program, çalışma için seçilen YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile giderimini modelleyerek 2. dereceden polinomal eşitlikler türetmiştir.

Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu

AS'da olduğu gibi, YAM'ın (ana madde) giderimi de organik madde içeriğinin kısmen ve sonunda tamamen oksidasyonundan (mineralizasyonundan) daha hızlı olarak meydana gelmektedir. Bu sebeple, NFEO, DOS ve ETHT'nin, KOİ ve TOK parametreleri bazında modellenebilmesi ve optimizasyonu için daha farklı zaman aralıkları (fotokimyasal arıtım süreleri, t_r) seçilmiştir.

H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon proses kinetiğini ve verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak;

- Reaksiyon süresi (X_1-t_r);
- Başlangıç KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$);
- H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2)

belirlenmiştir. YAM'ın arıtımı sırasında organik karbon miktarındaki değişimleri tarif eden KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi, NFEO, DOS ve ETHT'nin fotokimyasal arıtımı için modelin çıktılarını oluşturmaktadır. Bu sebeple, prosese özel çıktılar olarak;

- KOİ giderim yüzdesi (%-Y_2)
- TOK giderim yüzdesi (%-Y_3)

seçilmiştir. Tüm H_2O_2/UV-C fotokimyasal oksidasyon deneyleri tekstil terbiye ön işlemlerin gerçekleştirildiği pH aralığı olan 10-11'de, tam olarak pH = 10.5'ta yapılmıştır.

Tablo 2.20, 2.21 ve 2.22'de ise sırası ile NFEO, DOS ve ETHT YAM'in H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi sırasında organik karbon içeriklerindeki değişimleri tarif eden KOİ, TOK parametreleri bazında programca öngörülen deney setleri sunulmaktadır.

Tablo 2.20. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)
1	60	900	45
2	60	600	15
3	80	450	60
4	60	600	45
5	40	450	30
6	100	600	45
7	80	750	60
8	40	750	60
9	60	600	75
10	80	450	30
11	80	750	30
12	60	600	45
13	60	300	45
14	20	600	45
15	40	750	30
16	40	450	60

Tablo 2.21. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon içeriğinin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)
1	60	600	15
2	40	450	60
3	60	300	45
4	40	750	60
5	20	600	45
6	80	450	60
7	60	900	45
8	60	600	45
9	60	600	45
10	80	750	30
11	80	450	30
12	80	750	60
13	40	750	30
14	60	600	75
15	100	600	45
16	40	450	30

Tablo 2.22. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için organik karbon içeriğinin modellenmesi ve optimizasyonu amacı doğrultusunda CYY tarafından öngörülen deneyler ve deneylerin prosesin bağımsız değişkenleri bazında koşulları

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)
1	80	450	30
2	40	450	60
3	20	600	45
4	60	600	75
5	60	300	45
6	80	750	30
7	40	450	30
8	80	750	60
9	80	450	60
10	60	900	45
11	40	750	30
12	60	600	45
13	60	600	15
14	60	600	45
15	40	750	60
16	100	600	45

YAM'ın TO ve KO hedefleri için de AS'da uygulanan prosedüre benzer bir yaklaşım ve yol izlenmiştir. TO (mineralizasyon) ve KO (< 200 mg/L KOİ) kriterlerinin sağlanması amacıyla, model programına farklı giriş KOİ değerleri (YAM için seçilen KOİ$_o$ aralığı = 300, 450, 600, 750 ve 900 mg/L) için seçilen reaksiyon koşulları girilmiştir. Bu lokal optimizasyon işleminde KOİ$_o$, yani kolektif bir çevre parametresi esas alınmıştır ve farklı yapısal (fizikokimyasal) özelliklere sahip YAM'ın (NFEO, DOS ve ETHT) H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile fotokimyasal arıtımında KOİ ve TOK parametrelerin maksimum oranda veya en azından belirli (< 200 mg/L çıkış KOİ değerini) giderimlerini sağlamak amacıyla arıtım hedefleri belirlenmiştir. Programa girilen proses çıktıları ve reaksiyon koşulları aralıkları, Tablo 2.23, 2.24 ve 2.25'te sadece 450 mg/L KOİ$_o$ değerine örnek olarak sırasıyla NFEO, DOS ve ETHT için gösterilmiştir.

Tablo 2.23. NFEO'nun H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	40	80	1	1	3
H_2O_2	minimize et	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	hedef değer = 60*****	24	86	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	7	84	1	1	3
Bakiye H_2O_2	aralık içerisinde tut	4.25	50	1	1	3

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	100	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	maksimize et	24	86	1	1	3
TOK giderimi	maksimize et	7	84	1	1	3
Bakiye H_2O_2	minimize et	4.25	50	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

Tablo 2.24. DOS'un H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	40	80	1	1	3
H_2O_2	minimize et	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	hedef değer = 60*****	29	100	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	11	97	1	1	3

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	40	80	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	maksimize et	29	100	1	1	3
TOK giderimi	maksimize et	11	97	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

Tablo 2.25. ETHT'nin H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için 450 mg/L $KOİ_o$ değerinde TO ve KO hedeflerine ulaşmak amacıyla modele girilen bilgiler

450 mg/L için KO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	40	80	1	1	3
H_2O_2	minimize et	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	hedef değer = 60*****	33.9	97	1	1	3
TOK giderimi	aralık içerisinde tut	20.6	97.1	1	1	3
Bakiye H_2O_2	minimize et	0.5	35	1	1	3

450 mg/L için TO:						
Değişken (Parametre)	**Hedef**	**Alt Limit**	**Üst Limit**	**Alt Ağırlık**	**Üst Ağırlık**	**Öncelik**
$KOİ_o$	= 450	450	750	1	1	3
H_2O_2	aralık içerisinde tut	20	100	1	1	3
t_r	aralık içerisinde tut	30	60	1	1	3
KOİ giderimi	maksimize et	33.9	97	1	1	3
TOK giderimi	maksimize et	20.6	97.1	1	1	3
Bakiye H_2O_2	minimize et	0.5	35	1	1	3

**Endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj KOİ kriterini göz önünde bulundurularak $KOİ_o$ = 450 mg/L değeri için seçilmiştir.*

YAM'ın fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle arıtımı için belirlenen lokal hedefler (giriş KOİ değerleri) doğrultusunda uygulanan optimizasyon çalışması sonucunda, en uygun arıtım koşulları belirlenmiştir. Bu koşullarda her YAM ve farklı $KOİ_o$ değerleri için yürütülen validasyon deneyleri ile modelin çıktıları (arıtım verimlerini) sağlamadaki performansı sorgulanmıştır. 450 mg/L giriş KOİ değeri dışındaki diğer giriş KOİ değerleri (300, ayrıca 600, 750 ve 900 mg/L) için de benzer bir optimizasyon prosedürü izlenmiştir (bkz. Tablo 2.26.). Bunlarda farklı olarak;

i) 300 mg/L $KOİ_o$ için sadece TO;

ii) 600, 750 ve 900 mg/L $KOİ_o$ için ise sadece KO

hedefleri çalışılmıştır.

Tablo 2.26. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için farklı $KOİ_o$ değerlerine uygulanan optimizasyon prosedürü ve CYY programına seçilen hedefler doğrultusunda verilen komutlar

$KOİ_o$ (mg/L)	**Ana Madde Giderimi (%)**	**KOİ, TOK Giderimleri (%)**
300-TO	Maksimize et	Maksimize et
450-TO	Maksimize et	Maksimize et
450-KO	Maksimize et	KOİ < 200 mg/L sağla*
600-KO	Maksimize et	KOİ < 200 mg/L sağla*
750-KO	Maksimize et	KOİ < 200 mg/L sağla*
900-KO	Maksimize et	KOİ < 200 mg/L sağla*

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

2.2.10. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

2.2.10.1 ISO 8192 Aktif Çamur İnhibisyon Testi Hakkında Genel Bilgiler

Kirleticilerin toksik etkilerinin belirlenmesi için laboratuvar ölçeğinde çeşitli in-vitro biyodeneyler gerçekleştirilmektedir. Bilimsel Literatürde özellikle endüstriyel kaynaklı kirleticilerin ve atıksuların toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla *Daphnia magna,* Microtox® ve aktif çamur inhibisyon toksisite protokolleri geliştirilmiştir. Aktif çamur mikroorganizmalarının (heterotrof biyokütlenin) en temel aktivitesi solunumdur. Bu nedenle respirometrik inhibisyon, atıksularda bulunan çeşitli kirleticilerin yaratacakları toksik etkilerin değerlendirilmesi için önemli bir kriterdir. Aktif çamur solunum inhibisyon testi, Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) 209 Metodu (OECD, 1984) ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) 8192 Metodu (ISO, 2007) ile standartlaştırılan, aktif çamur bakterilerinde solunum inhibisyonu yaratan kirleticilerin ve atıksuların değerlendirilmesinde çok yaygın olarak kullanılan hızlı ve pratik bir toksisite belirleme ve ölçme aracıdır (Genç, 2007). Bu amaçla respirometrik inhibisyon etkisinin göstergesi olan mikroorganizmanın oksijen tüketim hızı (OTH) değerlerindeki değişimi, azalmayı esas alan ve standart bir yöntem olarak kabul edilmiş ISO 8192 (2007) yöntemi sıkça kullanılmaktadır.

ISO 8192 (2007) aktif çamur inhibisiyon testi, spesifik kirleticilerin, bunların karışımlarının ve atıksuların, aktif çamur sistemlerinde potansiyel etkilerini, toksisitelerini ölçerek, test maddesinin sulu ortamda, özellikle de aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde, karışık bakteri kültürleri üzerindeki olumsuz (toksik) ve olumlu (stimülatif) etkilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Söz konusu inhibisyon testinin kullanılması için kirleticinin suda çözünür olması ve ayrıca uçucu da olmaması gerekmektedir. Öte yandan, suda düşük çözünürlüğe sahip, yüksek oranda uçucu ve abiyotik olarak oksijen tüketen ve/veya üreten kirleticiler için ise test özel ön işlemler önermektedir. Yöntemde, biyolojik atıksu arıtma tesislerindeki şartlar yansıtılmaya çalışılmakta ve aktif çamurun kısa süreli test maddesinin sulu çözeltisine maruz bırakılmasıyla (inkübasyon süresi genellikle 30-180 dk. arasında), test maddesinin inhibitör veya stimülatör etkileri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. İnhibitör veya stimülatör etkiler OTH'ın takip edilmesiyle belirlenebilmektedir. Aktif çamur mikroorganizmaları, uygun ve biyolojik olarak kolay ayrışabilen bir ortamda diğer faktörler yanında mikroorganizmaların derişimiyle orantılı olarak hızla oksijen tüketmektedir. Test esnasında, toksik (inhibe edici) etkisi belirlenmek istenen kirleticinin kullanılması durumunda, inhibisyon söz konusu ise, kirletici koonsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak oksijen tüketimi de azalmaktadır (ISO

8192, 2007). Toksisitesi belirlenecek maddeyi farklı seyrelme oranlarında içeren ve hiç içermeyen (kontrol) numunelerinde oksijen konsantrasyonundaki (mg/L) azalma belli bir süre içerisinde ölçülür ve zamana karşı oksijen konsantrasyonunda meydana gelen azalmadan (oksijen konsantrasyonu – zaman eğrisinin eğiminden) OTH değerleri (birimi: mg L^{-1} sa^{-1}) hesaplanır. Kontrol numunesine oranla, test maddesini içeren numunelerin oksijen tüketiminde meydana gelen % azalma-inhibisyon ($İ_{OTH}$ değerleri), 2.9 No.lu denklem kullanılarak bulunur. Denklem No. 2.9 kullanılarak yapılan hesaplamalar ile OTH değerini kontrol numunesine göre % 50 oranında engelleyen inhibitör konsantrasyonu, EC_{50} değeri (konsantrasyon veya % seyrelme) olarak rapor edilir;

$$İ_{OTH}\,(\%)=[(OTH_K-OTH_N)/OTH_K]\times 100 \qquad (2.9)$$

Bu denklemde;

$İ_{OTH}$: Oksijen tüketimindeki inhibisyon (%)

OTH_N: Deney karışımındaki oksijen tüketim hızı (mg L^{-1} sa^{-1})

OTH_K : Kontrol deneyindeki oksijen tüketim hızı (mg L^{-1} sa^{-1})

Toksisitenin % 50 inhibisyon değerine ulaşılmayacak kadar düşük olduğu durumlar için % 20 ve % 30 inhibisyonun görüldüğü değerler, EC_{20}, EC_{30} (mg/L) veya hacimsel seyrelme oranı (%) olarak da rapor edilmektedir. ISO 8192 (2007) aktif çamur inhibisyon test protokolünün uygulanabilmesi için bir diğer önemli kriter ise testte kullanılacak UAKM (mg/L) konsantrasyonudur, bu konsantrasyon protokolde 2000-4000 mg/L aralığında önerilmektedir. ISO 8192 (2007) protokolünde kullanılacak olan heterotrofik biyokütle, prosedürde verilmiş olan sentetik besleme çözeltisi (sentetik evsel atıksu; SEA) ile beslenmektedir. SEA, aynı zamanda numunelerin seyrelme ortamı ve kontrol numunesi olarak da işlev görmektedir. Bilimsel literatürde toksisitenin belirlenmesi amacıyla aktif çamur inhibisyon test protokolünün kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, González ve diğ. (2007) sulfamethoxazole antibiotik ana maddesinin Foto-Fenton prosesi ile arıtımı incelenmiştirler. Bu çalışmada antibiyotik ana maddesinin (200 mg/L) tamamen arıtıldığı durumda, toksisitenin giderildiği ve aktif çamur inhibisyonun da ortadan kalktığı saptanmıştır. Yapılan bir diğer çalışmada ise Ren ve Frymier (2005) çeşitli metallerin (7 adet) ve organik kirleticilerin (25 adet) toksisitelerini *Vibrio fischeri* inhibisyonu ölçerek test etmişlerdir. Elde ettikleri test sonuçlarını aynı kirleticiler için uyguladıkları aktif çamur inhibisyon testi ve yeni geliştirilmiş farklı iki fotobakteri türü ile yürüttükleri toksisite testleri ile karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışma, fotobakterilerden alınan tepkilerle heterotrof biyokütle kullanarak yapılan testler arasında paralellik gösterdiği

belirtilmiştir. Gutiérrez ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada yedi adet organik ve beş adet inorganik toksik kirleticinin zehirlilik etkisinin belirlenmesi için aktif çamur respirometrik inhibisyon ve *Vibrio fischeri* (Microtox) testleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel çalışma sonuçları ışığında, her iki test yönteminde test organizmalarının kirleticiye tepkilerinin ve hassasiyetlerinin farklı olduğunu belirlenmiştir. Ren ve Frymier (2003) yaptıkları bir diğer çalışmada 5 farklı toksisite test protokolünün (sürekli Shk1, Polytox®, Aktif Çamur İnhibisyon testi, *Nitrosomonas*, ve *Tetrahymena* protokolleri) hassasiyetini istatistiksel olarak incelemiş ve değerlendirmişlerdir. Söz konusu çalışmada toksisite deneylerinin gerçekleştirilmesinde tek bir protokolün kullanılmasının doğru bir yaklaşım olmadığı ve farklı trofik seviyelerindeki test organizmalarının kullanılmasının, başka bir deyişle bakteri testlerinin yürütülmesinin gerektiğini belirtilmiştir. Dalzell ve diğ. (2002) tarafından yürütülen bir çalışmada farklı kirleticilerin tekli ve çoklu karışımlarında, ayrıca gerçek endüstriyel atıksularda 5 farklı toksisite protokolü kullanılmıştır. Bu zehirlilik protokollerinin ortak özelliklerinin, aktif çamur koşullarını (heterotrof biyokütle inhibisyonunu) en yakın derecede temsil etmeleri olduğu vurgulanmıştır. İncelenen protokoller Nitrifikasyon İnhibisyon Respirometrisi, Adenozin Trifosfat Luminasans, Enzim inhibisyonu ve *Vibrio fischeri* test matrislerinden oluşmaktadır. Bu çalışmada *Vibrio fischeri* ve Nitrifikasyon İnhibisyon Respirometrisi protokollerinin en hassas yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır.

2.2.10.2. Proje Kapsamında Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Yürütülmesi

Aktif çamur inhibisyon deneylerinin yürütülmesinde ISO 8192 (2007) test protokolü esas alınmıştır. Aktif çamur inhibisyon deneylerinde heterotrofik biyokütle olarak kullanılan aşı, Paşaköy Evsel Atıksu Arıtma Tesisinden alınmış ve niteliği aynı test protokolünde belirtilen SEA ile beslenerek laboratuvar koşullarına 4-5 hafta boyunca adapte edilmiştir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla SEA ile beslenen evsel atıksu çamurunu içeren reaktörlerin takibi, askıda katı madde (AKM) ve UAKM deneyleri ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Aşı (heterotrofik biyokütle) içeren 2 litre hacimdeki biyolojik reaktörler kesikli olarak çalıştırılmıştır. Reaktörler, aktif çamur sistemleri için laboratuar ölçeğinde uygun olan 0.2-0.4 g KOİ/g UAKM aralığında F/M oranı (Food/Microorganism-Besin/Mikroorganizma) sağlanacak şekilde beslenmiştir. Reaktörler bir günlük hidrolik bekletme süresi sağlanacak şekilde işletilmiş ve günlük olarak besleme-havalandırma-çamur atma-çöktürme-boşaltma adımları uygulanmıştır. Bu reaktörlerde aerobik koşulların sağlanabilmesi için reaktör düzeneğinde bulunan difüzörler yardımı ile İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan

hava hattı kullanılarak sürekli bir havalandırma sağlanmıştır. Reaktörlerde pH kontrolü yapılarak pH değerleri 6-9 aralığında tutulmuştur. Reaktörleri 1000 mgKOİ/L içeriğine sahip pepton çözeltisi (ISO, 2007) ile beslenmiştir.

Aktif çamur inhibisyon deneyleri;

(i) Arıtılmamış AS (HA, KA, JA ve PB) ve

(ii) Arıtılmamış YAM (NFEO, DOS ve ETHT) toksisitelerinin, ayrıca

(iii) Tam veya kısmen fotokimyasal oksidasyona tabi tutulan (arıtılmış) AS (Foto-Fenton prosesi ile) ve YAM'ın (H_2O_2/UV-C prosesi ile) sulu çözeltilerinin, heterotrofik biyokütle üzerine inhibisyon etkilerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir.

Arıtılmamış AS (HA, KA, JA ve PB) ve YAM (NFEO, DOS ve ETHT) toksisitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan toksisite deneyleri Tablo 2.27'de verilen KOİ değerlerine eşdeğer miktarda AS ve YAM içeren numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış AS'nin ve H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış YAM'ın arıtım sırasında ve sonunda oluşan ayrışma (ileri oksidasyon) ürünlerinin toksisitelerinin belirlenmesi amacı ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde, her bir model kirleticinin CYY ile farklı giriş KOİ değerleri için belirlenen optimum koşullarında (kısmi ve tam oksidasyon) ve farklı reaksiyon sürelerinde arıtılmış numuneler kullanılmıştır. Farklı fotokimyasal reaksiyon sürelerinde arıtılmış numunelerin toksik etkilerinin belirlenmesinde hacimce seyreltme yaklaşımı baz alınmıştır. Hacimce seyreltmeler, tüm hacmin % 80'i arıtılmış numune içerecek şekilde yapılmıştır. Arıtılmış numunelerin pH'larının ve bu numunelerde bulunan bakiye H_2O_2'nin heterotrofik biyokütle üzerine herhangi bir inhibisyon etki oluşturmaması amacıyla, toksisite deneyleri öncesinde pH değerleri 7'ye getirilerek katalaz enzimi ilavesi yapılmış ve bu sayede pH ve bakiye H_2O_2'nin heterotrofik biyokütle üzerindeki olumsuz etkileri tamamen giderilmiştir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinde, OTH ölçümlerinin yeterli duyarlılıkta gerçekleştirilebilmesi ve $İ_{OTH}$ (%) hesaplamalarının yüksek hassasiyetle yapılabilmesi amacıyla başlangıç OTH değerinin 100±10 mg L^{-1} sa^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır. OTH'yı sabit bir değere getirebilmek için heterotrofik biyokütle konsantrasyonu (UAKM değeri) 2000-2500 mg/L aralığında seçilmiştir. Daha sonraki aşamada 480 mg/L KOİ değerine karşı gelen SEA çözeltisi ve toksisitesi belirlenmek istenen arıtılmamış ve arıtılmış numuneler beherlere ilave edilmiştir. ISO 8192 test protokolü çerçevesinde her bir numuneye teker teker aklimasyon çalışmaları yapılmadığından tek karbon kaynağının SEA çözeltisi olduğu kabul edilmiştir. Son aşamada test beherleri içindeki toplam sıvı hacmi bekletilmiş çeşme suyu ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

Tablo 2.27. Arıtılmamış AS ve YAM'ın aktif çamur ihibisyon değerlerinin belirlenmesi için çalışılan giriş KOİ değerleri

	HA	KA	PB	JA	NFEO	DOS	ETHT
KOİ (mg/L)	150	150	150	100	300	300	300
	300	300	300	150	450	450	450
	450	450	450	200	600	600	600
	600	600	600	250	750	750	750
	750	750	750	300	900	900	900

İnhibisyon deneyleri 20±2^{o}C sabit sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı kullanılarak, sabit hava debisinde toplam 180 dakika boyunca sürdürülmüş ve belirli zaman aralıklarında (inkübasyon süreleri = 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk.) OTH ölçümleri için numuneler alınmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında alınan numuneler, 50 mL hacimli erlenlere aktarılmış ve WTW marka InoLab® Oxi Level 2 model oksijenmetre yardımı ile zamana karşı OTH değerleri ölçülmüştür. Her bir aktif çamur inhibisyon deney setinde kontrol deneyi olarak başlangıç aktivite değeri 100 ±10 mg $L^{-1}sa^{-1}$ olacak şekilde aktif heterotrofik biyokütle (2000-2500 mg/L UAKM) + SEA çözeltisi ile 500 mL'ye tamamlanmak üzere bekletilmiş çeşme suyu ilave edilmiş numune kullanılmıştır. Diğer numunelerin % $İ_{OTH}$ değerleri, bu kontrol numunesinin OTH değeri kullanılarak Denklem 2.9 doğrultusunda hesaplanmıştır. $İ_{OTH}$ hesaplamalarında 15 veya 30 dakikalık inkübasyon süresindeki OTH değerleri kullanılmıştır.

2.2.11. Aklimasyon Reaktörlerinin İşletilmesi

Proje çerçevesinde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde AS ve YAM'ların arıtım verimlerini belirlemek ve inhibisyon özelliklerini tespit etmek üzere biyokütlenin aklimasyonu için her biri 2000 mL hacimli beş farklı biyoreaktör kurulmuş ve bu reaktörler yaklaşık yedi aylık bir süre boyunca işletilmiştir. Bu biyoreaktörler aşağıda listelenmiştir;

1) SEA ile beselenen kontrol reaktör
2) SEA + HA ile beslenen reaktör
3) SEA + AS Karışımı ile beslenen reaktör
4) SEA + NFEO ile beslenen reaktörler
5) SEA + YAM karışımı ile beslenen reaktörler

Kurulan aklimasyon reaktörlerinde aşı çamuru olarak İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisinden alınan aktif çamur örnekleri kullanılmıştır. Tüm reaktörler, aktif çamur sistemleri

için laboratuar ölçeğinde uygun olan 0.2-0.4 g KOİ/g UAKM aralığında bir F/M oranı sağlanacak şekilde beslenmiştir. Aklimasyon sürecinde aktif çamur sistemlerinde biyokütle konsantrasyonu sürekli olarak değişiklik gösterdiğinden tüm reaktörlerde besleme için giriş organik madde miktarı (SEA + AS veya YAM karışımları) toplam olarak 1000 mg/L KOİ olacak şekilde ayarlanmış ve biyokütlenin çoğalması AKM ve UAKM ölçümleri takip edilerek izlenmiştir. Tüm biyoreaktörler bir günlük hidrolik bekletme süresi sağlanacak şekilde işletilmiş ve günlük olarak besleme-havalandırma-çamur atma-çöktürme-boşaltma adımları uygulanmıştır. Bu reaktörlerde aerobik koşulların sağlanabilmesi için reaktör düzeneğinde bulunan difüzörler yardımı ile İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan hava hattı kullanılarak sürekli bir havalandırma sağlanmıştır. Reaktörlerde pH kontrolü pH tamponu yapılarak pH değerleri 6-9 aralığında tutulmuştur. Aklimasyon süreci boyunca SEA + HA/AS veya NFEO/YAM ile beslenen karışım reaktörlerdeki AS veya YAM miktarları 100 mg/L KOİ'den kademeli olarak, 5-7 haftalık aralıklarla, atıksu arıtma tesininde tipik olarak rastlanan 500 mg/L KOİ'ye kadar yükseltilmiştir. Aklimasyon süreci, toplam 1000 mg/L KOİ içeren SEA + AS/YAM karşım reaktörlerin içerisinde AS veya YAM içeriği 500 mg/L KOİ olduğunda ve çıkış KOİ, AKM/UAKM, pH değerlerinde denge değerlerine ulaşıldığında tamamlanmıştır. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri bu aşamadan sonra 500 mg/L AS (HA) veya YAM (NFEO) içeren karışım reaktörlerinde yürütülmüştür.

2.2.12. Respirometrik Deneysel Çalışmalar

Respirometrik deneylerde temel olarak, deney başlangıcında çoğalma prosesi atıksu numunesinde bulunan kolay ayrışan sübstrat (S_S) üzerinde olduğundan yüksek bir OTH değeri gözlenir. Eğer kolay ayrışabilen sübstrat inhibitör ile beraber beslenirse bu durumda inhibisyon etkisiyle kolay ayrışabilir sübstrat üzerindeki çoğalma daha yavaş gerçekleşir. Atıksuda bulunan kolay ayrışan sübstrat konsantrasyonunda bir kısıtlama yoksa ($S_S >> K_S$), sübstrat eklendikten sonra ölçülen oksijen tüketim hızı, maksimum mikrobiyal çoğalma hızının ve aktif biyokütle konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Respirometrik deneylerde, sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sürekli olarak ölçen ve kaydeden respirometre ünitesinin (Applitek Ra-Combo) havalandırma hücresine aktif çamur (V=2000 mL) konulur. Beslenmeksizin havalandırılmaya başlanan biyokütlenin içsel solunuma, yani sabit solunum koşullarına gelmesi sağlandıktan sonra (birinci b_H platosunun gözlenmesi), havalandırılmakta olan biyokütlenin üzerine hacmi ve toplam KOİ değeri bilinen atıksu numuneleri eklenir ve OTH verileri içsel solunum seviyesine kadar (ikinci b_H platosunun gözlenmesi) kaydedilir. OTH verileri kullanılarak modelleme yaklaşımıyla

atıksuyun ya da spesifik kirleticilerin biyokimyasal degradasyon mekanizmaları ve bu mekanizmalara ait kinetik ve stokiyometrik katsayılar belirlenebilmektedir. HA ve NFEO model kirleticileri ile yürütülen respirometrik çalışmalarda aklime olmamış (yalnız pepton çözeltisi ile beslenmiş) biyokütle ile % 50-% 50 (w/w) HA/NFEO ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile aklime edilmiş biyokütle kullanılarak 4 set deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde aklime olmamış biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise HA/NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı beslenmiş ve OTH profilleri elde edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü set deneylerde ise aklime olmuş biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise HA/NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı beslenerek OTH izlenmiştir. Deneyler sırasında ayrıca KOİ ve ana madde (HA ve NFEO) ölçümleri için belirli aralıklarla numuneler alınarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında yürütülen respirometrik deneylerde online bilgisayar donanımına sahip havalandırma ünitesi ve ölçüm haznesi bulunan Applitek Ra-Combo marka cihaz kullanılmıştır. Deneylerde 2000 mL'lik aklimasyon reaktöründen alınan 1 litre heterotrofik biyokütle kullanılmış ve sentetik evsel atıksu ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi), HA/NFEO ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda HA/NFEO çözeltisi ve 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) eklemeleri yapılmıştır. Bu şartlar altında respirometrik deneyler aklimasyon reaktörleri ile aynı F/M (0.2-0.4 g KOİ/g UAKM) koşullarında gerçekleştirilmiştir. OTH ölçümleri sırasında reaktör içinde en az 6.0 - 7.0 mg/L çözünmüş oksijen konsantrasyonu olması sağlanmıştır. Respirometrik analizler sırasınca ototrofik çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketimini engellemek amacıyla Formula 2533TM (Hach Company) nitrifikasyon inhibitörü ilave edilmiştir. Deneyler sabit sıcaklık odasında gerçekleştirildiğinden, tüm deneyler boyunca sıcaklık +20^{o}C'de yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan respirometre ünitesi Şekil 2.25'te görülmektedir.



Şekil 2.27. Respirometre ünitesi ve sabit sıcaklık düzeneği

3. BÖLÜM: AS ve YAM'ın Fotokimyasal Ön Arıtılabilirlik Deneyleri

3.1. AS için H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

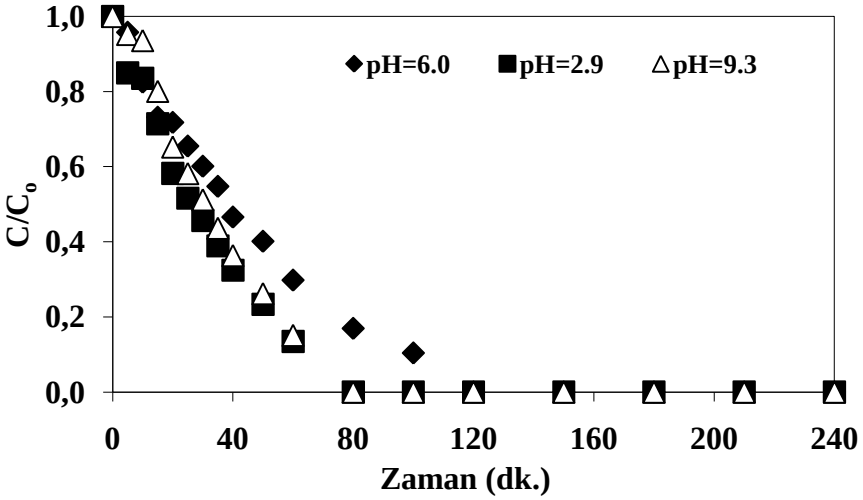
3.1.1. AS için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

3.1.1.1. HA'nın H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

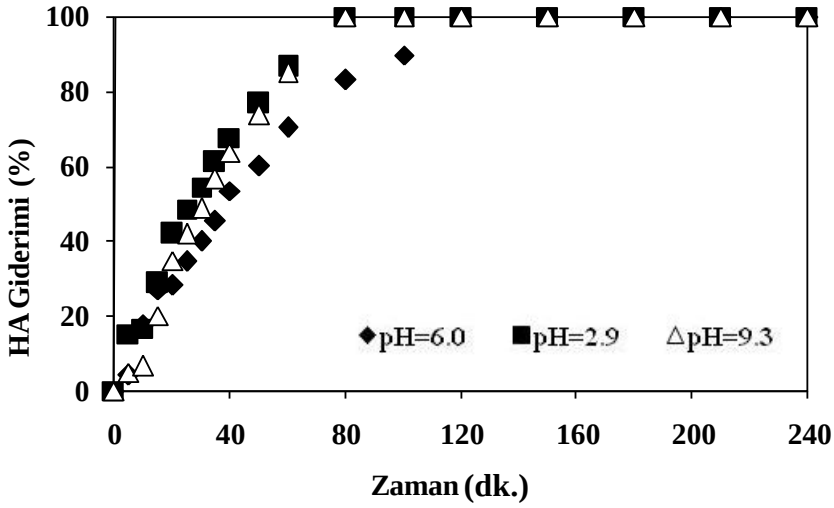
pH'nın etkisi-ana madde

HA sadece biyolojik olarak değil, kimyasal olarak da molekül yapısı ve taşıdığı fonksiyonel gruplar nedeniyle oldukça zor ayrışan bir bileşiktir (Calderara ve diğ., 2001). Bu nedenle, pH'nın HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımına etkisinin incelendiği deneylerde, kinetik değerlendirmenin yapılabilmesi için arıtım süresi (240 dk.) ve H_2O_2 konsantrasyonu (200 mM) yüksek tutulmuştur. HA oldukça "kuvvetli" bir zayıf asittir (pK_{a1} = 3.54; pK_{a2} = 8.64; Palfi ve diğ., 2007) ve proje kapsamında çalışılan pH aralığında (seçilen başlangıç pH'ları = 2.9, 6.0 ve 9.3) tamamen iyonlaşmış formda (SO_3^-olarak) bulunmaktadır. Başka bir deyişle, HA sulu çözeltisi reaksiyon ortamında hep negatif yüklüdür. Belirtilmesi gereken başka önemli bir husus ise, HA için kolorimetrik esaslara dayanan H_2O_2 tayini, HA'in reaksiyon sırasında renk girişimine neden olmasından dolayı yapılamamasıdır. Diğer AS'ler için fotokimyasal reaksiyon boyunca ölçülen H_2O_2 tüketimleri Bölüm 3.1.2.4'te sunulmuştur.

Şekil 3.1 ve 3.2, pH'nın HA'in H_2O_2/UV-C (başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu = 200 mM) ile arıtımında sırası ile ana maddenin azalmasını ve giderim verimine etkisini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, pH'nın fotokimyasal oksidasyon prosesine HA giderimi açısından önemli bir etkisi yoktur. Ana madde giderimi, bu deney seti için seçilen yüksek başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda (200 mM), başlangıç pH'sının 2.9 ve 9.3 olduğu deneylerde reaksiyonun 80. dakikasında, pH 6.0 için ise 120. dakikasında tamamen giderilmiştir.



Şekil 3.1. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin normalize edilmiş ana madde giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM

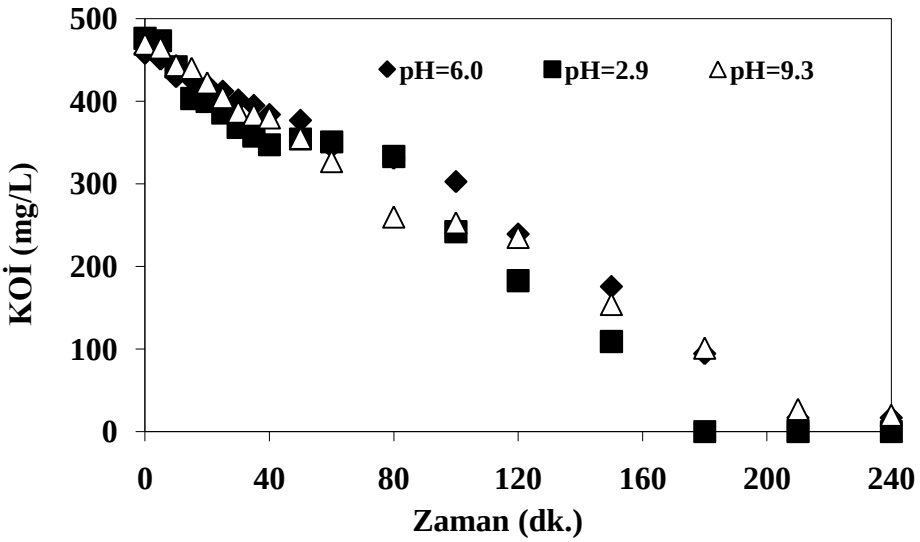


Şekil 3.2. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % ana madde giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM

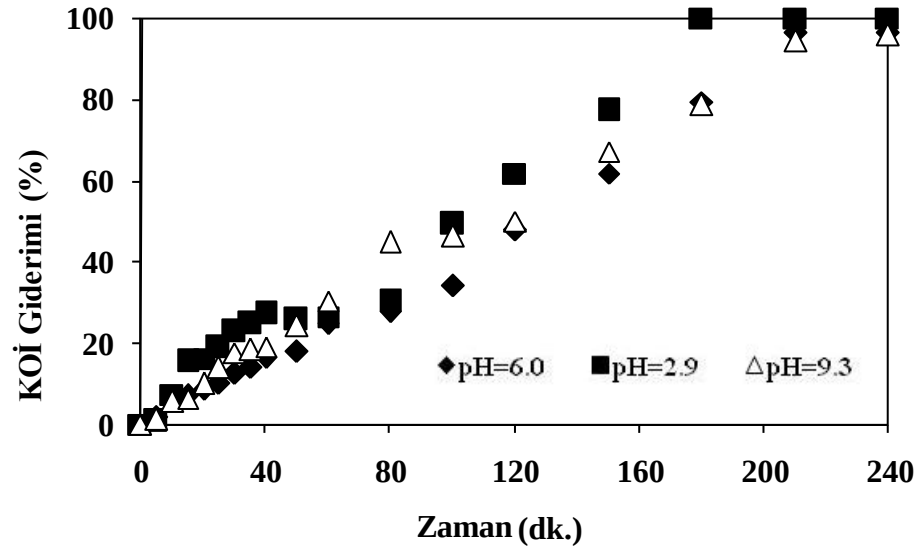
pH'nın etkisi-KOİ

Şekil 3.3'te, pH'nın HA'in H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o} = 200 mM; $KOİ_o$ = 450 mg/L) prosesi ile arıtımı sırasında KOİ parametre değerindeki azalmasına etkisi sunulmaktadır. % KOİ giderimi ise Şekil 3.4'te verilmiştir. KOİ, seçilen deneysel koşullarda, pH 2.9 için 180. dakikada tamamen, pH 6.0'da ve pH 9.3'te ise 240 dk. sonunda çok yüksek oranda (% 96

oranında) giderilmiştir. Ana madde gideriminde olduğu gibi, KOİ azalma kinetiklerinde de pH'nın önemli bir etkisi bulunamamıştır.



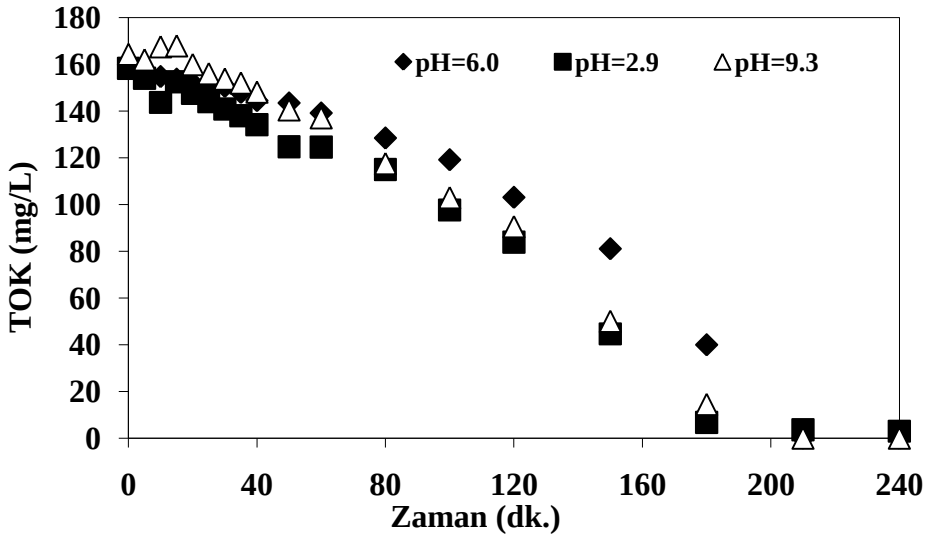
Şekil 3.3. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin KOİ azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM



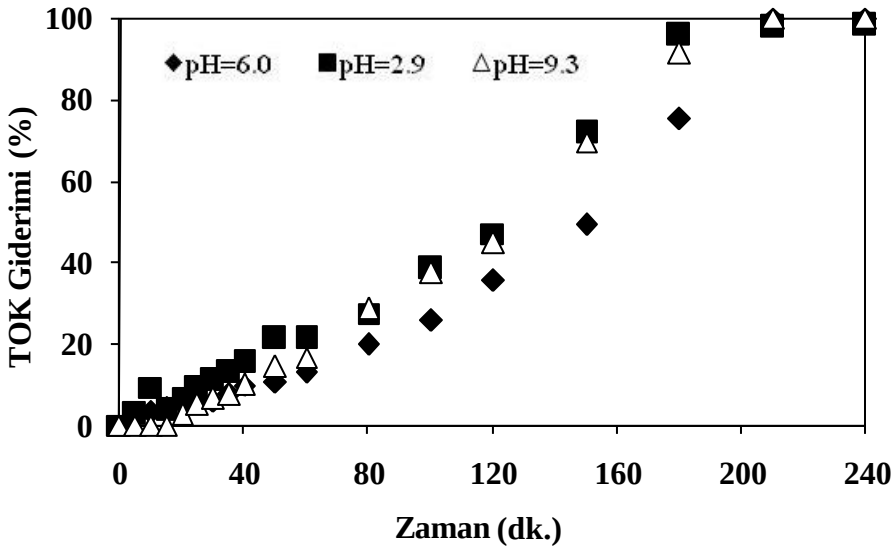
Şekil 3.4. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % KOİ giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM

pH'nın etkisi-TOK

Şekil 3.5'te pH'nın HA'in H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimine etkisi verilmiştir. Bilindiği üzere TOK, tam oksidasyonu (mineralizasyonu) temsil eden kolektif bir çevre parametresidir. Deneysel çalışmada TOK giderimi (Şekil 3.6.), pH 6'da 210 dk.da tamamlanırken, pH 9.3'te % 100 TOK giderimi 180 dk. nın sonunda elde edilmiştir. Öte yandan, pH 2.9 başlangıç pH'sında yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneyinde, TOK giderimi reaksiyonun sonunda (240 dakika sonra) % 98 olarak saptanmıştır. KOİ ve TOK giderimleri karşılaştırıldığında, her iki parametre için de giderim hızının HA'in fotokimyasal oksidasyonla arıtımının asidik pH değerinde yürütüldüğünde biraz daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, zayıf bir asit olan H_2O_2'in (pK_a = 11.62) ortamın pH değeri arttıkça az da olsa iyonlaşmaya başlamasına, bu nedenle daha stabil olduğu asidik pH'larda daha fazla UV-C fotolizine maruz kaldığına (daha fazla UV-C radyasyonu absorpladığına ve bu nedenle daha fazla $HO^{\bullet}$ radikali ürettiğine) bağlanabilmektedir. HA'yı, daha önce de söz edildiği üzere, bu projede çalışılan her pH değerinde baskın olarak negatif yüklüdür.



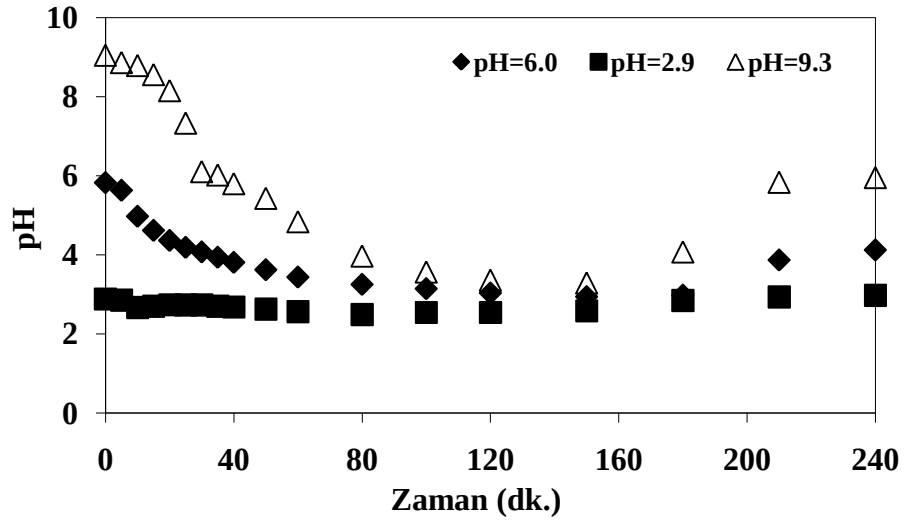
Şekil 3.5. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM



Şekil 3.6. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % TOK giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM

pH'nın etkisi-pH

Şekil 3.7, H_2O_2/UV-C prosesi başlangıç pH'sının, HA'in fotokimyasal ileri oksidasyonu sırasında, zamana karşı pH değişimine etkisini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, pH'nın reaksiyon boyunca, çalışılan deneysel koşullara (seçilen model kirletici konsantrasyonları, reaksiyon süresi, ana maddenin fizikokimyasal özellikleri, vb.) bağlı olarak oksidasyonun ilk aşamalarında organik (çoğunlukla karboksilik) asit oluşumu ve birikimi nedeniyle azalma göstermesi, daha sonra, mineralizasyonun başlaması ve oluşan karbon dioksitin ortamdan ayrılması (reaksiyon ortamında karışım/sirkülâsyon sırasında kısmen havaya süpürülmesi) nedeniyle biraz artması gözlenmektedir. Bu durum, beklenen bir deneysel sonuçtur. Nitekim atmosfere açık bir sistemde çalışılmaktadır ve elde edilen deneysel sonuçlar da yapılan açıklamayı desteklemektedir. Reaksiyon başlangıç pH'sının 6.0 ve 9.3 olduğu durumlarda, pH'nın 180. dakikaya kadar azaldığı (pH 3 değerine düştüğü), 180 dakikadan sonra ise tekrar yavaşça yükseldiği görülmektedir. Deneyin sonunda pH, başlangıç pH'sı 6.0 olan fotokimyasal arıtım prosesi için 4 civarına, başlangıç pH'sı 9.3 olan sistem için ise 6 civarına ulaşmıştır.



Şekil 3.7. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin reaksiyon boyunca pH azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; H_2O_{2o} = 200 mM

Tablo 3.1., HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında pH değerinin etkisini, ana madde (HA), KOİ ve TOK parametreleri bazında elde edilen hız katsayıları açısından karşılaştırmaktadır. Tablo 3.1.'den de görüldüğü üzere, gerek birinci dereceden azalma kinetiği gösteren ana madde giderim hız katsayıları, gerekse KOİ (birinci dereceden azalma kinetiği göstermektedir) ve TOK (konsantrasyona bağlı olarak gecikmeli-200 mM H_2O_2 için sıfırıncı dereceden kinetiğe uyan azalma tespit edilmiştir) kolektif çevre parametreleri bazında hesaplanan hız katsayıları birbirlerine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

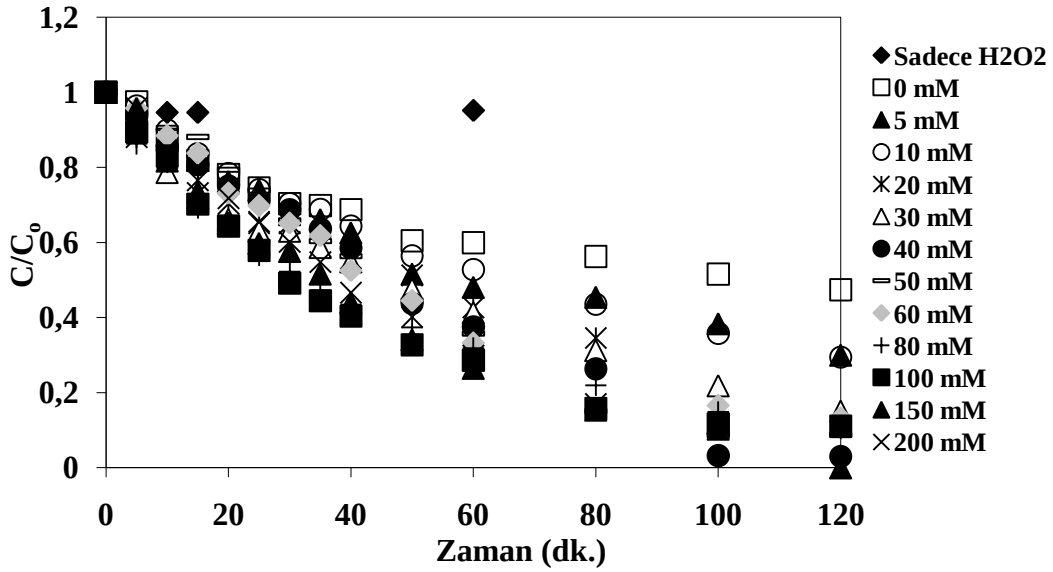
Tablo 3.1. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı için pH değerinin ana madde (HA), KOİ ve TOK parametreleri için elde edilen hız katsayılarına olan etkileri

Başlangıç pH	k_{HA} (dk^{-1})	$k_{KOİ}$ (dk^{-1})	k_{TOK} ($mg\ L^{-1}\ dk^{-1}$)
2.9	0.0290	0.0040	0.6212
6.0	0.0232	0.0062	0.6214
9.3	0.0313	0.0062	0.7100

H_2O_2/UV-C prosesi için, reaksiyon başlangıç pH değerinden fazla, H_2O_2 konsantrasyonunun proses performansında önemli rol oynadığı bilinmektedir (Legrini ve diğ., 1993). Bu nedenle proje kapsamında, seçilen model kirleticilerin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılabilirlik çalışmalarında ve özellikle daha sonraki aşamalarda yapılan fotokimyasal proses modelleme-optimizasyonu deneylerinde H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi, daha ayrıntılı ve önemli bir proses bağımsız değişkeni olarak ele alınmıştır.

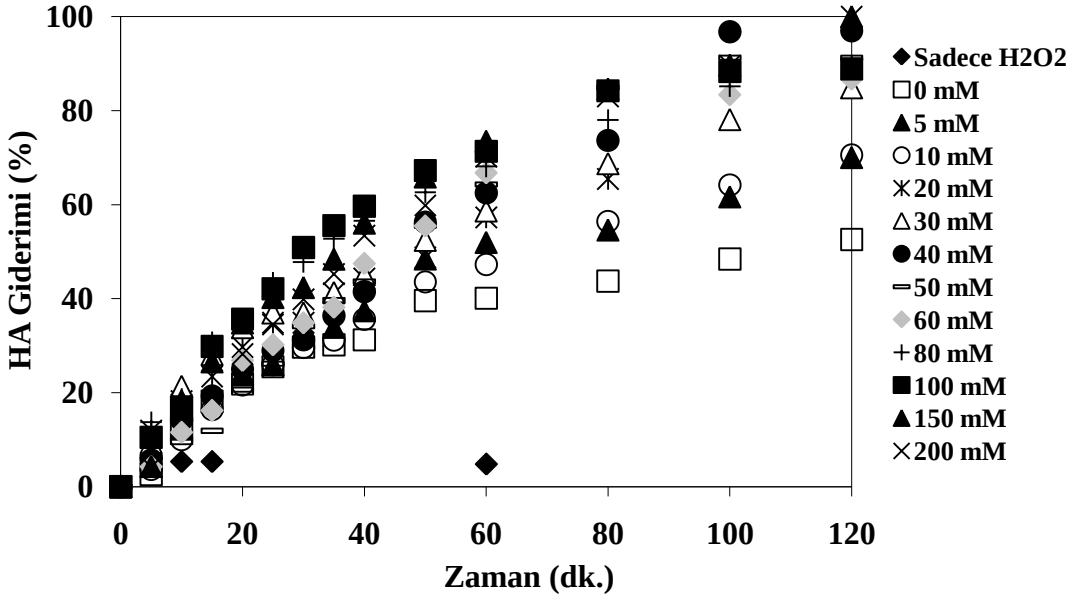
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-ana madde

Şekil 3.8'de, farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında (0-200 mM aralığında) ve HA (daha genel olarak AS) üretim atıksularının doğal pH değerlerinde (5.9-6.0) yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri için arıtım süresine karşı normalize edilmiş ana madde azalması sunulmuştur. Şekil 3.9'da ise Şekil 3.8'de sunulan deney setleri için zamana karşı % HA giderimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.8. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının HA azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 $\pm$ 0.1

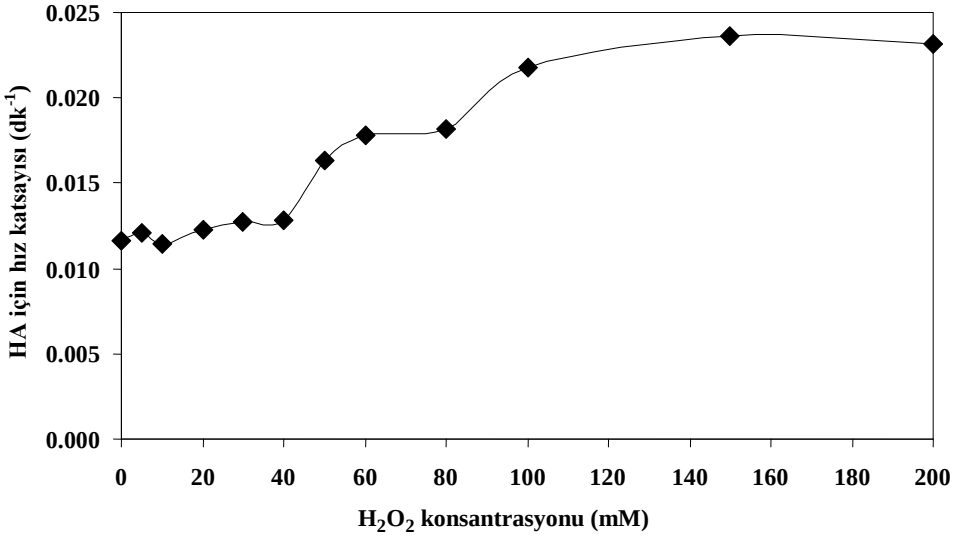
Şekil 3.8 ve 3.9'da görüldüğü üzere, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça, HA giderim hızları ve verimleri de paralel olarak artmaktadır. Bu durum, daha yüksek konsantrasyonda H_2O_2'in UV-C ışığını absorplaması (H_2O_2 için 254 nm'de molar ekstinksiyon katsayısı = 19.6 M^{-1} cm^{-1}) sonucunda daha fazla $HO^{\bullet}$ radikallerine homolitik ayrışımı (kirletici ile reaksiyona girebilecek $HO^{\bullet}$ radikal konsantrasyonunun artması) ile açıklanabilir. % 90'ın üzerinde bulunan etkin bir KOİ giderimi, ancak 40 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun üzerinde elde edilebilmektedir ve % 100 HA giderimi, sadece çalışılan en yüksek iki H_2O_2 konsantrasyonunda (150 ve 200 mM) ve seçilen reaksiyon süresi olan 120 dk. nın sonunda sağlanmıştır.



Şekil 3.9. HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında % HA giderimi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; $pH_o = 5.9 \pm 0.1$

Öte yandan, H_2O_2'in hiç bulunmadığı (0 mM H_2O_2 ile yürütülen) "sadece UV-C" kontrol deneyinde de 120 dk.'nın sonunda % 53 oranında doğrudan UV-C fotoliz yoluyla ana madde (HA) için ayrışma gözlenmiştir. Fakat ana maddenin ayrışması sırasında KOİ ve TOK parametrelerinde önemli bir değişim saptanmamıştır (bkz. daha sonraki bölümler). Sonuç olarak HA'in oksidastif ayrşımı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle oldukça verimsiz, ayrıca uzun reaksiyon süreleri ve/veya H_2O_2 konsantrasyonları gerektiren bir arıtım prosesidir ve deneysel sonuçlardan bu durum açıkça görülmektedir.

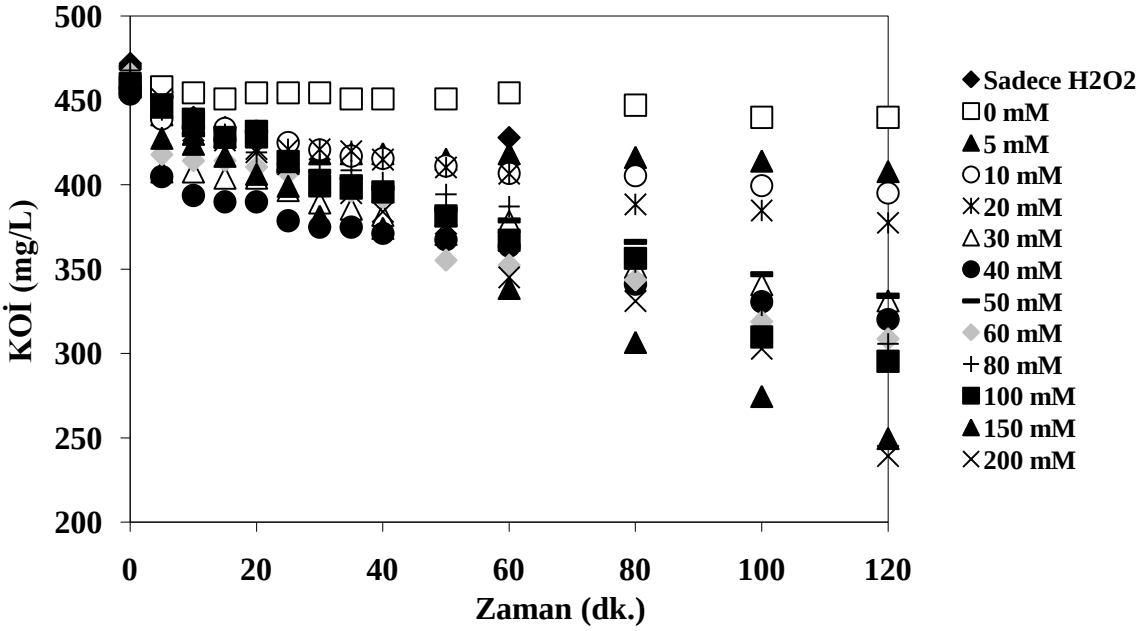
HA'in fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dHA/dt = k_{HA} \times HA$). Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında bulunan birinci dereceden HA giderim katsayıları Şekil 3.10.'da verilmiştir. Şekil 3.10.'da görüldüğü üzere, HA için elde edilen hız katsayıları, 40 mM H_2O_2'dan sonra bir sıçrama yaparak 60 mM H_2O_2 konsantrasyonu için 1.5 katına yükselmiştir. 80 mM H_2O_2 üzerinde tekrar bir hızlanma meydana gelip, 100 mM'dan sonra HA giderim hızı neredeyse sabit kalmaktadır. En hızlı HA giderim hız katsayısı, 150 mM H_2O_2 için 0.0236 dk^{-1} ($R^2 > 0.99$) bulunmuştur.



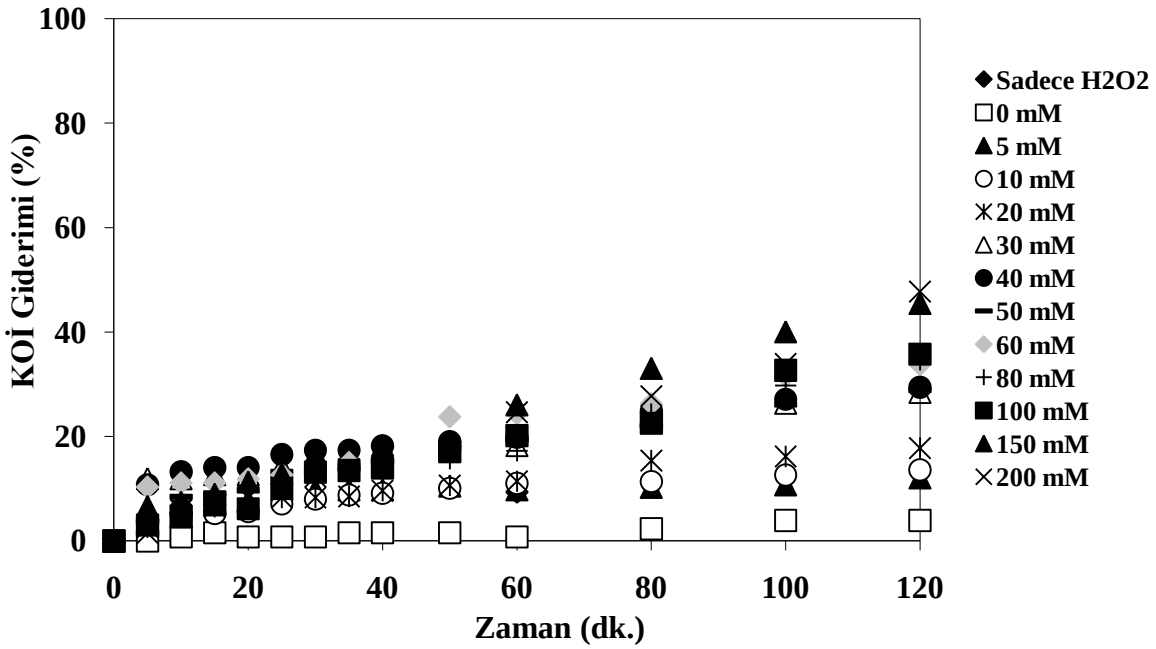
Şekil 3.10. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun HA için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; $pH_o = 5.9 \pm 0.1$

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-KOİ

Şekil 3.11. ve 3.12., sırasıyla başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun HA'in fotokimyasal arıtımı sırasında KOİ azalmasına ve % KOİ giderimlerine etkilerini görüntülemektedir.



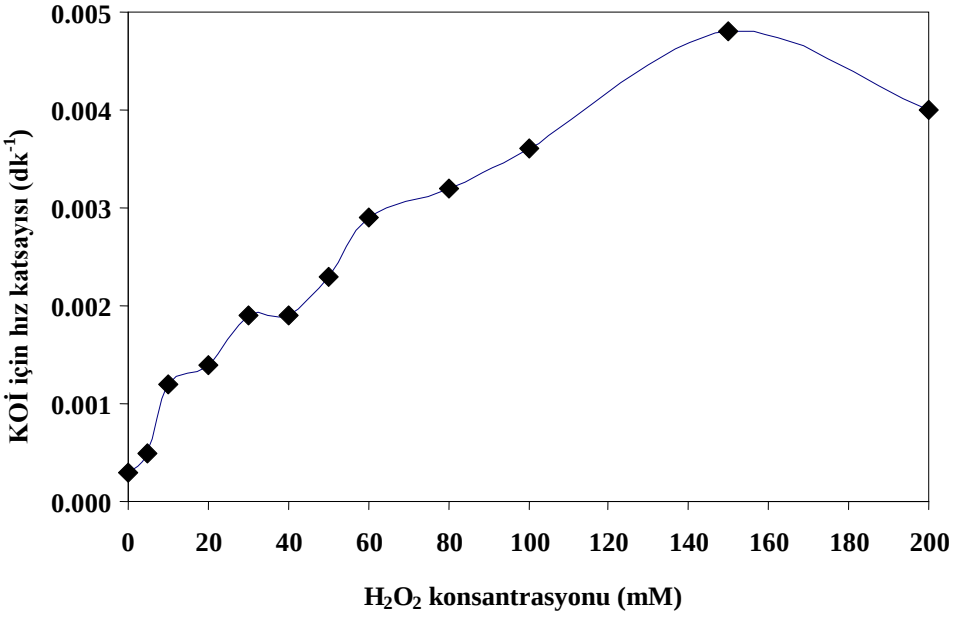
Şekil 3.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında HA'nın KOİ ayrışımına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; $pH_o = 5.9 \pm 0.1$



Şekil 3.12. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında % KOİ giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü üzere, % KOİ giderimi, ana madde gideriminden daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur; ana maddenin fotokimyasal ileri oksidasyonu, yüksek konsantrasyonda tekil olarak bulunan bir madde (model kirletici) ile ilgilidir, fakat gerek KOİ giderimi (kısmi oksidasyon), gerekse deneysel sonuçları raporun devamında sunulacak TOK giderimi (tam oksidasyon; mineralizasyon) sadece ana maddeyi değil, oluşan ve reaksiyon ortamında biriken tüm fotokimyasal ileri oksidasyon ara ürünlerini de kapsamaktadır. Ana madde gideriminde olduğu gibi KOİ gideriminde de artan H_2O_2 konsantrasyonu ile önemli bir iyileşme meydana gelmektedir ve en iyi giderim verimi 120 dk. sonra 200 mM H_2O_2 konsantrasyonu için % 48 olarak elde edilmiştir. H_2O_2'in hiç kullanılmadığı (0 mM) kontrol deneyi, 200 mM (en yüksek) H_2O_2 konsantrasyonu ile yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneyi ile karşılaştırıldığında, örneğin 60 dk.lık fotokimyasal arıtmanın sonunda KOİ giderimi % 1'den % 25'e kadar yükselmiştir. Deneysel sonuçlar, reaksiyon süresinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun arıtım performansı için önemli değişkenler olduğunu açıkça göstermektedir, bu ise HA'nın fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtımının CYY ile modellenmesi ve optimizasyonu için son derece önem taşıyan bir ön bilgidir.

KOİ giderim hızlarının da tüm deneysel koşullar için birinci dereceden kinetik gösterdiği saptanmıştır. Şekil 3.13.'te başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun, birinci dereceden KOİ giderim hız katsayılarına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; $pH_o = 5.9 \pm 0.1$

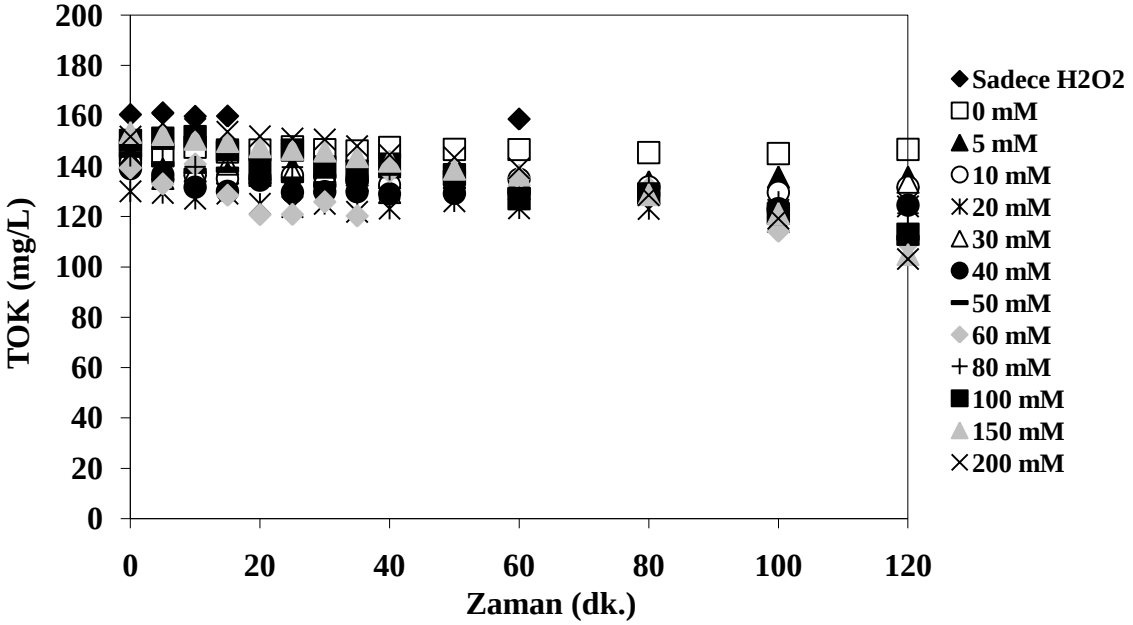
Şekilden de açıkça görüldüğü üzere, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ parametresine H_2O_2/UV-C prosesinin karakteristik etkisi tespit edilebilmiştir. Artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ile giderim hızları ve verimleri önce ivmeli bir artış göstermekte ve model kirleticiye, model kirleticinin UV-C absorbansına ve deneysel koşullara bağlı olarak değişen, kritik bir H_2O_2 konsantrasyonundan sonra hafif bir azalma meydana gelmektedir. Bu durum, ortamdaki aşırı H_2O_2'in, çok bilinen $HO^{\bullet}$ radikali tutma ve kirletici ile $HO^{\bullet}$ radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilir (Buxton ve diğ., 1989);

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad \text{burada} \qquad k_{H2O2,\ HO\bullet} = 1.2 - 4.5 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1} \qquad (3.1)$$

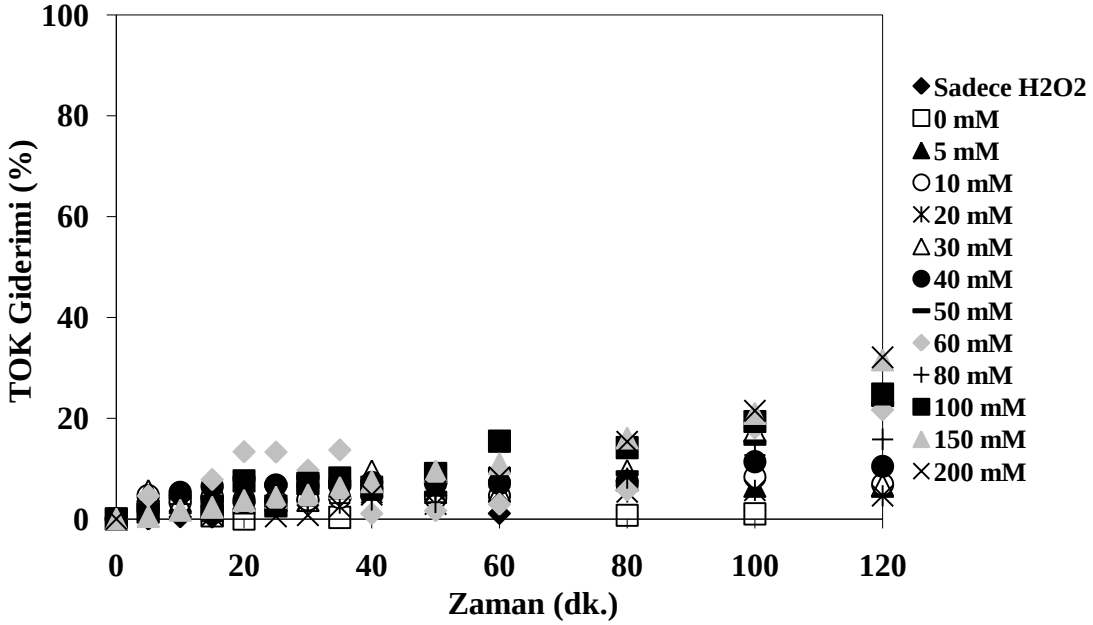
En yüksek KOİ giderim hız katsayısı 150 mM H_2O_2 ile gerçekleştirilen H_2O_2/UV-C deneyi için 0.0048 dk^{-1} olarak, bulunmuştur.

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-TOK

TOK giderimi, mineralizasyonu (son oksidasyon basamağını) temsil ettiğinden özellikle reaksiyonun ilk aşamalarında düşüktür, hatta zorlayıcı koşullarda (yüksek kirletici-UV absorbansı ve/veya düşük oksidan konsantrasyonu) başlangıçta hiç beklenmemektedir ve bu dönem indüksiyon peryodu olarak bilinmektedir. Şekil 3.14. ve 3.15., HA'in H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında H_2O_2 konsantrasyonunun sırasıyla TOK azalmaları ve verimleri üzerindeki etkilerini göstermektedir.



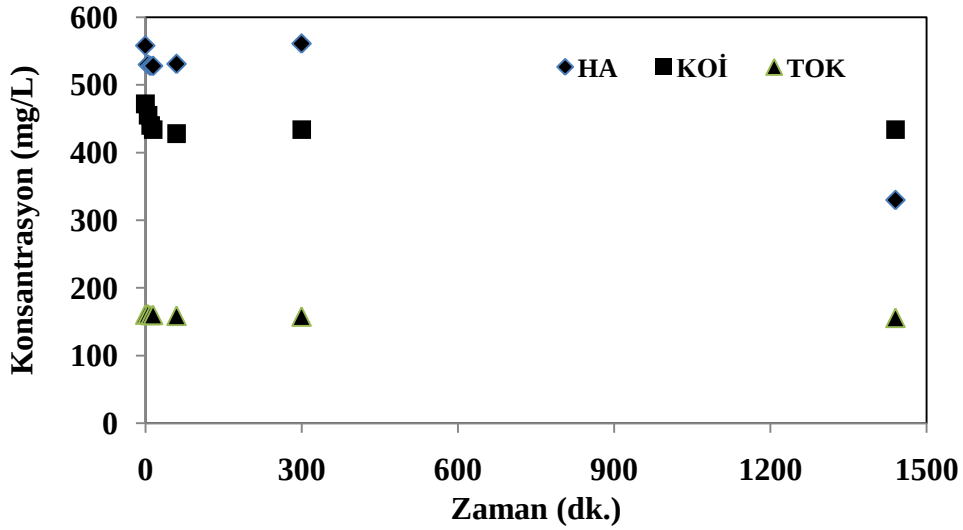
Şekil 3.14. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında TOK azalmalarına etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1



Şekil 3.15. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında % TOK giderim verimlerine etkisi. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1

Beklendiği üzere, HA'nın fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtımı için TOK giderim performansı çok düşüktür. Özellikle reaksiyonun ilk 60 dk.'sında neredeyse hiç TOK giderimi elde edilememiştir (< % 10). Doğrudan UV-C fotoliz yoluyla ve hatta 40 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuna kadar elde edilen TOK giderimleri hep % 10'un altında kalmıştır. Daha önce sözü edildiği üzere, bir model kirleticinin tamamen oksidasyonu, özellikle HA gibi karmaşık yapılı, zor ayrışan ve oldukça fazla UV-C absorplayan kirleticiler için çok yavaş ve zor olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda, bu tür kirleticilerin giderimi için zorlayıcı oksidasyon koşulları (yüksek oksidan konsantrasyonları ve/veya arıtım süreleri) gerektirmektedir. Fotokimyasal reaksiyonun başlangıç aşamalarında zaten yüksek konsantrasyonlu ve oldukça karmaşık yapılı kirleticiler için herhangi bir TOK giderimi beklenmemektedir. TOK değerlerinde arıtım süresi boyunca gözlemlenen azalmalar sürekli olmadığı (t = 60 dk.dan sonra başladığı) ve belirli bir kinetiğe (ne sıfırıncı dereceye, ne de birinci dereceye) de uymadığı için AS'lerin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında elde edilen TOK giderimleri için hız katsayıları hesaplanamamıştır, onun yerine farklı reaksiyon süreleri için giderim verimleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Örneğin, sadece UV-C ile fotoliz için TOK giderimi hiç gerçekleşmezken, 40 mM H_2O_2'e kadar TOK giderimleri hep % 10 değerinin altında kalmıştır.

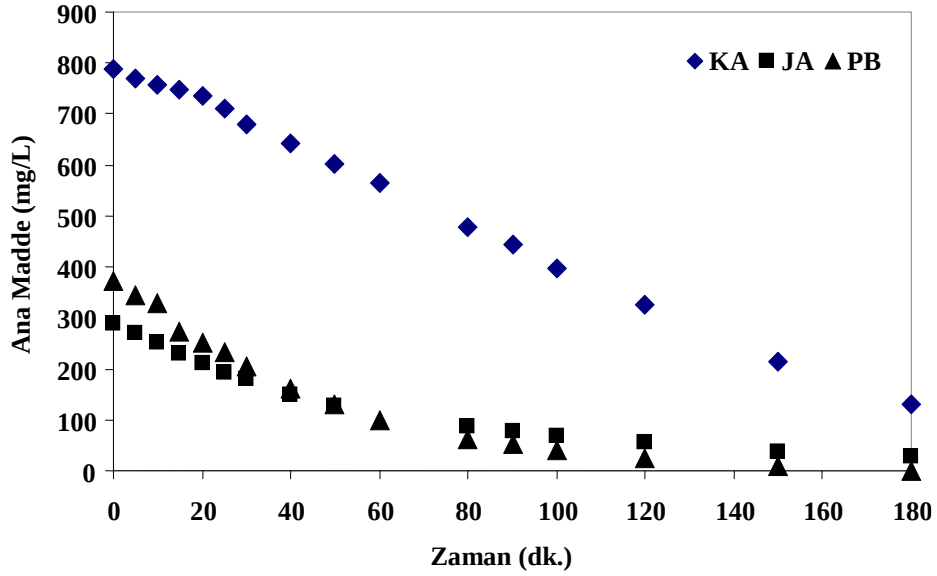
Sadece H_2O_2 (60 mM) ilavesi ile (UV-C'siz) yürütülen kontrol deneyinde, HA (başlangıç KOİ = 450 mg/L) giderimi 300 dakika ve 1440 dakikanın sonunda sırası ile % 0 ve % 41, KOİ giderimi her iki süre için % 8, TOK giderimleri için ise sırası ile % 2 ve % 3 olarak bulunmuştur (Şekil 3.16.).



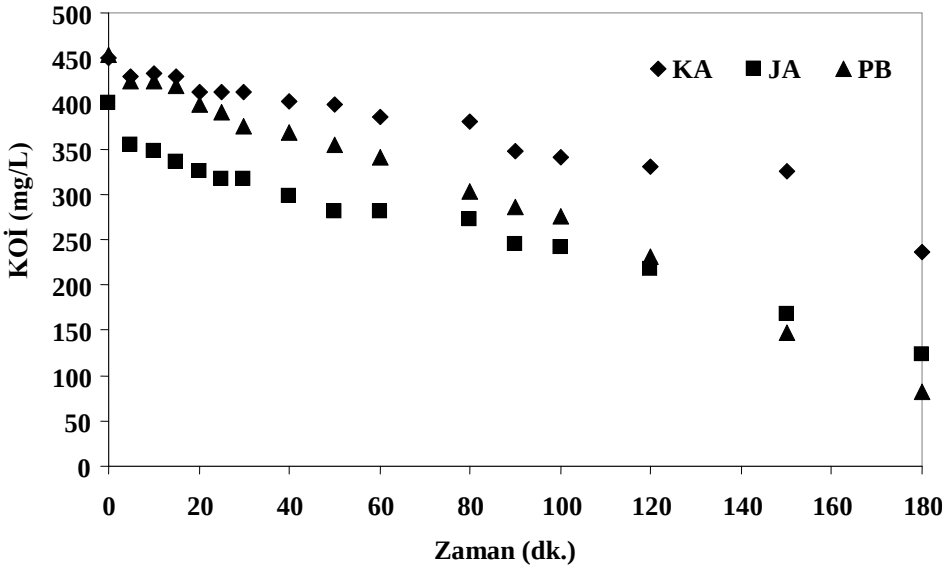
Şekil 3.16. Sadece 60 mM H_2O_2 varlığında (UV-C ışığı olmadan) 450 mg/ L KOİ eşdeğeri konsantrasyonunda HA ile yürütülen kontrol deneyinin sonuçları. Deneysel Koşullar: HA_o = 513 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 161 mg/L; pH_o = 5.9 ± 0.1

3.1.1.2. Diğer AS'nin H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

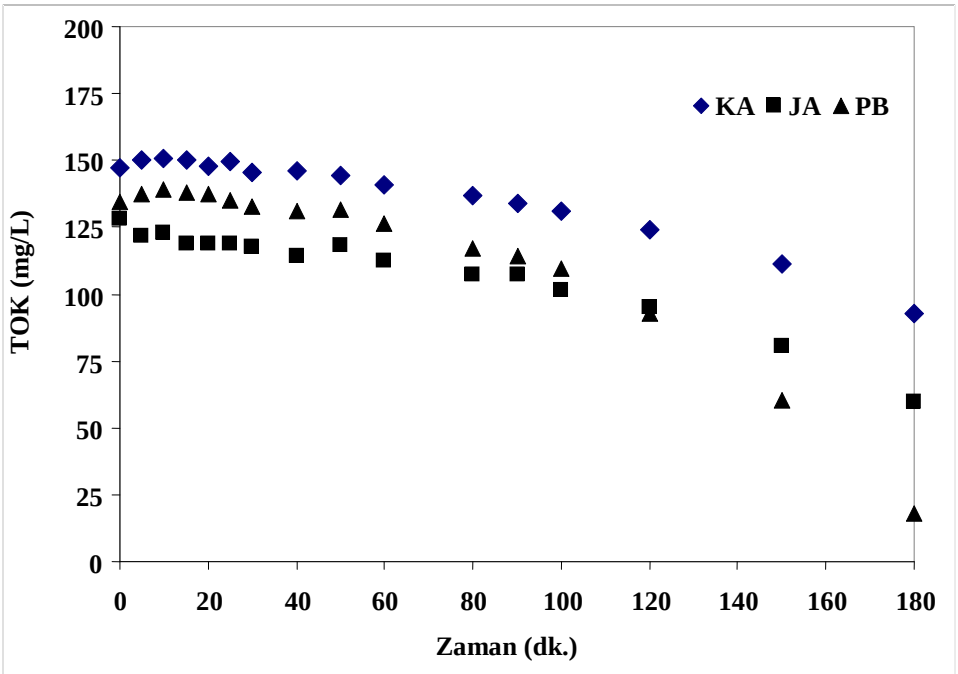
Fotokimyasal ön çalışmalar kapsamında, diğer AS'lere de (KA, JA ve PB) her birinin 450 mg/L KOİ eşdeğeri konsantrasyonlarında H_2O_2/UV-C fotokimyasal arıtılabilirlik deneyleri 60 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonu ve pH_o=5.9 için gerçekleştirilmiştir. Bunlar için zamana karşı ana madde (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimleri, H_2O_2 tüketimleri (d) ve pH değişimleri (e) Şekil 3.17.'de topluca sunulmuştur.


KA JA PB
Ana Madde (mg/L)
Zaman (dk.)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180

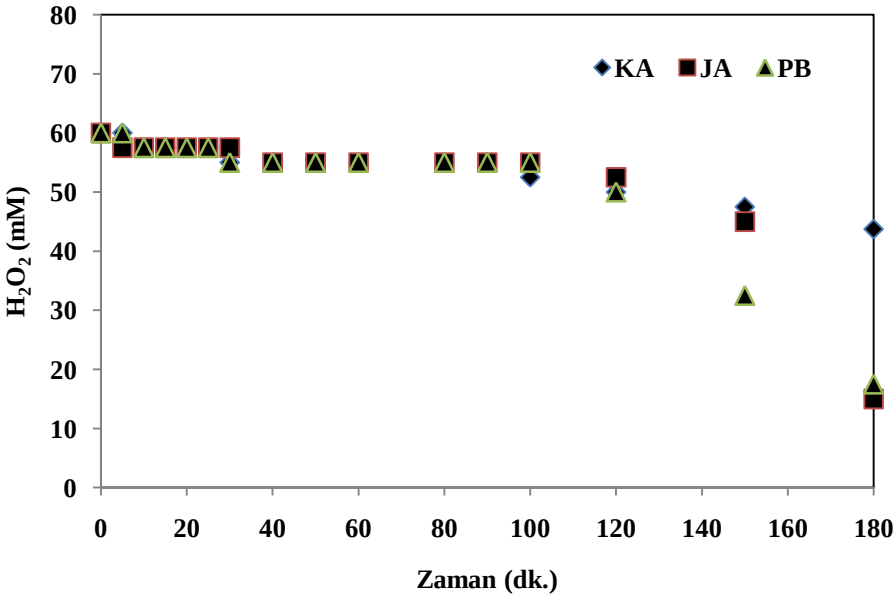
(a)


KA JA PB
KOİ (mg/L)
Zaman (dk.)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180

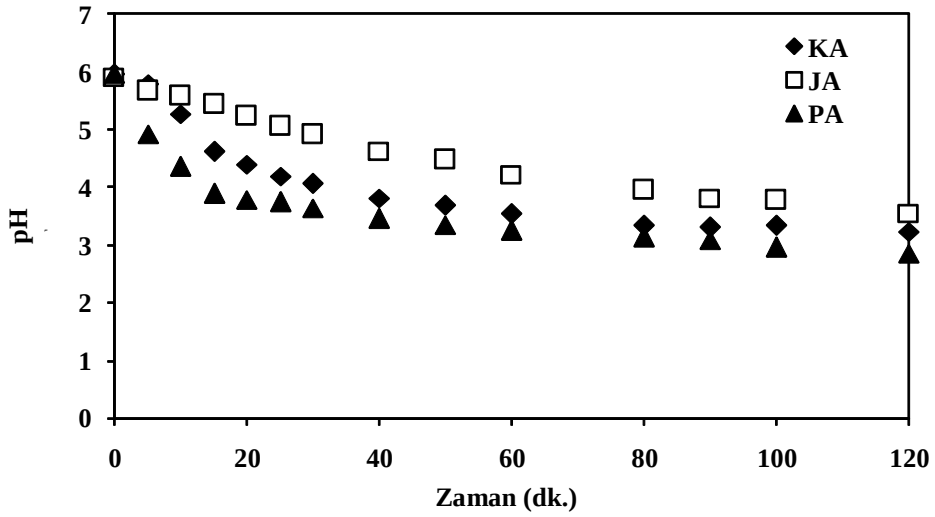
(b)


TOK (mg/L)
Zaman (dk.)
KA
JA
PB
0
25
50
75
100
125
150
175
200
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

(c)


H2O2 (mM)
Zaman (dk.)
KA
JA
PB
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

(d)



(e)

Şekil 3.17. Diğer AS'ler (KA, JA, PB) ile yapılan H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen ana madde (a), KOİ (b), TOK (c), H_2O_2 (d) ve pH (e) değerlerindeki değişimler. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 5.9; $KOİ_o$ = 450 mg/L; sadece JA için $KOİ_o$ = 400 mg/L

Şekil 3.17'den, izlenen her üç parametre için ana madde giderim hızlarının KA<JA<PB şeklinde olduğu açıktır. Başka bir deyişle, üç sülfonat grubu (SO_3H-, elektron çeken fonksiyonel bir gruptur) içeren ve bir naftalen sülfonat olan KA için oksidasyon hızı beklenildiği üzere en yavaştır; bir benzen sülfonat ve bu nedenle yapısı daha basit olan PB için ise ileri oksidasyonla ayrışma hızı en yüksek bulunmuştur. Burada dikkate alınması gereken hususlar; (i) tüm fotokimyasal arıtılabilirlik deneyleri ana madde konsantrasyonu değil, KOİ eşitlenerek (KOİ parametresi esas alınarak) yapılmıştır ve bu nedenle her bir AS'nin başlangıç konsantrasyonu Şekil 3.17 (a)'da görüldüğü üzere birbirinden farklıdır ve bu ana madde giderim kinetiğini etkilemektedir; (ii) JA'in sudaki çözünürlüğü 290-300 mg/L ile sınırlıdır ve bu sebepten dolayı JA için başlangıç KOİ değeri yaklaşık olarak 400 mg/L olarak alınmıştır (bkz. Şekil 3.17 (b)). HA deneylerinde olduğu gibi, çalışılan diğer AS'ler için de reaksiyonun ilk 60 dk.'sında TOK azalma kinetiğinde bir duraklama (lag-) fazı saptanmıştır. Bu süreden sonra 60 mM H_2O_2 AS konsantrasyonu için yine KA<JA<PB sırasıyla bir giderim kinetiği ve verimi söz konusudur. Her üç AS için de TOK giderimi ve H_2O_2 tüketimi arasında reaksiyon süresinin 60 dk.'sından (her iki parametre değerleri için azalmanın kaydedildiği süreden) itibaren doğrusal bir bağlantı bulunmuştur (Şekil 3.17. (c)); 1 mg TOK giderimi için yaklaşık olarak 11 mg H_2O_2 tüketimi kaydedilmiştir.

Tablo 3.2.'de diğer AS'ler (KA, JA ve PB) ile yapılan H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH_o = 5.9±0.1; $KOİ_o$ = 450 mg/L; JA için 400 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde (AS) ve KOİ giderim hız katsayıları, ayrıca 120. ve 180. dakikalar için elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri verilmiştir. H_2O_2 tüketim hızları, beklendiği üzere TOK giderimleri ile tamamen paralellik göstermektedir (bkz. Şekil 3.17 (d)).

Tablo 3.2. Çalışılan tüm AS'ler (HA, KA, JA ve PB) ile yapılan H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH_o = 5.9±0.1; $KOİ_o$ = 450 mg/L; JA için 400 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde (AS) ve KOİ giderim hız katsayıları, 120. ve 180. dakikalar için elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri

AS Türü	**k_{AS} (dk^{-1})**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**AS_{120} (%)**	**AS_{180} (%)**	**$KOİ_{120}$ (%)**	**$KOİ_{180}$ (%)**	**TOK_{120} (%)**	**TOK_{180} (%)**
KA	0.0064	0.0022	59	83	27	48	16	37
JA	0.0151	0.0051	80	91	46	69	26	53
PB	0.0230	0.0047	94	100	49	82	31	87
HA*	0.0178	0.0020	100	100	37	48	21	62

**Tüm veriler HA ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.*

Tablo 3.2.'den anlaşılacağı üzere KA, JA ve PB giderim hız katsayıları birbirinden oldukça farklı olmalarına rağmen KOİ giderim hız katsayıları çok daha düşük ve birbirlerine daha yakın değerlerdir. Özellikle % KOİ ve TOK giderimlerinde 120. ve 180. dakikalarda elde edilen değerler tüm AS'ler için incelendiğinde, reaksiyon süresinin fotokimyasal arıtım performansının iyileşmesi açısından ne kadar önemli olduğu, fotokimyasal arıtım süresini bir saat uzatmanın (120 dk.dan 180 dk. ya arttırmanın) % KOİ ve TOK giderimlerini ikiye katladığı, kolektif parametrelerdeki azalma hızlarının bu zaman aralığında çok fark ettiği açıkça görülmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar, AS'lerin (bir benzen sülfonat olan PB hariç) çok zor arıtılabildiğini, etkin oksidasyonun (yüksek KOİ ve TOK giderimlerinin) uzun reaksiyon süreleri ve/veya oksidan konsantrasyonları gerektireceğini kanıtlamaktadır. AS'lerin tam oksidasyonu (mineralizasyonu), örneğin HA'in tam oksidasyonu, 200 mM H_2O_2 ile başlangıç pH 6.0'da 210 dakika sürmektedir ve bu nedenle ekonomik değildir. Fotokimyasal oksidasyon proseslerinde özellikle uzun arıtım süreleri elektrik enerjisi maliyetlerinin artmasına neden olacaktır. Örneğin AS'ler için 120 dk'lık bir arıtım süresi, 40 kWh/m^3'lük bir elektrik enerji tüketimine eşdeğerdir ve bu değer bir işletim maliyetine dönüştürüldüğünde çok yüksektir.

3.1.2. AS'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Fenton prosesi, katalizör olarak Fe^{2+} veya Fe^{3+} iyonlarının kullanılması ile asidik koşullarda (pH = 2-5) H_2O_2'in $HO^{\bullet}$ radikali oluşturan bir redoks reaksiyonuna dayanmaktadır (Walling, 1975);

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \quad (3.2)$$

Suyun pH'sına bağlı olarak, Fe^{3+} iyonunun suda doğrudan oluşturduğu demir(III) hidrokso kompleksleri, örneğin pH = 3'te ($Fe(OH)^{2+}$), UV ışığa altında (λ = 200 - 400 nm) yüksek kuantum verimleri ile Fe^{2+}'ye fotokimyasal olarak indirgenmekte ve aynı zamanda daha fazla $HO^{\bullet}$ radikali oluşumunu sağlamaktadır;

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^- + HO^{\bullet} \quad (3.3)$$

Reaksiyon (3.3), ortamda yeterince H_2O_2'in bulunması durumunda, (3.2) No.lu denklem ile gösterilen reaksiyona sürekli olarak yeniden Fe^{2+} iyonu sağlamaktadır. Bundan dolayı, Foto-Fenton prosesi, Fenton reaktanına göre daha az Fe^{2+} kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bu da, pH'nın tekrar nötr değerlere ayarlanması durumunda Foto-Fenton proseslerinde, geleneksel Fenton prosesine göre daha az Fe^{2+} kaynağına ihtiyaç duyması ve dolayısıyla daha az $Fe(OH)_3$ çamuru üretimi anlamına gelmekte ve prosesi daha hızlı ve ekonomik açıdan daha avantajlı kılmaktadır. Bununla birlikte, Foto-Fenton prosesi için gerekli olan reaksiyon süresi daha kısa olup, işletme koşullarının (pH değeri, H_2O_2 ve Fe^{n+} konsantrasyonlarının) optimize edilmesi ile daha da kısaltılabilmektedir (Yang e diğ.., 1998).

Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde Fe demir iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonların üzerinde bu giderim hızı oldukça düşüktür. Yüksek konsantrasyonda ilave edilen Fe^{2+} aşağıda verilen reaksiyonlara göre $HO^{\bullet}$ radikalleriyle reaksiyona girip oksidasyon potansiyelini düşürmektedir (Tang, 1996);

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (3.4)$$

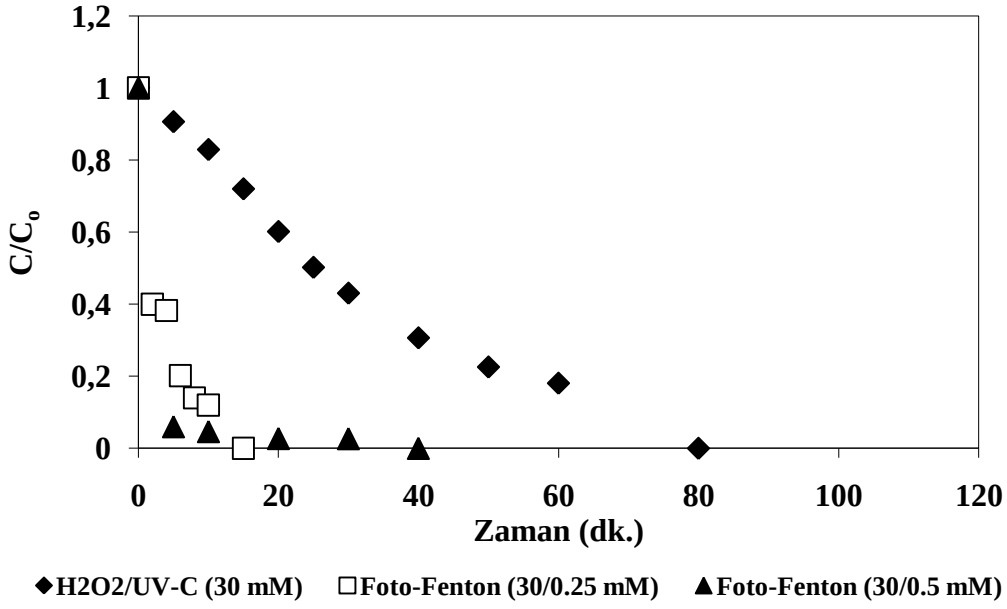
Bu bölümde proje kapsamında incelenen AS'lerin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) prosesi ile arıtılabilirlikleri, ana madde, KOİ ve TOK giderimleri bazında incelenmiş ve H_2O_2/UV-C (60 mM) prosesi ile aynı model kirleticilerin arıtımında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisinin

belirlenmesi için iki farklı Fe^{2+} (0.25 mM-0.50 mM) konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu konsantrasyonların seçimi grubumuz tarafından yürütülen çalışmalar göz önünde tutularak seçilmiştir (Arslan-Alaton ve diğ., 2010; Arslan-Alaton ve diğ., 2009a) Çalışılan AS model kirleticileri için Foto-Fenton deneylerinde kullanılan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir. Fenton-benzeri proseslerde optimum pH değerinin 2.8-3.0 olduğu dikkate alınarak, tüm Fenton ve Foto-Fenton deneyleri, pH 3.0 değerinde gerçekleştirilmiştir.

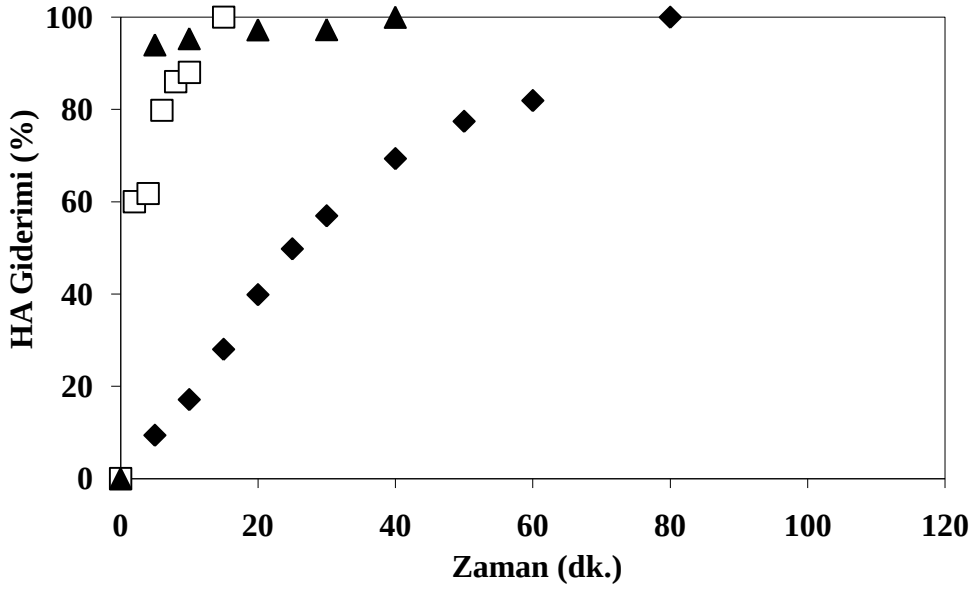
3.1.2.1. HA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

HA model kirleticisi için iki farklı Fe^{2+} (0.25-0.50 mM) ve 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışma sonuçları, H_2O_2/UV-C (60 mM) prosesi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 3.18 (ana madde azalması) ve Şekil 3.19'da (giderim verimleri) verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Foto-Fenton prosesi, H_2O_2/UV-C prosesine göre çok daha kısa sürelerde ana madde giderimi sağlamaktadır. Çalışılan her iki Fe^{2+} konsantrasyonunda yaklaşık 20 dakika sonrasında % 100 HA giderimi elde edilirken, 60 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen H_2O_2/UV-C prosesi ile aynı reaksiyon süresinde HA giderim verimi yaklaşık % 40 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.18. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L;$KOİ_o$ = 450 mg/L;TOK_o = 150 mg /L; pH_o = 3.0



Şekil 3.19. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0

HA'in Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleriyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dC/dt = k_{HA} \times C$). Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarıyla yürütülen Foto-Fenton deneylerinden elde edilen hız katsayıları Tablo 3.3'te, H_2O_2/UV-C (60 mM) arıtılabilirlik çalışmalarından elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 3.3'te görüldüğü üzere, Foto-Fenton prosesi ile HA için elde edilen hız katsayıları H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen hız katsayılarından oldukça yüksektir. Artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile de Foto-Fenton hız katsayılarında bir artış elde edilmiştir. En hızlı HA giderim hız katsayısı, 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tablo 3.3. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde (HA) için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)	k_{HA} (dk^{-1})	Korelasyon Katsayısı (R^2)
-	60	0.0178	0.99
0.25	30	0.2225	0.98
0.50	30	0.5630	0.99

Tablo 3.3.'ten görüldüğü üzere, H_2O_2 konsantrasyonunun daha düşük olmasına (60 mM yerine sadece 30 mM) rağmen, ortama Fe^{2+} iyonlarının ilave edilmesiyle HA giderim hızında

önemli bir artış gözlenmiştir. Bu iyileşme, Fe^{2+} iyonu konsantrasyonunun artırılması ile daha da belirgin bir şekilde yükselmiştir. Bu katalitik etkinin nedenleri olarak;

(i) Fe^{3+} iyonlarının foto-indirgenmesi yoluyla $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin artış göstermesi

(ii) Karanlık Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonları sırasında $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin olumlu katkısıdır.

Yukarıda sayılan iki ilave katalitik reaksiyonun etkisiyle H_2O_2/UV-C prosesindekine ilave olarak daha fazla $HO^{\bullet}$ radikali üretilmiştir. Bu etki sadece HA (ana madde/hedef kirletici) için değil, arıtımı daha zor olan KOİ ve TOK kolektif parametreleri üzerinde de ayrıca daha fazla görülmüştür.

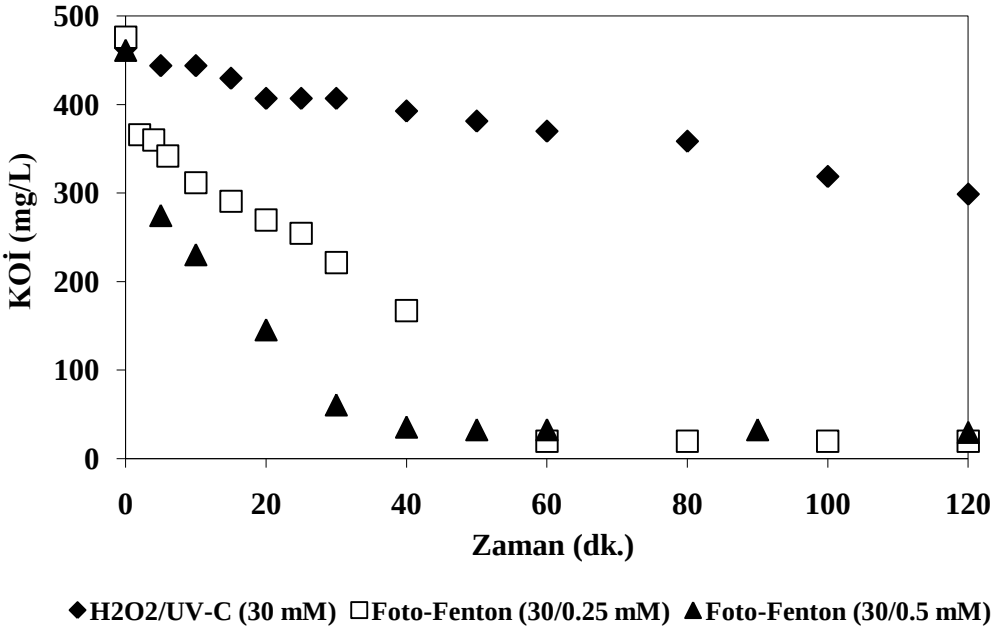
KOİ

Şekil 3.43 ve 3.44 de Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile HA'nın ileri oksidasyonunda elde edilen KOİ azalmaları ve giderim verimleri verilmektedir. Ana maddeye benzer şekilde en yüksek giderim verimi 40 dk için 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresinde H_2O_2/UV-C prosesinde % 16 giderim verimi elde edilirken 0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen verimler sırası ile % 65 ve % 93 olarak karşımıza çıkmaktadır. Foto-Fenton deneyleri için KOİ giderim hızlarının birinci dereceden kinetik gösterdiği saptanmıştır.

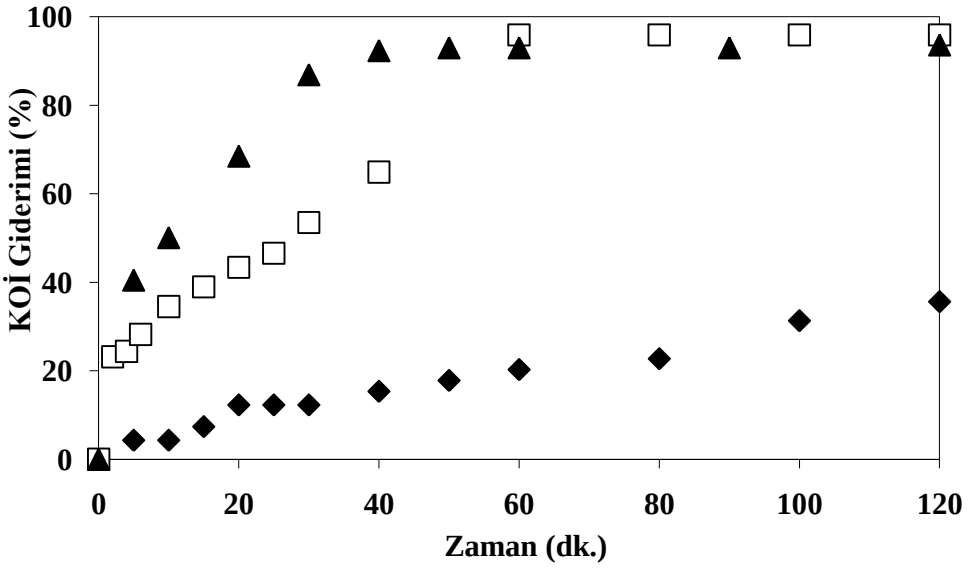
Tablo 3.4'te çalışılan tüm Fe^{2+} konsantrasyonları için hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları, HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile giderimi için elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.4. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0037	0.99
0.25	30	0.0173	0.99
0.50	30	0.0609	0.98



Şekil 3.20. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0



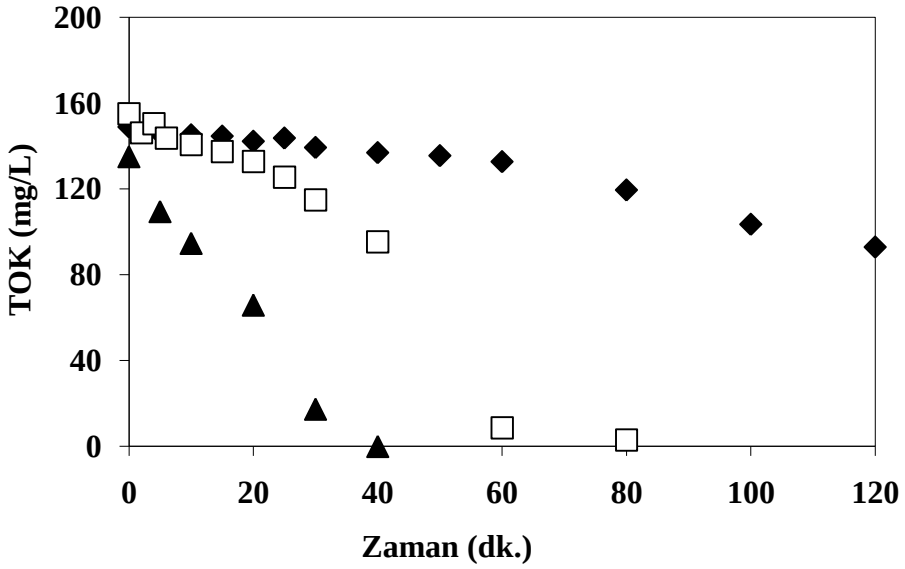
Şekil 3.21. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0

Tablo 3.4'ten görüldüğü üzere Foto-Fenton prosesi için elde edilen birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları, H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen hız katsayısına göre çok yüksektir. Fe^{2+} konsantrasyonunun artırılması ile KOİ giderim hız katsayısında artış gözlenmiştir. En yüksek KOİ giderim hız katsayısı 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için 0.0609 dk^{-1} olarak 0.98 korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında ana maddenin giderim profillerinde de görülen ve Fe^{3+} iyonlarının foto-indirgenmesi yoluyla $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin artış göstermesi ve karanlık Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonlar sırasında $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin olumlu katkısı KOİ giderimi profillerinde de açıkça görülmektedir.

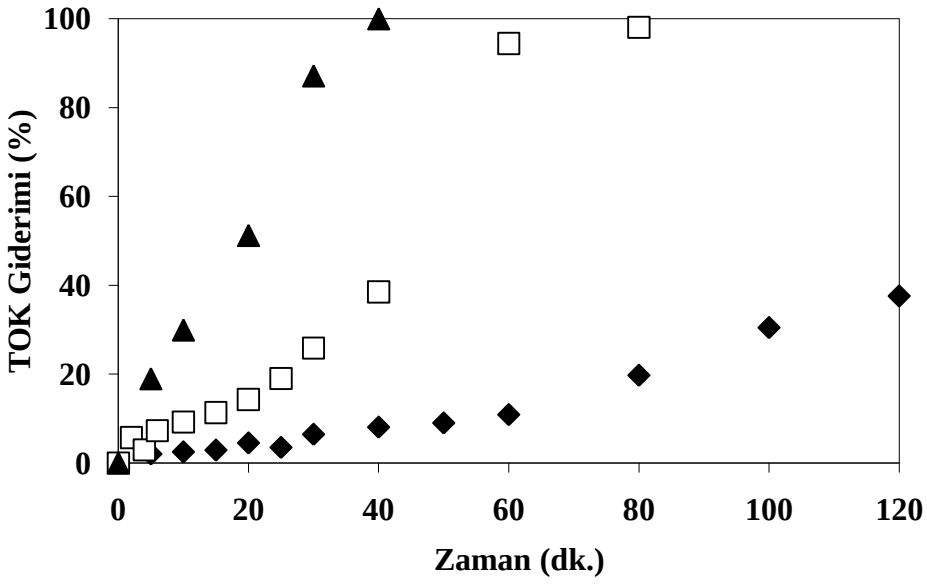
TOK

0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında (H_2O_{2o} = 30 mM) yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışmalarında elde edilen zamana karşı TOK azalmaları ve giderim verimleri sırası ile Şekil 3.22 ve 3.23'te H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o} =60 mM) prosesi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ana madde ve KOİ giderim profillerine benzer olarak en yüksek TOK giderim verimi 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda 40 dk sonunda % 100 olarak bulunmuştur. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM olması durumunda ise tam oksidasyona 80 dk sonunda ulaşılmaktadır. Bununla birlikte H_2O_2/UV-C prosesinin (H_2O_{2o} = 60 mM) uygulanması durumunda 120 dk sonunda sadece % 13 TOK giderim verimi elde edilmiştir. H_2O_2/UV-C prosesinde reaksiyon süresinin 180 dk'ya çıkartılması durumunda dahi bu verim ancak % 27 civarlarında kalmaktadır.

H_2O_2/UV-C prosesine benzer olarak Foto-Fenton prosesi için TOK giderimleri sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermektedir. Her iki proses için elde edilen hız katsayıları Tablo 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.22. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.23. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: HA_o = 470 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg /L; TOK_o = 150 mg/L; pH_o = 3.0

Tablo 3.5. HA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları

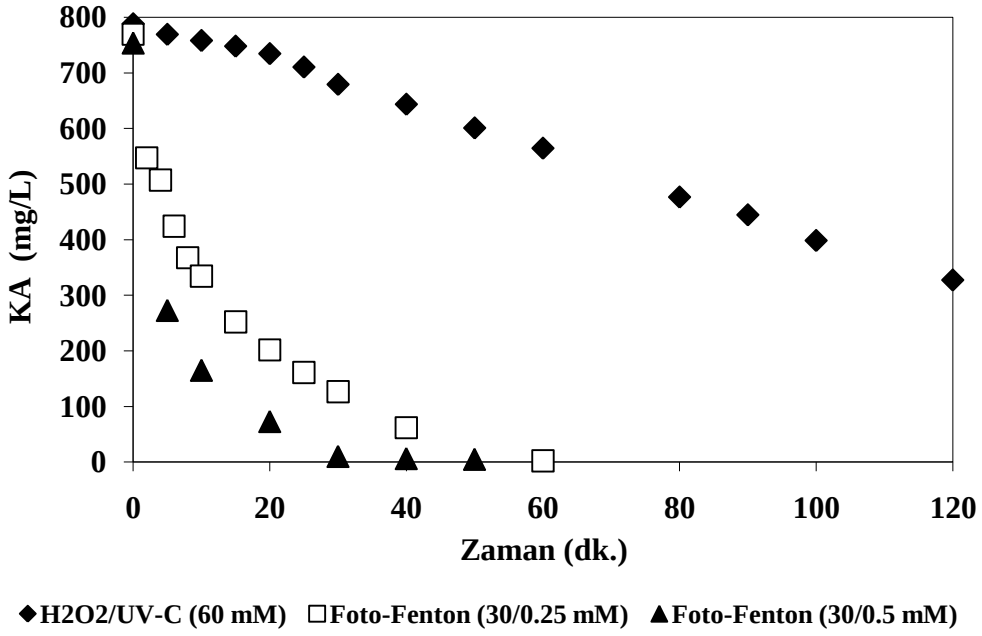
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.3165	0.98
0.25	30	1.7295	0.98
0.50	30	3.7234	0.99

HA'nın H_2O_2/UV-C prosesi (H_2O_2 = 60 mM) ile arıtımı için elde edilen sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısı 0.3165 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmaktadır. Reaksiyon ortamına Fe^{2+}'nın ilavesi ile $HO^{\bullet}$ radikali konsantrasyonunun arıtışına paralel olarak TOK giderim hız katsayılarında da artış meydana gelmiştir. 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} kosantrasyonları için hız katsayıları sırası ile 1.7295 ve 3.7234 mg L^{-1} dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.5'ten de görüldüğü üzere ana madde ve KOİ giderim hız katsayılarındaki artışa benzer şekilde artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile TOK giderim hız katsayısında artış elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının, gerek ana madde ve KOİ giderimleri gerekse mineralizasyonu gösteren TOK giderimleri dikkate alındığında H_2O_2/UV-C prosesine göre avantajlı olduğu söylenebilmektedir.

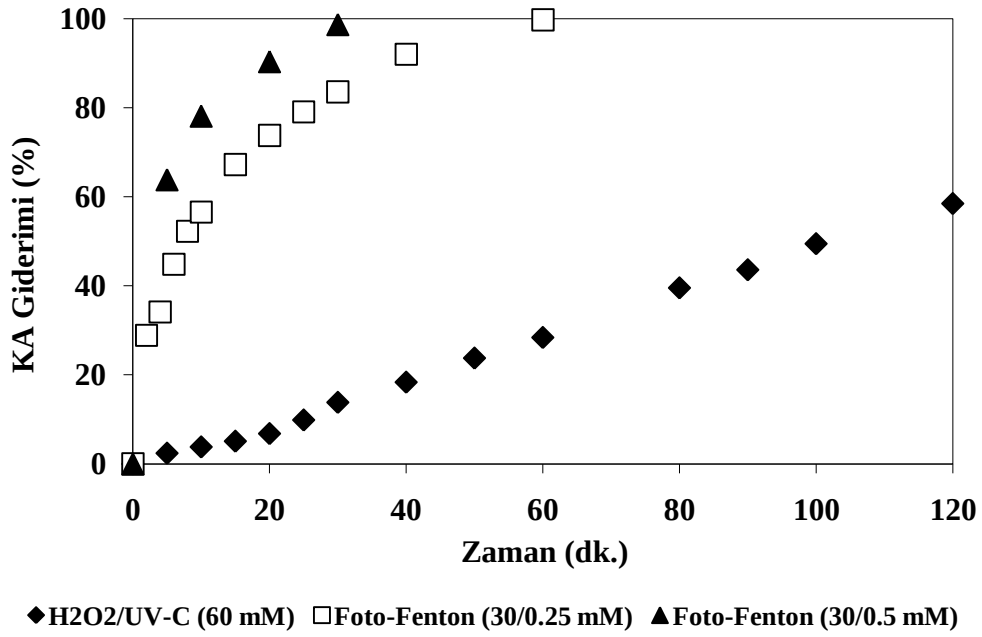
3.1.2.2. KA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

AS grubuna dahil KA model kirleticisi için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile elde edilen ana madde konsantrasyonunda zamana karşı meydana gelen değişim Şekil 3.24'te ve elde edilen giderim verimleri ise Şekil 3.25'te verilmiştir. 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda ve 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 40 dk. sonunda KA % 100 giderilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM değerine indirilmesi durumunda bu süre 60 dk olarak bulunmaktadır. Bununla birlikte 60 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuyla gerçekleştirilen H_2O_2/UV-C ile ileri oksidasyon deneyinde 120 dk. sonunda ancak % 58 KA giderimi sağlanabilmektedir.



Şekil 3.24. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.25. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L, pH_o = 3.0

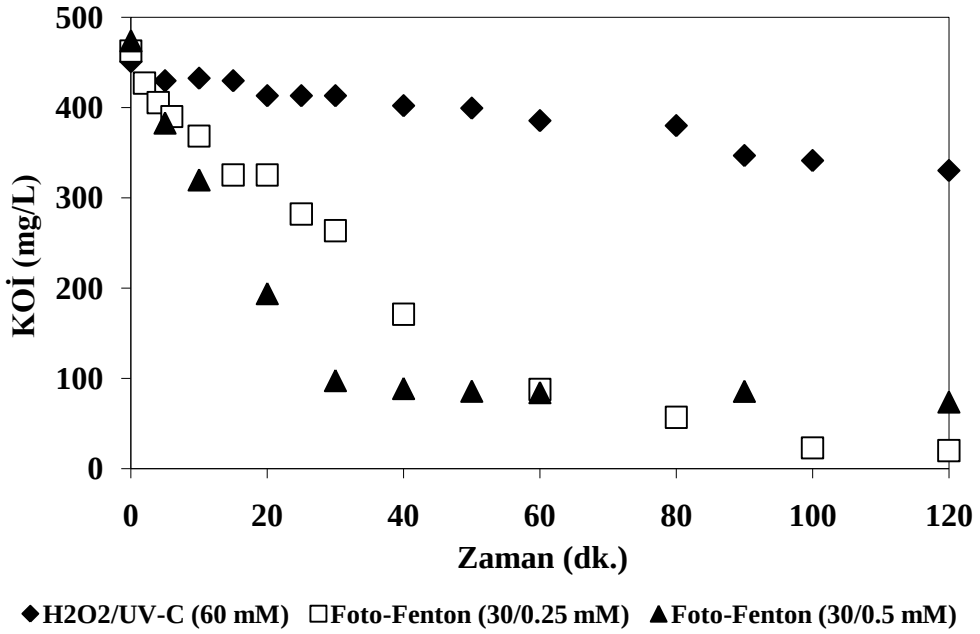
H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için elde edilen birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları Tablo 3.6'da verilmiştir. 60 mM H_2O_2 konsantrasyonu ile yürütülen H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen ana madde giderim hız katsayısı (0.0064 dk^{-1}) ortama Fe^{2+} iyonlarının (0.25 mM) ilave edilmesiyle yaklaşık olarak 8.5 kat artış göstermiştir (0.0549 dk^{-1}). Bu artış Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.50 mM'a çıkarılması ile 17.6 değerine yükselmiştir. Elde edilen sonuçlardan Foto-Fenton prosesinin ana madde giderim hız katsayılarını oldukça artırdığı ve artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile de ana madde (KA) giderim hızlarında artış meydana geldiği söylenebilmektedir.

Tablo 3.6. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C arıtma prosesleri için hesaplanan birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları

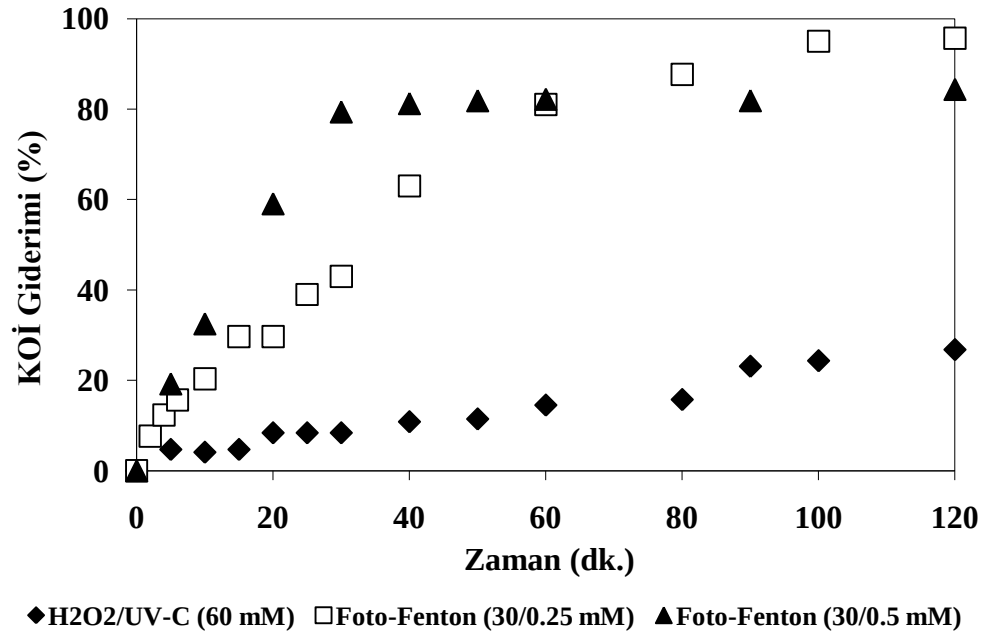
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{KA} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0064	0.99
0.25	30	0.0549	0.99
0.50	30	0.113	0.99

KOİ

Şekil 3.26 ve 3.27'de verilen zamana karşı KOİ azalmaları ve KOİ giderim verimleri incelendiğinde KA gideriminde karşımıza çıkan giderim profiline çok benzer bir yapı görülmektedir. Şekil 3.27'deki KOİ giderimlerine bakıldığında uygulanan prosesler arasındaki fark açıkça görülmektedir. 60 dakika sonunda elde edilen KOİ giderim verimi Foto-Fenton prosesi için 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda % 82, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için % 82, H_2O_2/UV-C prosesi için ise % 15'dir. Foto-Fenton prosesi ile H_2O_2/UV-C prosesine göre çok daha yüksek hız katsayıları ile daha yüksek oranlarda KOİ giderilmektedir. İki farklı Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneyleri karşılaştırıldığında ise reaksiyonun ilk 60 dakikası için artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile KOİ giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneyinde 60 dakikadan sonra KOİ giderimlerinde bir artış elde edilemezken 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda KOİ giderimleri artmaya devam etmiştir.



Şekil 3.26. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.27. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0

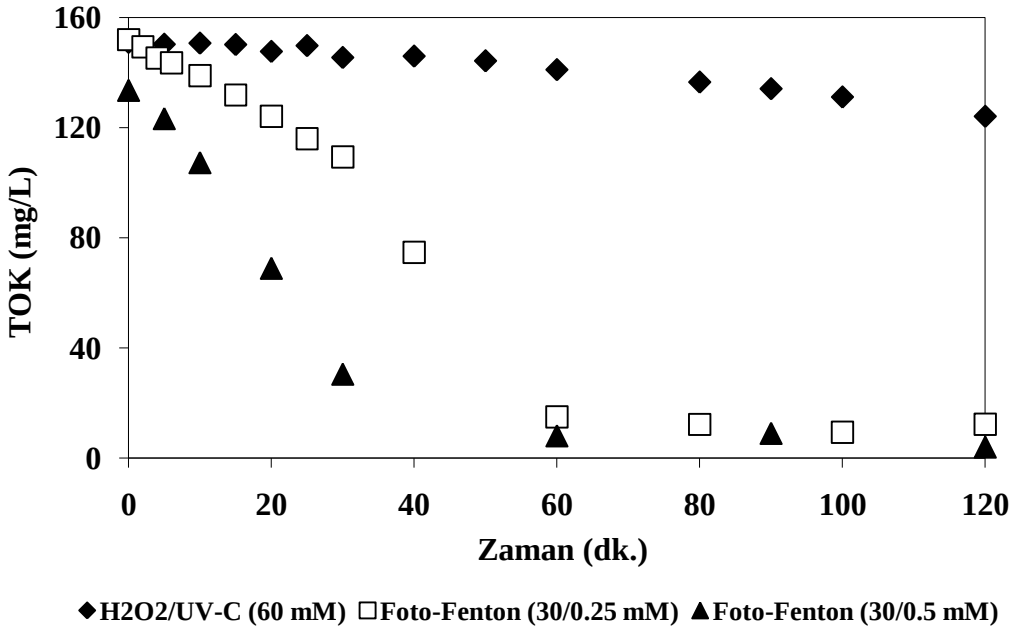
H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için elde edilen birinci dereceden hız katsayıları Tablo 3.7'de verilmiştir. KOİ giderimleri için hesaplanan hız katsayıları incelendiğinde ise hem prosesler arasında, hem de farklı Fe^{2+} konsantrasyonları ile yürütülen Foto-Fenton deneyleri arasındaki fark açıkça görülmektedir. En yüksek KOİ giderim hız katsayısı Foto-Fenton prosesi için 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilmiştir (0.0422 dk^{-1}). Bunu, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonda yürütülen Foto-Fenton deneyi (0.0176 dk^{-1}) ve 60 mM H_2O_2 konsatrasyonunda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi (0.0022 dk^{-1}) takip etmiştir.

Tablo 3.7. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları

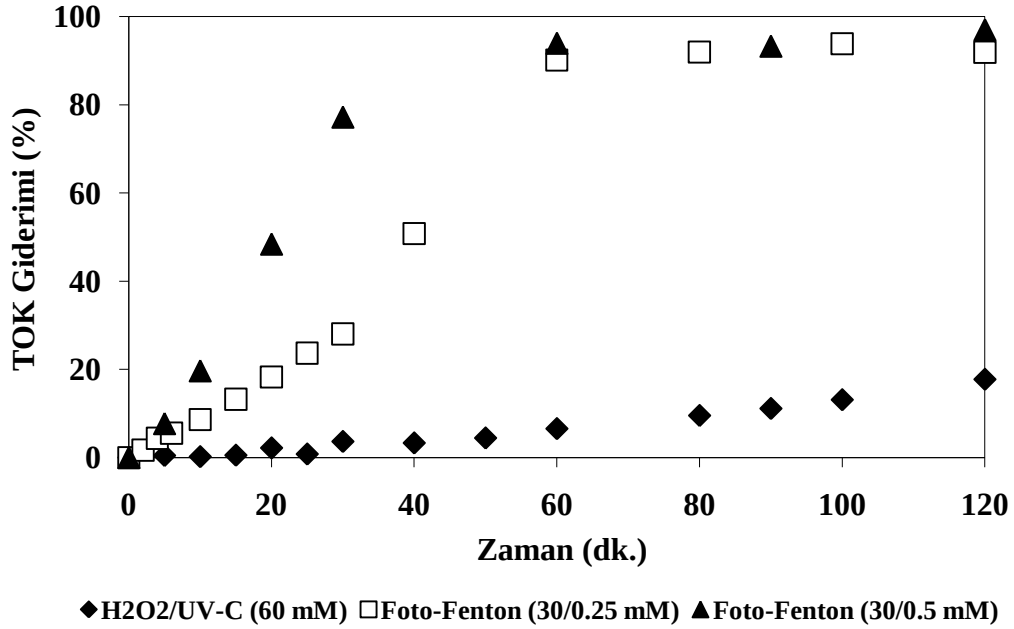
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0022	0.99
0.25	30	0.0176	0.99
0.50	30	0.0422	0.99

TOK

KA model kirleticisi için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile zamana karşı TOK azalmaları ve TOK giderim verimleri incelendiğinde ise ana madde ve KOİ giderim profillerine çok benzer bir TOK giderim profilinin elde edildiği söylenebilmektedir (Şekil 3.28 ve 3.29). Foto-Fenton prosesi için çalışılan Fe^{2+} ve başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları tam mineralizasyonu sağlamamakla birlikte 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için 120 dk. sonunda % 97, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için ise % 93 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile ise sadece % 18 giderim verimine ulaşılmıştır.



Şekil 3.28. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.29. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0

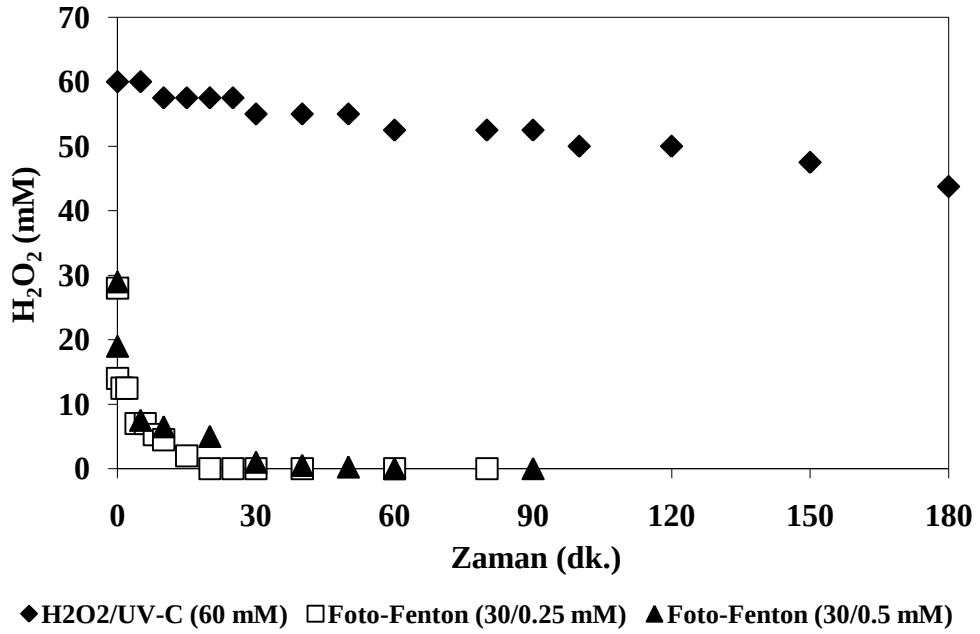
Tablo 3.8'de verilen ve H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için hesaplanan hız katsayıları değerlendirildiğinde ise Fe^{2+} konsantrasyonun iki kat arttırılması ile sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısının yaklaşık 1.4 kat arttığı görülmektedir. 0.50 mM Fe^{2+} başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde TOK giderim hızı (5.5257 mg L^{-1} dk^{-1}), 0.25 mM Fe^{2+} başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde ve H_2O_2/UV-C deneyinde elde edilen TOK giderim hızlarına oranla belirgin şekilde yüksektir. Ana madde (KA) ve KOİ giderimlerine benzer şekilde artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile TOK giderim hızında bir artış elde edilmiştir.

Tablo 3.8. KA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.2673	0.99
0.25	30	2.5265	0.99
0.50	30	3.5257	0.99

H_2O_2

Şekil 3.30'da KA için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen H_2O_2 değerlerindeki azalmalar verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarının kullanıldığı Foto-Fenton deneylerinde H_2O_2 tüketim hızı aynı derecelerdedir. Bununla birlikte H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesindeki H_2O_2 tüketim hızı Foto-Fenton prosesine göre oldukça düşük kalmaktadır. İncelenen diğer AS grubu model kirleticileri için de H_2O_2 tüketim hızları benzer profiller göstermektedir.

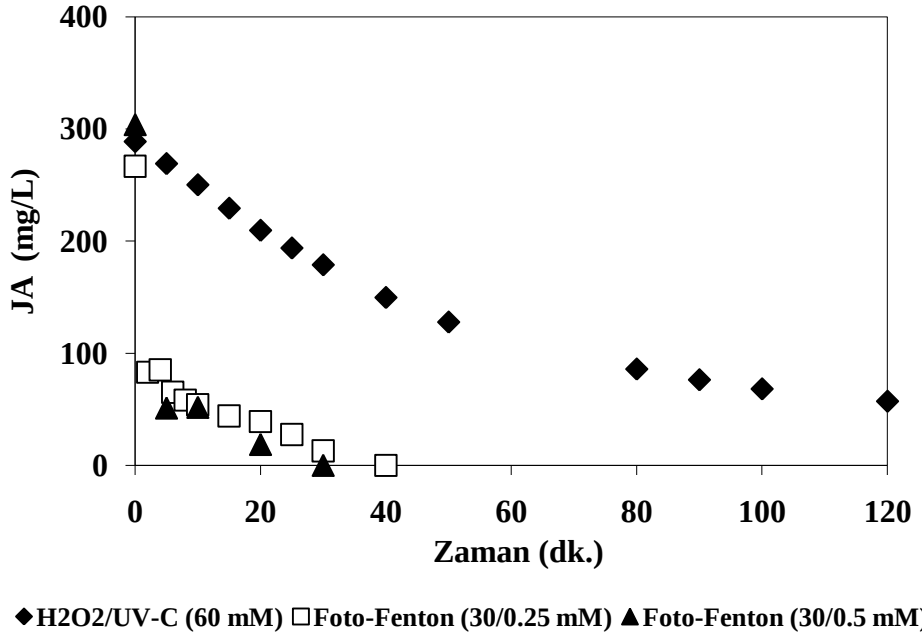


Şekil 3.30. KA ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen H_2O_2 değerindeki azalmalar. Deneysel Koşullar: KA_o = 770 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 146 mg/L; pH_o = 3.0

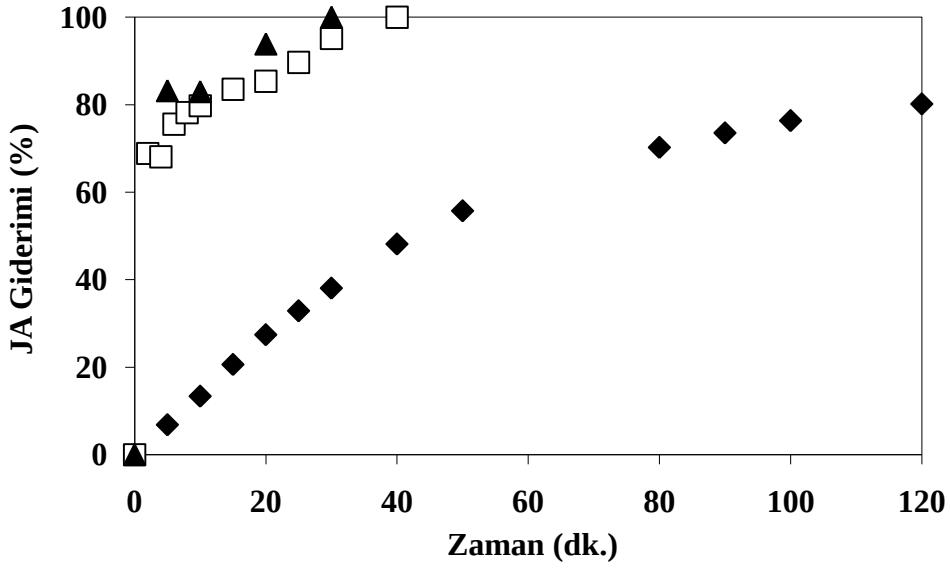
3.1.2.3. JA'nın Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

Proje kapsamında incelenen diğer bir AS olan JA için yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışmalarında ana madde giderimi için elde edilen sonuçlar Şekil 3.31 ve 3.32'de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Foto-Fenton prosesi ile H_2O_2/UV-C prosesine göre çok daha kısa sürelerde JA giderimi gerçekleşmektedir. 30 dk. sonunda 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için elde edilen % 100 giderim verimi, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için % 95 olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi için elde edilen giderim verimi ise % 38 mertebelerindedir.



Şekil 3.31. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.32. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0

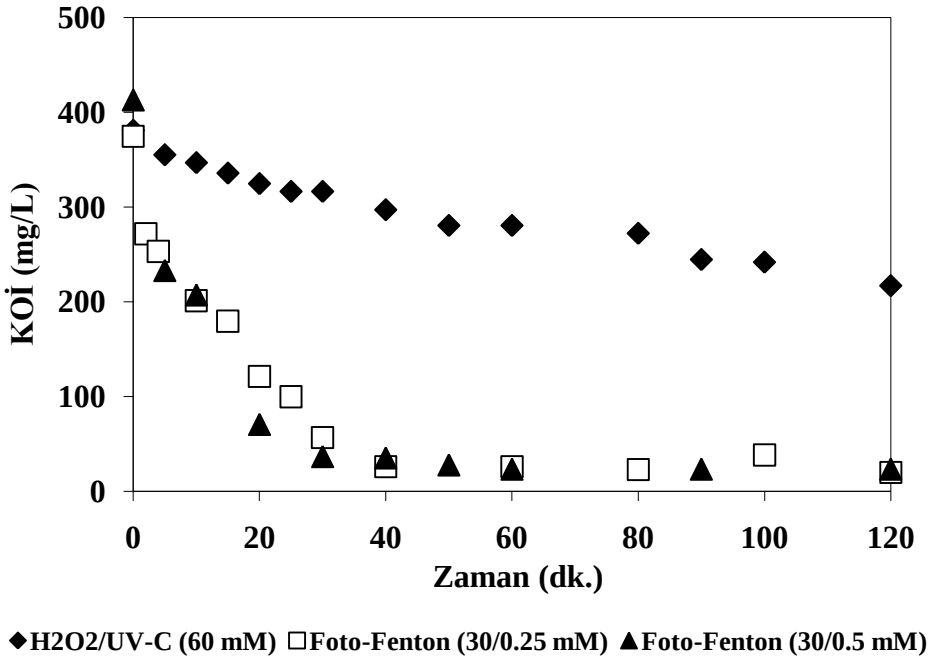
Tablo 3.9'da çalışılan tüm Fe^{2+} konsantrasyonları için hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları, JA'nın H_2O_2/UV-C prosesi ile giderimi için elde edilen hız katsayıları ile karşılaştırılmıştır. Tablo 3.9'da görüldüğü üzere Foto-Fenton prosesi ile JA giderimi için hesaplanan ana madde giderim hız katsayılarının değişimi, HA ve KA için hesaplanan hız katsayılarına benzer şekilde artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile artmaktadır. En düşük JA giderim hız katsayısı 0.0151 dk^{-1} değeri ile H_2O_2/UV-C prosesi için hesaplanmıştır. Elde edilen birinci dereceden JA giderim hız katsayılarının artışından, Fe^{3+} iyonlarının foto-indirgenmesi yoluyla $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin artış göstermesi ve karanlık Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonları sırasında $HO^{\bullet}$ radikali üretimine olumlu katkısı açıkça görülmektedir.

Tablo 3.9. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları

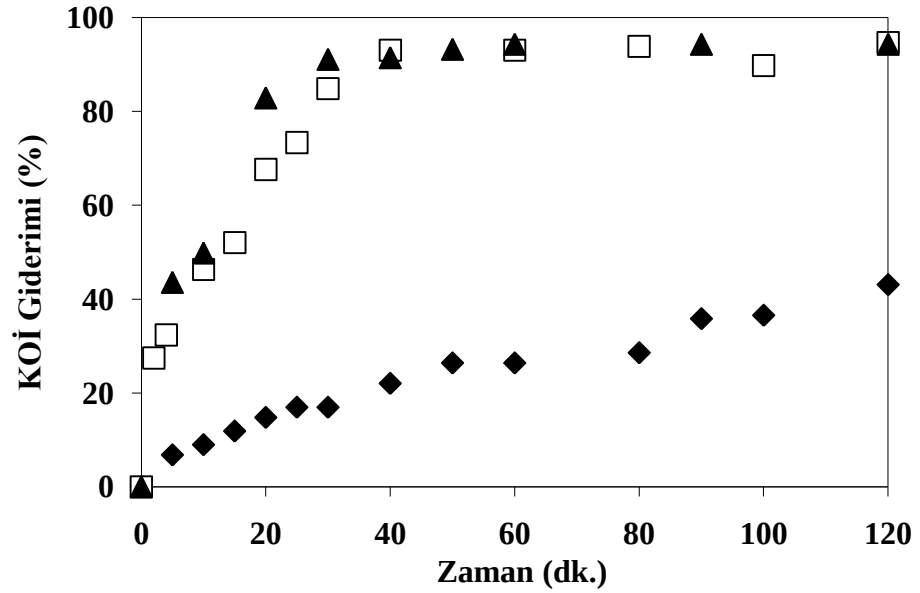
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{JA} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0151	0.99
0.25	30	0.0441	0.98
0.50	30	0.1396	0.98

KOİ

JA model kirleticisi için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C proseslerinin uygulanması sonucu elde edilen KOİ konsantrasyonunda zamana karşı meydana gelen değişim Şekil 3.33'te ve elde edilen KOİ giderim verimleri ise Şekil 3.34'te verilmiştir. Şekil 2.34'te görülen KOİ giderimlerine bakıldığında proses verimleri arasındaki fark açıkça görülmektedir. Bununla birlikte KOİ giderimleri Foto-Fenton prosesi için 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda gerek 0.25 mM gerekse 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında aynı mertebelerde elde edilmiştir (0.25 mM Fe^{2+} için % 95, 0.50 mM Fe^{2+} için % 94 KOİ giderimi). Aynı reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile ise % 43'lük bir KOİ giderim verimi elde edilmektedir.



Şekil 3.33. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.34. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0

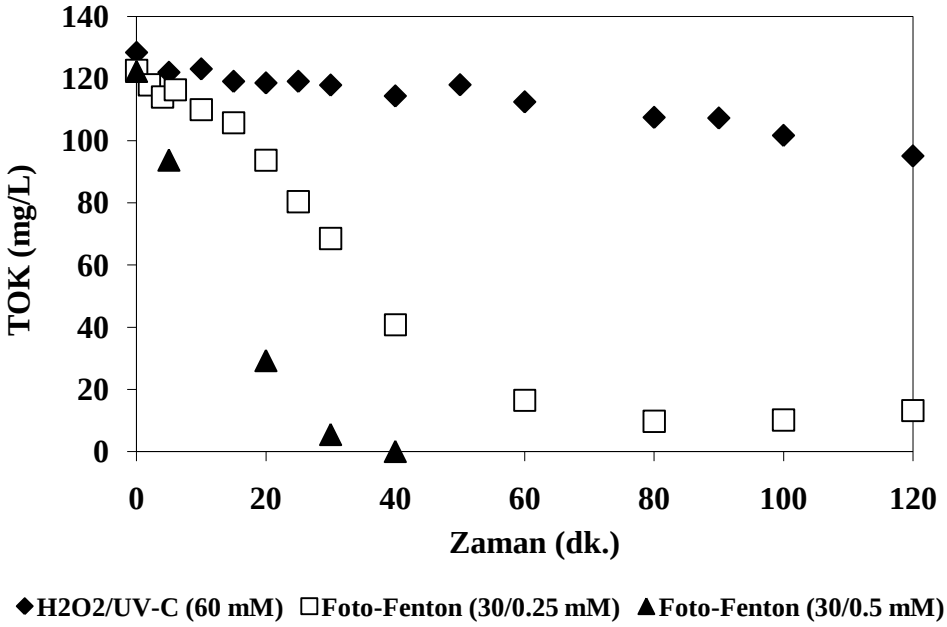
H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları (bkz. Tablo 3.10) karşılaştırıldığında ise benzer bir profil görülmektedir. Reaksiyon ortamına Fe^{2+} (0.25 mM) ilavesi ile KOİ giderim hız katsayısı, H_2O_2/UV-C prosesi için elde edilen hız katsayısının yaklaşık 8.7 katı kadar artmıştır. En yüksek KOİ hız katsayısı ise 0.50 mM Fe^{2+} ve 30 mM H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneyinde 0.0587 dk^{-1} olarak bulunmaktadır.

Tablo 3.10. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları

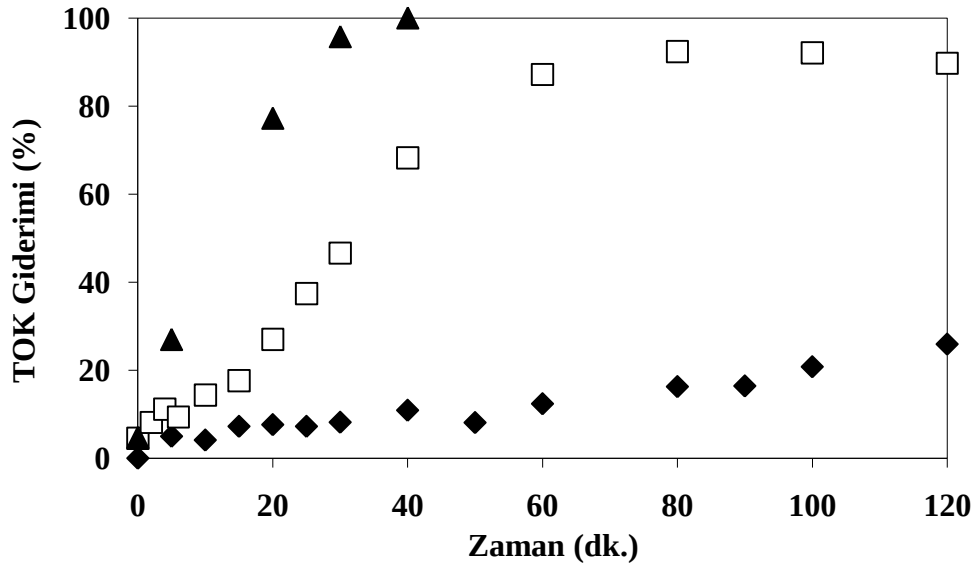
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0051	0.99
0.25	30	0.0446	0.99
0.50	30	0.0587	0.99

TOK

0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında (H_2O_{2o}=30 mM) JA model kirleticisi için yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışmalarında elde edilen zamana karşı TOK azalmaları ve TOK giderim verimleri Şekil 3.35 ve 3.36' da H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o} =60 mM) prosesi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ana madde ve KOİ giderim profillerine benzer olarak en yüksek TOK giderim verimi 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda 40 dk. sonunda % 100 olarak bulunmuştur. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM olması durumunda ise aynı reaksiyon süresi sonunda % 68 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o}=60 mM) prosesinin uygulanması durumunda 120 dk. sonunda dahi sadece % 26 TOK giderim verimine ulaşılmaktadır.



Şekil 3.35. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.36. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 286 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 124 mg/L; JA_o = 286 mg/L; pH_o = 3.0

H_2O_2/UV-C prosesine benzer şekilde Foto-Fenton prosesi için TOK giderimleri sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermektedir. Her iki proses için elde edilen hız katsayıları Tablo 3.11'de verilmektedir. Tabloda görüldüğü üzere 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde TOK giderim hızı diğer proseslere oranla belirgin şekilde yüksek olup 3.9223 mg L^{-1} dk^{-1} değerini almaktadır. 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda ise bu değer 2.1989 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar ışığında artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile sıfırıncı dereceden giderim hızlarının arttığı sonucuna varılmaktadır. Deneysel çalışma sonuçları ışığında, JA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının, gerek ana madde ve KOİ giderimleri gerekse mineralizasyonu gösteren TOK giderimleri dikkate alındığında H_2O_2/UV-C prosesine göre avantajlı olduğu söylenebilmektedir.

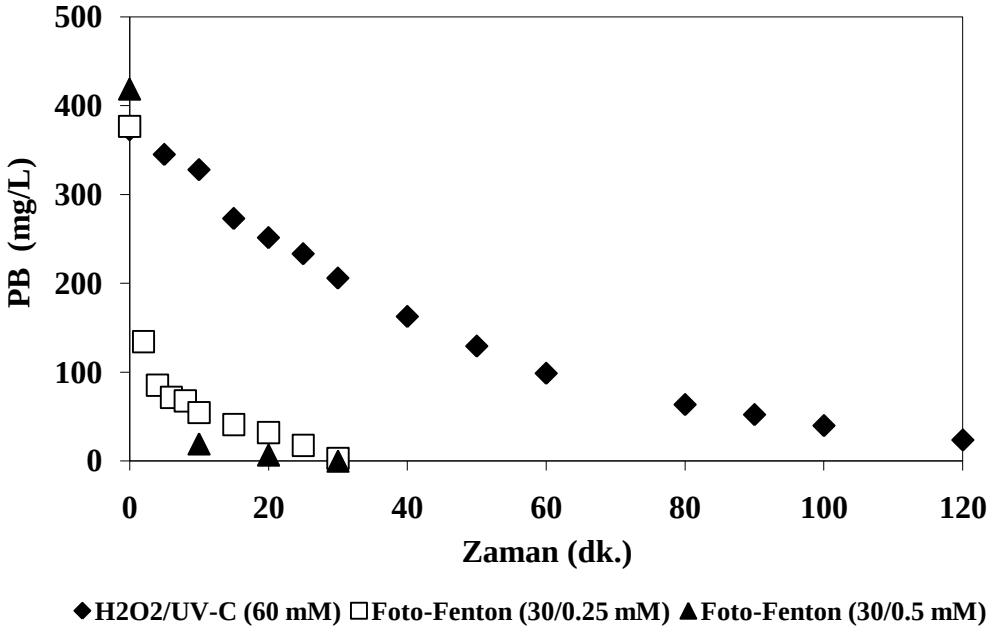
Tablo 3.11. JA'nın Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.2404	0.98
0.25	30	2.1989	0.98
0.50	30	3.9223	0.98

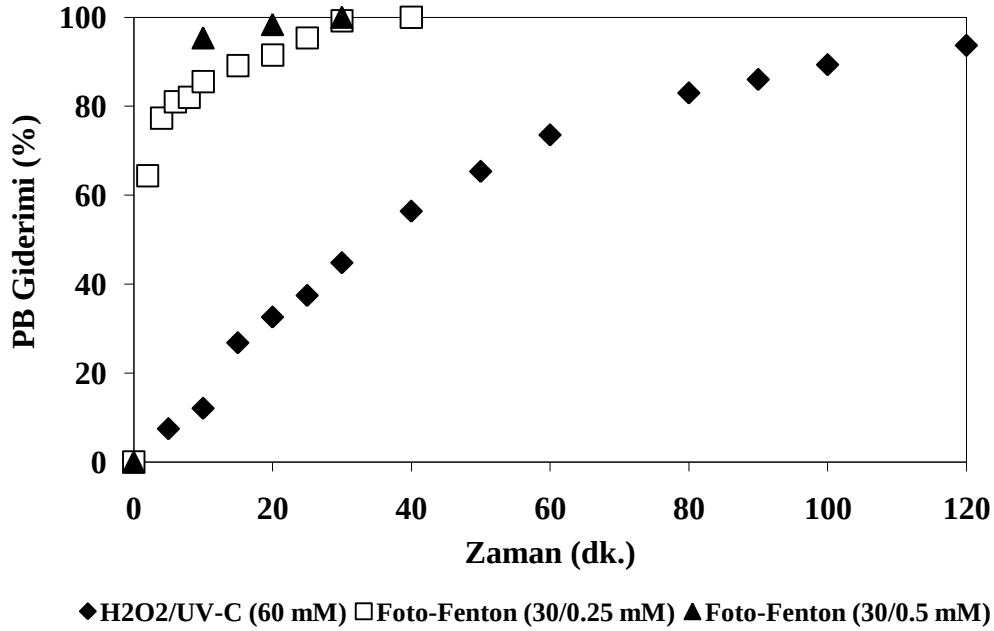
3.1.2.4. PB'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

PB model kirleticisi için farklı Fe^{2+} (0.25-0.50 mM) konsantrasyonlarında ve 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışma sonuçları, H_2O_2/UV-C (60 mM) prosesi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 3.37 (ana madde azalması) ve Şekil 3.38'de (giderim verimleri) verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Foto-Fenton prosesi, H_2O_2/UV-C prosesine göre çok daha kısa sürelerde ana madde giderimini sağlamaktadır. Çalışılan her iki Fe^{2+} konantrasyonunda yaklaşık 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 100 PB giderimi sağlanırken, 60 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyinde PB giderim verimi yaklaşık % 45 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.37. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.38. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0

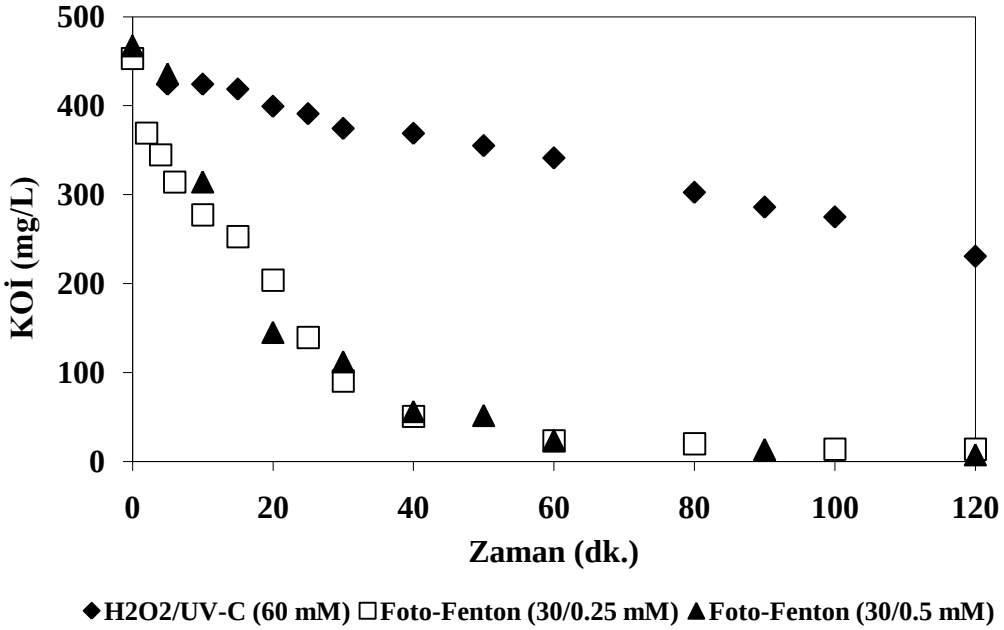
PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleriyle giderimi, birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermektedir. Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarıyla yürütülen Foto-Fenton deneylerinden elde edilen hız katsayıları Tablo 3.12' de, H_2O_2/UV-C (60 mM) arıtılabilirlik çalışmasından elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 3.12'de görüldüğü üzere, Foto-Fenton prosesi ile PB için elde edilen hız katsayıları H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen hız katsayısından oldukça yüksektir. Artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile de Foto-Fenton hız katsayılarında artış görülmektedir. En yüksek PB giderim hız katsayısı, 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda 0.2084 dk^{-1} olarak 0.99 korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir.

Tablo 3.12. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları

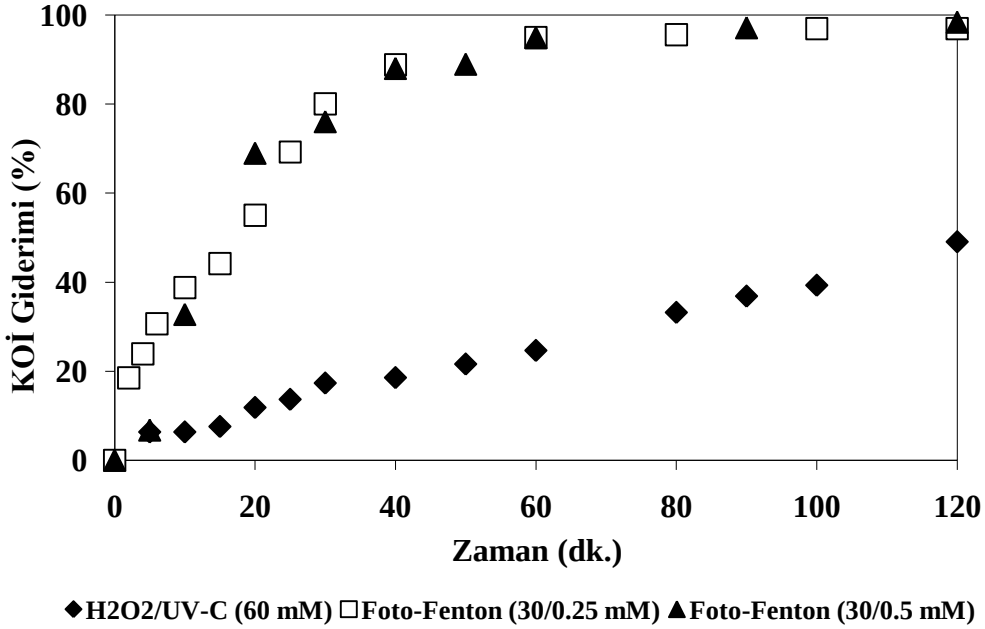
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{PB} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.023	0.99
0.25	30	0.0665	0.99
0.50	30	0.2084	0.99

KOİ

Şekil 3.39 ve 3.40'ta verilen zamana karşı KOİ azalmaları ve KOİ giderimleri incelendiğinde ana maddede de karşımıza çıkan giderim profiline çok benzer bir yapı görülmektedir. Artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile KOİ giderim verimleri artmaktadır. Foto-Fenton prosesi, H_2O_2/UV-C prosesine göre çok daha yüksek hız katsayıları ile yüksek oranlarda KOİ gidermektedir. Foto-Fenton prosesi için 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 98 ve % 100 mertebelerinde KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile ise elde edilen KOİ giderim verimi ise % 33 olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.39. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.40. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0

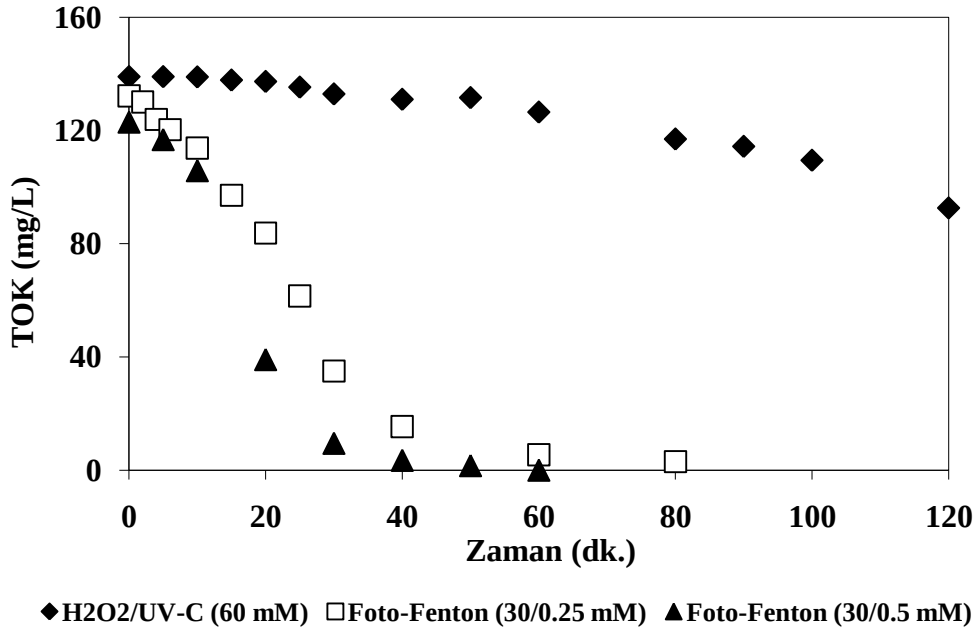
Her iki proses için elde edilen birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları Tablo 3.13'te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton prosesi ile en yüksek KOİ giderim hız katsayısı 0.0487 dk^{-1} olarak elde edilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM'a düşürülmesi ile KOİ giderim hız katsayısında düşüş görülmüştür (0.0408 dk^{-1}). Bununla birlikte artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile KOİ giderim hız katsayısılarında elde edilen artış, PB model kirleticisi için daha düşük mertebelerde kalmaktadır. H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen hız katsayısı ise 0.0047 dk^{-1} gibi çok küçük bir değerdedir.

Tablo 3.13. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları

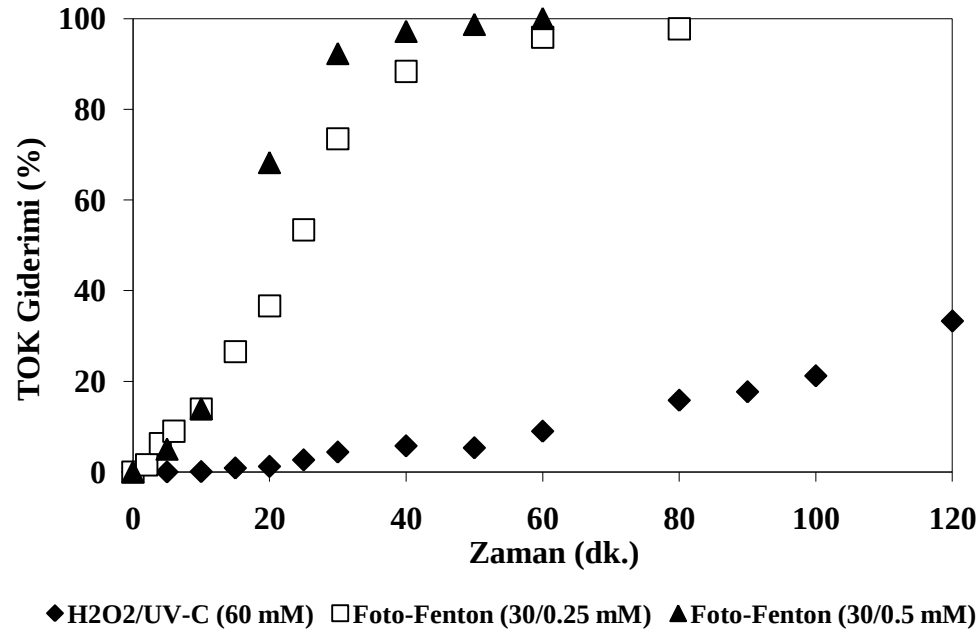
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.0047	0.99
0.25	30	0.0408	0.99
0.50	30	0.0487	0.99

TOK

PB model kirleticisinin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile arıtımı incelendiğinde ana madde ve KOİ giderimlerinde gözlenen profile çok benzer bir TOK giderim profilinin elde edildiği söylenebilmektedir. Çalışılan 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için 60 dk. sonunda % 100, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için ise % 96 mertebelerinde TOK giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 3.41 ve 3.42). Aynı reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile ise sadece % 9 giderim verimi elde edilmektedir.



Şekil 3.41. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşulları: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.42. PB'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: PB_o = 390 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 131 mg/L; pH_o = 3.0

Tablo 3.14'te H2O2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları verilmektedir. PB'nin H_2O_2/UV-C prosesi (H_2O_2 = 60 mM) ile arıtımı için elde edilen sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısı 0.33236 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmaktadır. Reaksiyon ortamına Fe^{2+}'nın ilavesi ile $HO^{\bullet}$ radikali konsantrasyonunun arıtışına paralel olarak TOK giderim hız katsayılarında da artış meydana gelmiştir. 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} kosantrasyonları için hız katsayıları sırası ile 3.0322 ve 4.0686 mg L^{-1} dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.14'ten de görüldüğü üzere artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile TOK giderim hız katsayısında artış elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında PB'nin Foto-Fenton prosesi ile arıtımının H_2O_2/UV-C prosesine göre avantajlı olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 3.14. PB model kirleticisinin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	60	0.3226	0.99
0.25	30	3.0322	0.99
0.50	30	4.0686	0.98

Tablo 3.15, 3.16 ve 3.17'de proje kapsamında çalışılan AS grubuna dahil tüm model kirleticilerin Foto-Fenton prosesi ile fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için hesaplanan birinci dereceden ana madde (AS) (Tablo 3.15) ve KOİ giderim hız katsayıları (Tablo 3.16) ve ayrıca sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları (Tablo 3.17) karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3.15. Çalışılan AS'ler (HA, KA, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları

İOP	**k_{HA} (dk^{-1})**	**k_{KA} (dk^{-1})**	**k_{JA} (dk^{-1})**	**k_{PB} (dk^{-1})**
H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.0178	0.0064	0.0151	0.023
Foto-Fenton (0.25 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.2225	0.0549	0.0441	0.0665
Foto-Fenton (0.50 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.563	0.113	0.1396	0.2084

Tablo 3.15'ten, takip edilen her üç parametre için ana madde giderim hızlarının en yüksek değerlerine 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton prosesi ile ulaşıldığı görülmektedir. Ana madde giderim hızları sırasıyla KA<JA<PB<HA olarak bulunmaktadır.

Başka bir deyişle, 3 sülfonat grubu (SO_3-, elektron çeken fonksiyonel bir gruptur) içeren ve bir naftalen sülfonat olan KA için oksidasyon hızı H_2O_2/UV-C prosesinde de bulunduğu gibi en yavaştır. Foto-Fenton prosesi AS arıtımında Fe^{2+} konsantrasyonunun artırılması ile ana madde giderim hız katsayılarında artış elde edilmiştir.

Tablo 3.16. Çalışılan AS'ler (H-, K-, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları

İOP	$\mathbf{k_{KOİ,HA}}$ **(dk^{-1})**	$\mathbf{k_{KOİ,KA}}$ **(dk^{-1})**	$\mathbf{k_{KOİ,JA}}$ **(dk^{-1})**	$\mathbf{k_{KOİ,PB}}$ **(dk^{-1})**
H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.0037	0.0022	0.0051	0.0047
Foto-Fenton (0.25 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.0173	0.0176	0.0446	0.0408
Foto-Fenton (0.50 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.0609	0.0422	0.0587	0.0487

Tablo 3.16'dan da anlaşılacağı üzere Foto-Fenton prosesi ile HA, KA, JA ve PB arıtımında elde edilen KOİ giderim hız katsayıları birbirinden oldukça farklı değerler almaktadır. Foto-Fenton prosesi için hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları H_2O_2/UV-C prosesi için elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırıldığında Fe^{2+} iyonun ortama ilave edilmesiyle reaksiyon hız katsayısının belirgin ölçüde arttığı ve sistem performansının iyileştiği söylenebilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi en yüksek KOİ giderim hız katsayıları 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için elde edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, AS'lerin Foto-Fenton prosesi ile etkin olarak arıtılabildiğini kanıtlamaktadır.

Tablo 3.17. Çalışılan AS'ler (H-, K-, JA ve PB) ile yapılan Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ($KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları

İOP	$\mathbf{k_{TOK,HA}}$ **(mg L^{-1} dk^{-1})**	$\mathbf{k_{TOK,KA}}$ **(mg L^{-1} dk^{-1})**	$\mathbf{k_{TOK,JA}}$ **(mg L^{-1} dk^{-1})**	$\mathbf{k_{TOK,PB}}$ **(mg L^{-1} dk^{-1})**
H_2O_2/UV-C (60 mM H_2O_2, pH 3.0)	0.3165	0.2673	0.2404	0.3226
Foto-Fenton (0.25 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	1.7295	2.5265	2.1989	3.0322
Foto-Fenton (0.50 mM Fe^{2+}/30 mM H_2O_2, pH 3.0)	3.7234	3.5257	3.9223	4.0686

Tablo 3.17 incelendiğinde ana madde ve KOİ giderimlerine benzer şekilde Foto-Fenton prosesi için hesaplanan sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları, H_2O_2/UV-C prosesi için elde edilen hız katsayılarından oldukça yüksek değerler almaktadır. Tablo 3.17'de görüldüğü gibi en yüksek TOK giderim hız katsayıları 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için

elde edilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun yükseltilmesi ile TOK giderim hız katsayılarının da arttığı açıkça görülmektedir.

3.2. YAM için H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

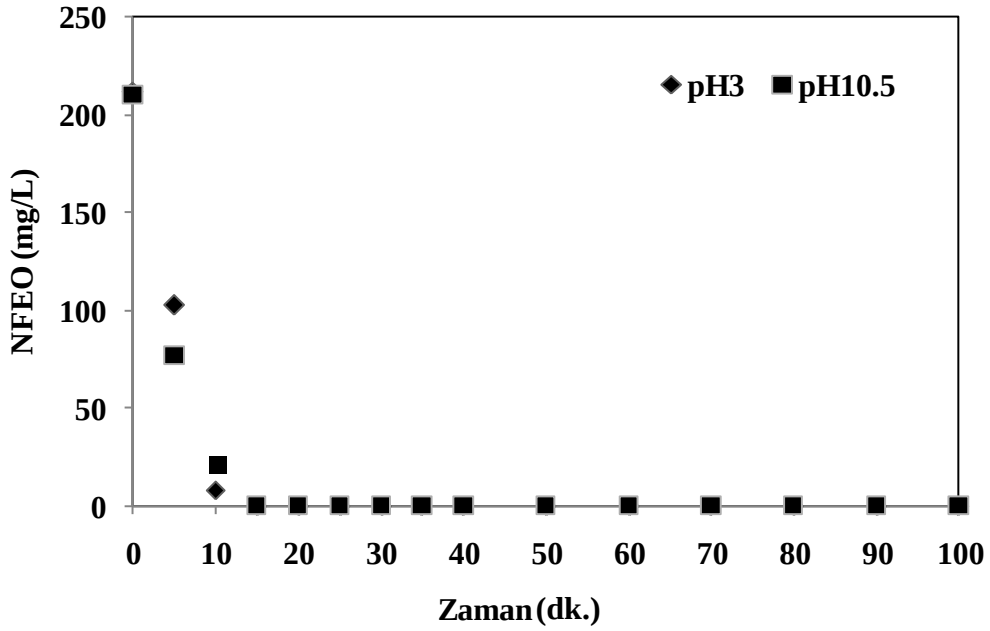
3.2.1. YAM için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

3.2.1.1. NFEO için H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

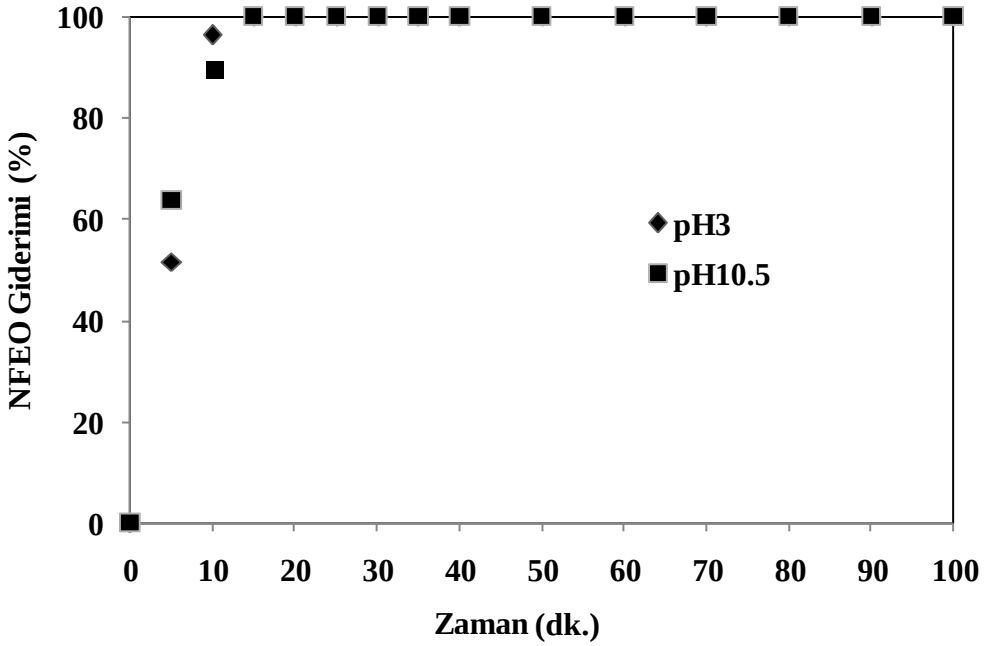
H_2O_2/UV-C ile arıtılabilirlik deneyleri, çeşitli endüstriyel proseslerde yoğun bir şekilde ıslatıcı, dağıtıcı ve YAM olarak tüketilen (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005), bazı iyon tutucu formülasyonların içeriğinde de bulunan, ayrıca anaerobik metabolitlerinin endokrin bozucu etkisi bilinen (Tan ve diğ., 2005) NFEO ile gerçekleştirilmiştir. YAM'ın tekstil elyaf hazırlama (ağartma, kasar,,merserizasyon, yıkama) işlemlerinde uygulama pH'ları 10-11 aralığında, ön işlem atıksuyuna geçen organik yük ise yaklaşık olarak 400-500 mg/L KOİ eşdeğerinde olup, bazı durumlarda 900 mg/L'yi de bulabilmektedir. Tekstil ön hazırlama işlemlerinde YAM uygulamaları için tespit edilen bu pH ve KOİ değerleri dikkate alınarak, fotokimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları söz konusu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

pH'nın etkisi-ana madde

Şekil 3.43'te, NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyon kinetiğine, pH'nın ana madde bazında etkisi gösterilmiştir. Şekil 3.44'te ise ana madde % giderim verimleri aynı deneysel çalışma koşulları için sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, NFEO giderimi pH'dan fazla etkilenmemekle birlikte çok hızlı olarak gerçekleşmektedir. Çalışılan her iki başlangıç pH'sı için de reaksiyonun 15. dakikasında NFEO (ana madde) tamamen giderilmiştir.



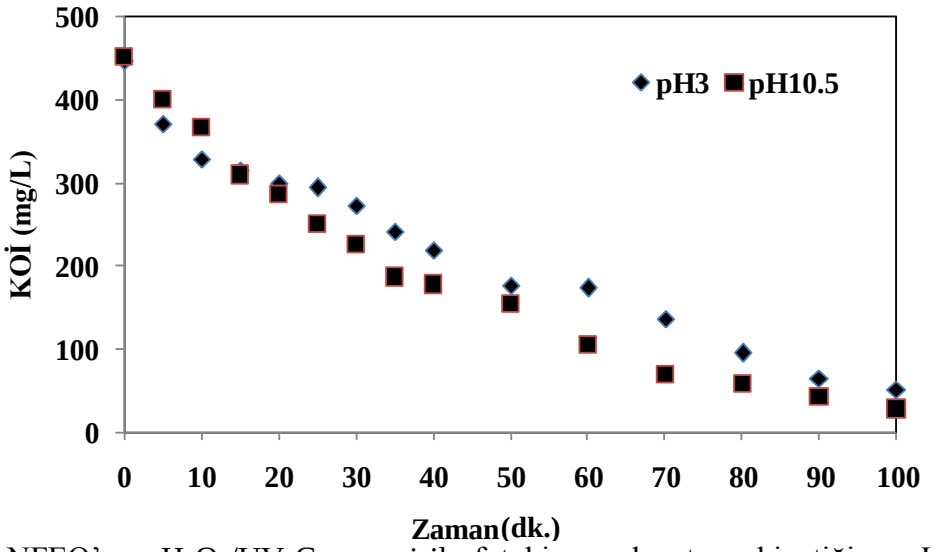
Şekil 3.43. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin ana madde giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM



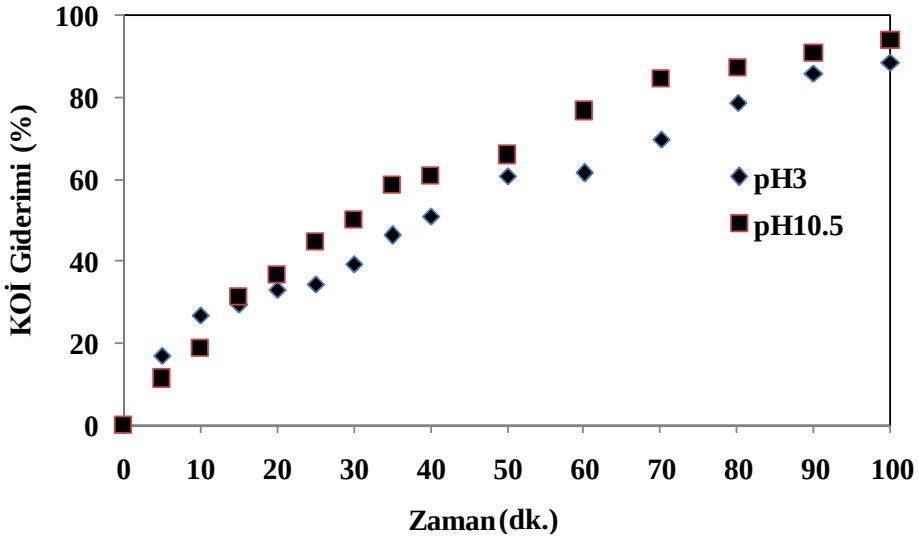
Şekil 3.44. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % ana madde giderimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM

pH'nın etkisi-KOİ

Şekil 3.45'te, NFEO'nun H_2O_2 (30 mM)/UV-C prosesi ile ileri oksidasyon kinetiğine, pH'nın KOİ bazında etkisi gösterilmektedir. HA için yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinden farklı olarak NFEO için de pH 10.5 değerinde başlatılan deneylerde giderim hızları biraz daha yüksek bulunmuştur. NFEO'nun yüksek pH değerlerinde negatif yüklü, asidik pH'ta nötr (yüksüz) formda olması, pH etkisi deneylerinde bulunan sonuçları etkilemektedir (Şekil 3.45 ve Şekil 3.46). 100 dakikanın sonunda KOİ giderimi, çalışılan asidik pH (3.0) değerinde % 89, bazik pH değerinde ise % 94 olarak hesaplanmıştır.



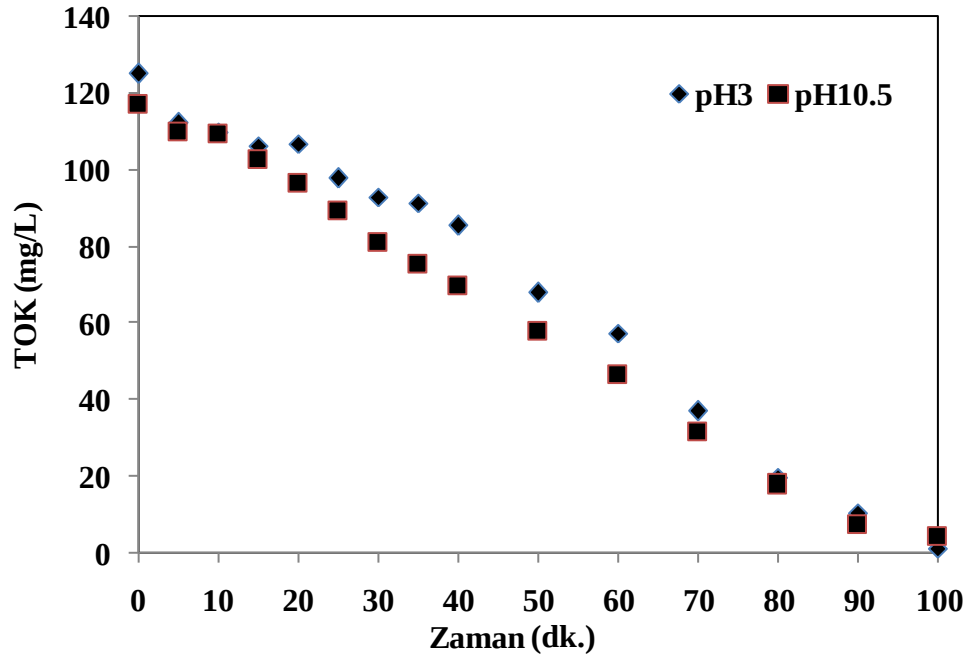
Şekil 3.45. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, pH'nın KOİ azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM



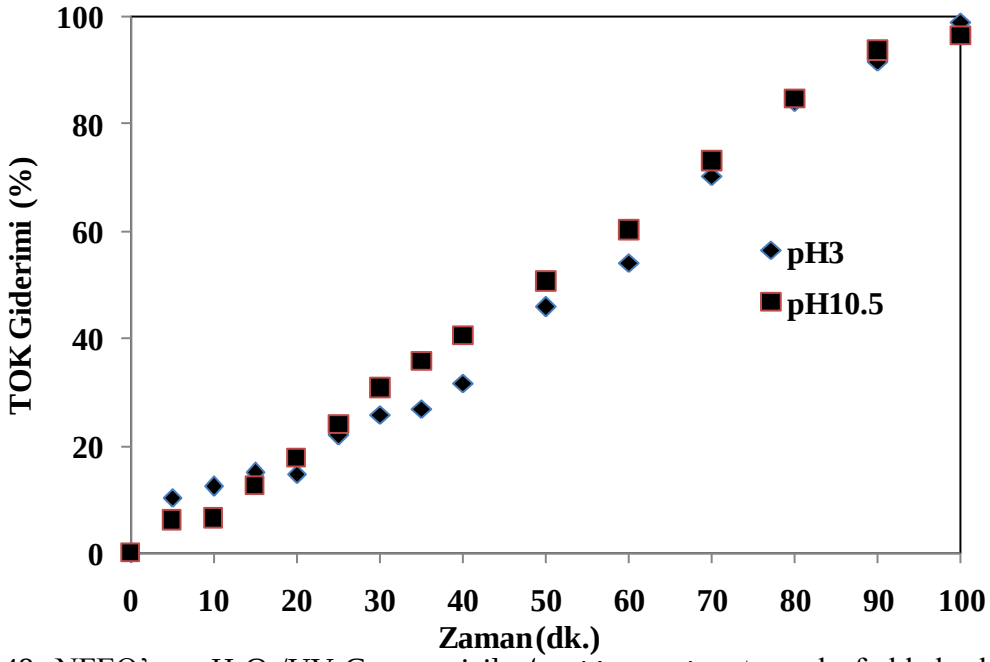
Şekil 3.46. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % KOİ giderimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM

pH'nın etkisi-TOK

Şekil 3.47'de NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda pH'nın TOK parametresine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.47. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, başlangıç pH değerinin TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM

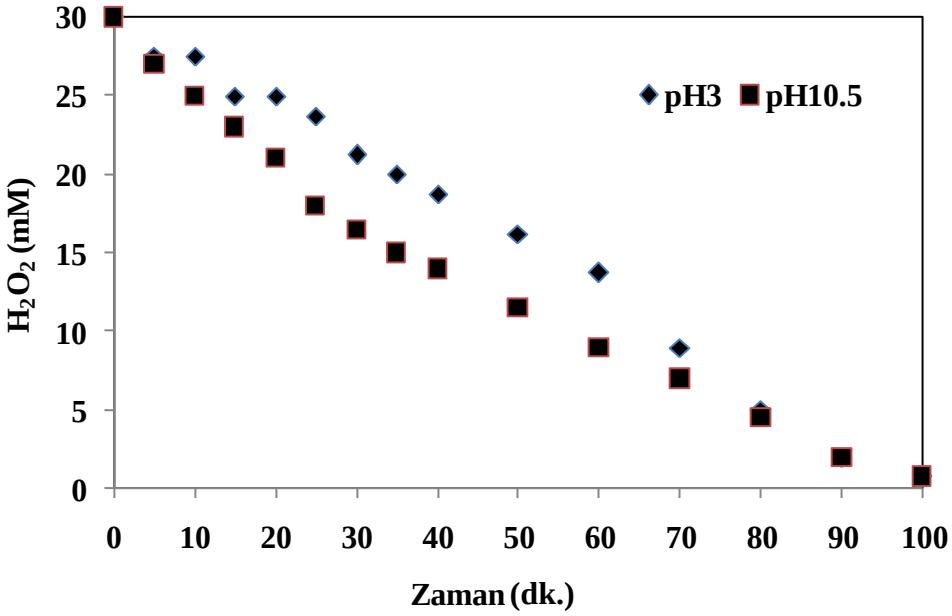


Şekil 3.48. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH değerinin % TOK giderimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM

Şekil 3.48'de görüldüğü üzere, TOK parametresi için de pH 10.5 (NFEO içeren atıksuyun doğal pH'sı) değerinde, daha yüksek bir giderim kinetiği gözlenmiştir. Fakat 100 dakikanın sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile TOK giderimi, pH 3.0 için % 99, pH 10.5 için ise % 97 oranında, başka bir deyişle neredeyse eşit olarak bulunmuştur. Şekil 3.48'de, NFEO'nun farklı iki başlangıç pH değerinde fotokimyasal ileri oksidasyonu için zamana karşı % TOK giderimleri sunulmuştur.

pH'nın etkisi-H_2O_2

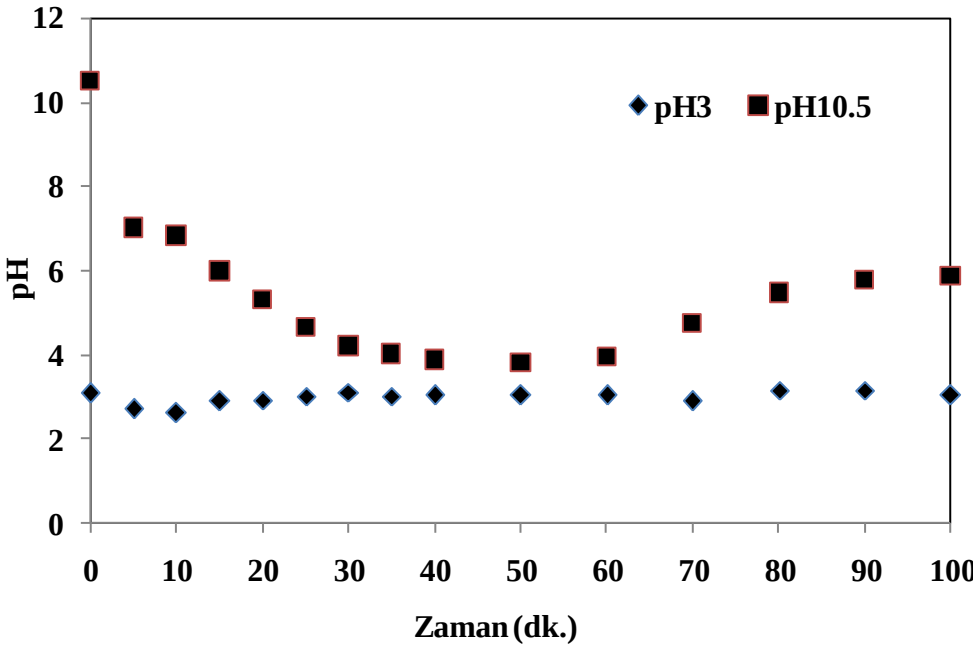
Şekil 3.49 NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda, pH'nın H_2O_2 tüketimine etkisini vermektedir. H_2O_2 tüketimi, özellikle TOK parametre değerindeki azalma kinetiğine paralellik ve sıfırıncı dereceden bir kinetik (dC/dt = k) göstermektedir (bkz. Şekil 3.49.). Fotokimyasal reaksiyonun sonunda, H_2O_2 tamamen tüketilmiş olunup, 1 mg TOK gidermek için yaklaşık olarak 9 mg (8.5-9.5 mg aralığında) H_2O_2 kullanılmıştır.



Şekil 3.49. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, farklı başlangıç pH değerinin H_2O_2 tüketimine etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; $H_2O_{2,o}$ = 30 mM

pH'nın etkisi-pH

Şekil 3.50, NFEO'nun farklı başlangıç pH değerlerinde H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu sırasında pH değişimine etkisini sunmaktadır. HA için yürütülen deneylerde olduğu gibi, yüksek pH değerinde başlatılan reaksiyon, çok kısa sürelerde karboksilik asit oluşumu nedeniyle asidik pH değerlerine düşmekte, reaksiyonun daha sonraki aşamalarında ise mineralizasyon derecesinin ilerlemesi ve karbon dioksitin açığa çıkışıyla (reaksiyon ortamındaki türbülans nedeniyle süpürülmesi nedeniyle) en düşük değerine (pH = 3.79) ulaştığı 50 dakikadan sonra tekrar pH 6'ya kadar yükselmektedir. Asidik pH değerinde yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneyi için bu durum gözlenememektedir; nitekim pH değeri zaten reaksiyonun başlangıcında bile 3'ün altında kalmaktadır.



Şekil 3.50. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtma kinetiğine, farklı başlangıç pH değerinin reaksiyon boyunca pH'nın azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L;: $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM

Tablo 3.18'de, reaksiyon başlangıç pH değerinin NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyon kinetiğine ana madde, KOİ ve TOK giderimleri, ayrıca H_2O_2 tüketimi açılarından kinetik etkileri sunulmuştur. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu, ana madde ve KOİ parametreleri cinsinden birinci dereceden (konsantrasyona bağlı), TOK giderimi ve H_2O_2 tüketimi açılarından ise sıfırıncı dereceden (konsantrasyondan bağımsız) bir kinetik karakteristiği göstermektedir. NFEO giderimi, özellikle yüksek pH (10.5) değerinde, NFEO'nun söz konusu pH değerinde taşıdığı negatif yük nedeniyle daha hızlı bulunmuştur. Diğer kinetik parametre değerleri ($k_{KOİ}$, k_{TOK}, k_{H2O2}) birbirlerine oldukça yakın olarak elde edilmiştir. Kinetik katsayılara bakılarak, TOK giderimi ve H_2O_2 tüketimi arasında doğrusal bir ilişki kurulabilmiştir; 450 mg/L'ye eşdeğer sulu NFEO çözeltisinden 1 mg TOK giderimi için 9 mg H_2O_2 gerektiği hesaplanmıştır.

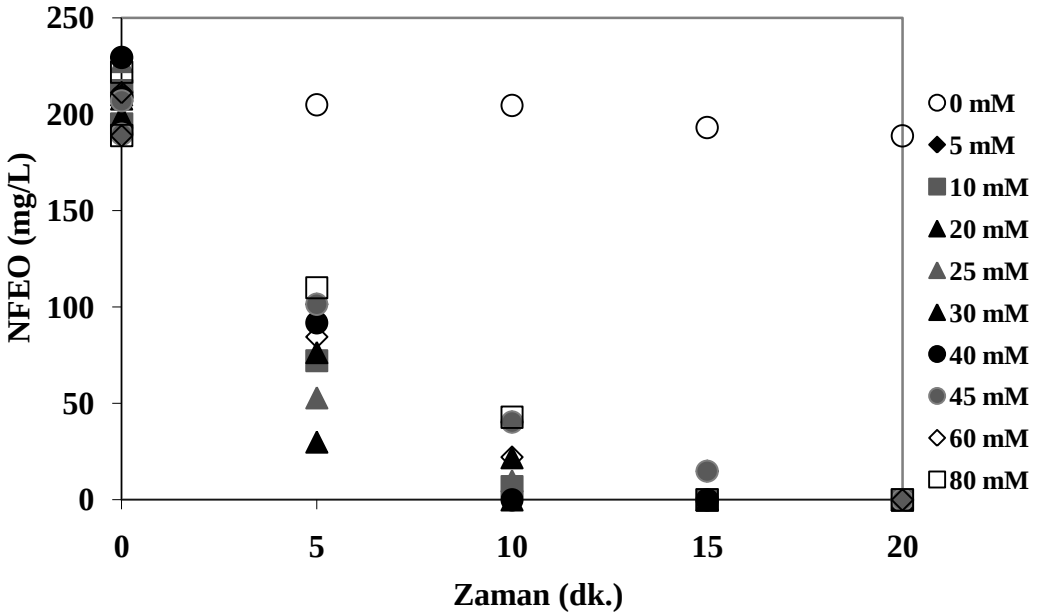
Tablo 3.18. Reaksiyon başlangıç pH'sının NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtım kinetiğine ana madde, KOİ ve TOK giderimi, ayrıca H_2O_2 tüketimi bazında hesaplanan hız katsayıları bazında etkileri

pH (-)	**k_{NFEO} (dk^{-1})**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**k_{H2O2} (mM dk^{-1})**
3.0	0.1444	0.0206	1.3515	0.3010 (10.23)*
10.5	0.3121	0.0242	1.2857	0.4214 (14.33)*

* k_{H2O2} *(birimi: mg* L^{-1} dk^{-1}*)*

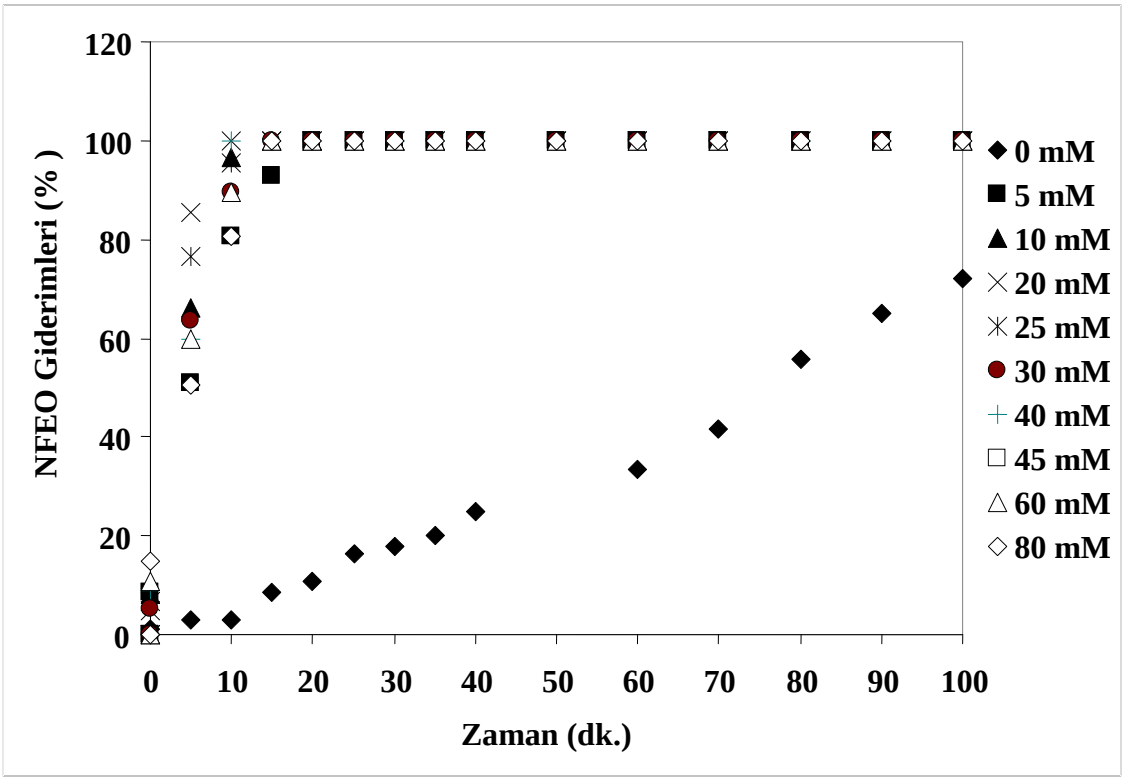
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-ana madde

Deneysel çalışmanın bu aşamasında, NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu, 100 dakika olarak seçilen reaksiyon süresi boyunca, 0-80 mM aralığında seçilen farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında, pH 10.5 değerinde çalışılmıştır. H_2O_2'in hiç reaksiyon ortamında bulunmadığı (0 mM) bir kontrol deneyi, doğrudan UV-C fotolizinin NFEO ayrışması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının, fotokimyasal oksidasyonla ana madde (NFEO) giderimi üzerindeki etkileri, Şekil 3.51 ve 3.52'de, sırası ile ana madde azalması ve giderim verimleri olarak sunulmuştur.

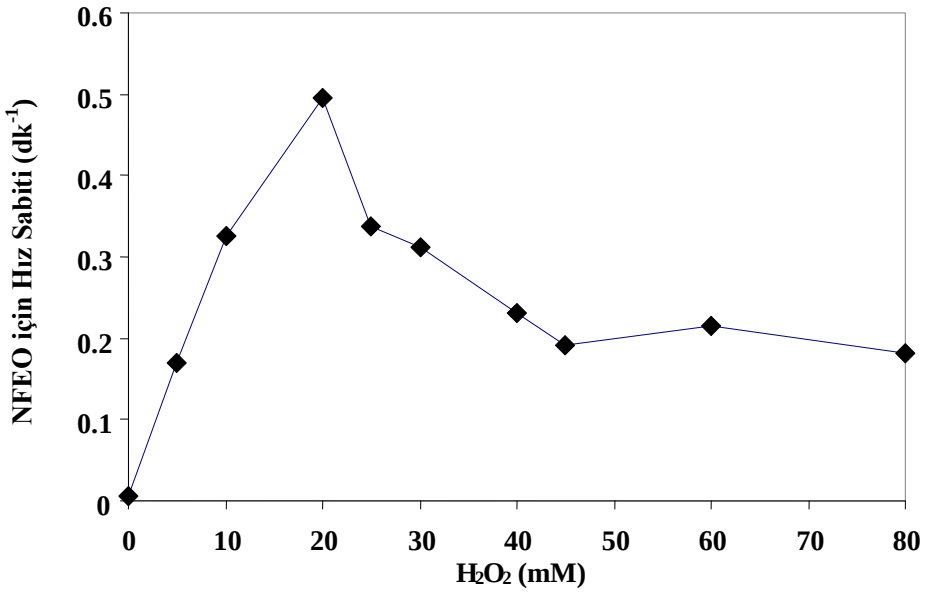


Şekil 3.51. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

Şekillerden de anlaşılacağı üzere, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonun gerek ana madde giderim hızı gerekse giderim verimleri açısından olumlu etkileri gözlenmiştir. H_2O_2/UV-C prosesinden beklenildiği üzere, H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça, arıtım verimi yükselmekte, kritik bir H_2O_2 konsantrasyonundan sonra düşmektedir veya sabit kalmaktadır (ana madde için bu değer 20 mM, KOİ parametresi için 45 mM, TOK giderim kinetiği açısından ise 40 mM'dır). Bu durumun H_2O_2/UV-C prosesinin reaksiyon mekanizması ile ilgili gerekçesi yukarıda, HA fotokimyasal oksidasyon deneyleri için verilmiştir (bkz. Denklem no. 3.1).



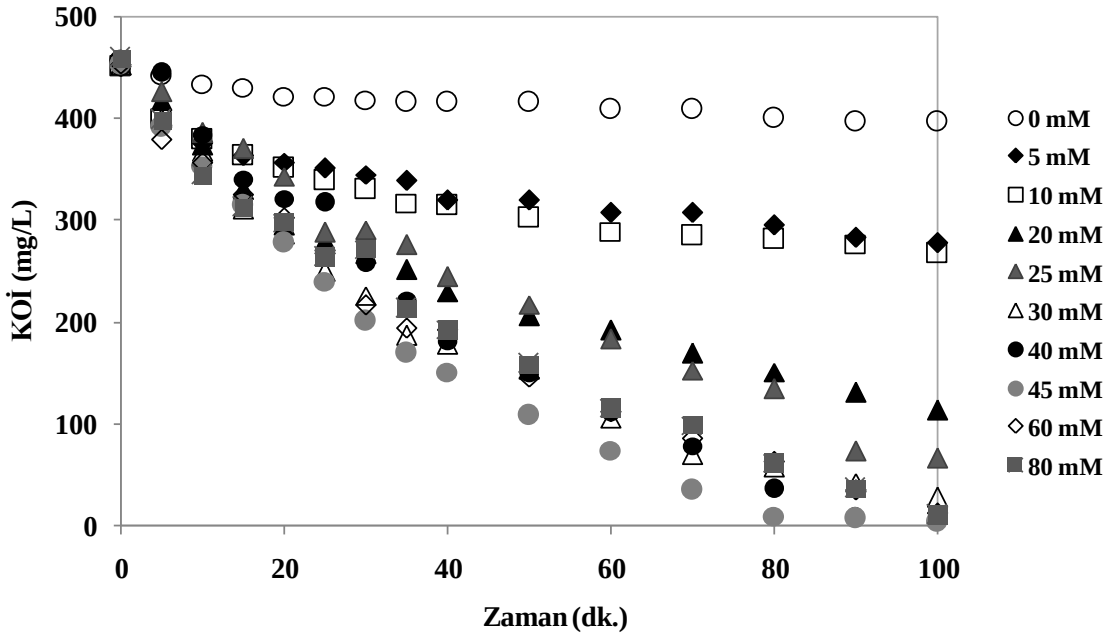
Şekil 3.52. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5



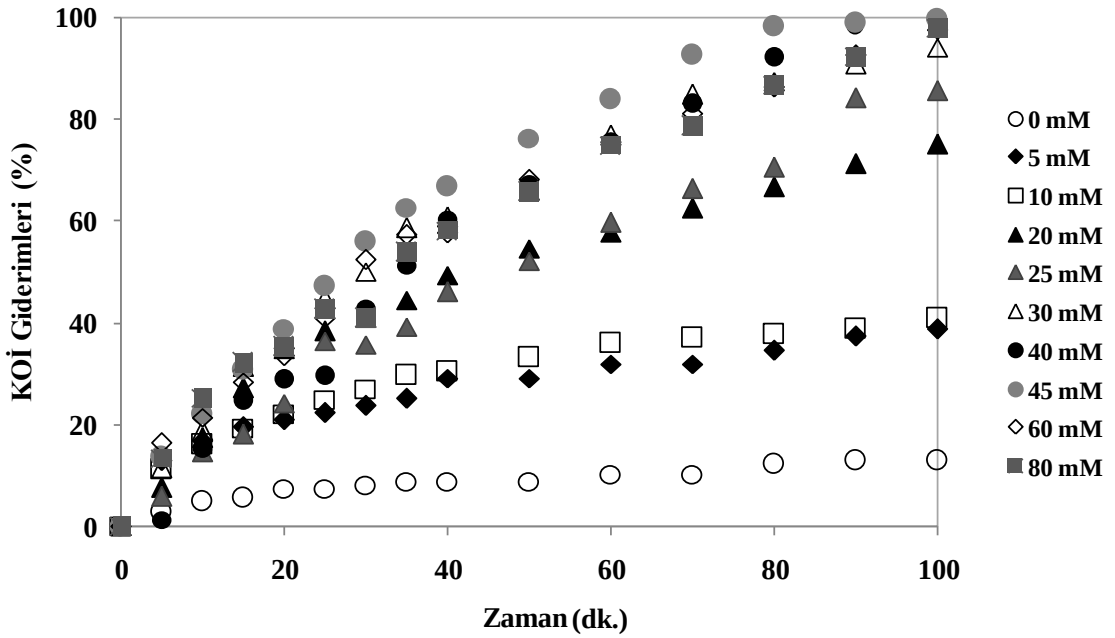
Şekil 3.53. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının NFEO giderim hızı için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5.

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-KOİ

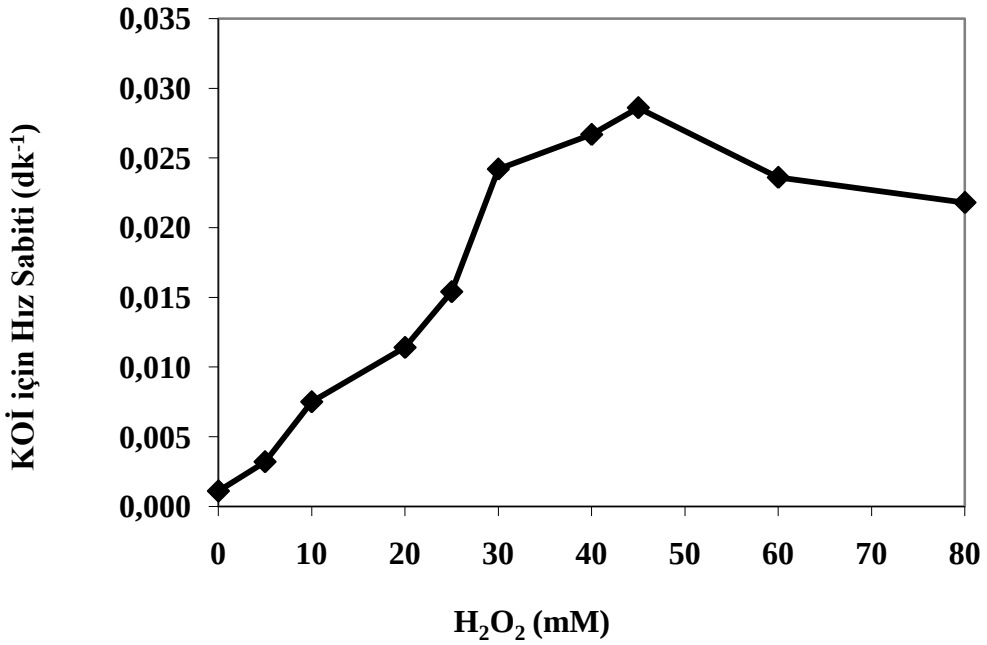
NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımında, H_2O_2 başlangıç konsantrasyonunun KOİ giderim hızına ve verimine etkileri, sırası ile Şekil 3.54 ve 3.55'te gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere, 30 mM H_2O_2 konsantrasyonundan sonra KOİ, seçilen reaksiyon süresi (100 dk.) içerisinde neredeyse tamamen (% 99 oranında) giderilebilmektedir. Reaksiyon hızı 45 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonuna kadar artış göstermekte, daha yüksek konsantrasyonlarda tekrar düşmektedir (bkz. Şekil 3.56).



Şekil 3.54. NFEO'nun H_2O_2/UV- C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, KOİ azalmasına farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5



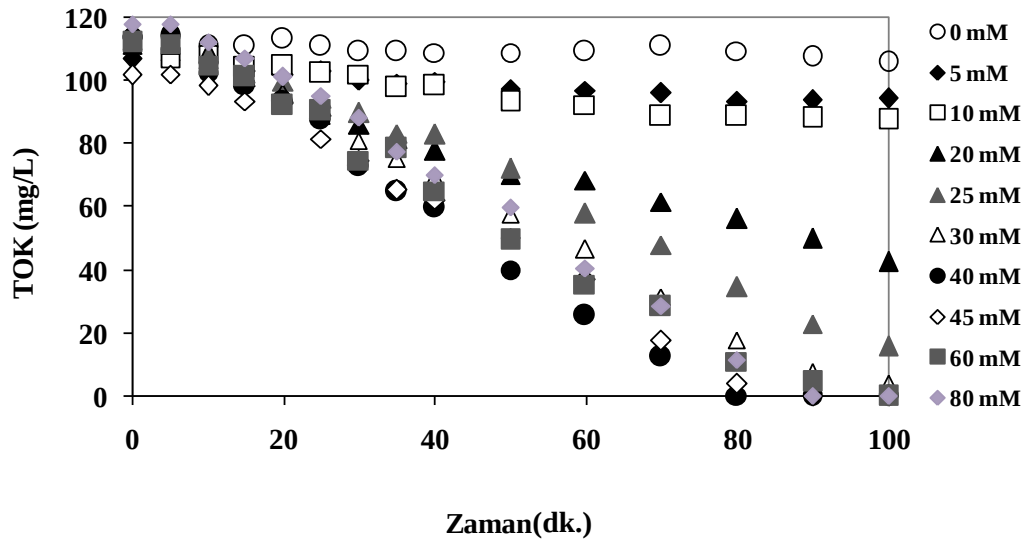
Şekil 3.55. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, KOİ azalmasına farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5



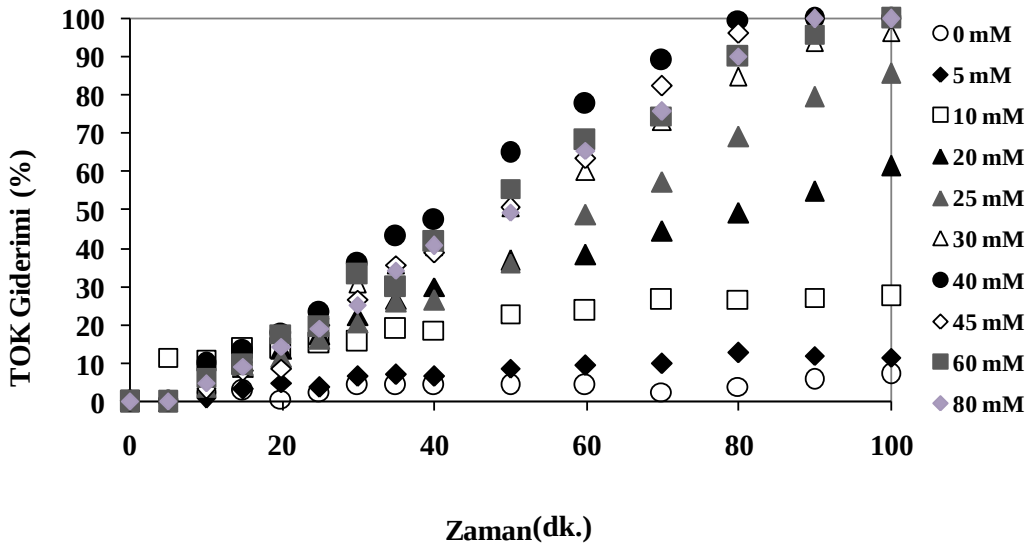
Şekil 3.56. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ için elde edilen birinci dereceden hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-TOK

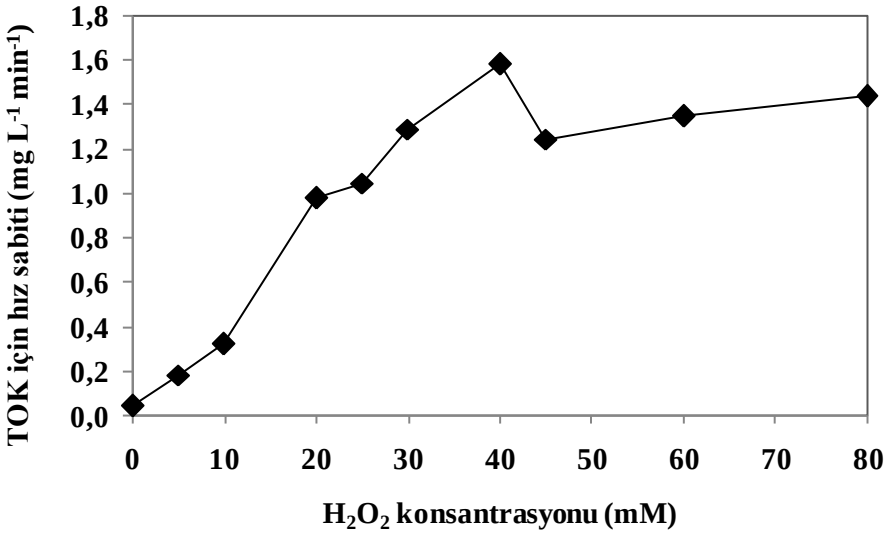
NFEO'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımında, H_2O_2 başlangıç konsantrasyonunun TOK giderim hızına ve verimine etkileri, sırası ile Şekil 3.57 ve 3.58'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere, 30 mM H_2O_2'in üzerindeki konsantrasyonlarda TOK, seçilen reaksiyon süresi içerisinde tamamen giderilebilmektedir.



Şekil 3.57. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, TOK azalmasının farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5



Şekil 3.58. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun, TOK azalmasına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L;$KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

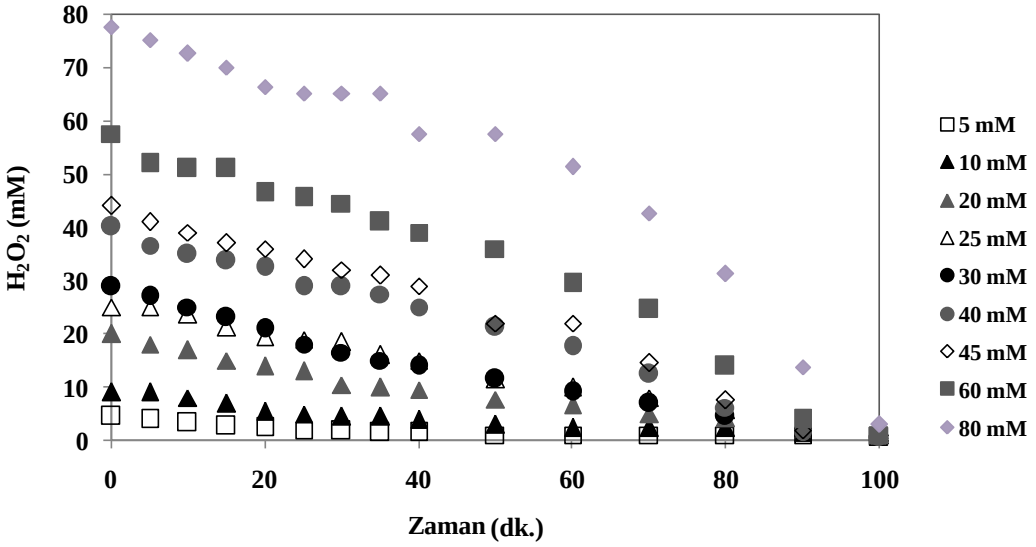


Şekil 3.59. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının, TOK giderim hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

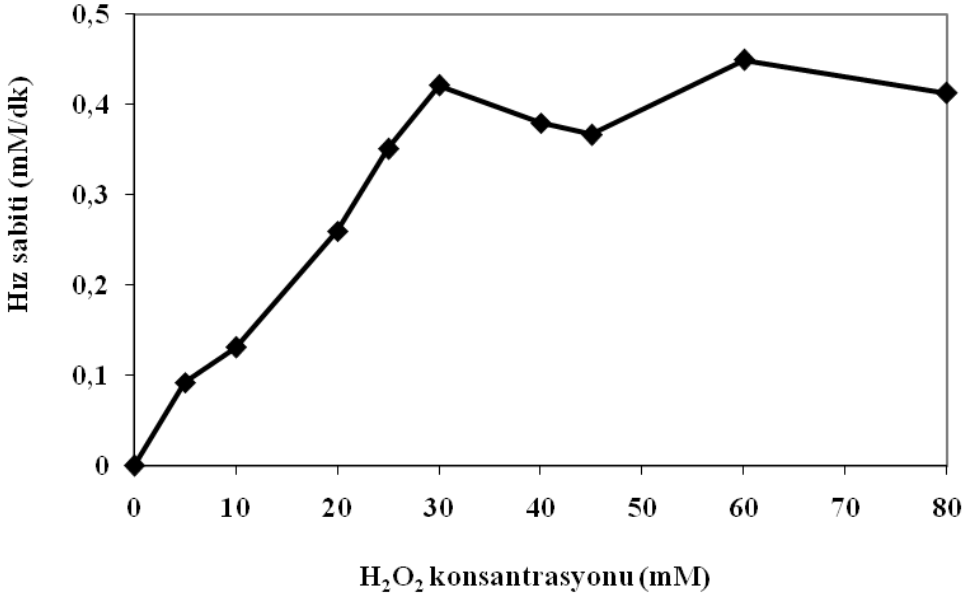
Şekil 3.59'dan görüldüğü üzere, sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısı, 0-40 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonu aralığında yüksek bir ivme ile artmakta, 40 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonundan sonra hafif düşmekte ve daha sonra sabitlenmektedir. NFEO'nun fotokimyasal ileri oksidasyonunda ($KOİ_o$ = 450 mg/L) en yüksek TOK giderim hızı, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 40 mM olarak tespit edilmiştir.

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-H_2O_2

Şekil 3.60'ta ise H_2O_2/UV-C prosesi ile NFEO gideriminde, H_2O_2 tüketimine değişken başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının etkileri gösterilmiştir. Reaksiyon ortamındaki H_2O_2, sıfırıncı dereceden (konsantrasyondan bağımsız; dC/dt = k) bir kinetik ile tüketilmektedir (Şekil 3.61). Ayrıca H_2O_2 tüketim hızı, TOK giderimi ile paralellik göstermektedir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarda organik madde gideriminin artması ile H_2O_2 tüketim hızı da doğrusal olarak artış göstermekte, kritik bir optimum değerden sonra (30 mM H_2O_2) yaklaşık olarak sabit kalmaktadır (Şekil 3.61.).



Şekil 3.60. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında, farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının NFEO ayrışımına etkisi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

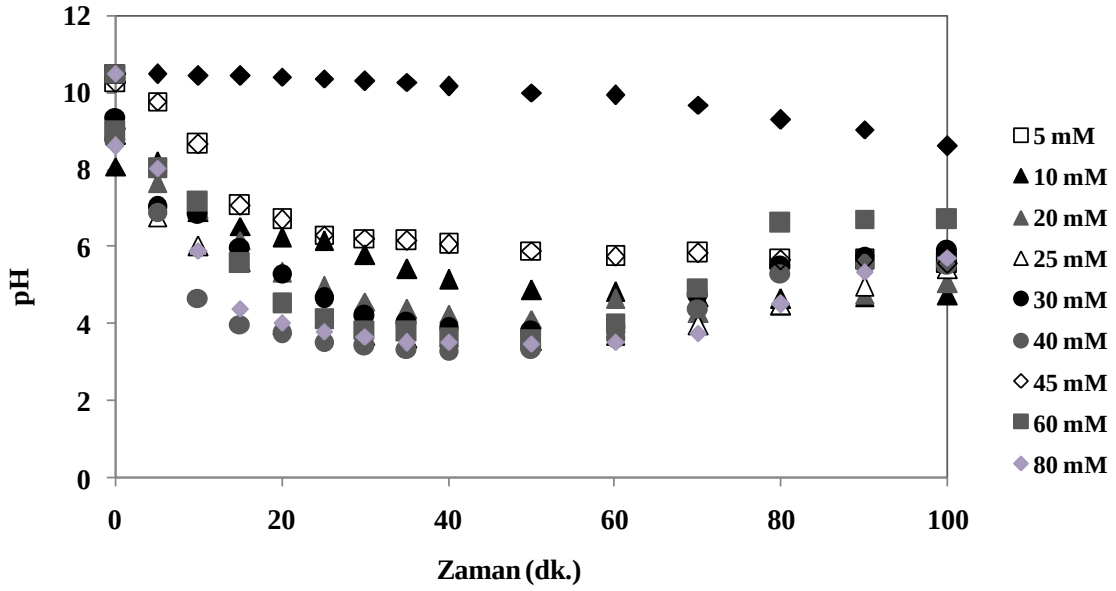


Şekil 3.61. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının H_2O_2 tüketim hız katsayılarına etkisi. Deneysel Koşullar $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi-pH

Şekil 3.62'de ise H_2O_2/UV-C prosesi ile NFEO gideriminde, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının pH değişimine etkileri zamana karşı gösterilmiştir. Şekil 3.62'de

görüldüğü üzere, en fazla ve hızlı pH değişimi, organik madde gideriminin en yüksek olduğu H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir (40 mM H_2O_2).

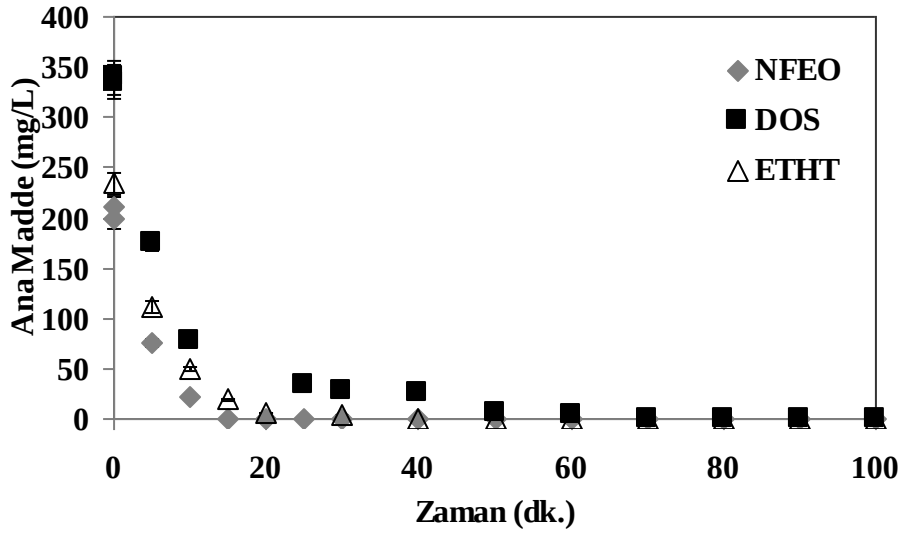


Şekil 3.62. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında ana madde gideriminde pH değişimi. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 211 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 121 mg/L; pH_o = 10.5

3.2.1.2. Diğer YAM

Ana madde

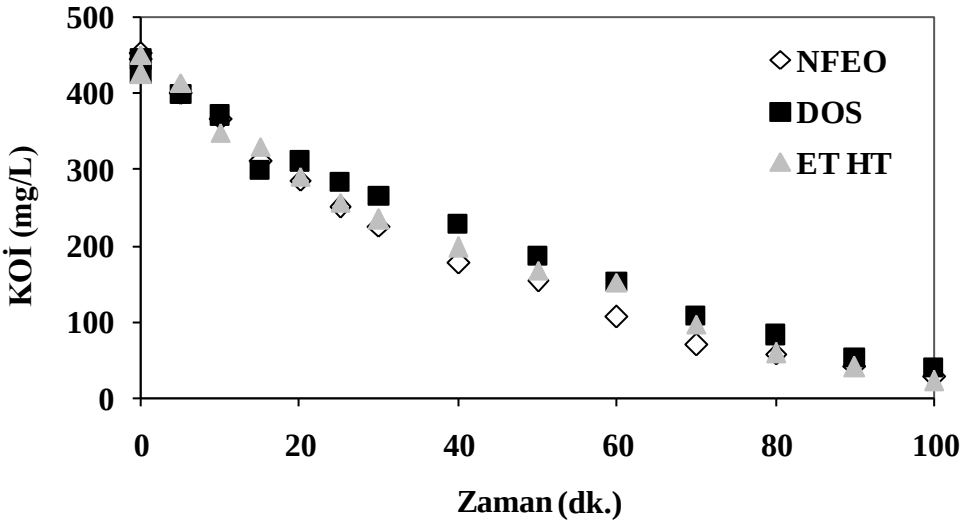
Şekil 3.63'te çalışılan YAM'ın H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ($H_2O_{2,o}$ = 30 mM; pH_o = 10.5) sırasında ana madde bazında zamana karşı azalmaları gösterilmiştir. Şekil 3.63'te görüldüğü üzere NFEO 15 dakikada tükenirken, DOS 70. dakikada, ETHT ise 20. dakikada tamamen giderilmiştir.



Şekil 3.63. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında ana madde azalmaları. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

KOİ

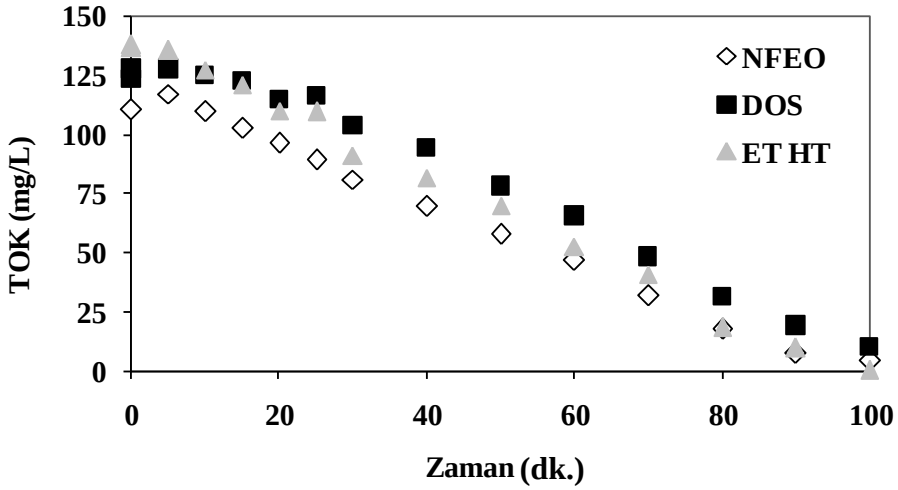
Şekil 3.64'te çalışılan YAM'ın H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ($H_2O_{2,o}$ = 30 mM; pH_o = 10.5) sırasında KOİ bazında zamana karşı azalmaları gösterilmiştir. Şekil 3.64'te tüm YAM için KOİ gideriminin yaklaşık olarak aynı hızla gerçekleştiği anlaşılmaktadır. NFEO'nun KOİ giderim verimi 100 dk reaksiyon sonunda 30 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 94 iken DOS için bu verim aynı koşullarda % 91 olarak bulunmaktadır. Aynı koşullarda ETHT ise % 95 KOİ giderimi ile en yüksek verimin elde edildiği YAM olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.64. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımları sırasında KOİ için giderim kinetiği. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

TOK

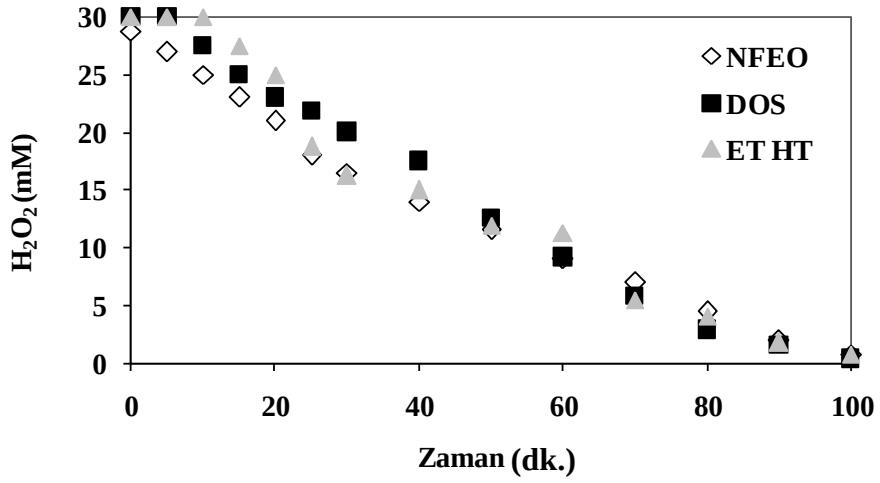
Şekil 3.65'te çalışılan YAM'ın H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ($H_2O_{2,o}$ = 30 mM; pH_o = 10.5) sırasında TOK bazında zamana karşı azalmaları gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi TOK giderimleri hızlı ve birbirlerine yakın şekilde gerçekleşmiştir.



Şekil 3.65. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında TOK için giderim kinetiği. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

H_2O_2 tüketimi

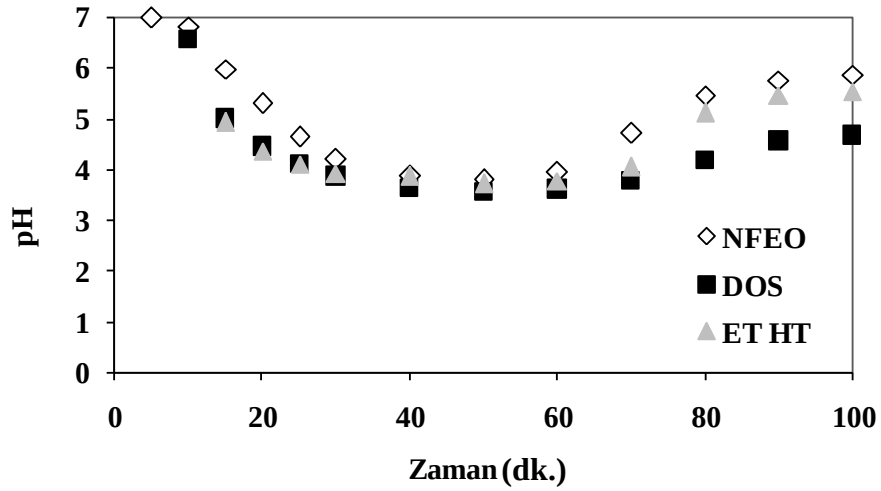
Şekil 3.66'da çalışılan YAM'ın H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi sırasında H_2O_2 tüketimleri gösterilmiştir. H_2O_2 tüketimleri, KOİ ve TOK giderimleri ile paralel olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.66. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımı sırasında H_2O_2 tüketimleri. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

pH

Şekil 3.67'de çalışılan YAM'ın H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ($H_2O_{2,o}$ = 30 mM; pH_o = 10.5) sırasında pH değişimleri sunulmuştur. Şekil 3.67'den anlaşılacağı üzere, oksidasyon hızının ve veriminin biraz daha yüksek olarak bulunduğu NFEO için pH değişimi (azalmanın ve artışın) daha hızlı olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 3.67. YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımları sırasında pH değişimleri. Deneysel koşullar: $KOİ_o$ = 450 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

Tablo 3.19'da tüm YAM için elde edilen giderim hız katsayıları ve % giderim verimleri özetlenmiştir. Tablodan, yapısında aromatik bir halka bulunduran NFEO'nun en yüksek hızla ve verimle arıtılabildiği anlaşılmaktadır. Deneysel çalışma sonuçları sonucu ana madde giderim hızlarının sırasıyla DOS<ETHT<NFEO şeklinde arttığı tespit edilmiştir. KOİ giderim hız katsayıları karşılaştırıldığında ise aynı sıralamanın elde edildiği görülmektedir. En yüksek KOİ giderim hız katsayısı NFEO için elde edilirken (0.0242 dk^{-1}) 0.0174 dk^{-1} değeri ile DOS en düşük hız katsayısına sahiptir.

Tablo 3.19. Çalışılan YAM (NFEO, DOS ve ETHT) ile yapılan H_2O_2/UV-C (30 mM H_2O_2, pH_o = 10.5; $KOİ_o$ = 450 mg/L) fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için birinci dereceden ana madde (YAM) ve KOİ giderim hız katsayıları; 30. ve 100. dakikalar için elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri

YAM Türü	k_{YAM} (dk^{-1})	$k_{KOİ}$ (dk^{-1})	YAM_{30} (%)	YAM_{100} (%)	$KOİ_{30}$ (%)	$KOİ_{100}$ (%)	TOK_{30} (%)	TOK_{100} (%)
DOS	0.0778	0.0174	92	100	40	91	16	92
ETHT	0.1464	0.0180	100	100	48	95	33	100
NFEO	0.3120	0.0242	100	100	50	94	31	96

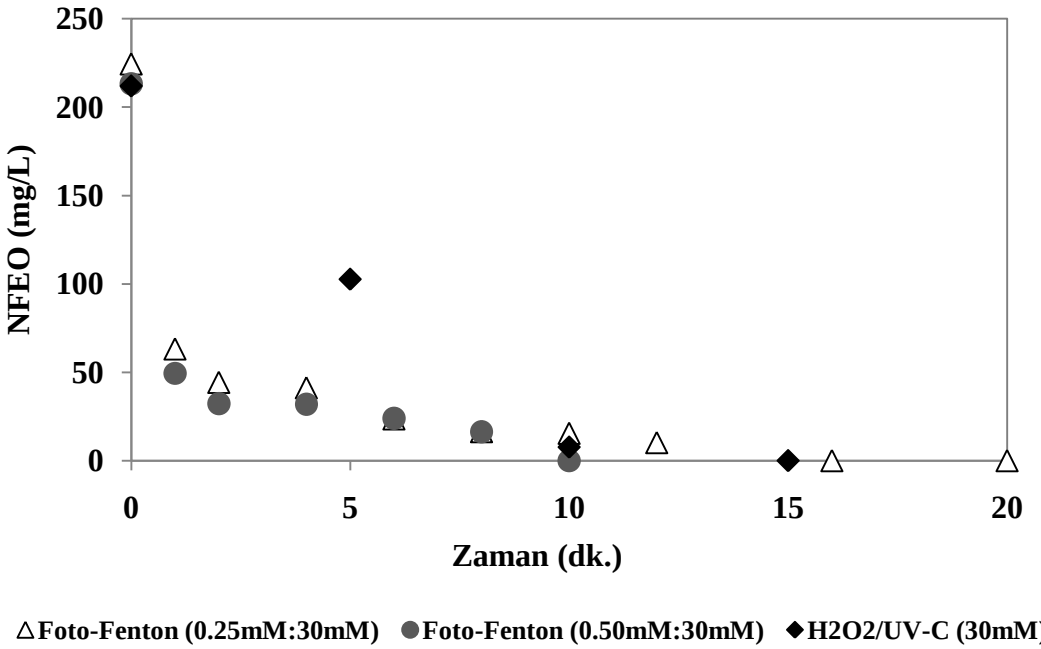
3.2.2. YAM Grubu Model Kirleticilerin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Bu bölümde proje kapsamında incelenen YAM model kirleticilerinin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) prosesi ile arıtılabilirlikleri, ana madde, KOİ ve TOK giderimleri bazında incelenmiş ve H_2O_2/UV-C (30 mM) prosesi ile aynı model kirleticiler için elde edilen sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla iki farklı Fe^{2+} (0.25 mM-0.50 mM) konsantrasyonunda çalışılmıştır. Çalışılan YAM model kirleticileri için Foto-Fenton deneylerinde kullanılan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir. Fenton-benzeri proseslerde optimum pH değerinin 2.8-3.0 olduğu dikkate alınarak, tüm Fenton-Foto-Fenton deneyleri, pH 3.0 değerinde gerçekleştirilmiştir.

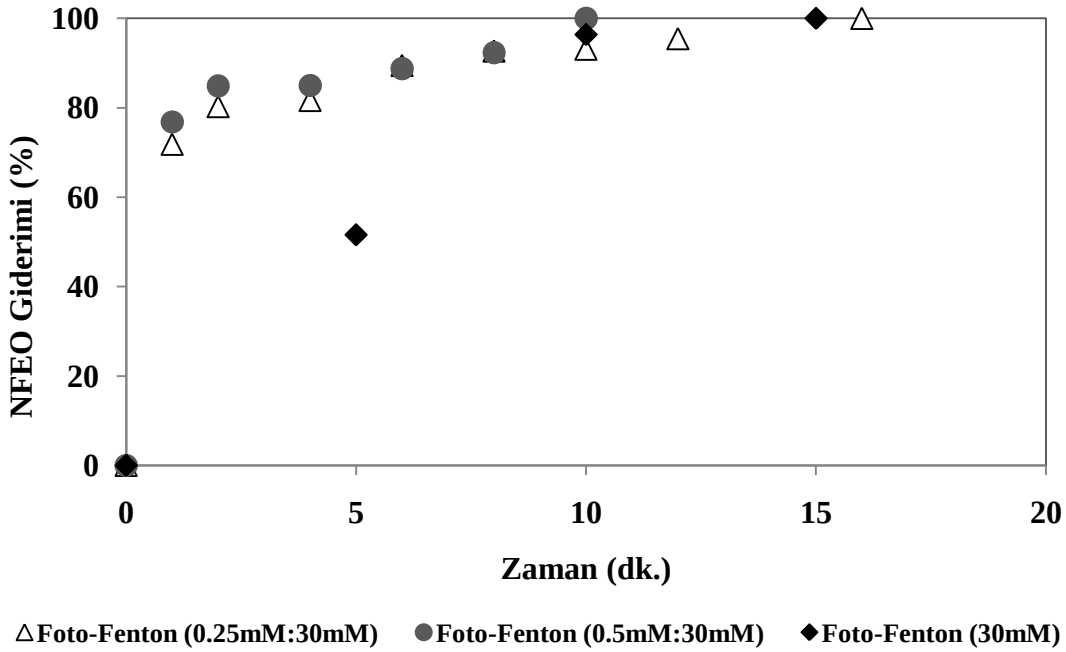
3.2.2.1. NFEO'nun Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

Şekil 3.68 ve 3.69'da, NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile arıtılabilirliği, sırasıyla zamana karşı ana maddedeki azalma ve NFEO giderim verimleri bazında gösterilmiştir. Şekil 3.68 v 3.69'dan, H_2O_2/UV-C arıtma prosesine Fe^{2+} iyonu ilavesiyle NFEO giderim hızının ve veriminin önemli derecede artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Örneğin, NFEO giderimi Foto-Fenton prosesleri ile çok yüksek olup zaten birkaç dakika içerisinde neredeyse sabitlenirken, aynı giderim seviyeleri H_2O_2/UV-C arıtma prosesi ile ancak 15-20 dk. sonra elde edilmektedir. Fakat öte yandan, YAM'lar için AS'den farklı olarak Fe iyonu konsantrasyonunun yükseltilmesiyle reaksiyon hızı paralel olarak aynı oranda artış göstermemiştir; YAM'ların Fe'siz fotokimyasal arıtımında dahi ayrışma hızları ve verimleri oldukça yüksek olarak bulunmuştur. Bunun nedenleri olarak, YAM'ların 254 nm dalga boyundaki UV absorbansı için AS'ler kadar H_2O_2 ile rekabet etmemeleri (254 nm'de UV absorbanslarının düşük olması) ve ayrıca YAM'ların moleküler yapıları ($HO^{\bullet}$ radikalleriyle, yapısal özellikleri itibariyle daha kolay reaksiyona girmeleri) gösterilebilir.



Şekil 3.68. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.69. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0

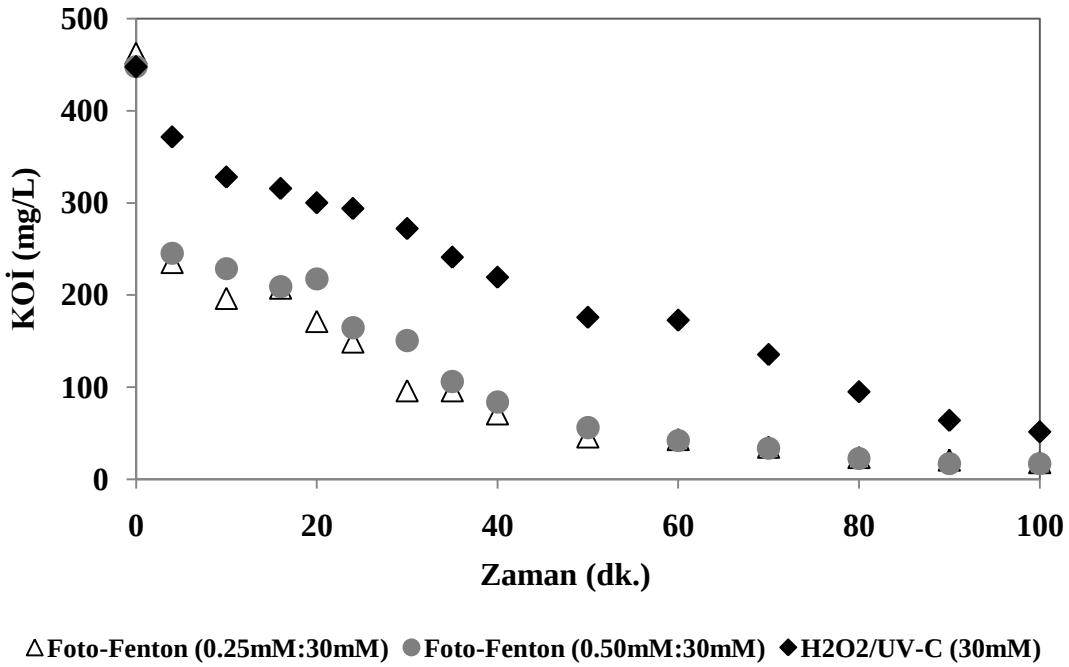
H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için elde edilen birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları Tablo 3.20'de verilmiştir. Tablo 3.20.'den görüldüğü üzere NFEO'nun Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda artan Fe konsantrasyonu ile ana madde giderim hız katsayısında artış gözlenmiştir. Bununla birlikte 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilen hız katsayısı H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtım uygulaması için hesaplanan hız katsayısı ile mertebe olarak aynı olmakla birlikte, Foto-Fenton uygulaması ana madde giderim hızını nispeten arttırmaktadır.

Tablo 3.20. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları

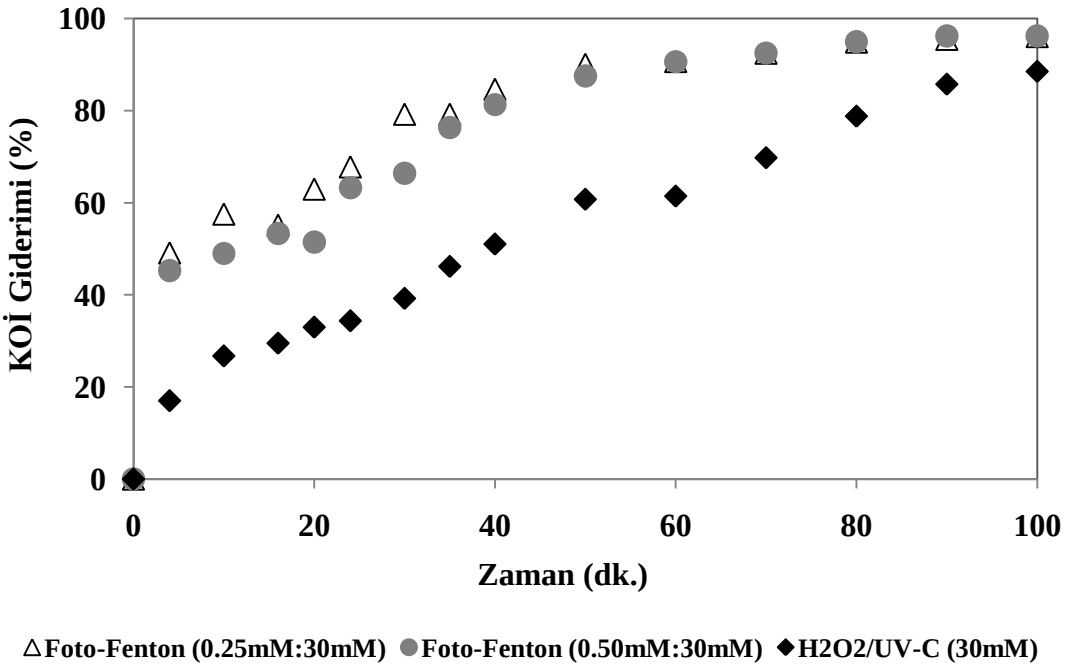
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{NFEO} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.1441	0.99
0.25	30	0.1598	0.99
0.50	30	0.3373	0.96

KOİ ve TOK

NFEO model kirleticisi için Foto-Fenton prosesi ile elde edilen zamana karşı KOİ azalmaları ve KOİ giderimleri sırası ile Şekil 3.70 ve 3.71'de verilmektedir. Şekillerdeki KOİ azalmalarına ve giderimlerine bakıldığında H_2O_2/UV-C prosesi ile Foto-Fenton prosesi arasındaki fark açıkça görülmektedir. Reaksiyon ortamına Fe^{2+} iyonunun ilavesiyle 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen % 89'luk KOİ giderim verimi çalışılan her iki Fe^{2+} konsantrasyonlarında da (0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+}) % 96 mertebelerine yükselmiştir. Bununla birlikte Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM'dan 0.50 mM'a artırılması KOİ giderim verimlerinde bir artışa sebep olmamıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında (aynı mertebelerde KOİ giderimi) ortama Fe^{2+} ilavesi ile yürütülen Foto-Fenton prosesinin H_2O_2/UV-C prosesine göre NFEO arıtımında üstünlük sağlamadığı söylenebilmektedir.



Şekil 3.70. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0



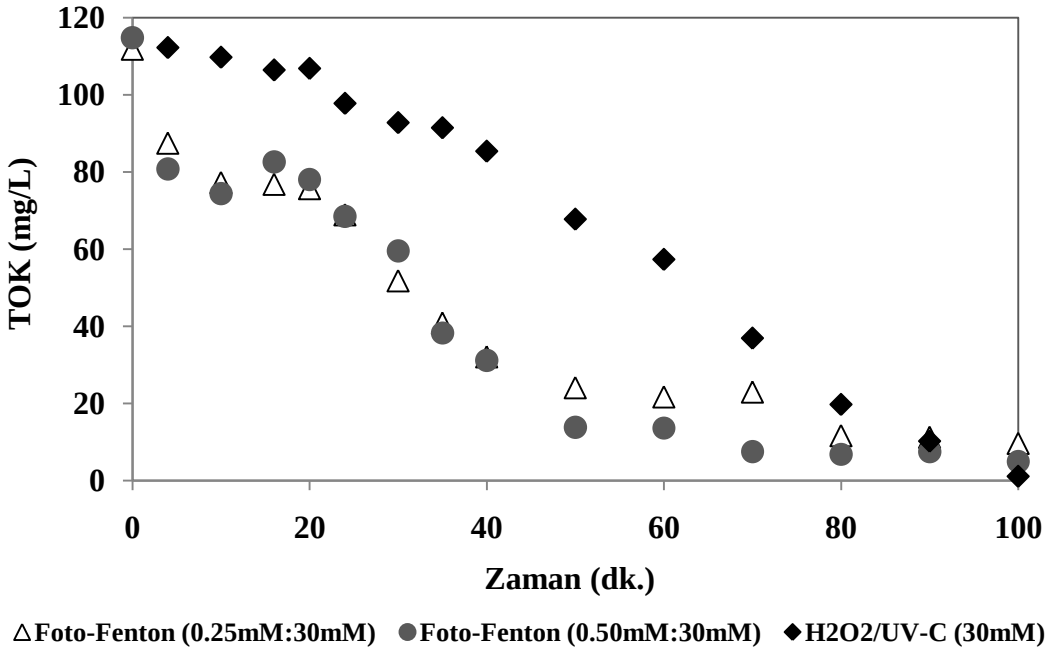
Şekil 3.71. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0

NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleriyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dC/dt = k_{KOİ} \times KOİ$). Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarıyla yürütülen Foto-Fenton deneylerinden elde edilen hız katsayıları Tablo 3.21'de, H_2O_2/UV-C (30 mM) arıtılabilirlik çalışmalarından elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablodan'dan görüldüğü üzere çalışılan her iki Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton prosesi için elde edilen birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları, H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen hız katsayısının yaklaşık olarak 1.5 katıdır. En yüksek KOİ giderim hız katsayısı 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için 0.0315 dk^{-1} olarak 0.99 korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir. NFEO'nun Foto-Fenton prosesi ile arıtımında ana maddenin giderim profillerinde de görülen ve Fe^{3+} iyonlarının foto-indirgenmesi yoluyla $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin artış göstermesi ve karanlık Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonlar sırasında $HO^{\bullet}$ radikali üretiminin olumlu katkısı, AS'de olduğu gibi belirgin olarak NFEO'nun arıtımında da görülmektedir. Bununla birlikte AS model kirleticileri için yürütülen Foto-Fenton deneylerinde artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile giderim verimlerinde ve giderim hız katsayılarında elde edilen iyileşme, NFEO model kirleticisinin Foto-Fenton prosesi ile arıtımında görülmemiştir.

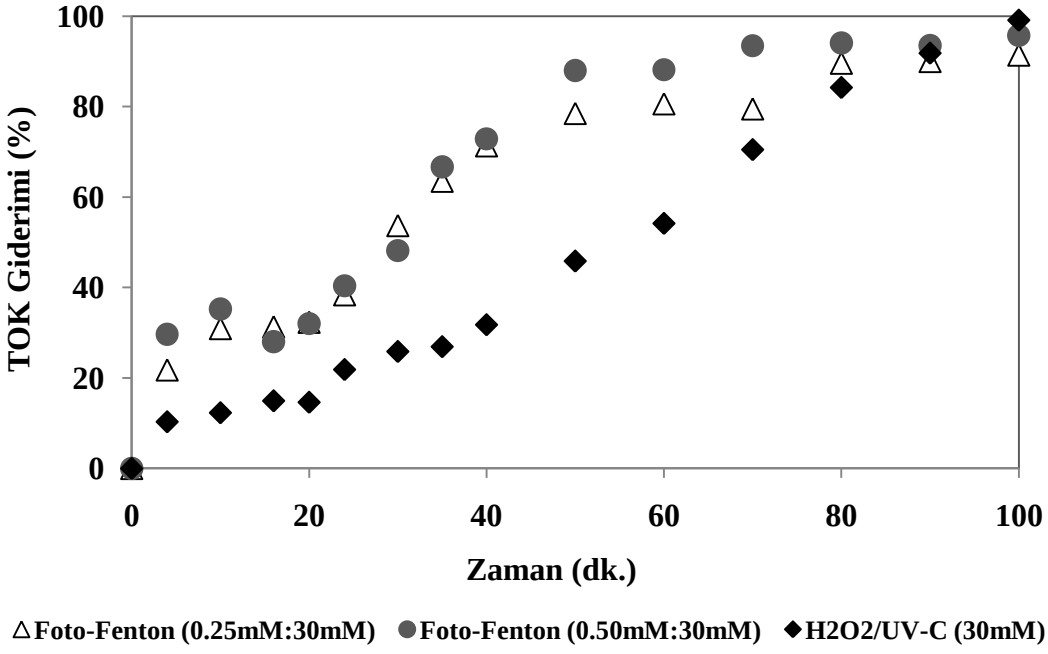
Tablo 3.21. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ azalması için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.0206	0.99
0.25	30	0.0302	0.99
0.50	30	0.0315	0.99

0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında (H_2O_{2o}=30 mM) NFEO model kirleticisi için yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışmalarında elde edilen TOK azalmaları ve TOK giderim verimleri Şekil 3.72 ve 3.73' te H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o} = 30 mM) prosesi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton deneyinde 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 91 TOK giderimi bulunmuştur. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM olması durumunda ise aynı reaksiyon süresi sonunda % 96 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte H_2O_2/UV-C prosesinin uygulanması durumunda 100 dk sonunda % 99 gibi çok yüksek bir TOK giderim verimine ulaşılmıştır.



Şekil 3.72. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.73. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 117 mg/L; pH = 3.0

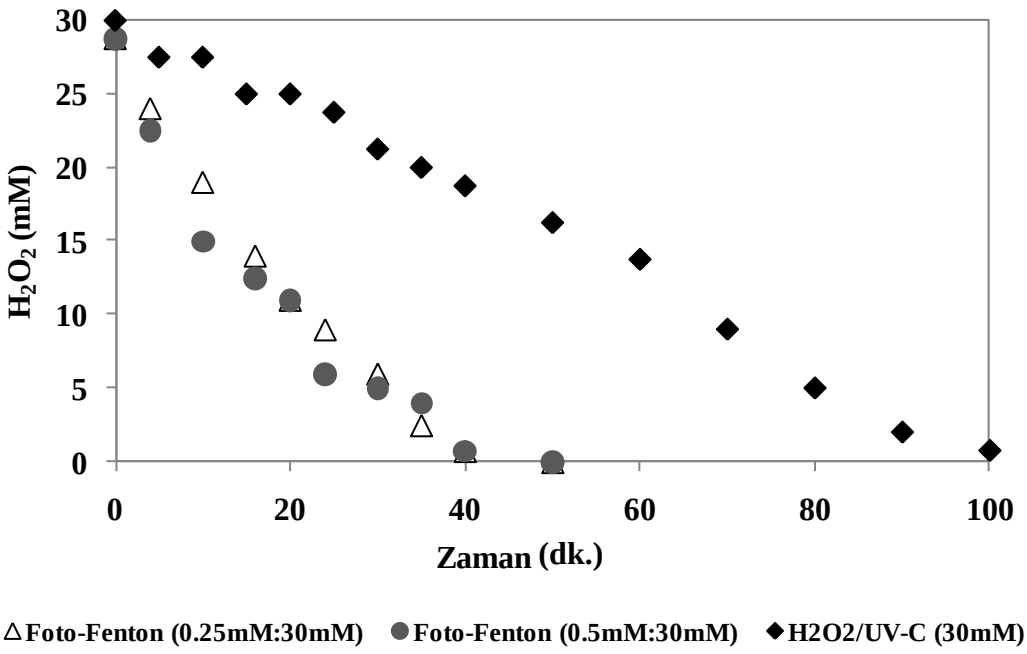
H_2O_2/UV-C prosesine benzer şekilde Foto-Fenton prosesi için TOK giderimleri sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermektedir. Her iki proses için hesaplanan TOK giderim hız katsayıları Tablo 3.22'de verilmektedir. Tablodan görüldüğü üzere 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde TOK giderim hızı diğer proseslere oranla yüksek olup 2.091 mg L^{-1} dk^{-1} değerini almaktadır. 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda ise bu değer 1.452 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmuştur. H_2O_2/UV-C prosesinde ise sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısı 1.3515 mg L^{-1} dk^{-1} değerindedir. Foto-Fenton prosesinde elde edilen TOK giderim hız katsayıları artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile artmakta fakat çalışılan reaksiyon süresi (100 dk) ulaşılan TOK giderim verimleri aynı mertebelerde kalmaktadır. Elde edilen TOK giderim verimleri (> % 90) göz önünde tutularak NFEO'nun arıtımında H_2O_2/UV-C prosesinin gerek işletim kolaylığı gerekse maliyetler açısında Foto-Fenton prosesine göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Tablo 3.22. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} $dk.^{-1}$)**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	1.3515	0.99
0.25	30	1.452	0.99
0.50	30	2.091	0.99

H_2O_2

Şekil 3.74' te NFEO model kirleticisi için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleri için zamana karşı elde edilen H_2O_2 knsantrasyonlarındaki azalmalar verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarının kullanıldığı Foto-Fenton deneylerinde H_2O_2 tüketim hızı aynı mertebelerdedir. Bununla birlikte H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesindeki H_2O_2 tüketim hızı Foto-Fenton prosesine göre oldukça düşük kalmaktadır.

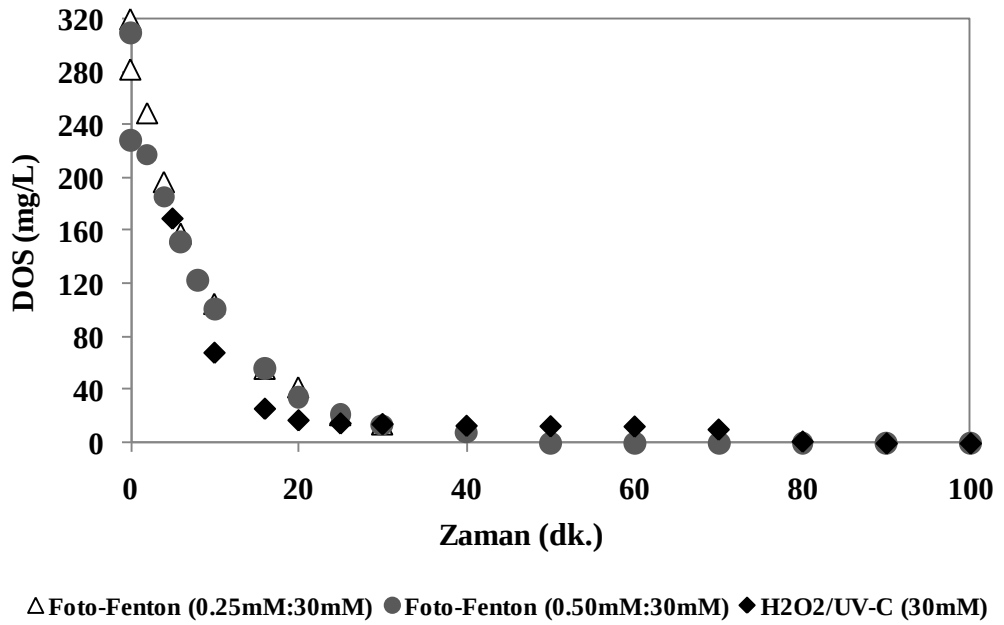


Şekil 3.74. NFEO'nun Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımı için ön arıtılabilirlik deneylerinde zamana karşı elde edilen H_2O_2 değerindeki azalmalar $NFEO_o$ = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK = 117 mg/L, 0.25-0.50 mM Fe^{2+}; 30 mM H_2O_2, pH_o = 3.0

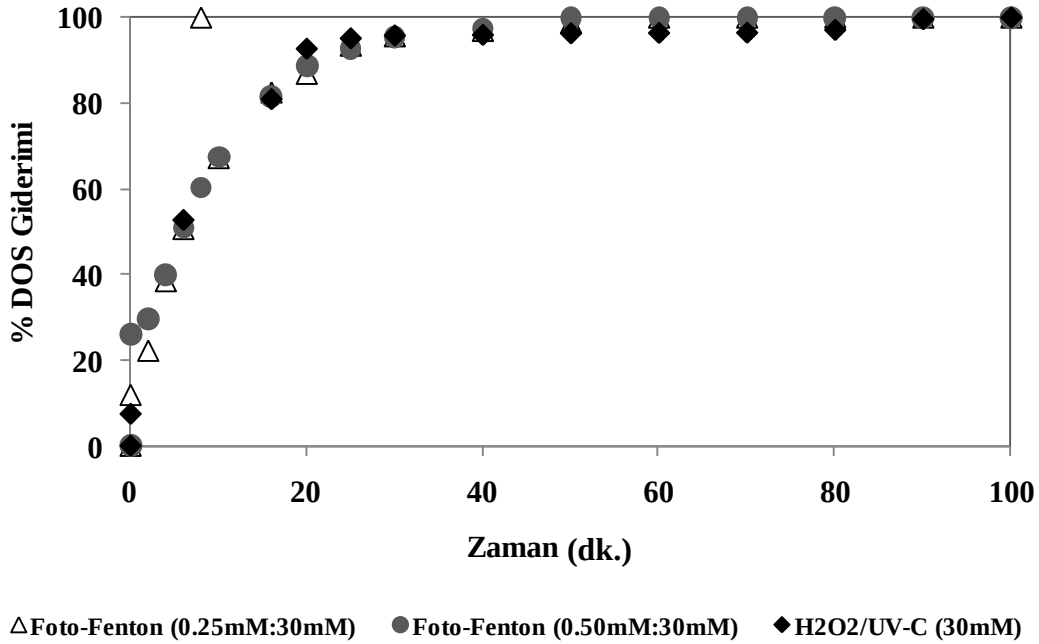
3.2.2.2. DOS' un Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

Şekil 3.75 ve 3.76'da DOS model kirleticisi için Foto-Fenton prosesi ile elde edilen ana madde bazındaki azalmalar ve giderim verimleri H_2O_2/UV-C (H_2O_2=30 mM) prosesi ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi H_2O_2/UV-C prosesi ile % 100 DOS giderimi 100 dakikada tamamlanmaktadır. 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında yürütülen Foto-Fenton prosesi ile % 100 DOS giderimi için gerekli reaksiyon süresi 50 dk'ya düşmüştür. Bununla birlikte gerek DOS azalma profillerinden gerek DOS giderim (%) profillerinden de görüleceği üzere H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri arasında belirgin bir fark görülmemektedir.



Şekil 3.75. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 329 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.76. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde giderim verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 329 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/LpH = 3.0

Tablo 3.23 de H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için hesaplanan birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları verilmektedir. Tablodan görüldüğü üzere en yüksek giderim hız

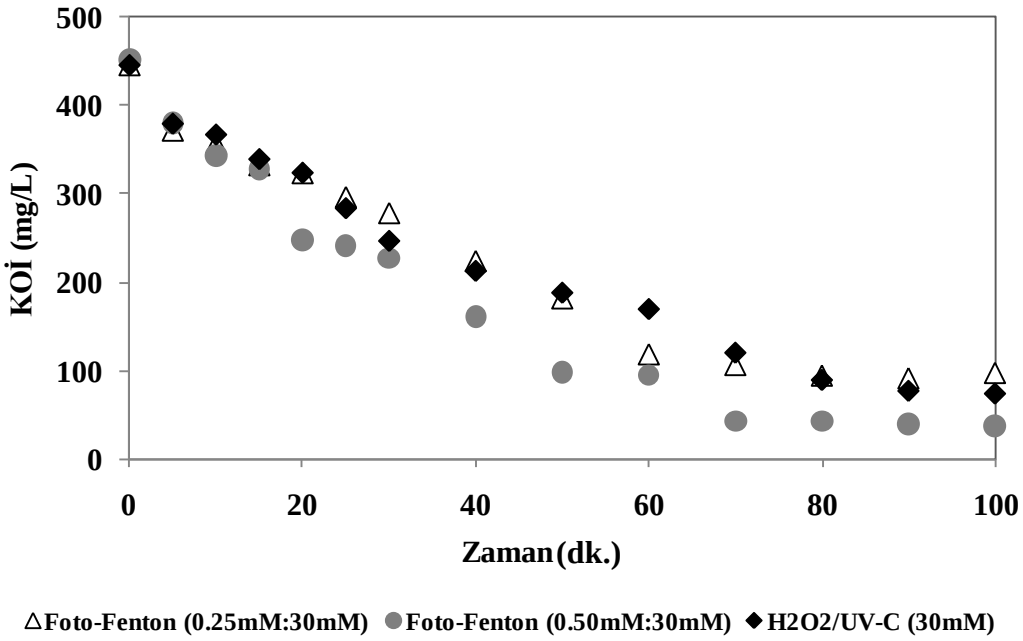
katsayısı 0.1500 dk^{-1} olarak 0.99 korelasyon katsayısı ile H_2O_2/UV-C prosesi için bulunmaktadır. Reaksiyon ortamına Fe^{2+} ilavesi DOS giderim hız katsayısını beklenenin tersine artırmamış buna mukabil bir düşüşe sebep olmuştur. Elde edilen sonuçlar ışığında Foto-Fenton prosesinin bu tür YAM'ın giderimini iyileştirmediğini söylemek mümkün olmaktadır.

Tablo 3.23. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları

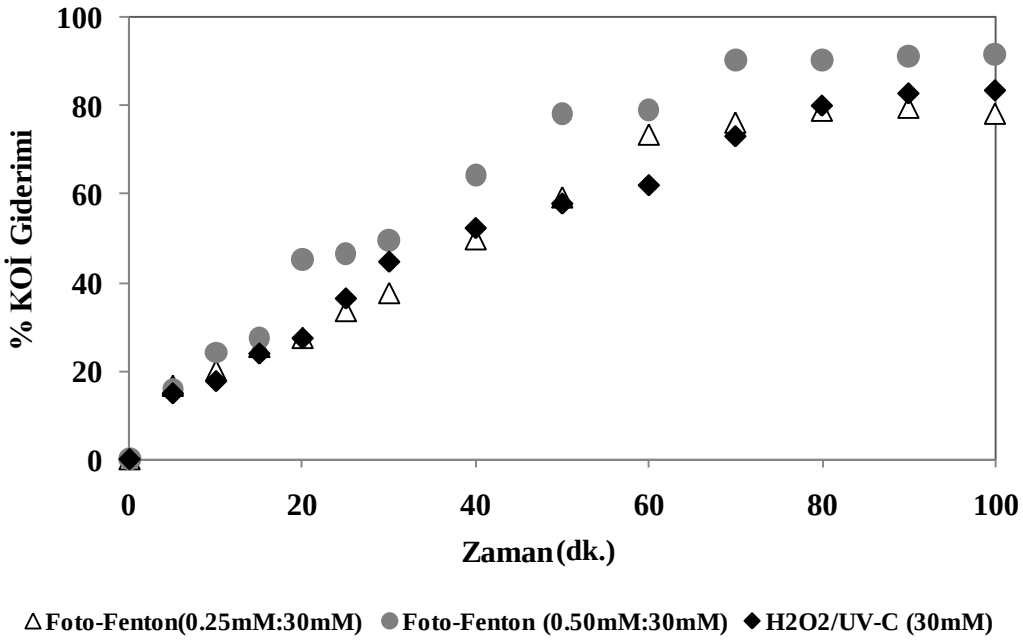
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{DOS} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.1500	0.99
0.25	30	0.1038	0.99
0.50	30	0.1016	0.99

KOİ ve TOK

Şekil 3.77 ve 3.78'de verilen zamana karşı KOİ azalmaları ve KOİ giderim verimleri incelendiğinde ana maddede karşımıza çıkan giderim profiline çok benzer bir yapı görülmektedir. Şekillerden görüldüğü üzere 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Foto-Fenton prosesi için 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda % 92, 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için % 78, H_2O_2/UV-C prosesi için % 84 KOİ giderim verimleri elde edilmektedir. KOİ giderimleri için hesaplanan hız katsayıları incelendiğinde (bkz. Tablo 3.24) ise en yüksek KOİ giderim hız katsayısı Foto-Fenton prosesi için 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilmiştir (0.025 dk^{-1}). Bunu, 30 mM H_2O_2 konsatrasyonunda yürütülen H_2O_2/UV-C prosesi (0.0183 dk^{-1}) takip etmiştir. 0.25 mM Fe^{2+} konsantrasyonda yürütülen Foto-Fenton deneyinde ise KOİ giderim hız katsayısı 0.0172 dk^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 3.77. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0

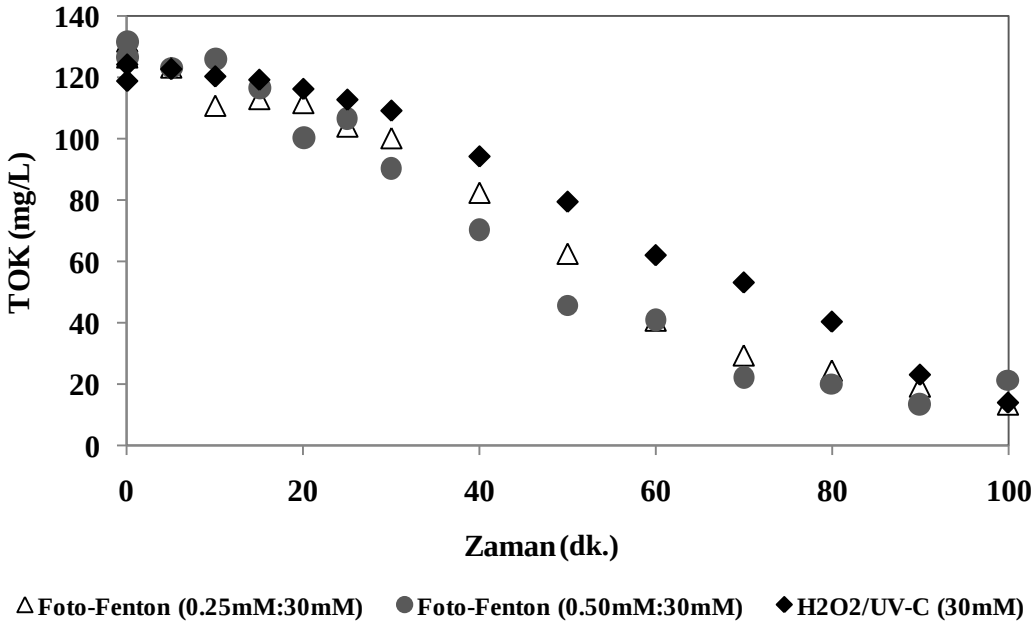


Şekil 3.78. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalma verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0

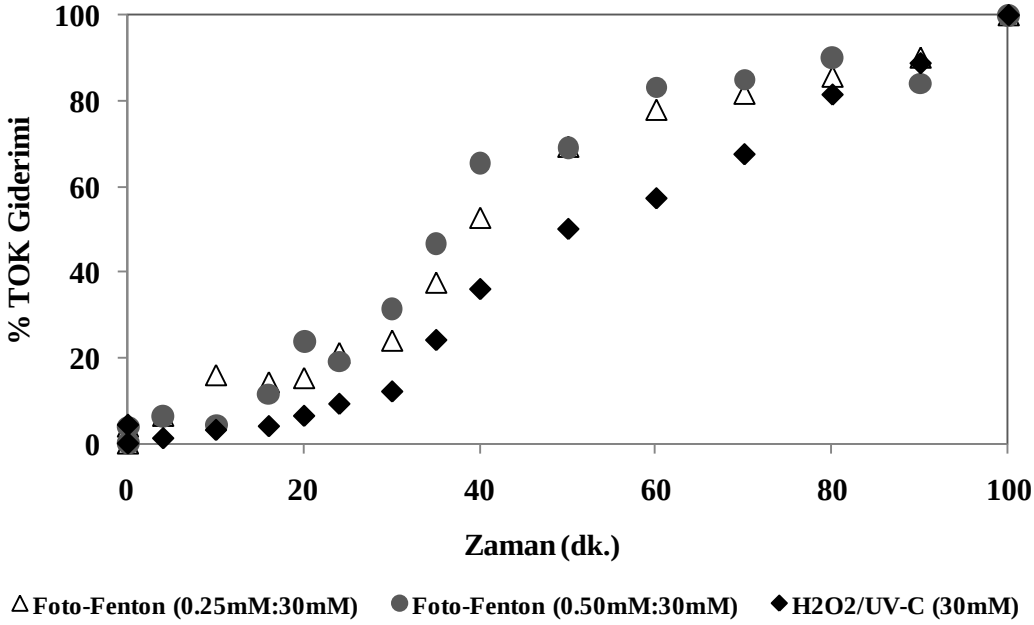
Tablo 3.24. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ giderimi için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.0183	0.99
0.25	30	0.0172	0.99
0.50	30	0.025	0.99

Şekil 3.79 ve 3.80'de verilen zamana karşı TOK azalmaları ve giderimleri incelendiğinde çalışılan ileri oksidasyon prosesleri ile 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tam mineralizasyon sağlanmıştır. Reaksiyon ortamına Fe^{2+} iyonlarının ilavesi ile yürütülen Foto-Fenton prosesinin verim artırıcı etkisi DOS model kirleticisinin mineralizasyonunda görülmemektedir.



Şekil 3.79. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.80. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK giderim verimleri. Deneysel Koşullar: DOS_o = 216 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 129 mg/L; pH = 3.0

H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için elde edilen sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayıları Tablo 3.25'te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere 0.5 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda çalışılan Foto-Fenton prosesi ile DOS arıtımında TOK giderim hız katsayısı 1.4801 mg L^{-1} dk^{-1} olarak elde edilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM'a düşürülmesi ile elde edilen 1.1844 mg L^{-1} dk^{-1}değerindeki hız katsayısı H_2O_2/UV-C prosesi için elde edilen değerden (1.3121 mg L^{-1} dk^{-1}) daha düşüktür. Elde edilen bu sonuçlar ışığında DOS'un arıtımında H_2O_2/UV-C prosesinin gerek işletim kolaylığı gerekse maliyetler açısında Foto-Fenton prosesine göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılabilmektedir.

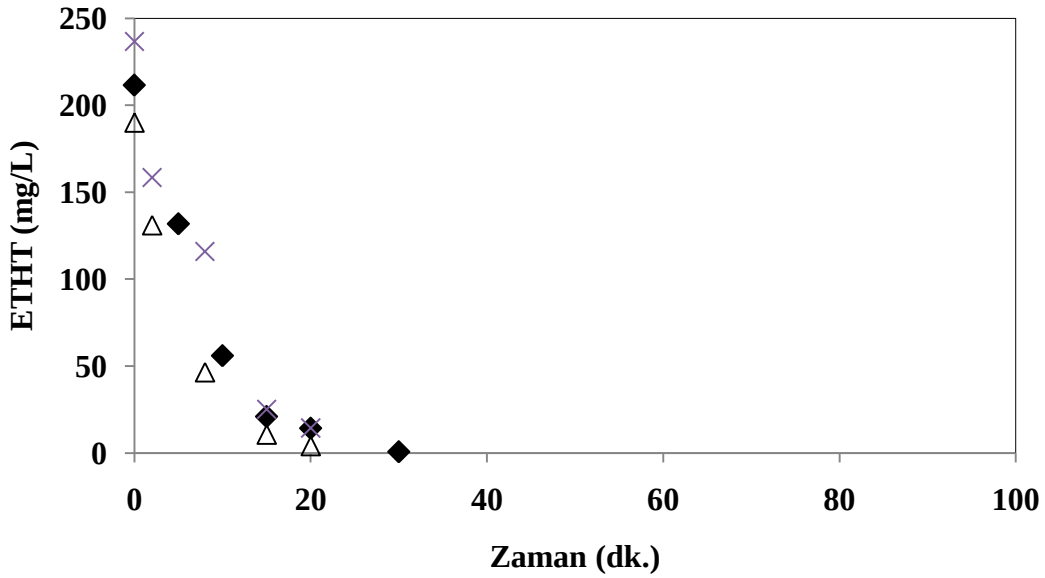
Tablo 3.25. DOS'un Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	1.3121	0.99
0.25	30	1.1844	0.99
0.5	30	1.4801	0.99

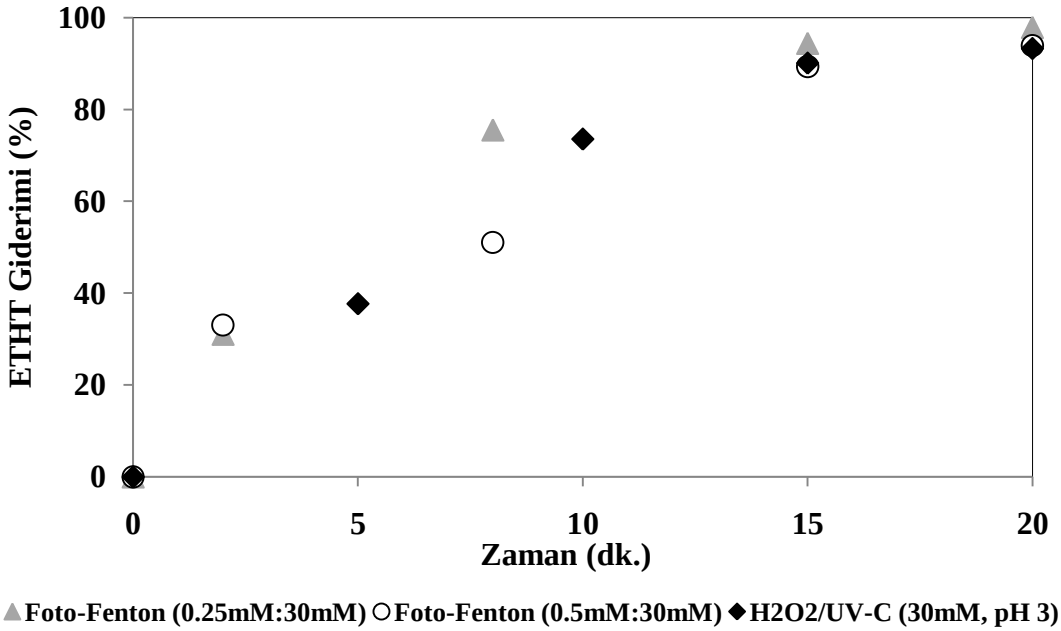
3.2.2.3. ETHT'nin Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) Prosesi ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Ana madde

Şekil 3.81 ve 3.82'de ETHT model kirleticisi için Foto-Fenton prosesi ile elde edilen ana madde bazındaki zamana karşı azalmalar ve giderim verimleri, H_2O_2/UV-C (H_2O_2 = 30 mM) prosesi ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Foto-Fenton prosesleri, Fe^{2+} iyonlarının hızlandırıcı etkisini araştırmak üzere, 0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında yürütülen Foto-Fenton prosesi ve H_2O_2/UV-C prosesi ile > % 94 ETHT giderimleri 20 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda en yüksek ETHT giderim verimi % 99 değeri ile H_2O_2/UV-C prosesi ile sağlanmıştır.



Şekil 3.81. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı ana madde azalması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.82. ETHT'nin H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton ve prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı % YAM giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0

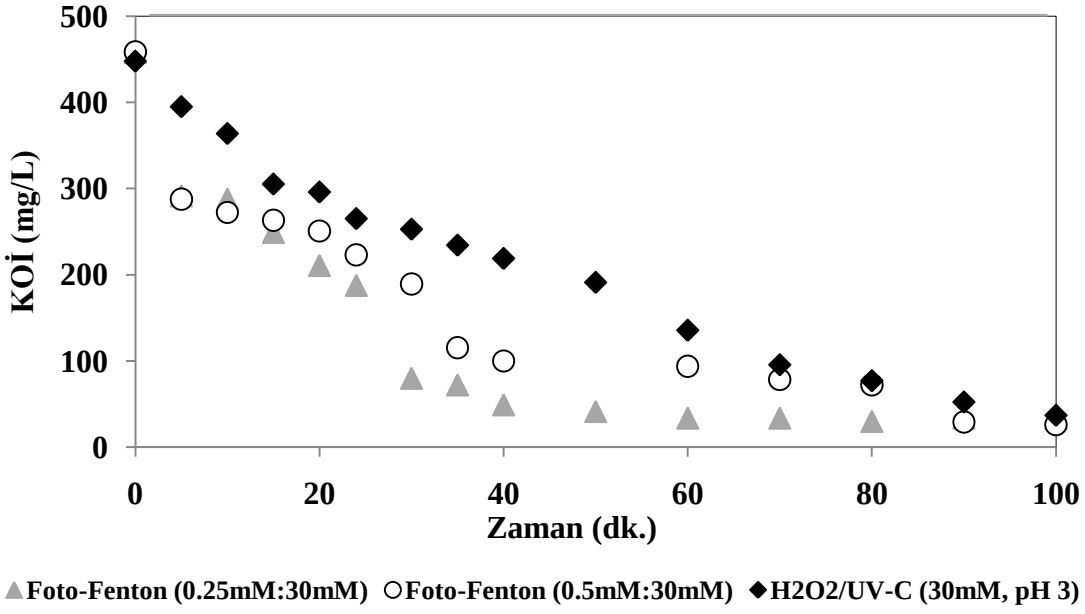
H_2O_2/UV-C ve Foto-Fenton prosesleri için elde edilen birinci dereceden ana madde giderim hız katsayıları Tablo 3.26'da verilmiştir. 30 mM H_2O_2 konsantrasyonu ile yürütülen H_2O_2/UV-C prosesi ile elde edilen ana madde giderim hız katsayısı (0.1464 dk^{-1}) ortama Fe^{2+} iyonlarının (0.25 mM) ilave edilmesiyle 0.1930 dk^{-1} değerine yükselmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.50 mM'a çıkarılması durumunda ise ETHT giderim hız katsayısı 0.1397 dk^{-1} değerine düşmüştür. Katalizör görevi gören Fe^{2+} konsantrasyonundaki artışla beraber giderim hızının ve veriminin artması beklenen bir durumdur. Ancak bir noktadan sonra, fazla Fe^{2+}'nin $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girip reaksiyon verimini düşürdüğü bilinmektedir (Tang, 1996) (Denklem 3.4). Bu etki ETHT model kirleticisinin Foto-Fenton prosesi ile arıtımında 0.50 mM Fe2+ konsantrasyonunun kullanılması durumunda ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte 20 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen % 94'ün üzerindeki ETHT giderim verimleri ışığında diğer YAM'a benzer şekilde Foto-Fenton prosesinin ETHT'nin giderim hızlarını ve verimlerini H_2O_2/UV-C prosesine nazaran belirgin şekilde arttırmadığını söylenebilmektedir.

Tablo 3.26. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında ana madde için elde edilen hız katsayıları.

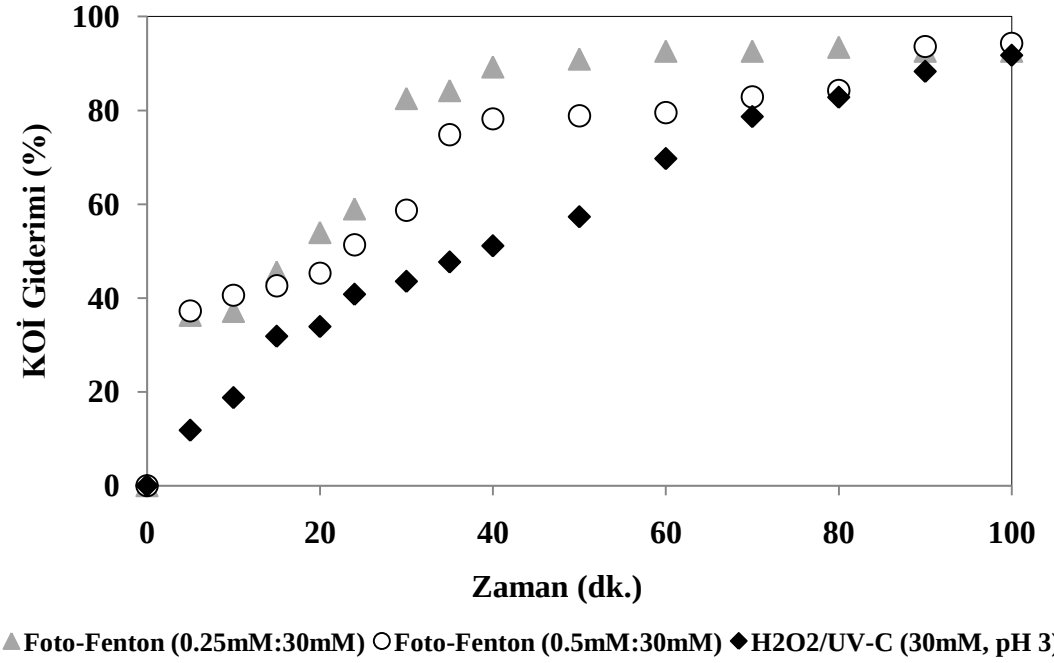
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{ETHT} (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.1464	0.99
0.25	30	0.1930	0.99
0.50	30	0.1397	0.99

KOİ ve TOK

YAM grubuna dahil ETHT model kirleticisi için Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile elde edilen KOİ konsantrasyonunda zamana karşı meydana gelen azalma Şekil 3.84'te ve elde edilen giderim verimleri ise Şekil 3.85'te verilmiştir. 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda ve 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 100 dk. sonunda KOİ % 94 giderilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.25 mM değerine indirilmesi durumunda KOİ giderim verimi % 93 olarak bulunmaktadır. Bununla birlikte 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuyla gerçekleştirilen H_2O_2/UV-C ile ileri oksidasyon deneyinde 100 dk. sonunda % 92 KOİ giderimi elde edilmiştir. Foto-Fenton prosesi ile KOİ giderim verimlerinde belirli bir artış sağlanmışsa da çalışılan reaksiyon süresi sonunda (100 dk.) ulaşılan aynı mertebe giderim verimleri göz önünde tutulursa, bu tatmin edici seviyede değildir.



Şekil 3.83. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ azalması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0



Şekil 3.84. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı KOİ giderim verimleri. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH = 3.0

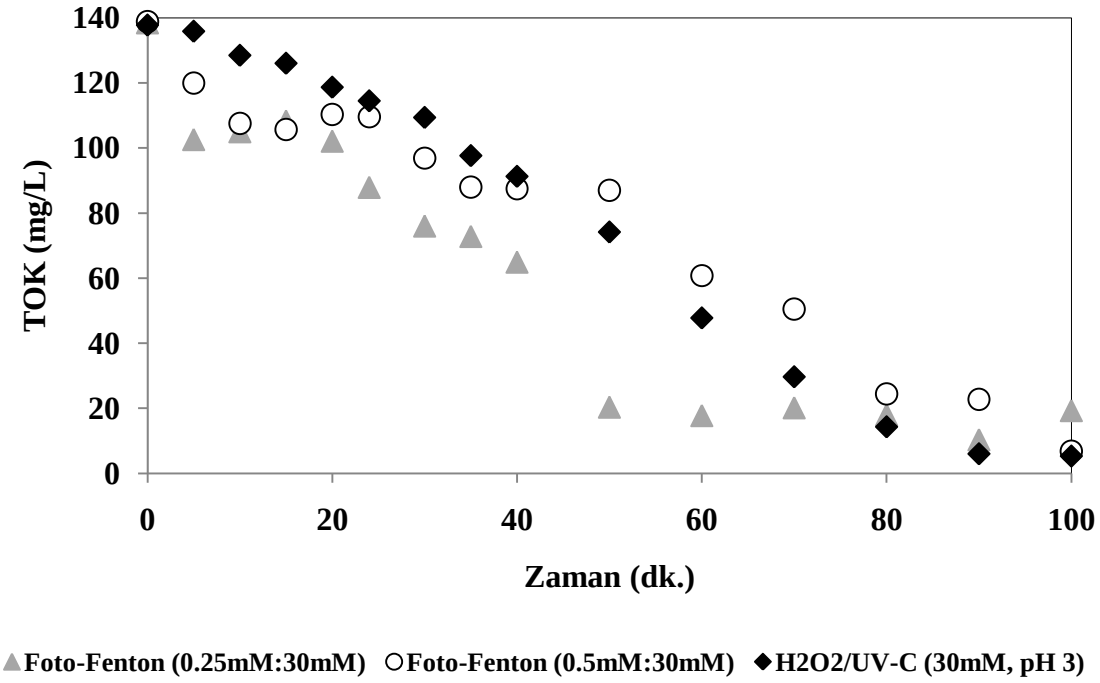
Tablo 3.27'de çalışılan tüm Fe^{2+} konsantrasyonları için hesaplanan birinci dereceden KOİ giderim hız katsayıları, ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile giderimi için elde edilen hız katsayısı ile karşılaştırılmıştır. Tablo 3.27'de görüldüğü üzere Foto-Fenton prosesi ile ETHT giderimi için hesaplanan KOİ giderim hız katsayıları yüksek korelasyon katsayıları ile aynı seviyede bulunmuştur. Elde edilen hız katsayıları değerlendirildiğinde de ETHT'nin H2O2/UV-C prosesi ile arıtımının, Foto-Fenton prosesine göre gerek işletme kolaylığı gerekse maliyetler göz önünde tutularak avantajlı olduğu açıkça söylenebilmektedir.

Tablo 3.27. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında KOİ giderimi için elde edilen hız katsayıları

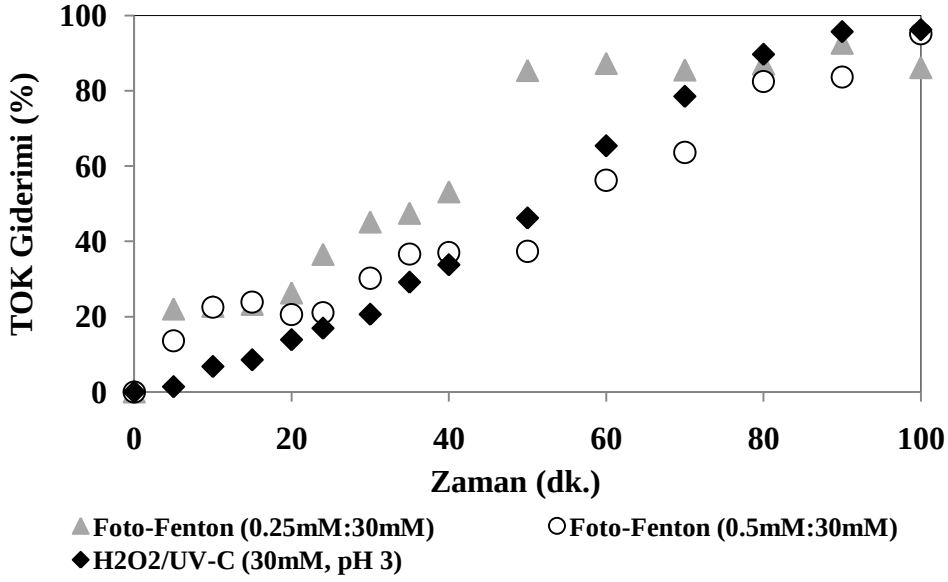
Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**$k_{KOİ}$ (dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	0.021	0.99
0.25	30	0.021	0.99
0.50	30	0.019	0.99

0.25 ve 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında (H_2O_{2o} = 30 mM) yürütülen Foto-Fenton deneysel çalışmalarında elde edilen zamana karşı TOK azalmaları ve giderim verimleri sırası ile Şekil 3.85 ve 3.86'da H_2O_2/UV-C (H_2O_{2o} = 30 mM) prosesi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. 0.50 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen Foto-Fenton ve H2O2/UV-C

prosesleri ile 100 dakikalık reaksiyon süresi sonunda aynı seviyede TOK giderimi (% 95) elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına Fe^{2+} iyonlarının ilavesi ile ETHT'nin mineralizasyonunda bir iyileşmenin istenen seviyede elde edilemediği bu sonuçlar ışığında söylenebilmektedir.



Şekil 3.85. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı TOK azalması. Deneysel Koşulları: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH_o = 3.0



Şekil 3.86. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında zamana karşı % TOK giderim verimleri. Deneysel Koşulları: $ETHT_o$ = 213 mg/L; $KOİ_o$ = 450 mg/L; TOK_o = 138 mg/L; pH_o = 3.0

H_2O_2/UV-C prosesine benzer olarak Foto-Fenton prosesi için de TOK giderimleri sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum göstermektedir. Her iki proses için elde edilen hız katsayıları Tablo 3.28'te verilmektedir. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi (H_2O_2 = 30 mM) ile arıtımı için elde edilen sıfırıncı dereceden TOK giderim hız katsayısı 1.008 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmaktadır. Reaksiyon ortamına Fe^{2+}'nın ilavesi ile $HO^{\bullet}$ radikali konsantrasyonunun arıtışına paralel olarak TOK giderim hız katsayılarında da artış meydana gelmiştir. 0.25 mM ve 0.50 mM Fe^{2+} kosantrasyonları için hız katsayıları sırası ile 1.410 ve 1.547 mg L^{-1} dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Foto-Fenton prosesi ile TOK giderim hız katsayılarında belirli bir artış sağlanmışsa da çalışılan reaksiyon süresi sonunda (100 dk.) ulaşılan aynı mertebe TOK giderim verimleri göz önünde tutulursa, bu tatmin edici seviyede değildir. Elde edilen sonuçlar ışığında ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının, gerek ana madde ve KOİ giderimleri gerekse mineralizasyonu gösteren TOK giderimleri dikkate alındığında Foto-Fenton prosesi göre avantajlı olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 3.28. ETHT'nin Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile fotokimyasal arıtımında TOK giderimi için elde edilen hız katsayıları

Fe^{2+} Konsantrasyonu (mM)	**Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**
-	30	1.008	0.99
0.25	30	1.410	0.98
0.50	30	1.547	0.98

4. BÖLÜM: AS ve YAM'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliklerinin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi, Optimizasyonu ve Toksisitelerinin Aktif Çamur İnhibisyon Testiyle Belirlenmesi

4.1.AS ve YAM'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliklerinin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu

4.1.1. AS

4.1.1.1. Ana Madde Giderimlerin Modellenmesi

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

CYY tarafından belirlenen deney setlerine uygun olarak 150-750 mg/L KOİ eşdeğerinde hazırlanan HA çözeltileri ile Foto-Fenton oksidasyonu deneyleri yürütülmüştür. Foto-Fenton oksidasyonu ön deneylerine ait sonuçlar değerlendirildiğinde HA'nın kısa zamanda parçalanarak oksidasyon ara ürünlerine dönüştüğü, reaksiyonun ilerleyen sürelerinde ise yüksek oranlarda (>% 95) mineralize olduğu saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında % HA giderimi için proses bağımsız değişkenlerinden olan reaksiyon süresi (X_1), 0-15 dakika aralığında modellenmiştir. Tablo 4.1'de dört faktöriyel ve beş seviyeden oluşan model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen % ana madde (HA) giderimleri sunulmaktadır. Modelce belirlenen deneylerin yürütülmesinden sonra elde edilen sonuçlar kullanılarak bağımlı çıktılar ve bağımsız değişkenler arasında ampirik bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki ikinci dereceden polinomal eşitliklerle ifade edilmiştir. Oluşturulan polinomal eşitlikler, kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler kullanılarak iki şekilde gösterilmektedir. % HA giderimine ait polinomal eşitlikler hem kodlanmış (Denklem 4.1) hem de gerçek (Denklem 4.2) değişkenler cinsinden aşağıda sunulmuştur;

$$\text{HA giderimi (\%)} = 91.60 + 0.69 \times X_1 + 1.04 \times X_2 + 1.08 \times X_3 + 0.50 \times X_4 + 0.098 \times X_1 \times X_2 - 5.625 \times 10^{-3} \times X_1 \times X_3 + 0.17 \times X_1 \times X_4 - 0.94 \times X_2 \times X_4 + 0.42 \times X_2 \times X_3 + 0.40 \times X_4 \times X_3 + 0.44 \times (X_1)^2 + 0.99 \times (X_2)^2 - 0.041 \times (X_3)^2 + 0.65 \times (X_4)^2 \quad (4.1)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{HA giderimi (\%)} = 101.28125 - 0.91292 \times t_r - 0.024269 \times KOİ_o - 0.11187 \times H_2O_2 - 11.35208 \times Fe^{2+} + 2.18056 \times 10^{-4} \times t_r \times KOİ_o - 1.87500 \times 10^{-4} \times t_r \times H_2O_2 + 0.27604 \times t_r \times Fe^{2+} + 2.81250 \times 10^{-4} \times KOİ_o \times H_2O_2 - 0.031396 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 0.19969 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 + 0.049178 \times (t_r)^2 + 4.40602 \times 10^{-5} \times (KOİ_o)^2 - 4.11458 \times 10^{-4} \times (H_2O_2)^2 + 16.25260 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.2)$$

(3 dk. $\leq t_r \leq$ 15 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

Tablo 4.1. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % HA giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No:	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)	Y_1-HA Giderimi (%)
1	12	600	20	0.8	95
2	6	600	40	0.8	96
3	12	600	40	0.4	97
4	9	450	30	1.0	95
5	12	600	20	0.4	97
6	12	600	40	0.8	97
7	9	150	30	0.6	91
8	6	600	40	0.4	97
9	9	450	30	0.6	92
10	6	600	20	0.8	92
11	6	300	20	0.4	93
12	12	300	20	0.4	93
13	9	450	30	0.6	92
14	9	450	30	0.2	89
15	9	450	50	0.6	94
16	6	300	40	0.4	92
17	3	450	30	0.6	89
18	12	300	40	0.4	93
19	6	300	40	0.8	94
20	12	300	40	0.8	95
21	15	450	30	0.6	94
22	9	750	30	0.6	96
23	6	300	20	0.8	94
24	6	600	20	0.4	96
25	9	450	10	0.6	85
26	12	300	20	0.8	94

Kodlanmış değişkenler cinsinden verilen denklemlerde bağımsız değişkenlerin önlerindeki katsayılar bu değişkenlerin proses üzerine etkileri hakkında fikir vermektedir. Katsayıların mutlak değerlerinin büyüklüğü, gösterdikleri etkinin kuvvetini belirtirken, katsayı önündeki "+ ve –" işaretleri ise etkinin pozitif ya da negatif olduğunu ifade etmektedir. Denklem 4.1'den görüleceği üzere en büyük katsayı (+1.08), başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunu belirten X_3'e ait olup, bu etkileşimin HA giderimi üzerindeki etkisi pozitif yöndedir. X_2 kodu ile ifade edilen giriş KOİ değerinin, % HA giderimi üzerindeki etkisi de, reaksiyon süresi ve Fe^{2+} konsantrasyonu parametrelerine göre daha belirgindir. Giriş KOİ değerine ait katsayı ve işaret, (+1.04), bu değişkenin HA giderimini olumlu yönde etkilediğine işaret etmektedir. Genel olarak % HA giderimine etki eden ve proje kapsamında incelenen Foto-Fenton bağımsız değişkenlerinin önündeki katsayıların düşük değerlere sahip olduğu, ana madde gideriminin seçilen proses değişkenlerinden çok önemli derecede etkilenmediği söylenebilmektedir.

Önerilen modelin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacıyla varyans analizinden (ANOVA) faydalanılmıştır. Varyans analizinde, bir ya da daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılmakta ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde anlamlı olup olmadığı test edilmektedir. Tablo 4.2'de, % HA giderimi için oluşturulan modelin ANOVA sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % HA giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
HA Giderimi (%)					
Model	117.38	14	8.38	1.04	0.4818
Kalan	88.61	11	8.06		
Uyumsuzluk	88.61	10	8.86		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.5698$	Yeterli Hassasiyet = 3.886				

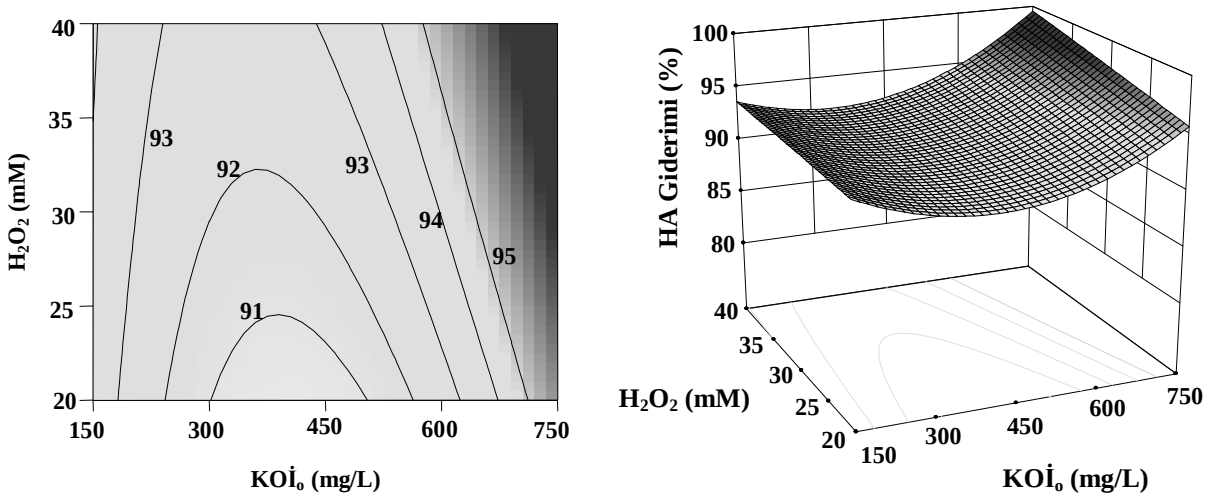
F-Değeri (Fisher değeri), istatistiksel olarak, bağımsız değişkenlerin değişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F-Değeri ne kadar büyükse, değişkenler değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyor anlamına gelmektedir (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). % HA giderimi için bulunan F-değeri 1.04 olup bu değer, % 48.18 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir (P>F = 0.4818). P>F değerinin 0.05 ten küçük olması model tahminlerinin anlamlı, 0.1'den büyük olması ise anlamsız olduğunu göstermektedir (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). Tablo 4.2'de verilen F-Değeri ve P>F parametrelerinden anlaşılacağı üzere oluşturulan modelin % HA giderimi için yaptığı tahminler yeterli anlamlılıkta değildir. Modelin doğruluğunu tanımlayan bir diğer parametre yeterli hassasiyet olup bu değerin 4'ten büyük olması istenmektedir (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). HA giderimi için bulunan 3.886 değeri, model denkleminin deneysel sonuçların tahmininde yeterli hassasiyette olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.2'de yer alan korelasyon katsayısı (R^2) değeri ise, bağımlı değişkendeki değişimlerin bağımsız değişkenler ve onların etkileşimleriyle ne derece açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). R^2 her zaman 0-1 arasında olup, bu değerin 1'e yakın olması, bağımlı değişkende meydana gelen değişimlerin bağımsız değişken(ler) tarafından açıklanabilirliğinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. % HA giderimi için oluşturulan modelde R^2 değeri 0.5698 olarak bulunmuştur. Ölçümlerin yapıldığı 358 nm

dalga boyunda HA molekülü en yüksek absorbans değerini vermektedir. Bununla birlikte HA molekülünde meydana gelen en ufak bir yapı değişikliği ana maddenin ortamda mevcut olmasına rağmen 358 nm dalga boyunda ölçülememesine sebep olmaktadır. ANOVA sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, ana madde ölçümlerinin yeterli hassasiyette yapılamaması, % HA giderimi için oluşturulan modelinin gerçeği yansıtmadaki başarısını olumsuz etkilemektedir.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % HA giderimi üzerine etkisi

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda seçilen bağımsız değişkenlerin ($KOİ_o$, H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları) % ana madde (HA) giderimi üzerindeki etkileri program tarafından oluşturulan iki boyutlu kontür ve üç boyutlu cevap yüzey grafikleri ile şematik olarak sunulabilmektedir. Proses bağımsız değişkenlerinin ikili etkilerinin sistem performansı üzerine etkilerinin şematik olarak gösterildiği bu grafiklerde, ikili etkileri incelenen bağımsız değişkenler dışındaki değişkenler sabit olarak tutulmaktadır. Sabit başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu (0.6 mM) ve reaksiyon süresinde (9 dk.), giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren iki boyutlu kontür ve üç boyutlu cevap yüzey grafikleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



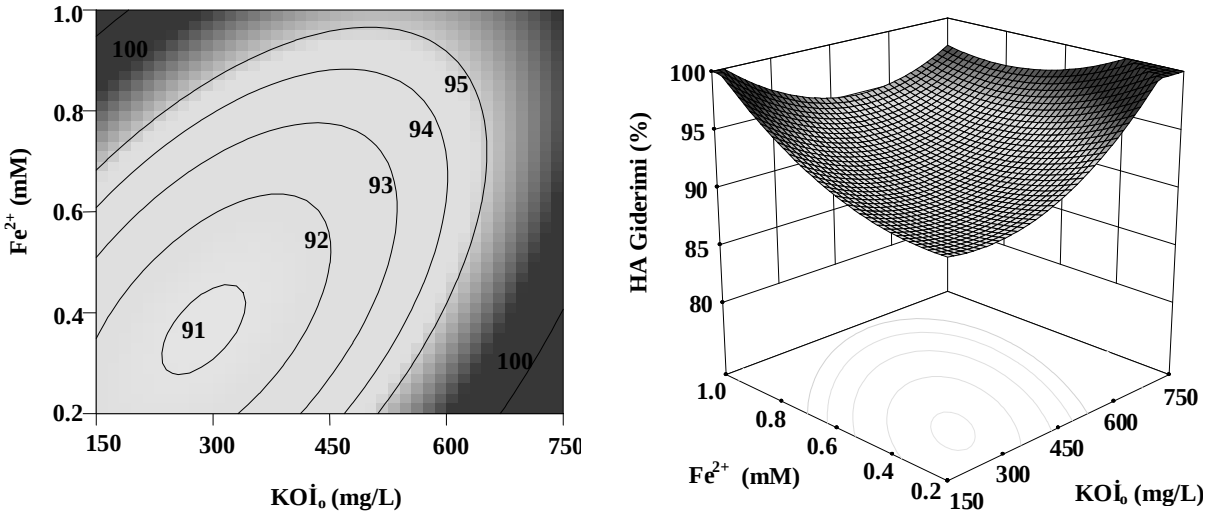
(a) **(b)**

Şekil 4.1. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 9 dk.; pH_o = 3.0

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere 9 dk. reaksiyon süresi sonunda elde edilen % HA giderimleri, artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonuyla birlikte artmaktadır. Seçilen proses parametrelerinden bağımsız olarak tüm koşullar için % 90 üzerinde bir HA giderimi elde edilmiş olup, bu durum ana maddenin molekül yapısının reaksiyonun ilk dakikalarında değiştiğine işaret etmektedir.

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % HA giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun ikili etkilerinin incelendiği grafikler oluşturulurken başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutulmuştur (H_2O_2 = 30 mM; t_r = 9 dk.)



(a) **(b)**

Şekil 4.2. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % HA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 9 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.2'den anlaşılacağı üzere HA gideriminde genel eğilim, giderim veriminin artan başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmasıdır. Şekil 4.1'de elde edilen sonuçlara benzer şekilde burada da tüm koşullar için HA giderimi % 90'ın üzerinde bulunmuştur.

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

Çalışma kapsamında HA'nın yanı sıra KA için de CYY ile belirlenen deney setlerine uygun olarak 150-750 mg/L $KOİ_o$ eşdeğerinde hazırlanan KA çözeltileri ile Foto-Fenton oksidasyonu deneyleri yapılmış ve % ana madde giderimi modellenmiştir. Dört faktöriyel ve beş seviyeden oluşan model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen % KA giderimleri Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 4.3. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KA giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No:	**X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)**	**X_2-$KOİ_o$ (mg/L)**	**X_3-H_2O_2 (mM)**	**X_4-Fe^{2+} (mM)**	**Y_1-KA Giderimi (%)**
1	20	600	40	0.4	65
2	40	600	20	0.4	80
3	20	300	20	0.4	81
4	30	450	50	0.6	93
5	40	300	40	0.4	100
6	30	750	30	0.6	77
7	30	150	30	0.6	100
8	20	300	40	0.4	87
9	20	600	20	0.8	75
10	30	450	30	1.0	93
11	30	450	30	0.6	90
12	50	450	30	0.6	100
13	20	300	20	0.8	89
14	20	300	40	0.8	93
15	40	600	40	0.4	87
16	20	600	20	0.4	70
17	40	300	20	0.8	100
18	20	600	40	0.8	81
19	10	450	30	0.6	64
20	40	300	40	0.8	100
21	30	450	30	0.6	90
22	30	450	10	0.6	81
23	30	450	30	0.2	76
24	40	600	20	0.8	88
25	40	300	20	0.4	95
26	40	600	40	0.8	92

KA için % ana madde gideriminin modellenmesi kapsamında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlarla oluşturulan ikinci dereceden polinomal eşitlikler, hem kodlanmış hem de gerçek değişkenler cinsinden sırası ile Denklem 4.3 ve Denklem 4.4 sunulmaktadır.

$$\text{KA Giderimi (\%)} = 89.60 + 7.11 \times X_1 - 6.41 \times X_2 + 2.09 \times X_3 + 3.69 \times X_4 + 0.69 \times X_1 \times X_2 - 0.99 \times X_1 \times X_4 \times + 0.28 \times X_1 \times X_3 + 0.98 \times X_2 \times X_4 - 0.24 \times X_2 \times X_3 - 6.250 \times 10^{-3} \times X_4 \times X_3 - 1.86 \times (X_1)^2 - 0.098 \times (X_2)^2 - 0.41 \times (X_3)^2 - 1.09 \times (X_4)^2 \quad (4.3)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{KA Giderimi (\%)} = 45.46375 + 1.83387 \times t_r - 0.067453 \times KOİ_o + 0.44637 \times H_2O_2 + 51.31875 \times Fe^{2+} + 4.62500 \times 10^{-4} \times KOİ_o \times t_r - 0.49687 \times Fe^{2+} \times t_r + 0.032708 \times KOİ_o \times Fe^{2+} - 1.62500 \times 10^{-4} \times KOİ_o \times H_2O_2 - 3.12500 \times 10^{-3} \times Fe^{2+} \times H_2O_2 + 2.81250 \times 10^{-3} \times H_2O_2 \times t_r - 0.018617 \times (t_r)^2 - 4.35185 \times 10^{-6} \times (KOİ_o)^2 - 4.11667 \times 10^{-3} \times (H_2O_2)^2 - 27.16667 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.4)$$

(10 dk. $\leq t_r \leq$ 50 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

Kodlanmış değerlere göre oluşturulan eşitlik (Denklem 4.3) incelendiğinde, % KA giderimi için "+7.11" olarak belirlenen X_1 değişkenine ait katsayının pozitif ve ayrıca diğer katsayılardan daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla % KA giderimini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin X_1 katsayısı ile ifade edilen reaksiyon süresi (t_r) olduğu anlaşılmaktadır. Giriş KOİ değeri için "-6.41" değerini taşıyan X_2 katsayısı, reaksiyon süresinden sonra % KA giderimini etkileyen en kuvvetli katsayıdır. Giriş KOİ değerine ait katsayının negatif oluşu bu parametrenin KA giderimi üzerindeki etkisinin "olumsuz"/negatif olduğuna işaret etmektedir.

% KA giderimi için oluşturulan modelin yeterliliğini ve duyarlılığını test etmek amacıyla yapılan ANOVA sonuçları Tablo 4.4'te sunulmaktadır. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunun CYY kullanılarak gerçekleştirilen modelleme çalışmalarında % KA giderimi çıktısı için elde edilen ANOVA sonuçlarının ayrıntılı incelemesi örnek olarak EK-2'de verilmektedir.

Tablo 4.4. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KA giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

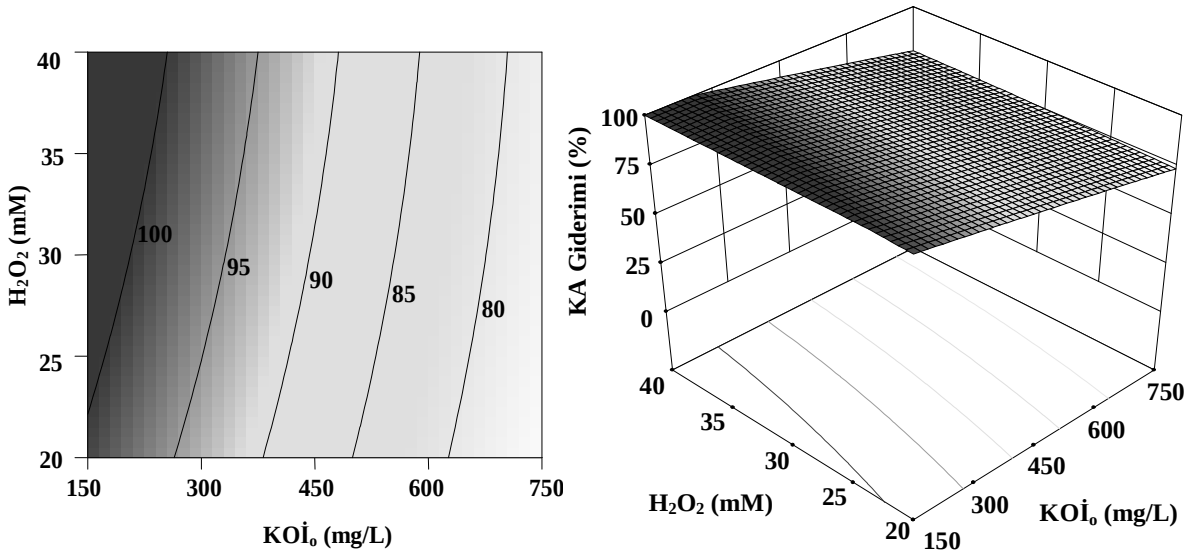
	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
KA Giderimi (%)					
Model	2753.62	14	196.69	18.17	< 0.0001
Kalan	119.05	11	10.82		
Uyumsuzluk	119.05	10	11.91		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.9586$	Yeterli Hassasiyet = 15.447				

Tablo 4.4'ten görüldüğü üzere % KA giderimi için elde edilen F-Değeri 18.17'dir. Söz konusu değer, % 0.01'den küçük bir ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir (P>F < 0.0001), dolayısıyla model tahminlerinin son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. % KA giderimine ait yeterli hassasiyet değeri ise 15.447 olarak

hesaplanmış olup, 4'den büyük olan bu değer model denkleminin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. 0.9586 olarak elde edilen R^2 değeri de modelin % KA giderimini yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderimi üzerine etkisi

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Burada başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ile reaksiyon süresi bağımsız değişkenleri 0.6 mM ve 30 dk. olarak sabit tutulmuştur.



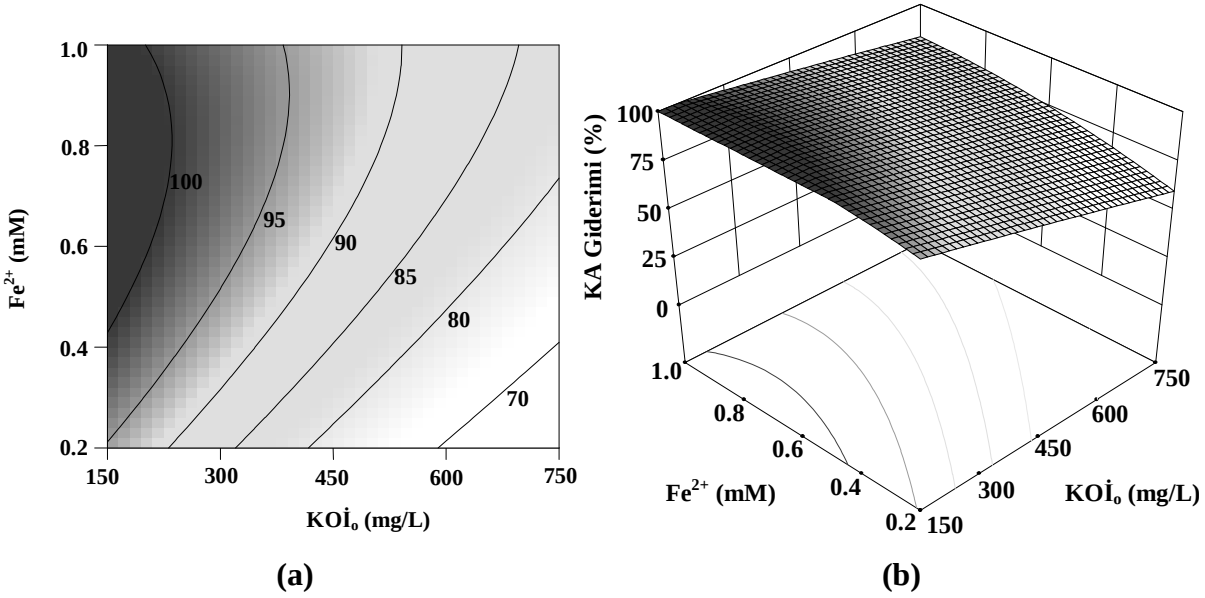
(a) **(b)**

Şekil 4.3. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 30 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere % KA giderimleri, tüm başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları için artan organik kirlilik yüküne (giriş KOİ değerine) paralel olarak azalmaktadır. Örnek olarak giriş KOİ değerinin 150 mg/L civarında olması durumunda KA % 100 verimle giderilirken, 750 mg/L $KOİ_o$ değerine çıkıldığında verim % 80'in altına düşmektedir. Öte yandan, artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun % KA giderim verimi üzerindeki etkisi belirgin değildir.

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerine etkisi

Sabit başlangıç H_2O_2 (30 mM) konsantrasyonu ve reaksiyon süresinde (30 dk.) giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



(a) **(b)**

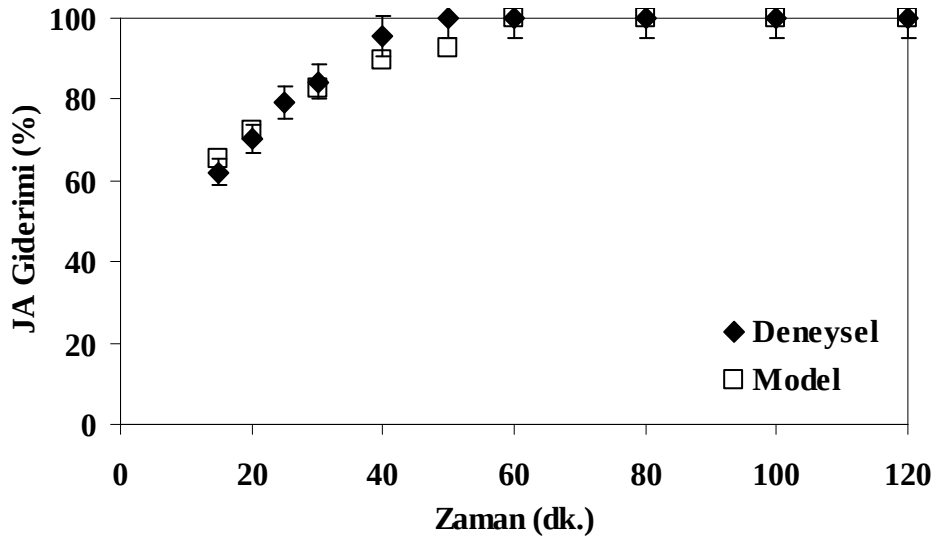
Şekil 4.4. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 30 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.4 incelendiğinde % KA gideriminin artan başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ile beraber arttığı görülmektedir. Artan Fe^{2+} konsantrasyonunun % KA giderimi üzerindeki olumlu etkisi, yüksek giriş KOİ değerleri için daha fazladır. Bunun sebebi yüksek organik kirlilik yüklerinin arıtımı için daha yüksek miktarda reaktana ihtiyaç duyulması ve ortamda bulunan yüksek Fe^{2+} iyonunu konsantrasyonunun bu durumda daha verimli kullanılmasıdır. Örneğin, 300 mg/L giriş KOİ değerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.2 mM'den 0.8 mM'a çıkarılmasıyla KA giderimi % 10 civarında bir artış gösterirken, 750 mg/L giriş KOİ değerine sahip KA çözeltisinde aynı miktardaki Fe^{2+} artışıyla beraber giderim verimi % 20 oranında yükselmektedir. Artan giriş KOİ değerinin % KA giderim verimini olumsuz etkilediği bu grafiklerde de açıkça görülmektedir.

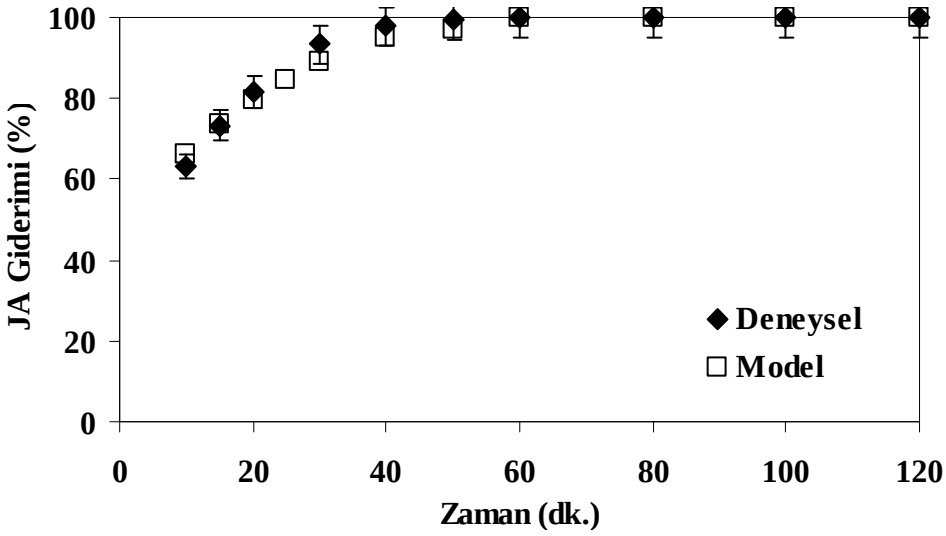
JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

HA ve KA'nın yanı sıra, proje kapsamında ele alınan bir diğer model kirletici olan JA'nın da Foto-Fenton prosesi ile arıtılabilirliğini incelemek amacıyla maximum çözünürlüğün sağlandığı noktada elde edilen 310 mg/L giriş JA konsantrasyonunda ($KOİ_o$ = 370 mg/L), 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda ve 0.2-1.0 mM arasında değişen Fe^{2+} konsantrasyonlarında Foto-Fenton oksidasyonu ön deneyleri yürütülmüştür. Sözü edilen oksidan ve katalizör konsantrasyonları, literatürdeki benzer çalışmalar ve bu proje kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar gözönünde bulundurularak seçilmiştir (Arslan-Alaton, 2010). JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunun incelendiği ön deneysel çalışmalar EK-3'te ayrıntıları ile verilerek değerlendirilmiştir.

Ana madde gideriminde KA model kirleticisi için oluşturulan modelin (bkz. Denklem 4.4) deneysel sonuçları tahmin etmedeki yüksek başarısı göz önüne alınarak (bkz. Tablo 4.4), söz konusu ikinci dereceden polinomal eşitlik JA'nın Foto-Fenton prosesi ile % gideriminin modellenmesinde de kullanılmıştır. Bu amaçla, JA model kirleticisi ile yürütülen Foto-Fenton oksidasyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar (bkz. EK-2), % KA giderimi modeli kullanılarak hesaplanan giderim verimleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5 ve 4.6'da 0.2 ve 0.4 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneyler için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % JA giderimleri sunulmaktadır. JA model kirleticisinin analizinde kullanılan enstrümental analiz yönteminin güvenilirliği dikkate alınarak deneysel sonuçlar için ± % 5 bir hata aralığı belirlenmiştir. KA'ya ait ana madde giderimi modelinde seçilen reaksiyon süresi aralığı 10-50 dk. olup, 10. dk.'dan sonraki süreler için elde edilen deneysel % JA giderimleri model tahminleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.5. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % JA giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0



Şekil 4.6. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % JA giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0

Şekil 4.5 ve 4.6 incelendiğinde modelce öngörülen % JA giderimlerinin, deneysel sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. 0.2 mM Fe^{2+} konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada 50 dk. için elde edilen model tahmini dışında tüm tahminler deneysel sonuçlara ait hata aralıkları içerisinde kalmaktadır. Buradan anlaşılacağı üzere bağımsız değişkenlerin

deneysel aralıklarının benzer olduğu durumlarda, KA'nın Foto-Fenton prosesi ile giderimi için oluşturulan model denklemi, JA giderim verimini tahmin etmede oldukça başarılıdır.

PB'ın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

PB sulu çözeltisi ile yapılan fotokimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları dikkate alınarak CYY tarafından belirlenen deney setlerine uygun olarak 150-750 mg/L $KOİ_o$ eşdeğerinde hazırlanan sulu PB çözeltileri ile Foto-Fenton oksidasyonu deneyleri yürütülmüştür. Foto-Fenton oksidasyonu ön deneylerine ait sonuçlar değerlendirildiğinde PB'nin kısa zamanda % 100 oranında parçalanarak ara ürünlere dönüştüğü saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında PB giderimi için prosesin bağımsız değişkenlerinden olan reaksiyon süresi (X_1), 2-18 dakika gibi kısa (< 20 dk.) bir aralıkta modellenmiştir. Tablo 4.6'de 4 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen % ana madde (PB) giderimleri sunulmaktadır.

Tablo 4.5. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % PB giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve deney setlerinden elde edilen sonuçlar.

Deney No.	X_1- Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2- $KOİ_o$ (mg/L)	X_3- H_2O_2 (mM)	X_4- Fe^{2+} (mM)	Y_1- PB Giderimi (%)
1	10	450	20	0.6	63
2	10	450	40	0.6	94
3	10	150	40	0.6	100
4	2	450	30	0.6	85
5	14	300	20	0.4	86
6	14	300	30	0.8	80
7	6	300	20	0.4	61
8	10	450	20	1.0	54
9	6	300	40	0.4	52
10	14	600	50	0.8	93
11	14	300	40	0.4	73
12	6	300	30	0.8	88
13	6	600	30	0.8	55
14	14	600	30	0.8	62
15	14	600	40	0.4	85
16	6	600	20	0.4	30
17	10	450	20	0.6	94
18	14	300	40	0.8	100
19	18	450	30	0.6	91
20	6	300	40	0.8	97
21	10	750	40	0.6	84
22	10	450	20	0.6	75
23	6	600	30	0.8	97
24	14	600	30	0.4	80
25	10	450	20	0.2	40
26	6	600	10	0.4	61

Model kapsamında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlarla oluşturulan ikinci dereceden polinomal regresyon denklemleri, hem kodlanmış (Denklem 4.5) hem de gerçek (Denklem 4.6) değişkenler cinsinden aşağıda verilmektedir;

$$\text{PB Giderimi (\%)} = 95.70 + 5.97 \times X_1 - 2.59 \times X_2 + 0.49 \times X_3 + 8.31 \times X_4 - 1.68 \times X_1 \times X_2 + 3.72 \times X_1 \times X_3 - 2.23 \times X_1 \times X_4 + 8.03 \times X_2 \times X_3 + 2.06 \times X_2 \times X_4 - 3.04 \times X_3 \times X_4 - 1.84 \times X_1^2 - 1.79 \times X_2^2 - 2.95 \times X_3^2 - 10.64 \times X_4^2 \quad (4.5)$$

($-2 \leq X_i \leq 2$ için)

$$\text{PB Giderimi (\%)} = -25.82 + 3.94 \times t_r - 0.12 \times KOİ_o - 0.61 \times H_2O_2 + 403.42 \times Fe^{2+} - 0.003 \times t_r \times KOİ_o + 0.09 \times t_r \times H_2O_2 - 2.79 \times t_r \times Fe^{2+} + 0.01 \times KOİ_o \times H_2O_2 + 0.07 \times KOİ_o \times Fe^{2+} - 1.52 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 - 0.11 \times (t_r)^2 - 0.0001 \times (KOİ_o)^2 - 0.03 \times (H_2O_2)^2 - 265.9 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.6)$$

(2 dk. $\leq t_r \leq$ 18 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM için)

Kodlanmış değerlere göre oluşturulan eşitlik (Denklem 4.5) incelendiğinde, % PB giderimi için "+8.31" olarak belirlenen X_4 değişkenine ait katsayının pozitif ve ayrıca diğer katsayılardan daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla % PB giderimini en fazla ve olumlu yönde etkileyen bağımsız değişkenin X_4 katsayısı ile ifade edilen Fe^{2+} konsantrasyonu olduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyon süresi (t_r) değeri için "+5.97" değerini taşıyan X_1 katsayısı, Fe^{2+} değerinden sonra % PB giderimini pozitif yönde etkileyen en kuvvetli ikinci katsayıdır. % PB giderimi için oluşturulan modelin uyumluluğunu ve yeterliliğini sınamak amacıyla yapılan varyans analizine ait ANOVA sonuçları Tablo 4.6'da sunulmaktadır.

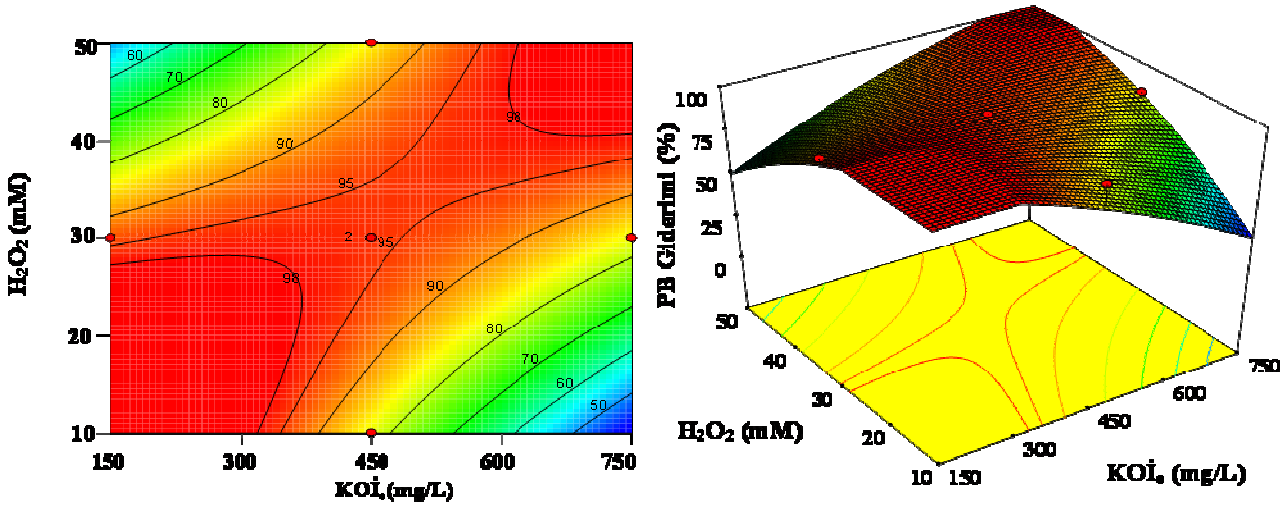
Tablo 4.6. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % PB giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
PB Giderimi (%)					
Model	6561.23	14	468.66	3.77	0.0164
Kalan	1366.28	11	124.21		
Uyumsuzluk	1366.28	10	136.63		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.8277$	Yeterli Hassasiyet = 15.447				

Tablo 4.6'dan, PB'nin Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunu tarif etmek üzere oluşturulan regresyon modelinin anlamlı olduğu, gerek F-, gerekse P>F değerinden (< 0.0500) anlaşılmaktadır. Modele ait R^2 değeri çok yüksek olmamakla birlikte (< 0.90), yeterli hasassiyet değeri ile uyumludur. Ayrıca modelin kareler toplamı, kalan, uyumsuzluk ve özellikle sıfır olarak bulunan saf hata değerine göre çok yüksektir; bu da modelin PB'in Foto-Fenton prosesi ile arıtımınınmodellenmesi konusunda yeterli olduğunu göstermektedir.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % PB giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.7, $KOİ_o$ değerinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun PB % giderim verimleri üzerindeki etkilerinin kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafiklerini vermektedir.



(a) **(b)**

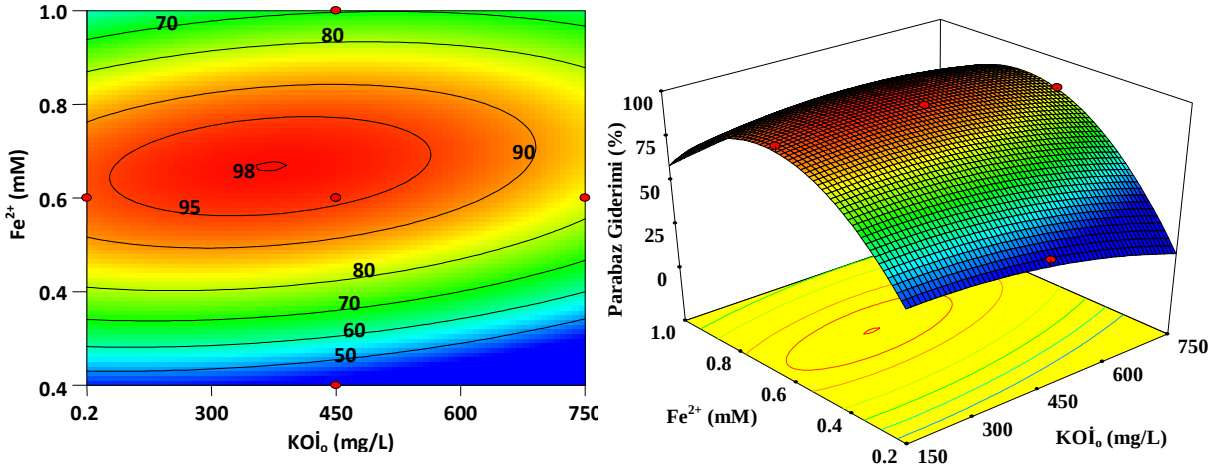
Şekil 4.7. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % PB giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 10 dk. ; pH_o = 3.0

Şekilden anlaşılacağı üzere, gerek artan H_2O_2 konsantrasyonunun (> 30 mM değerleri için), gerekse artan $KOİ_o$ değerlerinin (giriş KOİ değeri > 300 mg/L olduğunda) % PB giderimi üzerinde olumsuz etkileri vardır. Başka bir değişle, yüksek organik madde miktarı (KOİ değerleri) için yüksek oksidan konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulurken, düşük PB konsantrasyonları için az miktarda oksidan ilavesi yeterlidir, hatta fazlası radikal tutucu özelliği gösterip arıtma verimini yüksek konsantrasyonlarda uygulandığında olumsuz yönde etkilemektedir.

Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % PB giderimi üzerine etkisi

Sulu PB çözeltisinin Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun % PB giderini üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Şekil 4.8'den görüldüğü üzere giriş KOİ değerinden bağımsız olarak en yüksek PB giderim verimi için aynı optimum Fe^{2+} konsantrasyonu (0.65 - 0.70 mM civarında) mevcuttur. Genel olarak daha yüksek Fe^{2+} konsantrasyonlarında (0.5 mM - 0.8 mM aralığında), düşük Fe^{2+} konsantrasyonlarına göre (< 0.4 mM) daha yüksek ana madde giderimi elde edilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 4.8. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % PB giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 10 dk. ; pH_o = 3.0

4.1.1.2. Organik Karbon (KOİ, TOK) Giderimlerinin Modellenmesi

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

Ana madde (HA) gideriminin yanı sıra, bağımsız değişkenlerin % organik karbon (KOİ, TOK) giderimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla da model tarafından belirlenen koşullarda deneyler yürütülmüştür. Tablo 4.7'de dört faktöriyel ve beş seviyeden oluşan model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri gösterilmektedir.

Modelce belirlenen deneylerin yürütülmesi ile elde edilen % KOİ ve TOK giderimleriyle bağımsız değişkenler (t_r, $KOİ_o$, H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları) arasında kurulan ampirik ilişkiyi gösteren ikinci dereceden polinomal eşitlikler, kodlanmış ve gerçek değişkenler cinsinden aşağıda sunulmuştur.

Tablo 4.7. HA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar.

Deney No:	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-$KOİ_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)	Y_2-KOİ Giderimi (%)	Y_3-TOK Giderimi (%)
1	75	750	30	0.6	69	49
2	75	450	30	0.6	90	86
3	75	450	10	0.6	41	16
4	100	600	40	0.8	92	93
5	50	600	20	0.4	38	15
6	75	450	30	0.6	90	86
7	100	300	40	0.4	99	100
8	100	600	20	0.4	56	32
9	100	600	40	0.4	92	91
10	75	150	30	0.6	98	95
11	100	300	40	0.8	100	100
12	100	300	20	0.8	95	98
13	50	600	40	0.8	87	73
14	50	300	20	0.8	91	89
15	100	300	20	0.4	90	96
16	100	600	20	0.8	56	37
17	50	300	40	0.4	94	100
18	125	450	30	0.6	94	94
19	50	600	20	0.8	53	31
20	75	450	50	0.6	98	99
21	50	300	20	0.4	89	89
22	50	600	40	0.4	52	27
23	75	450	30	0.2	53	31
24	50	300	40	0.8	100	100
25	25	450	30	0.6	61	32
26	75	450	30	1.0	89	85

$$KOİ\ Giderimi\ (\%) = 89.90 + 5.93 \times X_1 - 11.95 \times X_2 + 10.89 \times X_3 + 5.63 \times X_4 + 3.55 \times X_1 \times X_2 + 1.61 \times X_1 \times X_3 - 3.26 \times X_1 \times X_4 + 5.68 \times X_2 \times X_3 + 2.22 \times X_2 \times X_4 + 1.26 \times X_3 \times X_4 - 2.23 \times (X_1)^2 - 0.78 \times (X_2)^2 - 4.26 \times (X_3)^2 - 3.96 \times (X_4)^2 \quad (4.7)$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2)$$

$$KOİ\ Giderimi\ (\%) = 56.96250 + 0.54450 \times t_r - 0.27742 \times KOİ_o + 1.07792 \times H_2O_2 + 143.43750 \times Fe^{2+} + 9.46667 \times 10^{-4} \times t_r \times KOİ_o - 0.65250 \times t_r \times Fe^{2+} + 6.45000 \times 10^{-3} \times t_r \times H_2O_2 + 0.074167 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 3.78333 \times 10^{-3} \times KOİ_o \times H_2O_2 + 0.63125 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 - 3.57000 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 3.47222 \times 10^{-5} \times (KOİ_o)^2 - 0.042563 \times (H_2O_2)^2 - 98.90625 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.8)$$

(25 dk. $\leq t_r \leq$ 125 dk.; 150 mg/L $\leq$ KOİ$_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 85.90 + 10.23 \times X_1 - 19.40 \times X_2 + 15.14 \times X_3 + 7.37 \times X_4 + 5.68 \times X_1 \times X_2 + 2.84 \times X_1 \times X_3 - 3.24 \times X_1 \times X_4 + 8.75 \times X_2 \times X_3 + 4.08 \times X_2 \times X_4 + 1.51 \times X_3 \times X_4 - 4.05 \times (X_1)^2 - 1.69 \times (X_2)^2 - 5.39 \times (X_3)^2 - 5.18 \times (X_4)^2 \quad (4.9)$$

($-2 \leq X_i \leq 2$)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 75.61250 + 0.74883 \times t_r - 0.43175 \times \text{KOİ}_o + 0.81792 \times H_2O_2 + 156.89583 \times Fe^{2+} + 1.51333 \times 10^{-3} \times t_r \times \text{KOİ}_o + 0.011350 \times t_r \times H_2O_2 - 0.64750 \times t_r \times Fe^{2+} + 0.13583 \times \text{KOİ}_o \times Fe^{2+} + 5.83333 \times 10^{-3} \times \text{KOİ}_o \times H_2O_2 + 0.75625 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 - 6.48333 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 7.50926 \times 10^{-5} \times (\text{KOİ}_o)^2 - 0.053896 \times (H_2O_2)^2 - 129.42708 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.10)$$

(25 dk. $\leq t_r \leq$ 125 dk.; 150 mg/L $\leq$ KOİ$_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

% KOİ giderimini kodlanmış değişkenler cinsinden gösteren eşitlik (Denklem 4.7) incelendiğinde, reaksiyon süresi ile başlangıç Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarına ait katsayıların pozitif olduğu, dolayısıyla bu değişkenlerin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisinin "olumlu" olduğu görülmektedir. Bu üç bağımsız değişken arasında "+10.89" katsayısına sahip başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun (X_3) etkisinin fazla ve pozitif olduğu açıktır. En büyük katsayıya (-11.95) sahip giriş KOİ değerinin (X_2) ise giderim verimi üzerinde "olumsuz" etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, "+9.46667" olarak belirlenen ve reaksiyon süresi ve giriş KOİ değeri bağımsız değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimlerini ifade eden $X_1 \times X_2$ katsayısının % KOİ giderimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir.

TOK giderimini gösteren polinomal eşitlik (Denklem 4.9) incelendiğinde ise % KOİ giderimine benzer şekilde X_2 ile ifade edilen giriş KOİ değerine ait katsayının (-19.40) diğer parametrelere ait katsayılardan daha büyük ve yine negatif olduğu olduğu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla bu parametrenin % TOK giderimi üzerinde kuvvetli bir negatif etkisi olduğu söylenebilmektedir. X_3 kodu ile ifade edilen ve "+15.14" katsayısına sahip başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu, % TOK giderimi üzerinde belirgin bir etkiye sahip diğer bir parametredir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunu pozitif "+10.23" katsayısı ile reaksiyon süresi (X_1) % TOK giderimini fazla etkileyen diğer bir bağımsız değişkendir. Her iki proses parametresinin de % TOK giderimi üzerindeki etkisi pozitif değerli, yani beklenildiği üzere olumludur. Bağımsız

değişkenlerden giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun birbirleri ile olan etkileşimlerini gösteren $X_2 \times X_3$'e ait "+8.75" katsayısı, bu etkileşimin % TOK giderim verimi üzerindeki olumlu etkisinin diğer etkileşimli katsayılardan fazla olduğunu işaret etmektedir.

HA'nın ve organik maddenin (KOİ, TOK) Foto-Fenton prosesi ile giderimleri için oluşturulan regresyon modelleri genel olarak karşılaştırıldığında, organik madde gideriminin, HA'ya göre bağımsız değişkenlere karşı daha hassas olduğu, başka bir değişle model denklemini tanımlayan değişkenler önündeki katsayıların mutlak değer olarak daha yüksek oldukları ve bu nedenle % giderim verimini daha fazla etkiledikleri söylenebilmektedir.

Tablo 4.8'de ise, % KOİ ve TOK giderimi bağımlı değişkenleri için oluşturulan modellerin yeterliliğini belirlemek için yapılan ANOVA sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 4.8. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
KOİ Giderimi (%)					
Model	9393.82	14	670.99	7.33	0.0010
Kalan	1006.31	11	91.48		
Uyumsuzluk	1006.31	10	100.63		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.9032$	Yeterli Hassasiyet = 10.768				
TOK Giderimi (%)					
Model	21457.24	14	1532.66	5.24	0.0045
Kalan	3218.75	11	292.61		
Uyumsuzluk	3218.75	10	321.87		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.8696$	Yeterli Hassasiyet = 9.073				

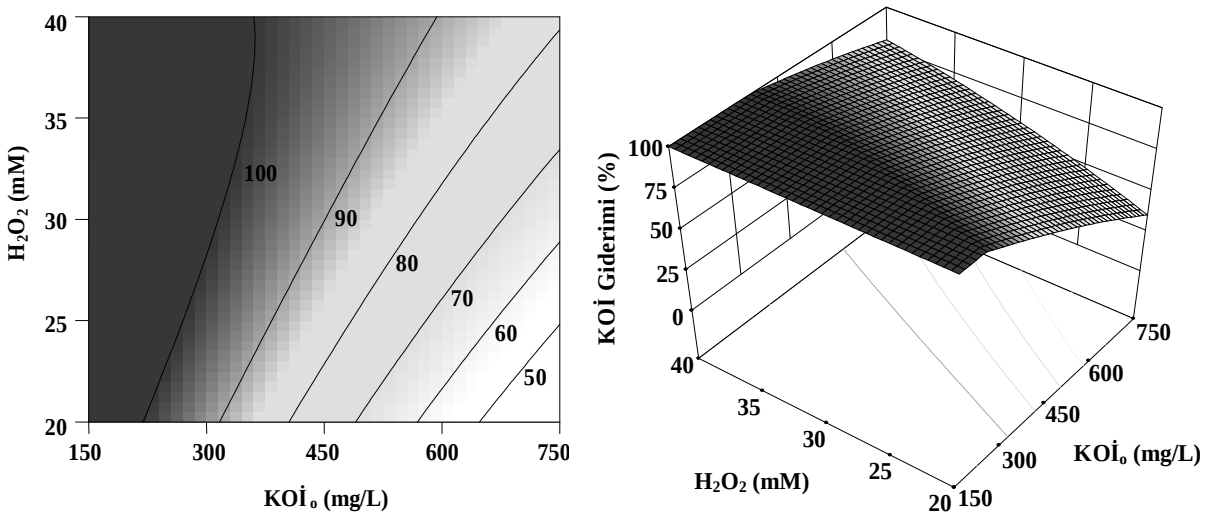
% KOİ giderimi için bulunan F-Değeri ve P>F parametreleri sırası ile 7.33 ve 0.0010 olup bu değerler % 0.1 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar ışığında, modelin % KOİ gideriminin tahmininde anlamlı sonuçlar vereceği söylenebilmektedir. 10.768 olarak elde edilen yeterli hassasiyet değeri de yine model denkleminin % KOİ giderimini tahmin etmede başarılı olduğunu göstermektedir. Bir diğer bağımlı değişken olan % TOK giderimi için ANOVA sonuçları incelendiğinde ise % 0.45 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceği görülmektedir (F-Değeri = 5.24, P> F= 0.0045). 9.073 olarak bulunan yeterli hassasiyet değeri ise model denkleminin % TOK gideriminin tahmininde hassas olduğuna işaret etmektedir. Yine Tablo 4.8'de R^2 değerleri %

KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla, 0.9032 ve 0.8696 olarak verilmektedir. Bu R^2 değerlerinden uygulanan modelin gerçeği iyi bir şekilde yansıttığı sonucuna varılabilmektedir. ANOVA sonuçlarından anlaşılacağı üzere, HA model kirleticisi için % organik karbon giderimlerinin (KOİ, TOK) modellenmesinde seçilen Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi bağımsız değişkenlerinin % organik karbon giderimlerini (KOİ, TOK) tahmin etmede oldukça başarılıdır.

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda seçilen bağımsız değişkenlerin (giriş KOİ değeri, H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları) % organik karbon giderimleri (KOİ, TOK) üzerindeki etkileri Şekil 4.9-4.12'de kontür ve cevap yüzey grafikleri ile sunulmaktadır.

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Sabit başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu (0.6 mM) ve reaksiyon süresinde (75 dk.), giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



(a) **(b)**

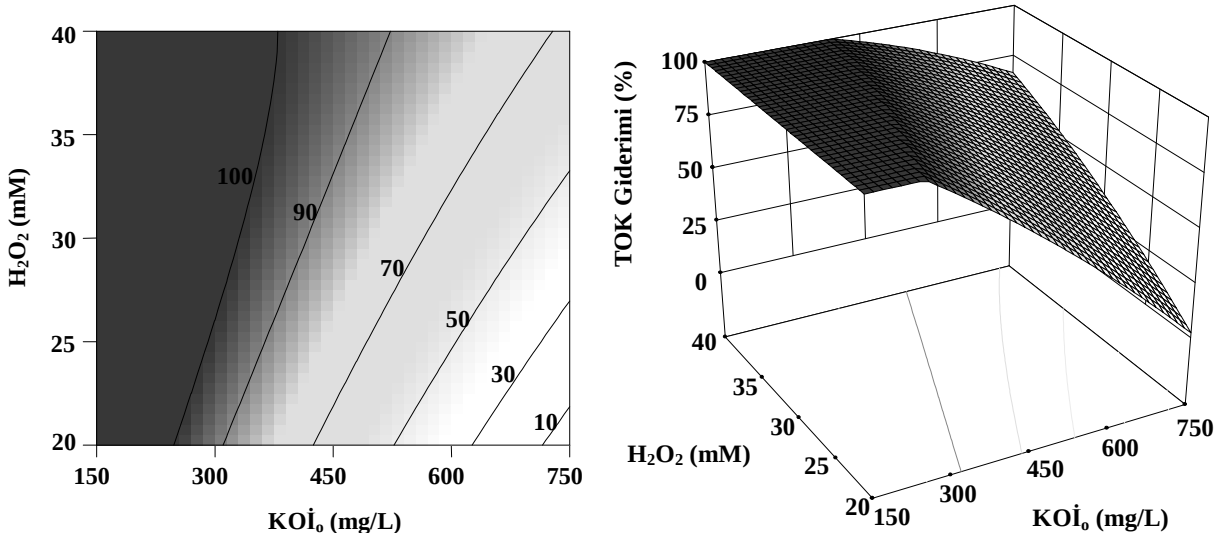
Şekil 4.9. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.9'da açıkça görüldüğü üzere tüm başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında, giriş KOİ değeri arttıkça % KOİ giderimleri düşmektedir. Giriş KOİ değerinin 300 mg/L'den düşük

olduğu durumlarda bütün başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında yaklaşık % 100 KOİ giderimi gerçekleşirken, $KOİ_o$ değeri 750 mg/L'ye çıktığında 20-25 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu için giderim verimi % 50'nin altına kadar düşmektedir. Bu durum, giriş organik karbon yükünün KOİ giderim verimi üzerinde oldukça etkili olduğuna işaret etmektedir. Sabit bir giriş KOİ değerinde, reaksiyon veriminin artan H_2O_2 konsantrasyonu ile beraber arttığı görülmektedir. Bu artış, giriş KOİ değerinin yüksek olduğu durumlarda daha belirgindir. Bunun sebebi, daha yüksek kirlilik yüklerini arıtmak için daha yüksek başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarına (daha fazla oksidana) ihtiyaç duyulmasıdır.

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi bağımlı değişkeni üzerine olan etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.10'da verilmekte olup, burada başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresi, Fe^{2+} = 0.6 mM ve t_r = 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a) **(b)**

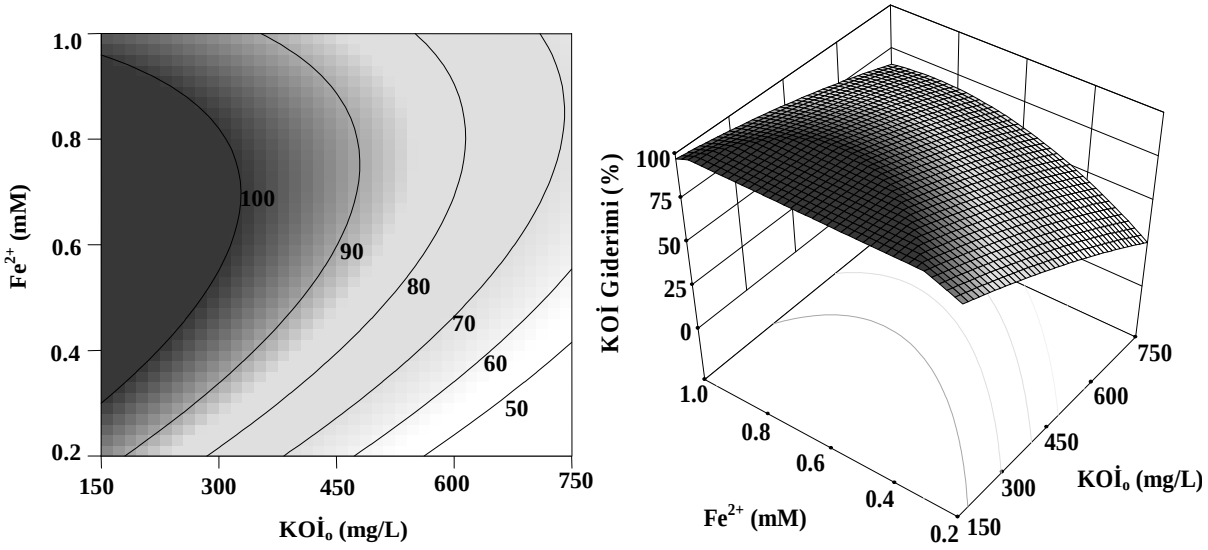
Şekil 4.10. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.10'dan anlaşılacağı üzere giriş KOİ değerinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisi, bu parametrelerin % KOİ giderimi üzerindeki etkisine oldukça

benzerdir. Ancak % TOK giderimi söz konusu olduğunda, giriş KOİ yükündeki artışla beraber meydana gelen verim düşüşü çok daha dramatiktir. Giriş KOİ değerinin 300 mg/L'den düşük olduğu durumlarda tüm başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları için % 100 mineralizasyon sağlanırken, giriş KOİ değeri 750 mg/L'ye çıkarıldığında verim, kullanılan H_2O_2 miktarına bağlı olarak % 10'un altına kadar düşebilmektedir. Oksidasyonun son basamağını (mineralizasyon) temsil eden, dolayısıyla giderimi KOİ'ye göre daha zor gerçekleşen bir parametre olan TOK söz konusu olduğunda bu beklenen bir durumdur. Giriş KOİ değerinin düşük olduğu koşullarda ($KOİ_o$ < 300 mg/L), seçilen aralıktaki en düşük H_2O_2 konsantrasyonu bile % 100 TOK giderimi elde etmek için yeterli olurken, $KOİ_o$ değerinin göreceli olarak yüksek olduğu durumlarda azalan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ile birlikte TOK giderim verimi de belirgin bir şekilde azalmaktadır. Örneğin 750 mg/L giriş KOİ değerinde ve 20 mM H_2O_2 konsantrasyonunda TOK giderim verimi % 10'un altına kadar düşmektedir.

HA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi H_2O_2 = 30 mM ve t_r = 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a) **(b)**

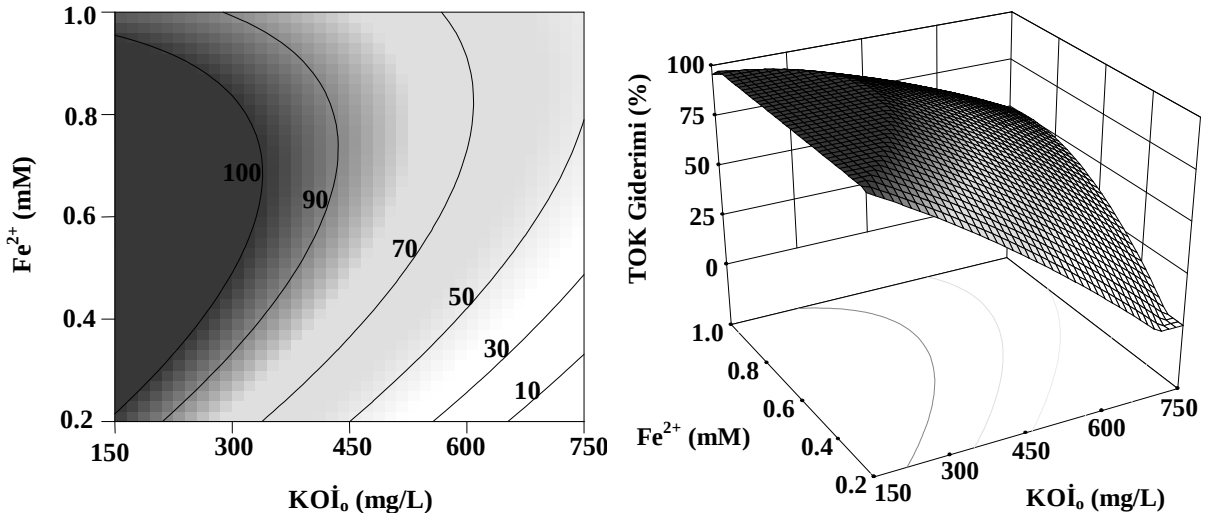
Şekil 4.11. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.11 incelendiğinde özellikle 600 mg/L'den düşük giriş KOİ değerleri için artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile birlikte % KOİ giderim veriminin önce arttığı, daha sonra hafifçe azaldığı görülmektedir. Katalizör görevi gören Fe^{2+} konsantrasyonundaki artışla beraber giderim hızının ve veriminin artması beklenen bir durumdur. Ancak bir noktadan sonra, fazla Fe^{2+}'nin $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girip reaksiyon verimini düşürdüğü bilinmektedir (Tang, 1996) (Denklem 4.11). Bununla birlikte 600 mg/L'den yüksek giriş KOİ değerlerinde artan başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun reaksiyon verimini düşürücü etkisi gözlenmemiştir. Bu etkinin gözlenmemesinin sebebi ilave edilen tüm Fe^{2+}'nın, yüksek miktardaki organik maddeyi oksitleyecek radikallerin oluşumunda kullanılması dolayısıyla $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girerek prosesi inhibe edici etki göstermemesi ile açıklanabilmektedir. Artan giriş $KOİ_o$ değeriyle birlikte KOİ giderim verimleri tüm koşullarda azalmıştır, başka bir ifade ile reaksiyon koşulları yetersiz kalmıştır. Örnek olarak başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 0.4 mM olduğu durumda, 450 mg/L giriş KOİ değerinde % 80 verimle KOİ giderilirken, giriş KOİ değerinin 750 mg/L'ye çıkarılmasıyla verim % 50'ye düşmüştür. En yüksek $KOİ_o$ değeri olan 750 mg/L için en yüksek Fe^{2+} konsantrasyonunda dahi (1 mM) % 100 KOİ giderimi elde etmek mümkün olmamıştır.

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+} \qquad (4.\ 11)$$

HA model kirletici için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.12'de % TOK giderimi, giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösterilmiş olup, burada başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutulmuştur (H_2O_2 = 30 mM, t_r = 75 dk.). Giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisi, bu değişkenlerin KOİ giderimi üzerindeki etkisine oldukça benzer, hatta daha da keskindir (bkz. Şekil 4.11). Düşük giriş KOİ değerlerinde, fazla Fe^{2+}'nin $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girip reaksiyon verimini düşürmesi söz konusudur (Denklem 4.11). Örnek olarak 300 mg/L giriş KOİ değerinde ve 0.6 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda % 100 TOK giderimi gerçekleşirken, Fe^{2+} konsantrasyonunun 1.0 mM'a çıkarılmasıyla giderim verimi % 90'ın altına düşmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 4.12. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Başlangıçtaki $KOİ_o$ olarak ifade edilen organik yükün daha fazla olduğu durumlarda ise ilave edilen Fe^{2+}'nin hepsi $HO^{\bullet}$ oluşumunda katalizör olarak kullanılmıştır. Dolayısıyla yüksek giriş KOİ değerleri için artan başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu ile birlikte TOK giderim verimi de belirgin bir şekilde artmıştır. Öte yandan yüksek organik yüke neden olan HA konsantrasyonlarda (örneğin $KOİ_o$ = 750 mg/L'de), artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile % TOK giderimleri artış göstermekte, buna karşın aynı katalizör konsantrasyonu için % TOK giderimleri artan organik yüke paralel olarak belirgin bir şekilde azalmaktadır. En yüksek giriş KOİ değeri için 1 mM Fe^{2+} varlığında dahi % 50 TOK gideriminin üzerine çıkılamamaktadır.

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda bağımsız değişkenlerin % organik karbon (KOİ, TOK) giderimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla CYY tarafından belirlenen koşullarda deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Söz konusu model deney setleri ile bu deney setlerinden elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri Tablo 4.9'da gösterilmektedir.

Tablo 4.9. KA'nın Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deneyleri ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar.

Deney No:	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-$KOİ_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	X_4-Fe^{2+} (mM)	Y_2-KOİ Giderimi (%)	Y_3-TOK Giderimi (%)
1	75	450	30	30	89.5	84.4
2	100	300	20	20	82.3	97.1
3	100	300	40	40	98.1	100.0
4	25	450	30	30	49.8	25.5
5	75	450	10	10	40.2	31.0
6	50	600	20	20	53.8	36.1
7	100	300	40	40	97.6	98.0
8	75	450	30	30	89.5	84.4
9	75	450	30	30	88.4	90.9
10	50	600	20	20	41.4	21.7
11	75	750	30	30	64.3	42.1
12	75	450	50	50	77.2	100.0
13	50	300	40	40	94.2	92.0
14	75	450	30	30	83.0	74.3
15	50	300	40	40	97.6	100.0
16	100	300	20	20	94.9	100.0
17	100	600	20	20	55.5	39.8
18	50	300	20	20	97.2	100.0
19	100	600	20	20	57.0	40.9
20	125	450	30	30	90.4	86.5
21	100	600	40	40	85.2	88.8
22	50	600	40	40	85.0	74.1
23	75	150	30	30	100.0	93.9
24	100	600	40	40	93.7	92.3
25	50	600	40	40	54.6	42.0
26	50	300	20	20	75.3	91.5

KA model kirleticisi için deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri ile bağımsız değişkenler arasında kurulan ampirik ilişkiyi gösteren ikinci dereceden polinomal eşitlikler, kodlanmış ve gerçek değişkenler cinsinden aşağıda verilmektedir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 89.50 + 6.10 \times X_1 - 11.77 \times X_2 + 9.28 \times X_3 + 4.13 \times X_4 + 3.00 \times X_1 \times X_2 - 3.00 \times X_1 \times X_4 + 1.32 \times X_1 \times X_3 + 0.71 \times X_2 \times X_4 + 4.56 \times X_2 \times X_3 - 0.16 \times X_3 \times X_4 - 4.05 \times (X_1)^2 - 1.04 \times (X_2)^2 - 6.90 \times (X_3)^2 - 0.15 \times (X_4)^2 \quad (4.\ 12)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 15.00000 + 1.05700 \times t_r - 0.20244 \times KOİ_o + 3.35000 \times H_2O_2 + 61.87500 \times Fe^{2+} + 8.00000\ 10^{-4} \times t_r \times KOİ_o + 5.30000 \times 10^{-3} \times t_r \times H_2O_2 - 0.60000 \times t_r \times Fe^{2+} + 0.023750 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 3.04167 \times 10^{-3} \times KOİ_o \times H_2O_2 - 0.081250 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 - 6.48000 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 4.61111 \times 10^{-5} \times (KOİ_o)^2 - 0.069000 \times (H_2O_2)^2 - 3.75000 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.\ 13)$$

(25 dk. $\leq t_r \leq$ 125 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 84.40 + 9.23 \times X_1 - 18.60 \times X_2 + 12.42 \times X_3 + 4.31 \times X_4 + 4.77 \times X_1 \times X_2 + 2.66 \times X_1 \times X_3 - 3.48 \times X_1 \times X_4 + 1.72 \times X_2 \times X_4 + 9.83 \times X_2 \times X_3 + 1.31 \times X_3 \times X_4 - 5.79 \times (X_1)^2 - 2.79 \times (X_2)^2 - 3.41 \times (X_3)^2 + 0.86 \times (X_4)^2 \quad (4.14)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 113.36250 + 1.28517 \times t_r - 0.33886 \times KOİ_o - 0.84792 \times H_2O_2 + 2.56250 \times Fe^{2+} + 1.27167 \times \text{E-003} \times t_r \times KOİ_o + 0.010625 \times t_r \text{ x } H_2O_2 - 0.69625 \times t_r \times Fe^{2+} + 6.55417 \times 10^{-3} \text{ x } KOİ_o \times H_2O_2 + 0.057292 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 0.65313 \times H_2O_2 \times Fe^{2+} - 9.26167 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 1.23935 \times 10^{-4} \times (KOİ_o)^2 - 0.034135 \times (H_2O_2)^2 + 21.53646 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.15)$$

(25 dk. $\leq t_r \leq$ 125 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

% KOİ giderimi için kodlanmış değişkenler cinsinden ifade edilen model denklemine (Denklem 4.12) bakıldığında "-11.77" olarak belirlenen X_2 değişkenine ait katsayının mutlak değer olarak diğer katsayılardan daha büyük ve negatif olduğu görülmektedir. Dolayısıyla KA için % KOİ giderimini en fazla etkileyen parametre $KOİ_o$ olup, bu parametrenin % KOİ giderimi üzerindeki etkisinin olumsuz olduğu söylenebilmektedir. X_2 değişkeninden sonraki en yüksek katsayı, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunu temsil eden X_3'e aittir. "+9.28" katsayısı ile X_3 parametresi % KOİ giderimi üzerinde en kuvvetli olumlu etkiye sahip parametredir. Bağımsız değişkenlerden giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun birbirleri ile etkileşimlerini gösteren $X_2 \times X_3$'e ait "+4.56" katsayısı, söz konusu etkileşimin de % KOİ giderimini olumlu etkilediğini göstermektedir. Denklem 4.14'e bakıldığında ise % KOİ gideriminde olduğu gibi % TOK gideriminde de en kuvvetli etkiye sahip parametrenin "-18.60" katsayısı ile X_2, yani giriş KOİ değeri olduğu görülmektedir. Bunu "+12.42" katsayısı ile başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve "+9.23" katsayısı ile reaksiyon süresi değişkenleri takip etmektedir. $KOİ_o$'ın aksine H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametrelerinin TOK giderim verimi üzerindeki etkisi olumludur, bu da beklenen bir sonuçtur. Parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelendiğinde ise, "+9.83" katsayısına sahip giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun birbirleri ile etkileşimlerinin % TOK giderimi üzerindeki etkisinin diğerlerinden fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10'da, % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen ANOVA sonuçları sunulmaktadır.

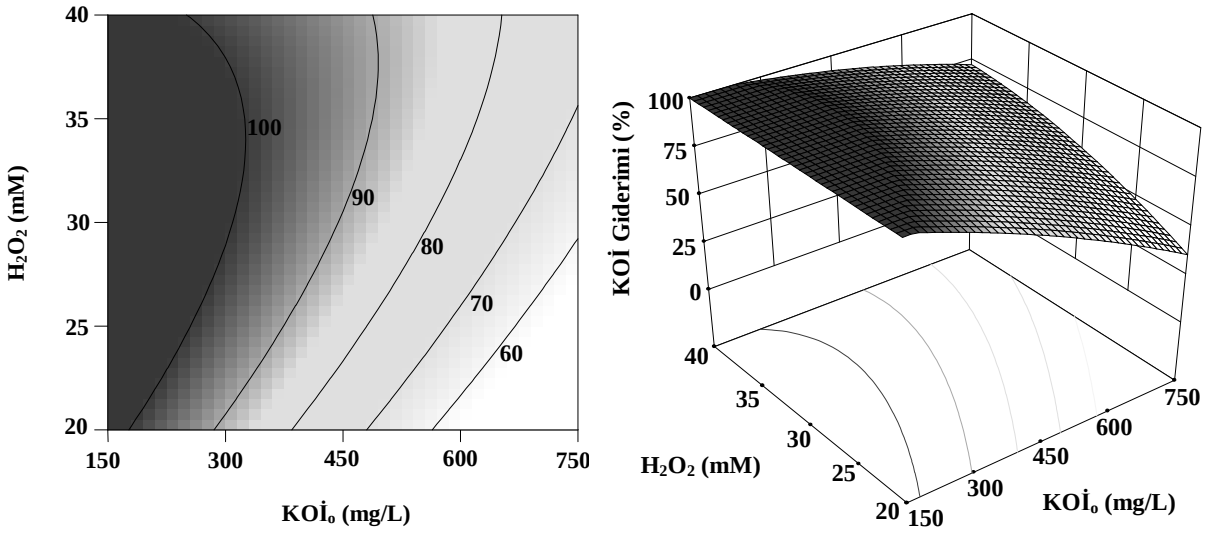
Tablo 4.10. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

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

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ giderimi için bulunan F-Değeri 8.33, P>F ise 0.006'dır. Bu değerler % 0.06 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermekte ve model tahminlerinin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. 11.226 olarak bulunan yeterli hassasiyet değeri de model denkleminin % KOİ giderimini tahmin etmede başarılı olduğunu göstermektedir. % TOK giderimi için ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde, F-Değeri ve P>F değerinin % KOİ giderimi modeli için bulunanlara çok yakın olduğu görülmektedir. % TOK gideriminde yine % 0.06 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceği söylenebilmektedir. 10.458 olan yeterli hassasiyet değeri de 4'ün üzerinde olup, model denkleminin başarılı olduğuna işaret etmektedir. R^2 değerleri % KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla, 0.9138 ve 0.9145 olarak bulunmuştur. 1'e yakın olan bu R^2 değerlerinden uygulanan modelin gerçeği iyi bir şekilde yansıttığı sonucuna varılabilmektedir.

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.13'de sabit başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu (0.6 mM) ve reaksiyon süresinde (75 dk.), giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren model grafikleri sunulmaktadır.



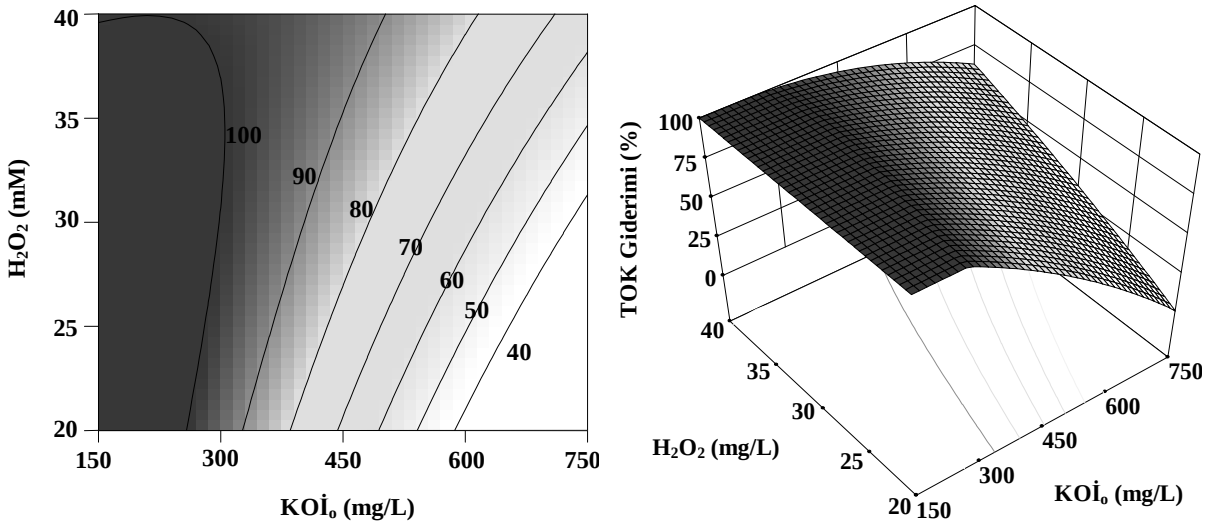
(a) **(b)**

Şekil 4.13. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.13'e bakıldığında artan organik karbon yüküyle (giriş KOİ değeri) birlikte % KOİ gideriminde belirgin bir azalma olduğu göze çarpmaktadır. 300 mg/L'den küçük giriş KOİ değerleri için çalışılan tüm H_2O_2 konsantrasyonlarında % 100 civarı bir verimle KOİ giderimi gerçekleşirken, 600 mg/L'den büyük $KOİ_o$ değerlerinde giderim verimi başlangıç H_2O_2 miktarına bağlı olarak % 60'in altına kadar düşebilmektedir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelendiğinde özellikle 450 mg/L'den büyük giriş KOİ değerleri için artan H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim performansını olumlu etkilediği görülmektedir.

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisinin sunulduğu model grafikleri ise Şekil 4.14'de verilmektedir. Bu grafikler Fe^{2+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutularak oluşturulmuştur (Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.)



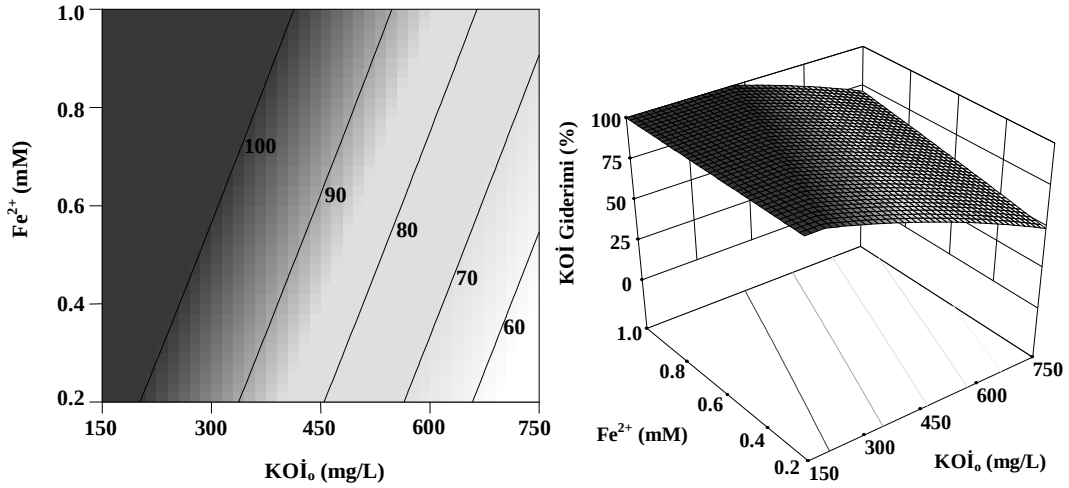
(a) **(b)**

Şekil 4.14. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.14'ten görüleceği üzere artan giriş KOİ değerinin % TOK giderimi üzerindeki negatif etkisi KOİ giderimine kıyasla daha fazladır (bkz. Şekil 4.13). Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, 300 mg/L'den düşük giriş KOİ değerleri için H_2O_2 miktarındaki değişimin belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Daha yüksek organik kirlilik yüklerinde ($KOİ_o$>450 mg/L) ise verimli bir arıtım için daha fazla oksidana ihtiyaç duyulmakta olup, artan H_2O_2 konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi olumludur.

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

KA'nın Foto-Fenton oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.15'te sunulmaktadır. Bu grafikler oluşturulurken başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi H_2O_2 = 30 mM ve t_r = 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



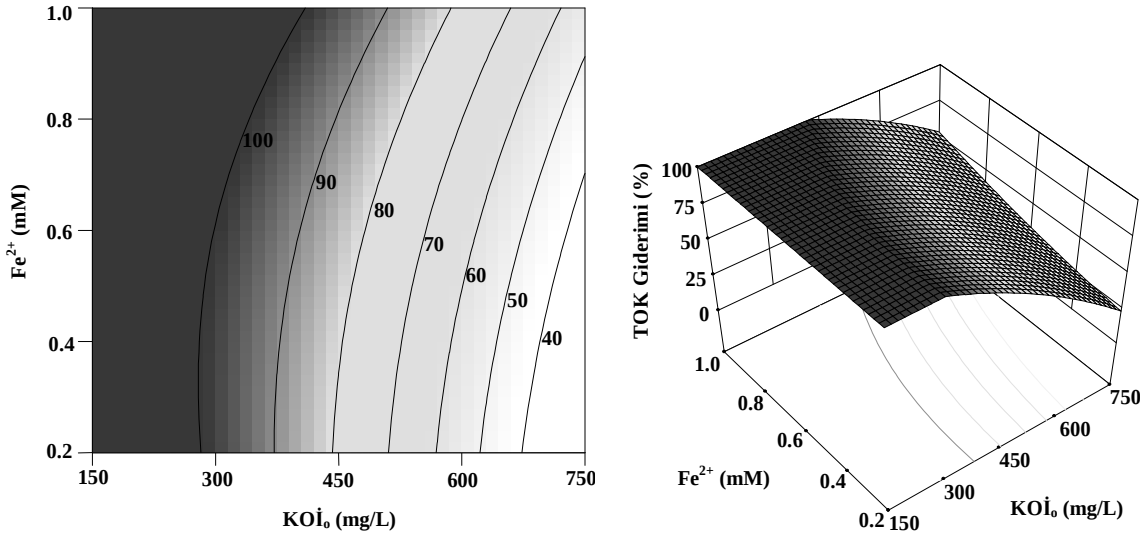
(a) **(b)**

Şekil 4.15. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Şekil 4.15 incelendiğinde artan Fe^{2+} konsantrasyonun her noktada % KOİ giderimini arttırıcı bir etkisi olduğu görülmektedir. HA'ya ait % KOİ giderimi için gözlenen Fe^{2+}'nin yüksek konsantrasyonlardaki $HO^{\bullet}$ tutucu etkisi (Şekil 4.11), KA için söz konusu olmamıştır. 450 mg/L giriş KOİ değeri için örnek verilirse; 0.2 mM Fe^{2+} kullanılması durumunda KOİ giderim verimi % 80 civarında seyrederken, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun 1.0 mM'a arttırılmasıyla verim % 95'in üzerine çıkmıştır. Daha önceki grafiklere benzer şekilde (Şekil 4.13) görüldüğü üzere artan giriş KOİ değeri % KOİ giderim verimini düşürmektedir.

KA model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.16'da % TOK giderimi, giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sunulmaktadır. Bu model grafiklerinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM, reaksiyon süresinde ise 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



(a) **(b)**

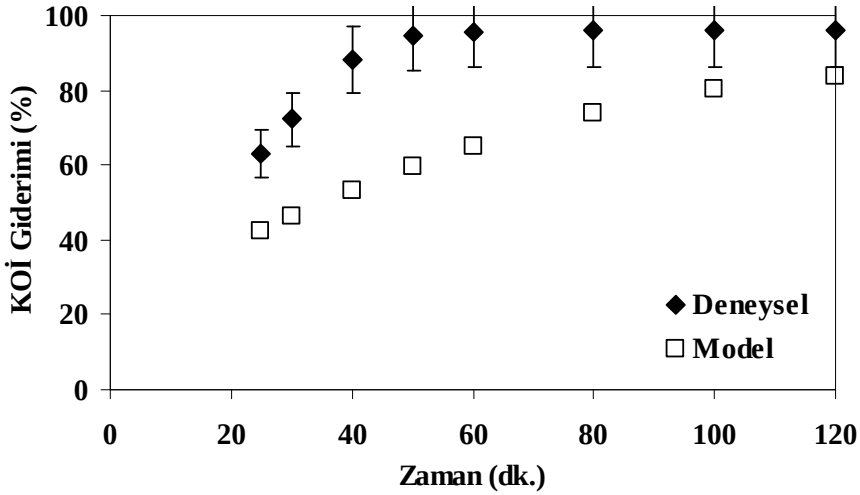
Şekil 4.16. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk. ; pH_o = 3.0

Artan Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimini artırıcı etkisinin KOİ parametresi için elde edilen değerlendirmeye benzer olduğu Şekil 4.15 ve 4.16 karşılaştırıldığında görülmektedir. 450 mg/L giriş KOİ değerine sahip KA çözeltisi için 0.2 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilen TOK giderimi % 80 olup, 1.0 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda bu giderim verim % 90'ın üzerine çıkmıştır. Artan giriş KOİ değerinin, giderimi daha zor bir parametre olan ve oksidasyonun en son basamağını temsil eden TOK parametresi üzerindeki olumsuz etkisi KOİ parametresi için belirlenen etkiden daha fazladır. 300 mg/L ve daha küçük giriş KOİ değerlerinde tam mineralizasyon gerçekleşirken, giriş KOİ değerinin 750 mg/L'ye çıkarılmasıyla % TOK giderimi Fe^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak %40'ın altına kadar düşmüştür.

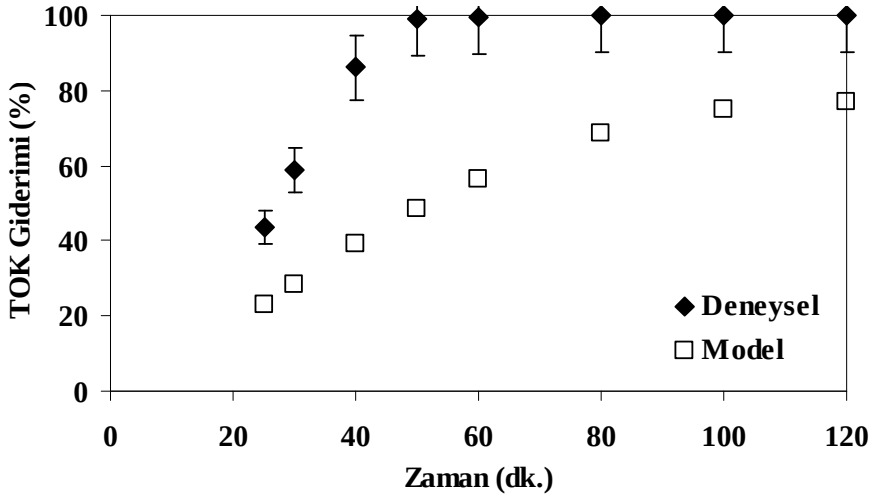
JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

Ana madde gideriminde olduğu gibi JA'nın % KOİ ve TOK giderimlerinin modellenmesinde de KA için oluşturulan ikinci dereceden polinomal eşitlikler (Denklem 4.13 ve 4.15) kullanılmıştır. Böylece, benzer yapıdaki kirleticilerin Foto-Fenton prosesi ile giderimini hesaplamak için tek bir modelin yeterli olup olmadığı sorgulanabilmiştir. Şekil 4.17-4.20'de JA model kirleticisi ile 0.2 ve 0.4 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında yürütülen Foto-Fenton

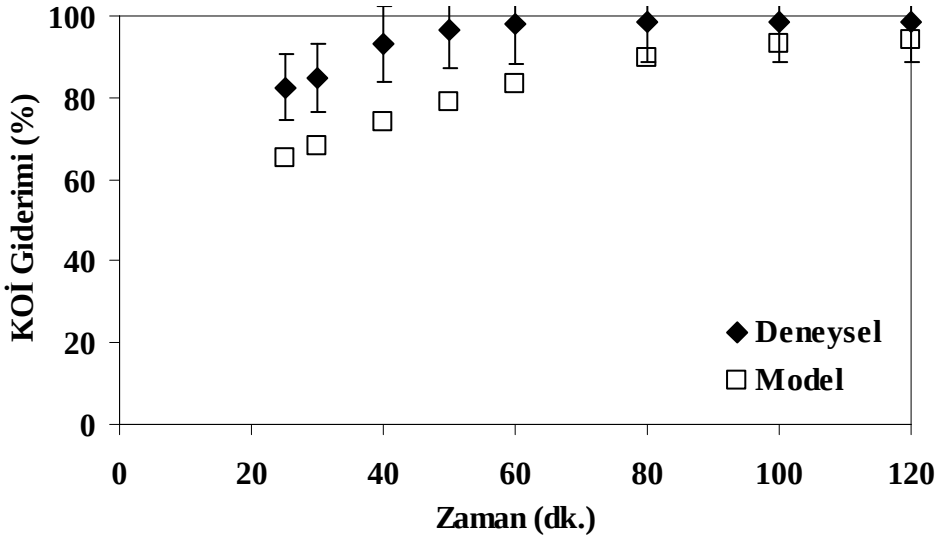
oksidasyonu deneylerinde elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri, modelce öngörülen giderim verimleri ile birlikte gösterilmektedir. KA'ya ait organik karbon giderimi modellerinde (KOİ ve TOK) seçilen reaksiyon süresi aralığı 25-125 dk. olup, ancak bu aralıktaki süreler için hesaplanan model tahminleri anlam ifade etmektedir. Dolayısıyla grafiklerde 25. dakikadan önceki giderim verimleri sunulmamıştır. Deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderimleri için belirlenen hata aralığı ± %10'dur.



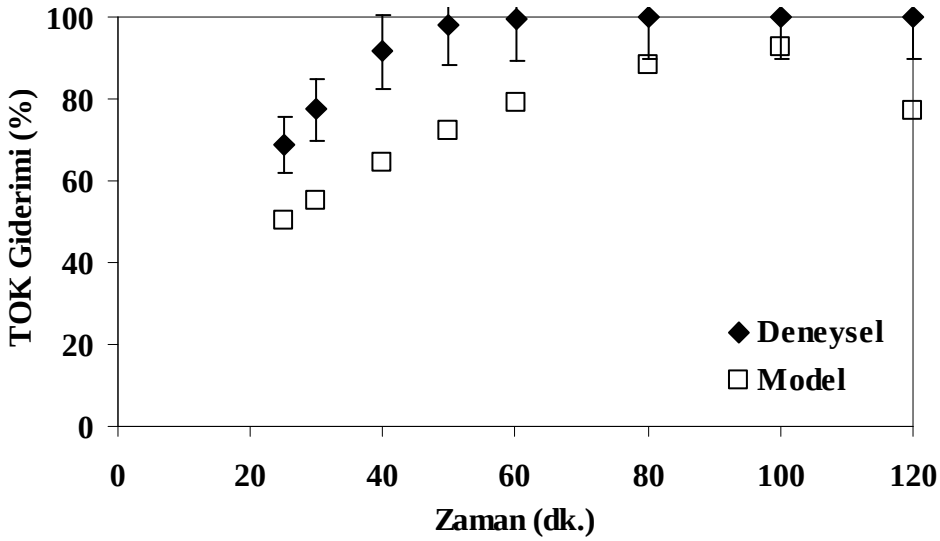
Şekil 4.17. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0



Şekil 4.18. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.2 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % TOK giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0



Şekil 4.19. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0



Şekil 4.20. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 0.4 mM başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % TOK giderimleri. Deneysel Koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 3.0

Şekil 4.17 ve 4.18'de sunulan grafiklerden görüleceği üzere 0.2 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda yürütülen deneyde % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen model tahminleri ile deneysel sonuçlarda elde edilen değerler birbirinden oldukça farklıdır. 0.4 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda

yürütülen deneyde de KOİ ve özellikle TOK giderimleri için modelce öngörülen değerlerin çoğu deneysel hata aralıkları dışında kalmaktadır (Şekil 4.19 ve 4.20). Elde edilen bu sonuçlar ışığında KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunu modellemek için oluşturulan model denklemleri, JA söz konusu olduğunda ana madde giderimini anlamlı bir şekilde tahmin edebilirken, organik karbon giderim verimlerini tahmin etmede başarılı olamamıştır.

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda bağımsız değişkenlerin % organik karbon (KOİ, TOK) giderimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla CYY tarafından belirlenen koşullarda bir seri arıtılabilirlik deneyleri yapılmıştır. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonunda % KOİ ve TOK gideriminin modellenmesi için, reaksiyon süresi olarak 25-125 dk. aralığı seçilmiştir. Söz konusu model deney setleri ile bu deney setlerinden elde edilen % KOİ, TOK giderimleri Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11. PB'nin Foto-Fenton Prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deneyleri ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar.

Deney No.	**X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)**	**X_2-$KOİ_o$ (mg/L)**	**X_3-H_2O_2 (mM)**	**X_4-Fe^{2+} (mM)**	**Y_1- KOİ Giderimi (%)**	**Y_2- TOK Giderimi (%)**
1	10	450	20	0.6	88	89
2	10	450	40	0.6	87	77
3	10	150	40	0.6	93	78
4	2	450	30	0.6	67	44
5	14	300	20	0.4	86	71
6	14	300	30	0.8	66	76
7	6	300	20	0.4	73	66
8	10	450	20	1.0	56	41
9	6	300	40	0.4	89	86
10	14	600	50	0.8	100	92
11	14	300	40	0.4	44	28
12	6	300	30	0.8	86	86
13	6	600	30	0.8	86	86
14	14	600	30	0.8	68	55
15	14	600	40	0.4	87	93
16	6	600	20	0.4	57	25
17	10	450	20	0.6	88	91
18	14	300	40	0.8	64	53
19	18	450	30	0.6	42	33
20	6	300	40	0.8	96	94
21	10	750	40	0.6	80	85
22	10	450	20	0.6	59	41
23	6	600	30	0.8	88	96
24	14	600	30	0.4	82	83
25	10	450	20	0.2	33	39
26	6	600	10	0.4	60	23

Deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri ile Foto-Fenton prosesi için seçilen bağımsız değişkenler arasında kurulan ampirik ilişkiyi gösteren ikinci dereceden polinomal eşitlikler, kodlanmış ve gerçek değişkenler türünden aşağıda verilmektedir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 85.60 + 9.30 \times X_1 - 8.28 \times X_2 + 7.54 \times X_3 + 1.35 \times X_4 + 3.35 \times X_1 \times X_2 + 3.04 \times X_1 \times X_3 - 0.35 \times X_1 \times X_4 + 3.63 \times X_2 \times X_3 - 1.09 \times X_2 \times X_4 + 1.73 \times X_3 \times X_4 - 4.77 \times X_1^2 - 4.27 \times X_2^2 - 1.06 \times X_3^2 - 2.46 \times X_4^2 \quad (4.16)$$

($-2 \leq X_i \leq 2$ için)

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 35.45 + 0.79 \times t_r - 0.002 \times KOİ_o - 1.13 \times H_2O_2 + 76.25 \times Fe^{2+} + 0.009 \times t_r \times KOİ_o + 0.01 \times t_r \times H_2O_2 - 0.07 \times t_r \times Fe^{2+} + 0.002 \times KOİ_o \times H_2O_2 - 0.04 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 0.86 \times H_2O_2 \times Fe^{2+} - 0.008 \times (t_r)^2 - 0.002 \times (KOİ_o)^2 - 0.01 \times (H_2O_2)^2 - 61.5 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.17)$$

(25 dk. $\leq t_r \leq$ 125 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM için)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 86.30 + 12.29 \times X_1 - 11.92 \times X_2 + 11.28 \times X_3 + 6.25 \times X_4 + 3.91 \times X_1 \times X_2 + 3.03 \times X_1 \times X_3 - 1.93 \times X_1 \times X_4 + 6.04 \times X_2 \times X_3 + 1.13 \times X_2 \times X_4 + 2.33 \times X_3 \times X_4 - 5.01 \times X_1^2 - 4.63 \times X_2^2 - 6.68 \times X_3^2 - 5.11 \times X_4^2 \quad (4.18)$$

($-2 \leq X_i \leq 2$ için)

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = -29.59 + 1.09 \times t_r - 0.12 \times KOİ_o + 1.71 \times H_2O_2 + 161.46 \times Fe^{2+} + 0.001 \times t_r \times KOİ_o + 0.01 \times t_r \times H_2O_2 - 0.39 \times Fe^{2+} \times t_r + 0.004 \times KOİ_o \times H_2O_2 + 0.04 \times KOİ_o \times Fe^{2+} + 1.16 \times Fe^{2+} \times H_2O_2 - 0.008 \times (t_r)^2 - 0.0002 \times (KOİ_o)^2 - 0.07 \times (H_2O_2)^2 - 127.63 \times (Fe^{2+})^2 \quad (4.19)$$

(2 dk. $\leq t_r \leq$ 18 dk.; 150 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 750 mg/L; 10 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 50 mM; 0.2 mM $\leq Fe^{2+} \leq$ 1.0 mM)

Kodlanmış değerlerle oluşturulan model denklemlerinde negatif işaretli bir katsayı, proses çıktısının (organik karbon gideriminin) proses değişkeninden olumsuz, pozitif bir katsayı ise olumlu yönde etkilendiğine işaret etmektedir. % KOİ giderimleri için kodlanmış değişkenler cinsinden ifade edilen model denklemine (Denklem 4.16) bakıldığında, "+9.30" olarak belirlenen X_1 (reaksiyon süresi) değişkenine ait katsayının diğer katsayılardan daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla % KOİ giderimini en fazla etkileyen parametrenin reaksiyon süresi (t_r) olduğu ve bu parametrenin % KOİ giderim verimi üzerindeki etkisinin

olumlu (pozitif) yönde olduğu söylenebilmektedir. X_1 değişkenine ait katsayıdan sonraki en yüksek katsayı, beklenildiği üzere mutlak değer olarak giriş KOİ değerini temsil eden X_2'e aittir (-8.28) ve giriş KOİ değerinin % KOİ giderimi üzerine etkisi olumsuzdur (negatif yöndedir). "+7.54" katsayısı ile X_3 parametresinin (H_2O_2 konsantrasyonu) de % KOİ giderimi üzerinde oldukça kuvvetli ve olumlu bir etkisi vardır. Fe^{2+} konsantrasyonunun (X_4) ise % KOİ giderimi üzerinde diğer parametrelere göre çok daha az etkisi mevcuttur.

% KOİ ve TOK giderimleri için kodlanmış değerler ile oluşturulan denklemler incelenip karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde ise, % KOİ gideriminde olduğu gibi % TOK gideriminde de en kuvvetli etkiye sahip parametrenin, en yüksek mutlak değeri olan 12.29 katsayısı ile X_1, yani reaksiyon süresi (t_r) olduğu görülmektedir. Bunu "-11.92" katsayısı ile giriş KOİ değeri (X_2) ve "+11.28" katsayısı ile başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu (X_3) değişkenleri takip etmektedir. Fakat söz konusu 2 değişkenin % TOK giderimine etkisi birbirinden farklıdır; nitekim $KOİ_o$ parametresini ifade eden X_2 kodlu bağımsız değişken, arıtma verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca, dikkat çeken başka önemli bir husus ise % TOK giderimini tanımlayan eşitlikte yer alan proses çıktılarına ait katsayıların, % KOİ giderimini tarif eden polinomal denklemdekilere göre daha yüksek olmasıdır. Bu da beklenen bir sonuçtur, çünkü bir organik maddenin fotokatalitik ileri oksidasyonu sırasında en zor ve en yavaş giderilen parametre TOK'tur ve bu nedenle % TOK giderimi proses bağımsız değişkenlerinden daha fazla etkilenebilmektedir.

Tablo 4.12'de, % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen ANOVA sonuçları sunulmaktadır.

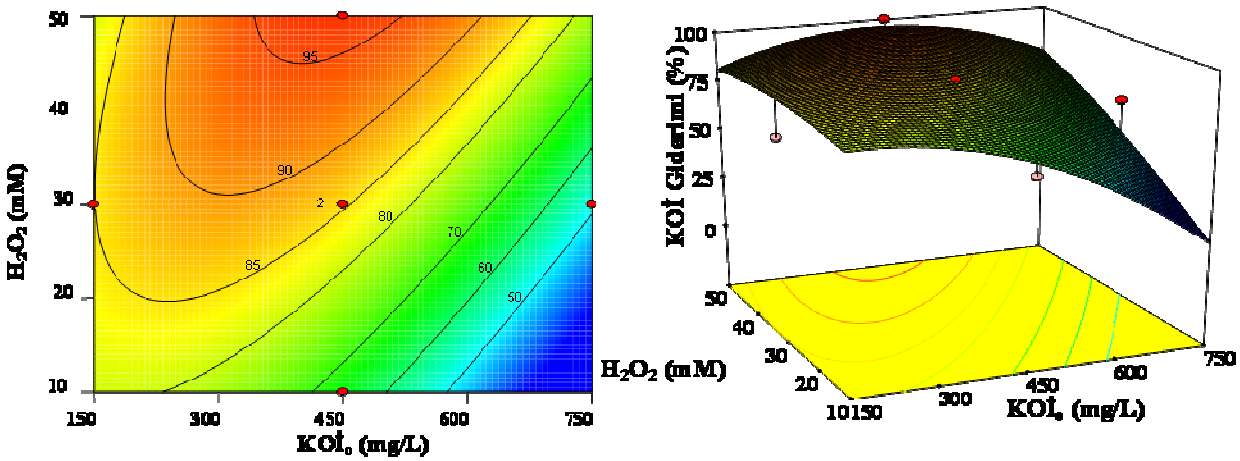
Tablo 4.12. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
KOİ Giderimi (%)					
Model	6304.99	14	450.36	2.81	0.0459
Kalan	1762.45	11	160.22		
Uyumsuzluk	1762.45	10	176.24		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.7815$	Yeterli Hassasiyet = 11.226				
TOK Giderimi (%)					
Model	13094.88	14	935.35	4.61	0.0075
Kalan	2231.19	11	202.84		
Uyumsuzluk	2231.19	10	223.12		
Saf Hata	0	1	0		
$R^2 = 0.8544$	Yeterli Hassasiyet = 10.458				

Tablo 4.12'de görüldüğü üzere, her iki parametre (KOİ ve TOK) için oluşturulan modeller için elde edilen regresyon katsayıları düşük (< 0.90) değerlerde olmasına rağmen, model anlamlı olarak bulunmaktadır (P>F değeri < 0.050). Bununla birlikte modelin kareler toplamı da kalan, uyumsuzluk ve sıfır değerinde olan saf hata değerlerine göre çok yüksek mertebelerdedir. Bu sonuçlar oluşturulan modellerin, PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminde güvenilirlikle kullanılabileceğini göstermektedir.

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.21'de sabit başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu (0.6 mM) ve reaksiyon süresinde (75 dk.), giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren iki (a) ve üç boyutlu (b) model grafikleri sunulmaktadır.



(a) **(b)**

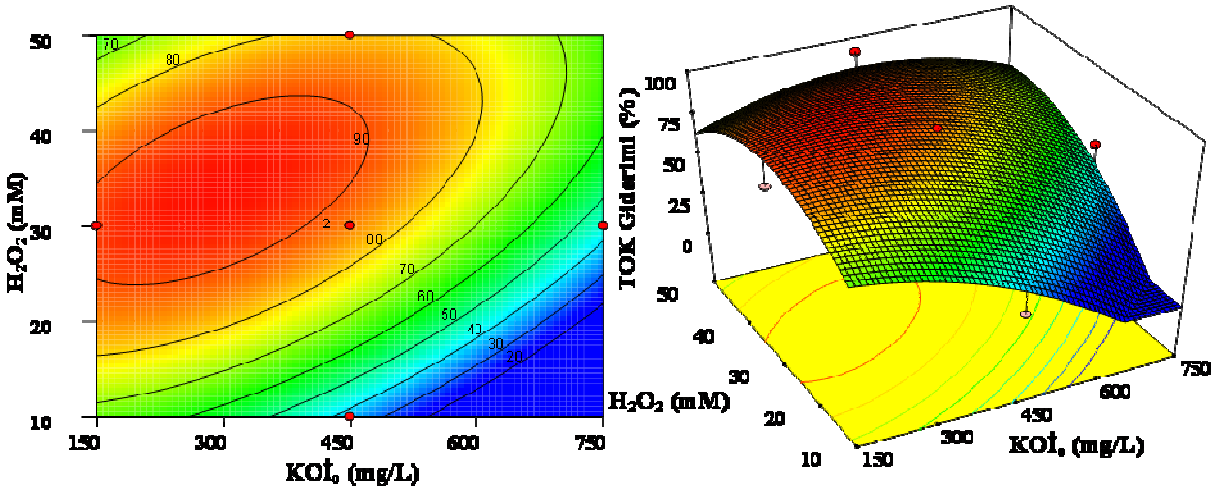
Şekil 4.21. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0

Şekil 4.21'de, artan giriş KOİ ($KOİ_o$) değerlerine paralel olarak % KOİ giderimlerinde 300 mg/L'den yüksek giriş KOİ değerlerinde belirgin bir düşüş görülmektedir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, özellikle 450 mg/L'den büyük giriş KOİ değerleri için artan H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim performansını olumlu etkilediği görülmektedir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında (40 mM ve 50 mM) ise

75 dk.dan sonra % 80-90 mertebelerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. Daha düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında (H_2O_2<40 mM) özellikle giriş KOİ değerinin 750 mg/L olduğu durum için % KOİ gideriminde önemli düşüşler kaydedilmiştir; H_2O_2 konsantrasyonunun 50 mM'dan 10 mM'a düşmesiyle 75 dk.'nın sonunda % KOİ giderimi 20-30 değerlerine gerilemektedir.

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Giriş KOİ değeri ile H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisinin sunulduğu iki (a) ve üç (b) boyutlu model grafikleri Şekil 4.22'de verilmektedir. Bu grafikler Fe^{2+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutularak oluşturulmuştur (Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.)



(a) **(b)**

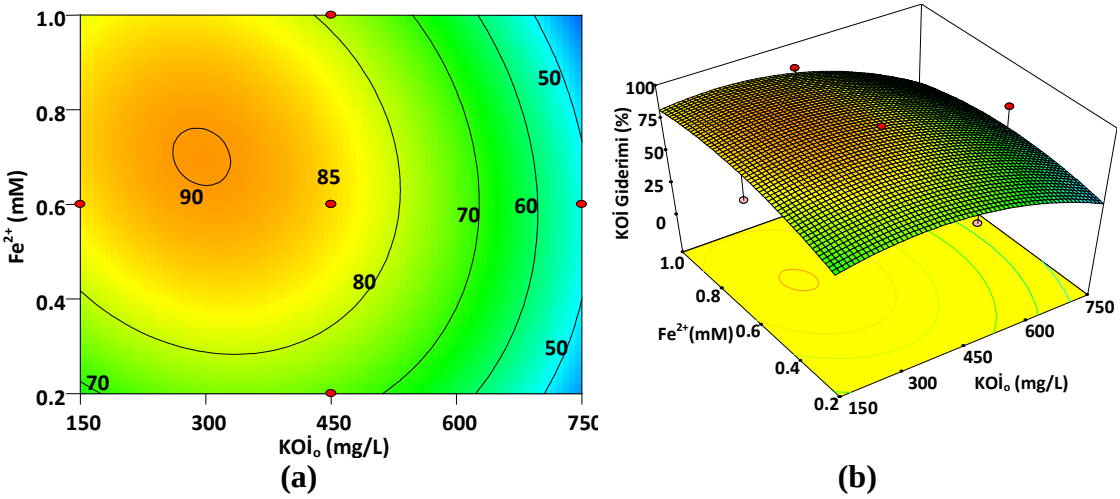
Şekil 4.22. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: Fe^{2+} = 0.6 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere her durumda % TOK giderimleri, % KOİ giderimlerinden daha düşük bulunmuştur. Yine artan giriş KOİ değerinin % TOK giderimi üzerindeki olumsuz etkisi önemlidir ve % KOİ gideriminе kıyasla söz konusu olumsuz etki daha fazladır. H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, 300 mg/L'den düşük giriş KOİ değerleri için H_2O_2 konsantrasyonundaki değişimin belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Daha yüksek giriş KOİ değerlerinde ($KOİ_o$ > 450 mg/L olduğunda) ve özellikle 750 mg/L değeri için ise etkin bir giderim eldesi için daha fazla oksidana ihtiyaç

duyulmakta, artan H_2O_2 konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki önemli etkisi gözlenmektedir.

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonunda giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun KOİ giderimi (%) üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri Şekil 4.23'te sunulmaktadır. Bu grafikler oluşturulurken başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sırasıyla H_2O_2 = 30 mM ve t_r = 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



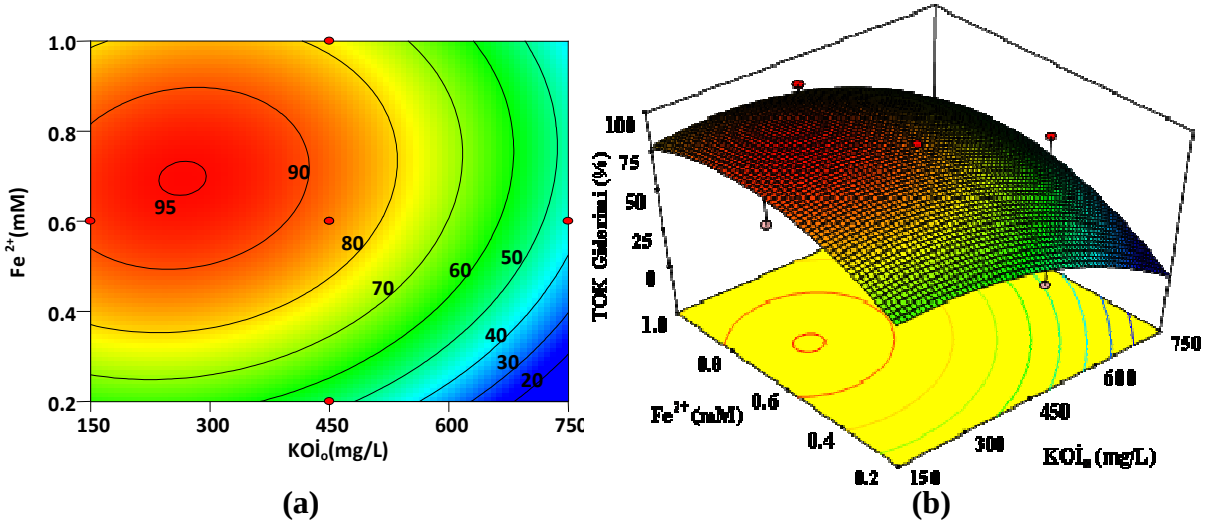
Şekil 4.23. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0

Şekil 4.23 incelendiğinde, artan Fe^{2+} konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine H_2O_2 konsantrasyonu kadar önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır, bu da % KOİ giderimi için türetilen kodlu polinomal eşitlikler ile uyum gösteren bir durumdur. Öte yandan, H_2O_2 konsantrasyonlarında görüldüğü gibi yine artan giriş KOİ değerleri ile % KOİ giderimlerinin önemli derecede azaldığı, fakat bu performans düşüşünün en düşükten en yüksek Fe^{2+} konsantrasyonuna kadar benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Çalışılan Fe^{2+} konsantrasyonlarında yüksek giriş KOİ değerlerinde aynı yüksek KOİ giderimlerine ulaşılamamaktadır, çünkü oksidan konsantrasyonu organik karbon gideriminde daha belirleyici bir rol oynamaktadır. 450 mg/L giriş KOİ değeri için 0.2 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda KOİ giderim verimi % 75 civarında seyrederken, başlangıç Fe^{2+}

konsantrasyonunun 0.6 mM'a artırılmasıyla verim % 85'e yükselmektedir, başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu 1.0 mM olduğunda ise KOİ giderim verimi % 80'nin altına düşmüştür.

PB model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.24'te % TOK giderimi, giriş KOİ değeri ile Fe^{2+} konsantrasyonunun ikili bir fonksiyonu olarak sunulmaktadır. İki (a) ve üç (b) boyutlu model grafiklerinde yine başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM, reaksiyon süresinde ise 75 dk. olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 4.24. PB'nin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında $KOİ_o$ değeri ve Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: H_2O_{2o} = 30 mM; t_r = 75 dk.; pH_o = 3.0

Artan Fe^{2+} konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisinin % KOİ giderimi için elde edilen değerlendirmeye benzer olduğu, her bir giriş KOİ değeri için optimum katalizör konsantrasyonlarının mevcut olduğu Şekil 4.23 ve 4.24 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Örneğin, 450 mg/L giriş KOİ değerinde 0.2 mM Fe^{2+} konsantrasyonunda elde edilen TOK giderimi % 45 olup, 0.7 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için TOK giderim verimi % 90'a yaklaşmakta, Fe^{2+} konsantrasyonu daha da arttırıldığında TOK giderim veriminin tekrar % 80'nin altına indiği görülmektedir. Yine benzer olarak, artan giriş KOİ değerinin, oksidasyonun en son basamağını temsil etmesi nedeniyle giderimi daha zor bir parametre olan TOK üzerindeki olumsuz etkisi açıktır ve KOİ'de olduğundan daha fazladır. Örnek olarak, 300 mg/L ve daha küçük giriş KOİ değerlerinde neredeyse tam mineralizasyon gerçekleşirken, giriş KOİ değerinin 600 ve özellikle 750 mg/L'ye yükseltilmesiyle % TOK

giderimi Fe^{2+} konsantrasyonuna da bağlı olarak % 50'nin altına kadar düşmektedir. Yüksek organik madde miktarları söz konusu olduğunda, yüksek Fe^{2+} konsantrasyonları bile yetersiz kalmaktadır. Başka bir ifade ile, % TOK giderim verimleri, tıpkı KOİ giderimlerinde olduğu gibi katalizör görevindeki Fe^{2+} iyonları konsantrasyonu ile değil, oksidan olan H_2O_2 konsantrasyonu ile sınırlıdır.

4.1.1.3. Ana Madde ve Organik Karbon (KOİ, TOK) Giderimlerinin Optimizasyonu

HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

İstenilen yanıtlar için, optimum deneysel koşulların belirlenmesi CYY'nin en önemli amaçlarından biridir. Modelin sunduğu optimum deneysel koşullar, yanıtların tümünü en yüksek verim için istenilen aralıkta veya en azından birini istenilen değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Montgomery, 2009). HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla iki adet optimizasyon çalışması yapılmış olup, bu iki farklı çalışma; tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon (TO) ve fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyon (KO) hedeflenmesi halinde, optimum koşulların belirlenmesi için yürütülmüştür. Optimizasyon prosedürü, model programı kullanılarak 150-750 mg/L giriş KOİ değerleri için uygulanmıştır.

Foto-Fenton prosesi ile HA arıtımı için ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen optimizasyon hedefleri ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13. HA'nın KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum t_r (dk.)	Optimum H_2O_2 (mM)	Optimum Fe^{2+} (mM)	İstenme
1	150-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	50.0	40.0	0.40	0.9
2	300-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	58.8	29.4	0.72	1.0
3	450-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	77.0	40.0	0.72	1.0
4	450-KO	60	aralık içerisinde tut	51.8	21.5	0.40	1.0
5	600-KO	70	aralık içerisinde tut	60.1	32.3	0.53	1.0
6	750-KO	76	aralık içerisinde tut	63.8	38.2	0.70	1.0

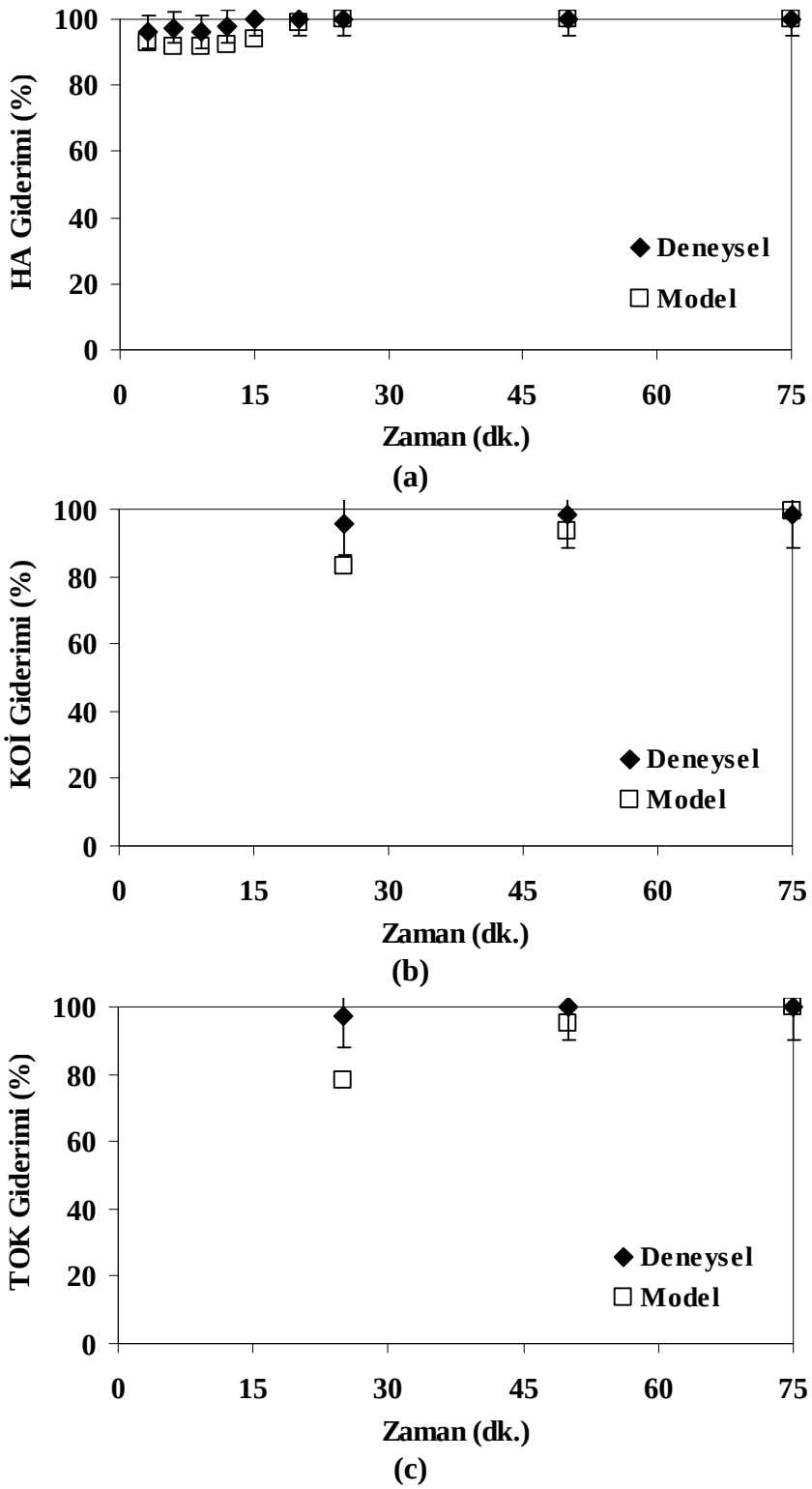
Model çıktıları ile deneysel sonuçları karşılaştırmak amacıyla, farklı giriş KOİ değerleri için belirlenen optimum koşullarda yürütülen validasyon (doğrulama) deneylerinde elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri Tablo 4.14'de sunulmuştur. Tablo 4.14'den görüldüğü üzere deneysel olarak elde edilen giderim verimleri ile model tahminleri birbirine yakındır. Bu sonuçlar ışığında, CYY ile Foto-Fenton prosesi ile HA arıtımında organik karbon (KOİ, TOK) giderimleri için oluşturulan matematiksel modelin organik karbon giderimlerini tahmin etmede başarılı olduğu doğrulanmıştır.

Tablo 4.14. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

Validasyon Deney No	**$KOİ_o$ (mg/L)**	**t_r (dk.)**	**H_2O_2 (mM)**	**Fe^{2+} (mM)**	**KOİ giderimi (%)**		**TOK giderimi (%)**	
					Model	**Deneysel**	**Model**	**Deneysel**
1	150-TO	50.0	40.0	0.40	93.6	98.4 ± 1.6	95.3	100.0
2	300-TO	58.8	29.4	0.72	100.0	95.9 ± 4.1	100.0	100.0
3	450-TO	77.0	40.0	0.72	99.7	94.2 ± 5.8	100.0	94.5 ± 5.5
4	450-KO	51.8	21.5	0.40	60.0	59.2 ± 5.9	44.3	48.5 ± 4.9
5	600-KO	60.1	32.3	0.53	70.0	77.9 ± 7.8	53.2	59.7 ± 6.0
6	750-KO	63.8	38.2	0.70	76.7	83.5 ± 8.4	60.0	69.1 ± 6.9

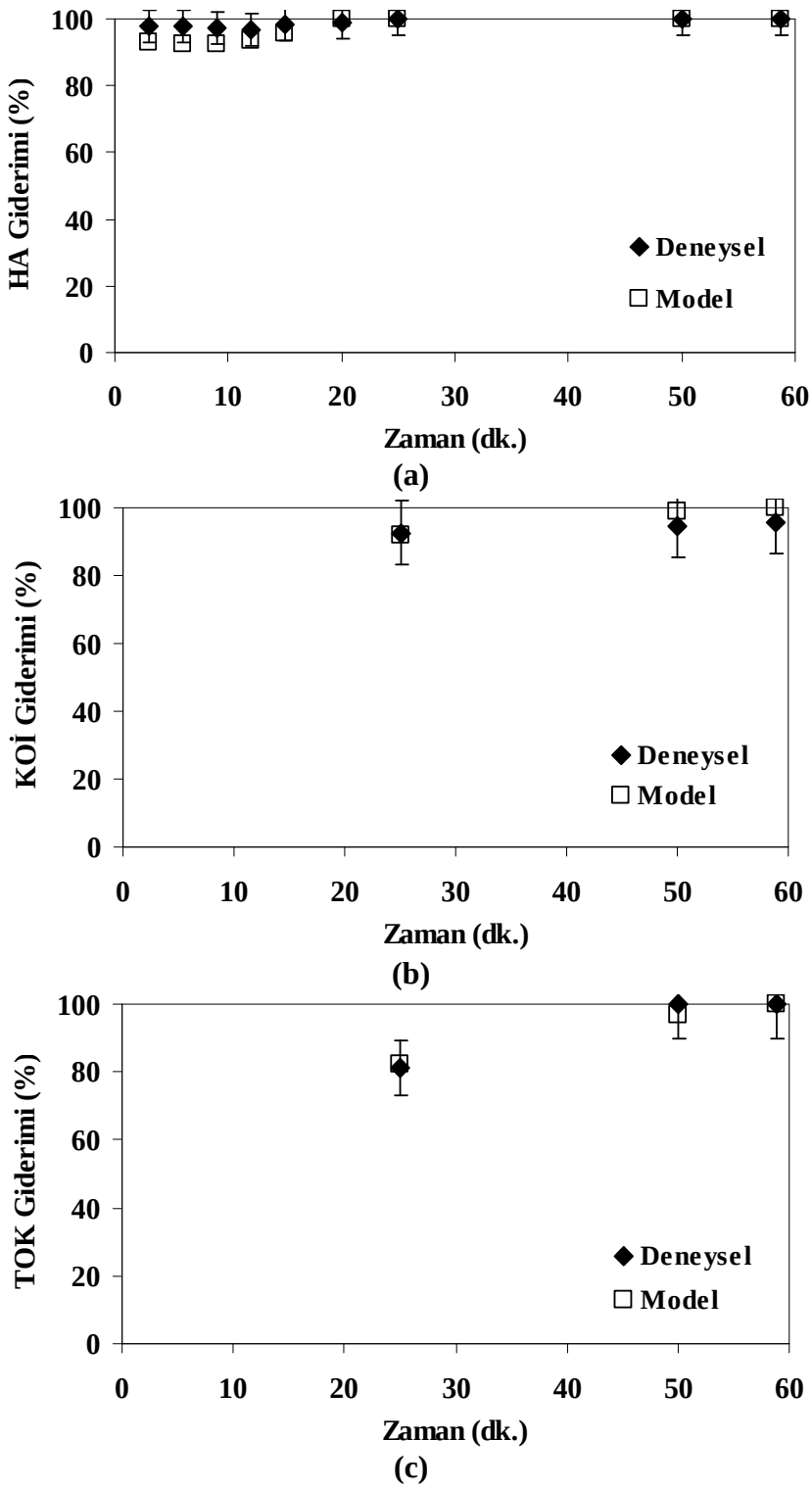
Ayrıca validasyon deneylerine ait modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar zamana karşı ana madde (HA), KOİ ve TOK giderimleri cinsinden Şekil 4.25-4.30'da şematik olarak gösterilmektedir. HA'nın Foto-Fenton ile oksidasyonu modelleme çalışmalarında % KOİ ve TOK giderimi bağımlı değişkenleri için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması modellenmenin yapıldığı reaksiyon süresi aralığı (25-125 dk.) dikkate alınarak 25. dk. dan sonraki reaksiyon süreleri için yapılmıştır. Deneysel sonuçların analizinde kullanılan metotların güvenirliği dikkate alınarak belirlenen hata aralıkları, % HA giderimi için ± % 5, % KOİ ve TOK giderimleri için ise ± % 10'dur.

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



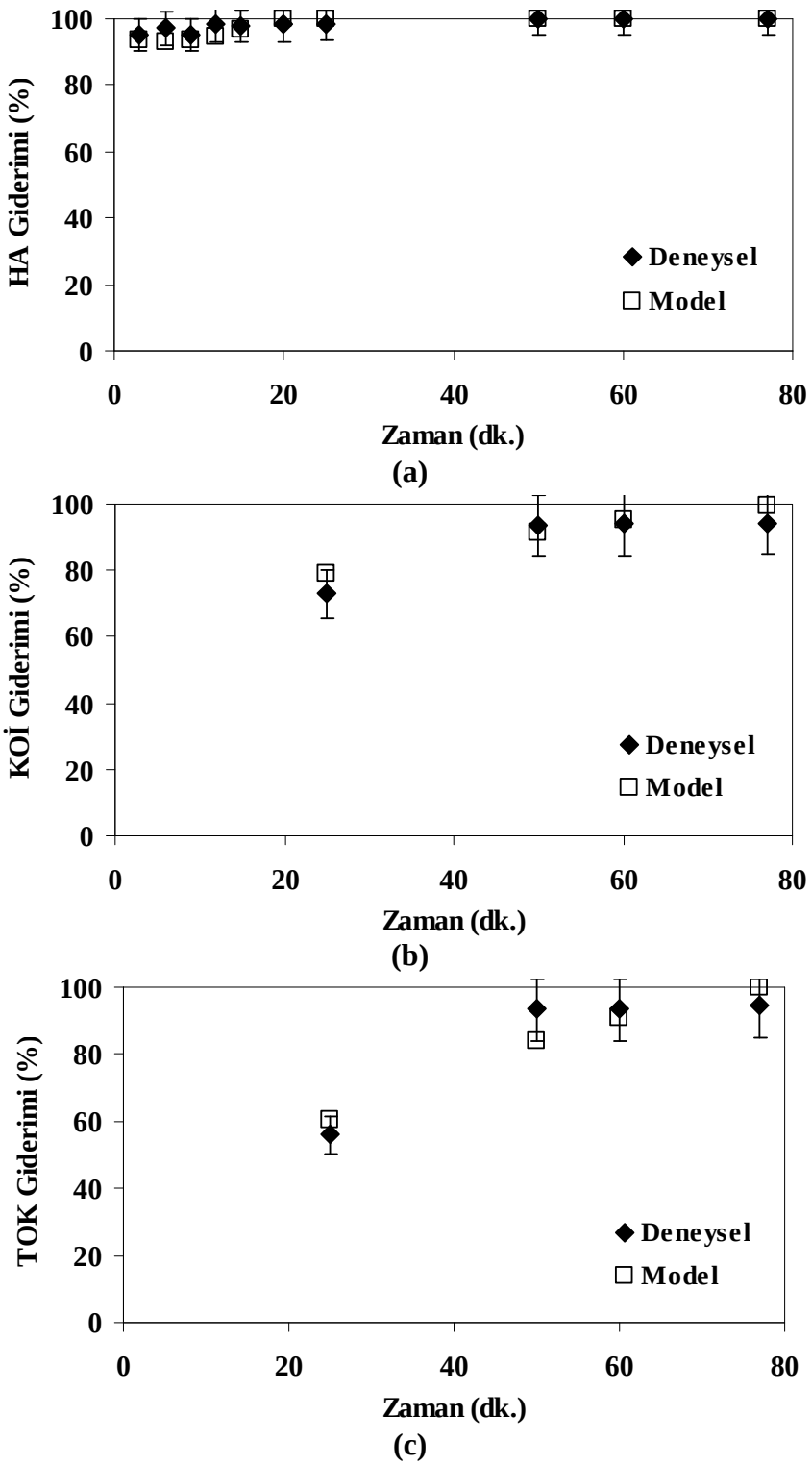
Şekil 4.25. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 172 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

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



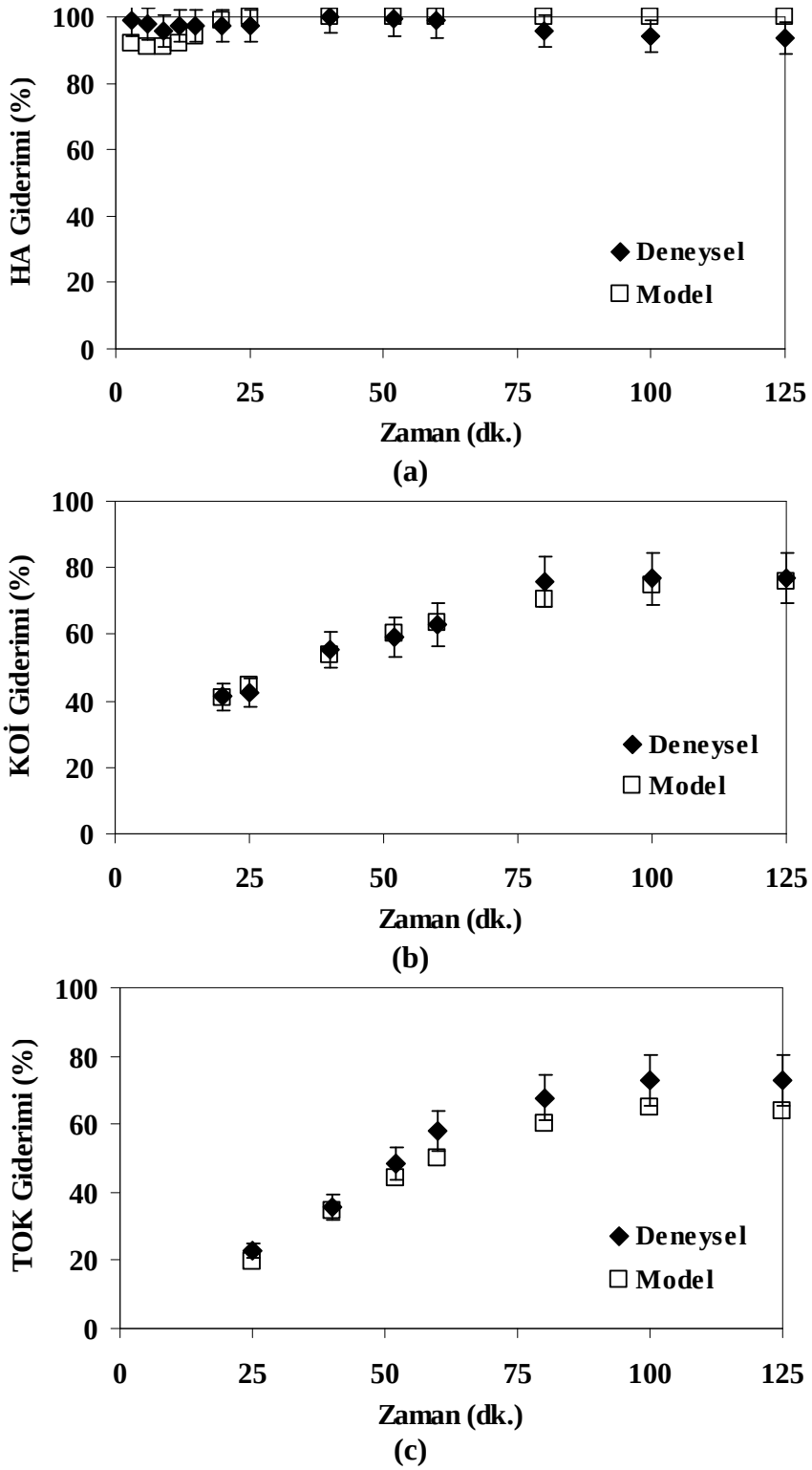
Şekil 4.26. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 347 mg/L; TOK_o = 93 mg/L; H_2O_{2o} = 29.4 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; pH_o = 3.0

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



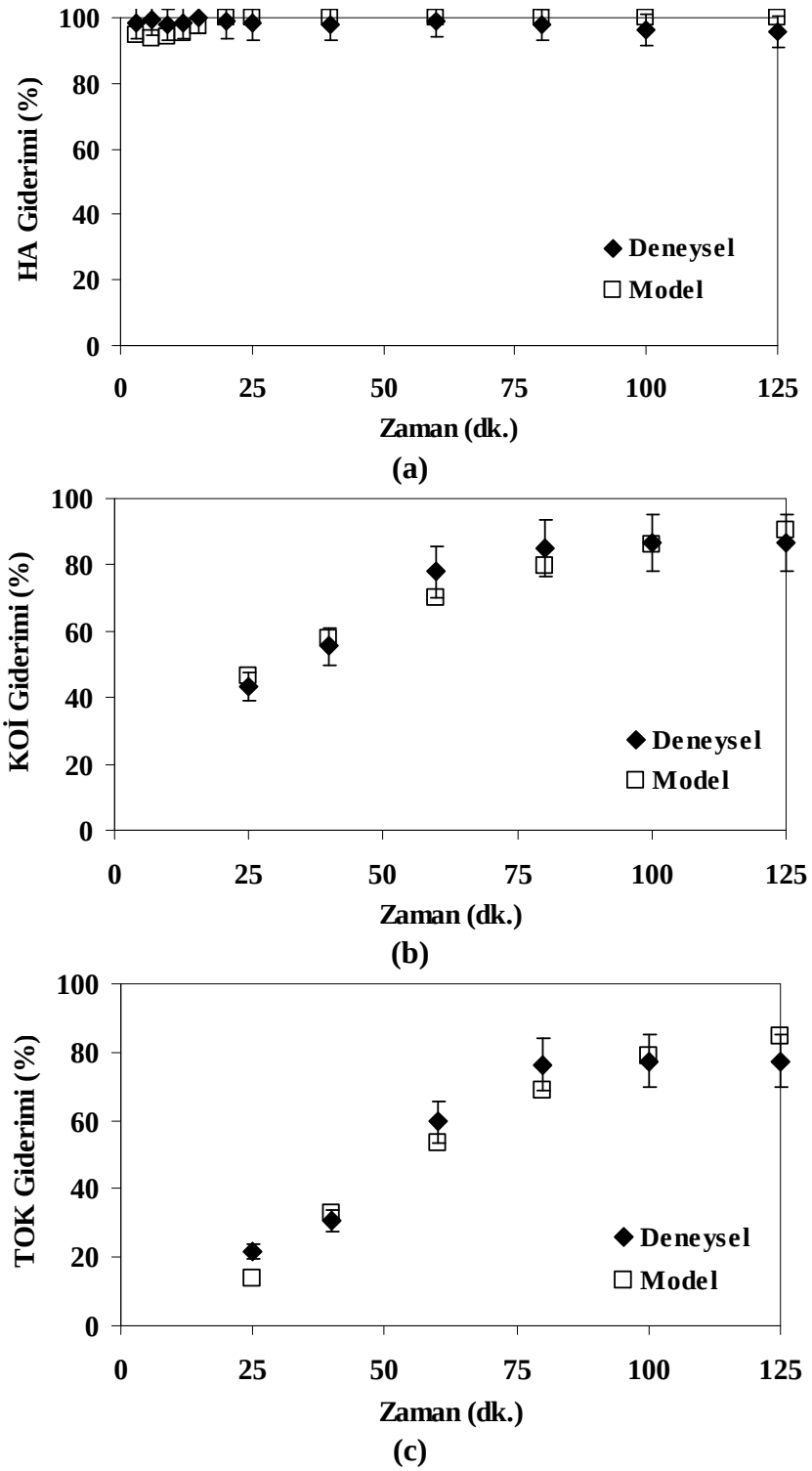
Şekil 4.27. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; pH_o = 3.0

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



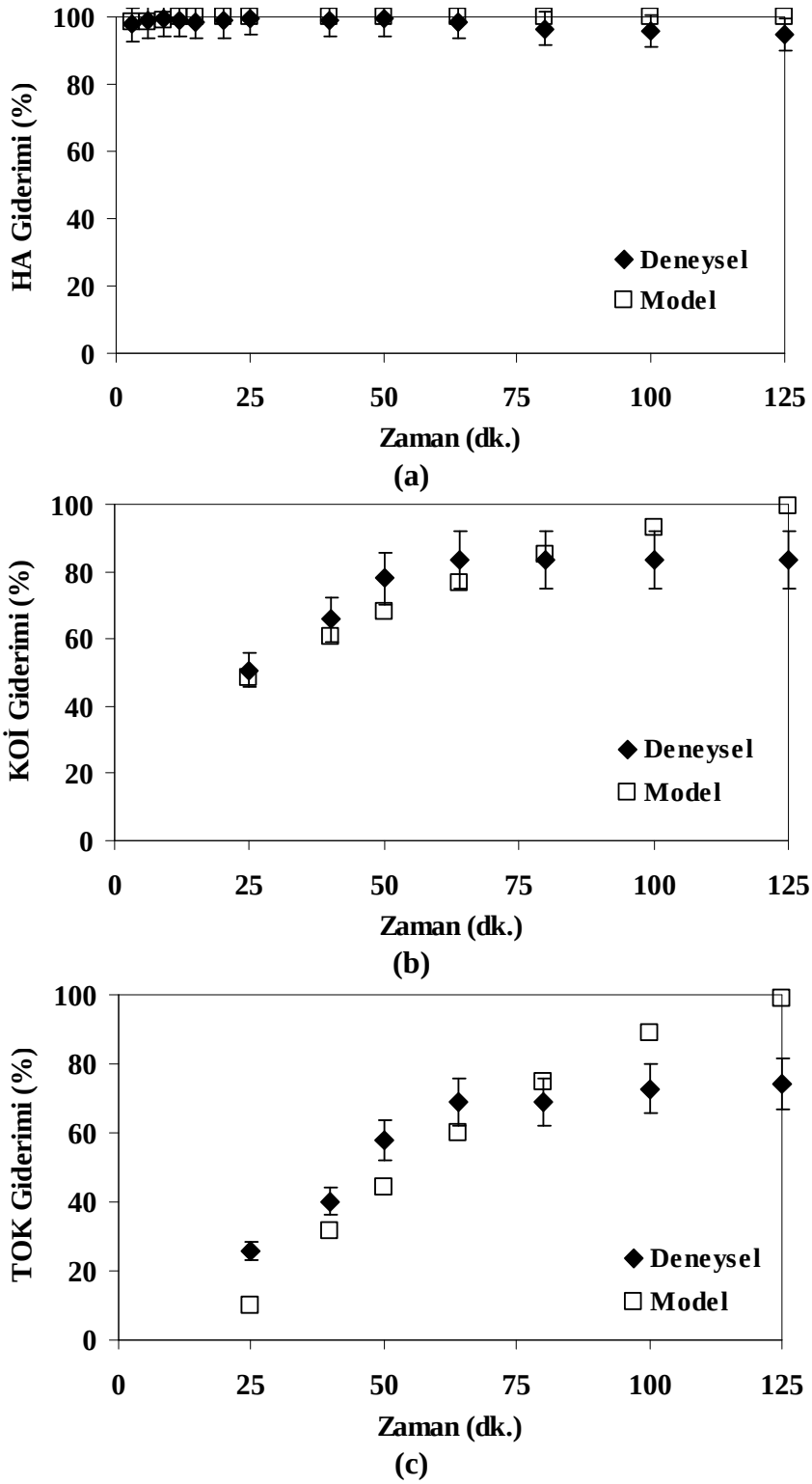
Şekil 4.28. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 21.5 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

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



Şekil 4.29. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 696 mg/L; TOK_o = 185 mg/L; H_2O_{2o} = 32.3 mM; Fe^{2+} = 0.53 mM; pH_o = 3.0

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



Şekil 4.30. HA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan HA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: HA_o = 871 mg/L; TOK_o = 232 mg/L; H_2O_{2o} = 38.2 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0

Şekil 4.25-4.30'de gösterilen grafiklerde, deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri ile model tahminleri arasında uyum olduğu görülmektedir. % HA giderimi için elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminleri ise % KOİ ve TOK giderimlerindeki kadar uyumlu bulunmamıştır. Oluşturulan modelin % HA gideriminin tahmininde yeterli hassasiyette olmadığı görüldüğünden (Tablo 4.2) bu durum beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.30'da gösterilen 750 mg/L giriş KOİ değeri için kısmı oksidasyonun hedeflendiği deneyde, % KOİ ve özellikle % TOK giderimi için elde edilen model tahminlerinin, belirlenen hata aralığının dışına çıktığı gözlenmiştir. Benzer şekilde 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen validasyon deneyinde (bkz. Şekil 4.25) 25. dakika için elde edilen % KOİ ve TOK giderimlerinin model tahminleri ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Buradan, model tahminlerinin cevap yüzey uç noktalardaki giriş KOİ değerleri ile yapılan deneylerde deneysel sonuçlardan saptığı yorumu yapılabilmektedir.

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında da optimum işletme koşullarının belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları yapılmış ve HA'da olduğu gibi TO ve KO'nun hedeflenmesi durumunda optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimizasyon prosedürü farklı giriş KOİ değerlerindeki (150-750 mg/L) KA çözeltileri için yürütülmüştür. Foto-Fenton prosesi ile KA arıtımında ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Tablo 4.15'te sunulmaktadır.

Tablo 4.15. KA'nın KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum t_r (dk.)	Optimum H_2O_2 (mM)	Optimum Fe^{2+} (mM)	İstenme
1	150-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	50.7	37.7	0.7	1.0
2	300-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	57.9	30.7	0.7	1.0
3	450-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	82.7	37.5	0.8	1.0
4	450-KO	60	aralık içerisinde tut	54.7	20.0	0.4	1.0
5	600-KO	70	aralık içerisinde tut	62.3	34.2	0.4	1.0
6	750-KO	76	aralık içerisinde tut	74.6	38.5	0.6	0.9

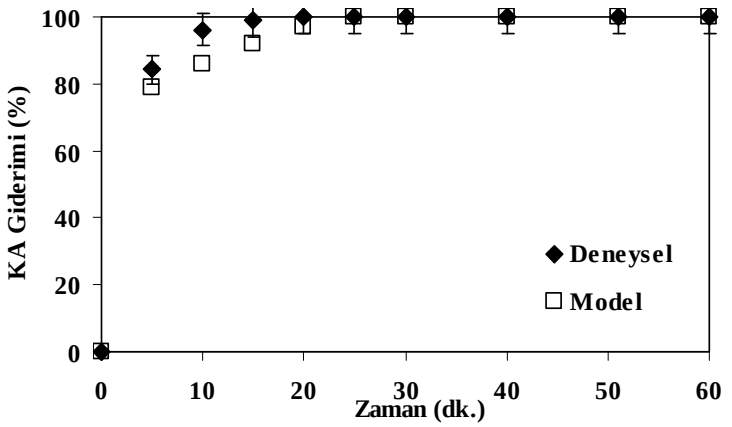
KA'nın Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonu için belirlenen optimum koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.16. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

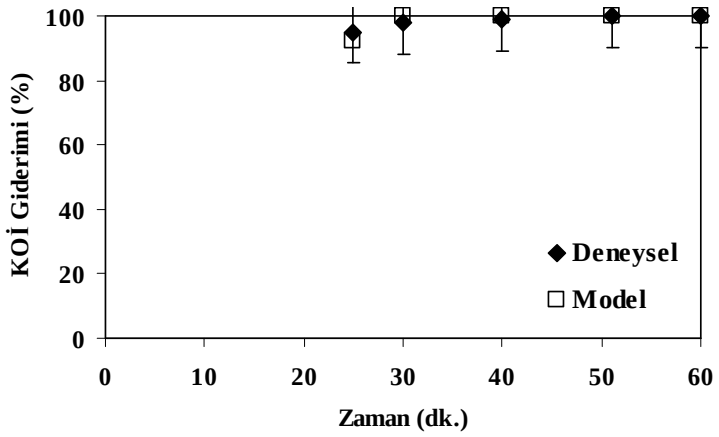
Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	t_r (dk.)	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)	
					Model	Deneysel	Model	Deneysel
1	150-TO	50.7	37.7	0.7	100.0	100.0	100.0	94.3 ± 5.7
2	300-TO	57.9	30.7	0.7	100.0	99.0 ± 1.0	97.29	90.8 ± 9.1
3	450-TO	82.7	37.5	0.8	97.3	94.7 ± 5.3	99.8	96.5 ± 9.7
4	450-KO	54.7	20.0	0.4	60.1	73.6 ± 7.4	54.7	47.8 ± 4.8
5	600-KO	62.3	34.2	0.4	68.7	74.0 ± 7.4	54.80	55.6 ± 5.6
6	750-KO	74.6	38.5	0.6	72.5	78.0 ± 7.8	60.84	65.0 ± 6.5

Optimum koşullar için hesaplanan model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine yakın olup, bu durum KA için oluşturulan model denklemlerinin organik karbon giderimlerini (% KOİ ve TOK) modellemede başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.31-4.36'da validasyon deneylerine ait modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar zamana karşı % ana madde, KOİ ve TOK giderimleri cinsinden verilmektedir. Şekil 4.31-4.36'da % KOİ ve TOK giderimi bağımlı değişkenleri için modelemenin yapıldığı reaksiyon süresi aralığı (25-125dk.) dikkate alınarak, bu parametreler için 25. dk. dan sonraki % KOİ ve TOK giderimleri karşılaştırılmıştır.

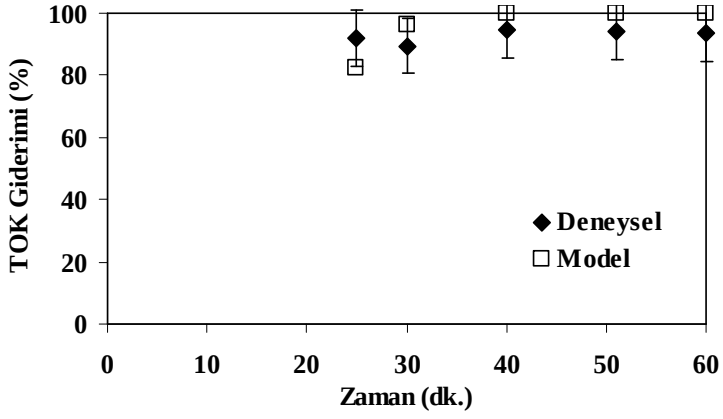
150 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



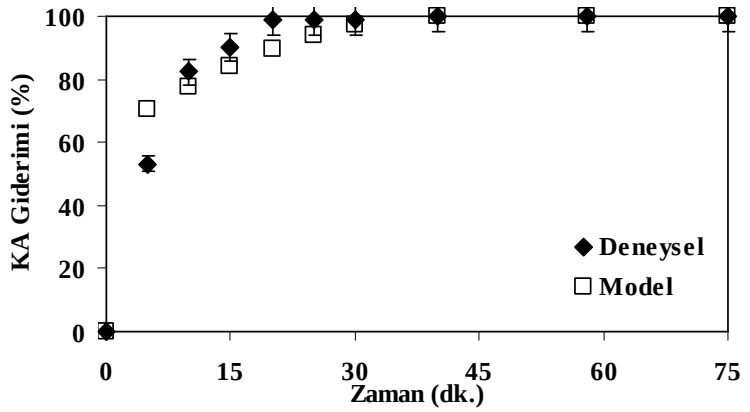
(b)



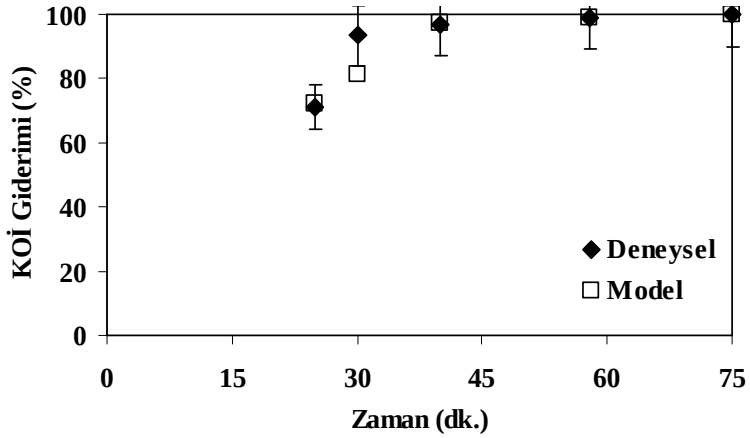
(c)

Şekil 4.31. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 262 mg/L; TOK_o = 52 mg/L; H_2O_{2o} = 37.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0

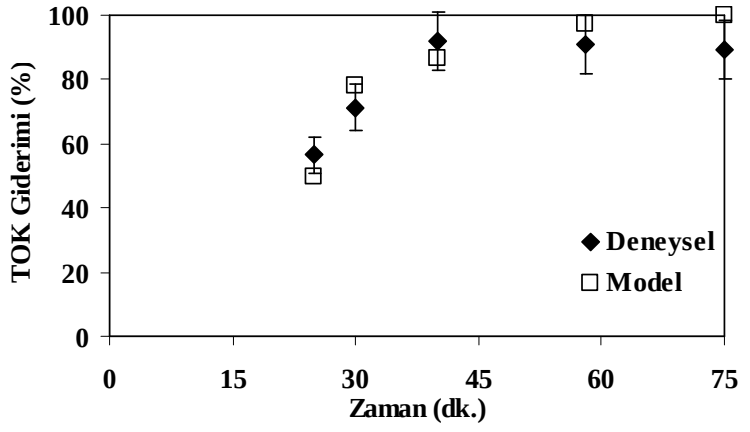
300 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



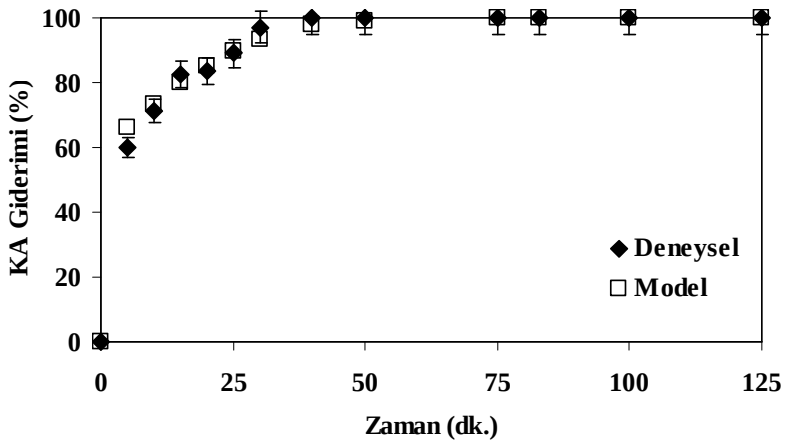
(b)



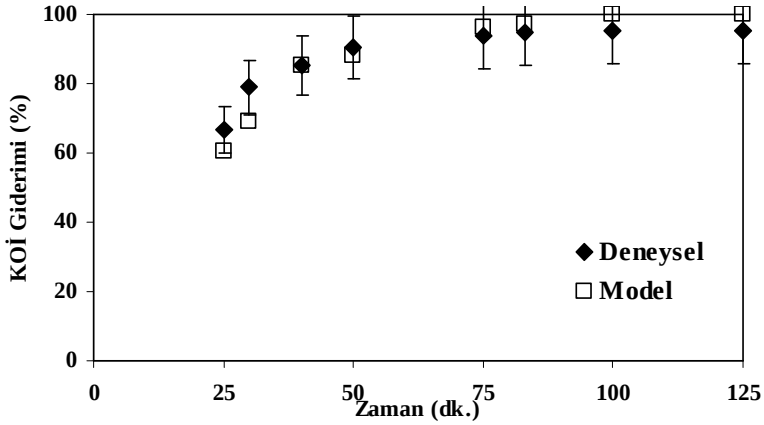
(c)

Şekil 4.32. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 503 mg/L; TOK_o = 102 mg/L; H_2O_{2o} = 30.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; pH_o = 3.0

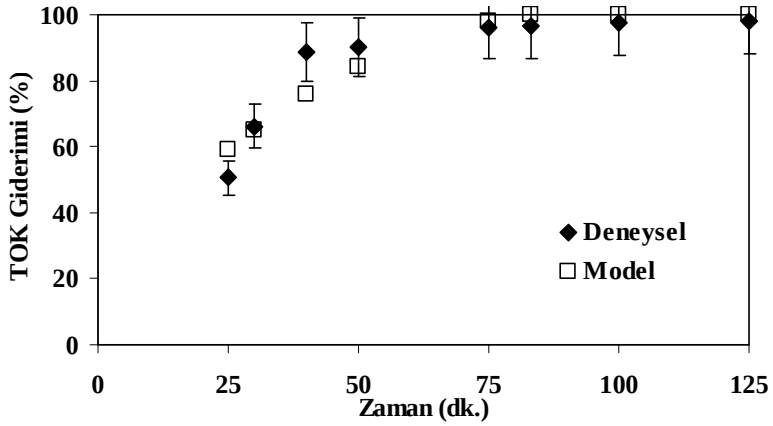
450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



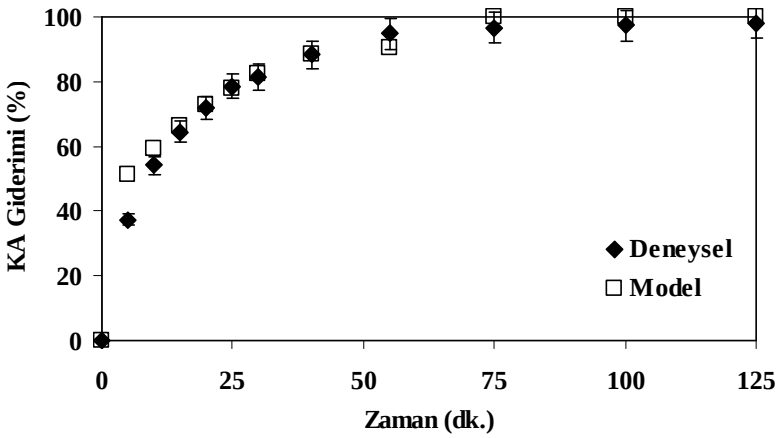
(b)



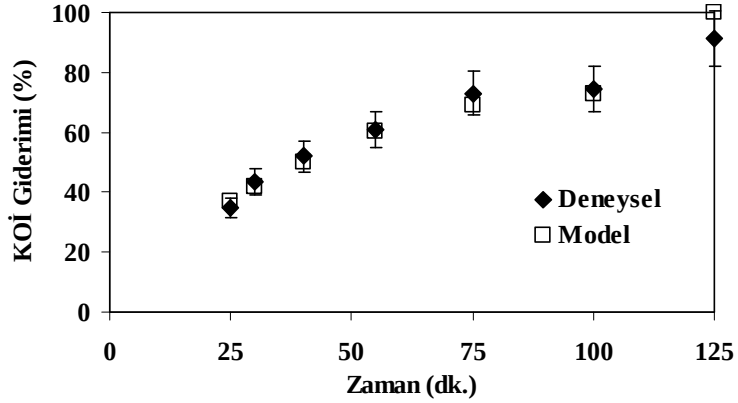
(c)

Şekil 4.33. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 791 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 37.5 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; pH_o = 3.0

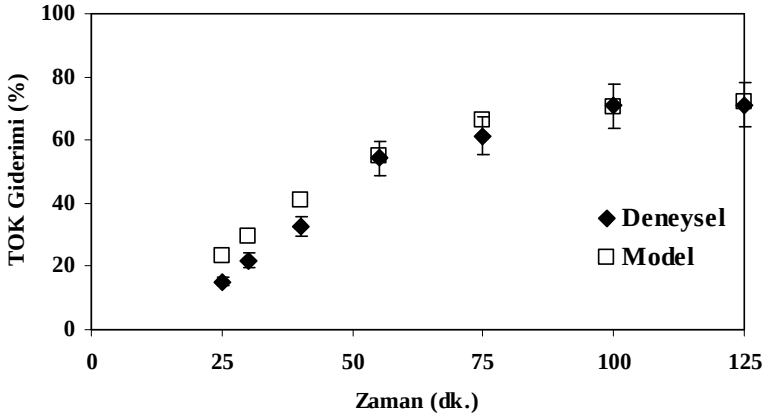
450 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



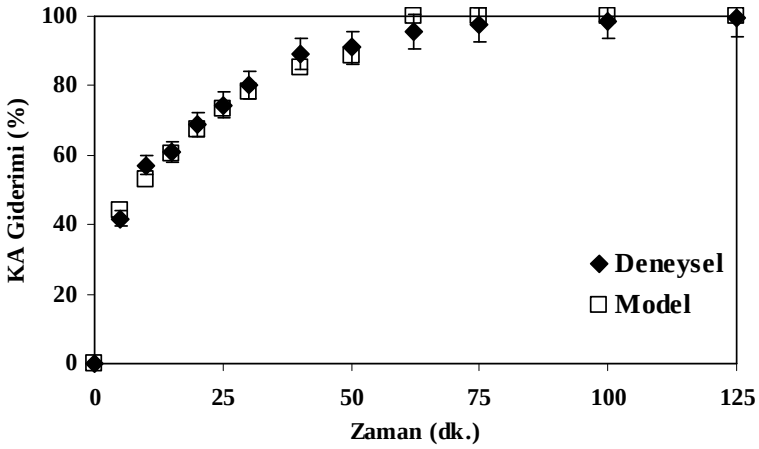
(b)



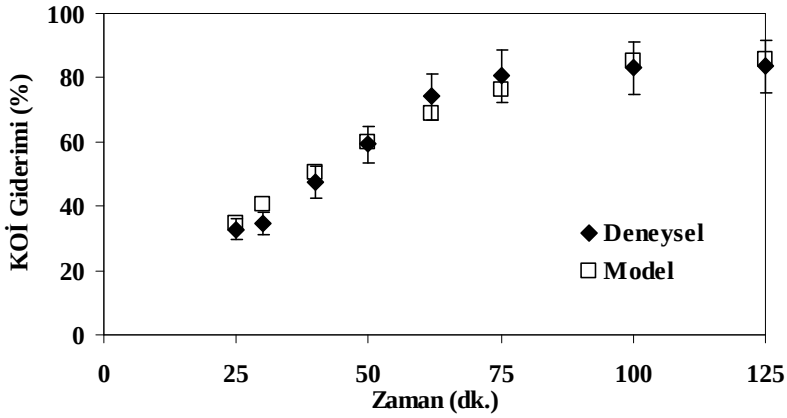
(c)

Şekil 4.34. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 791 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 20.0 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

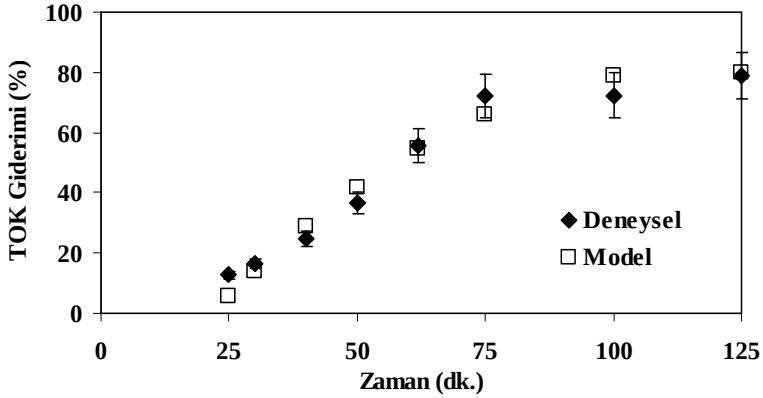
600 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



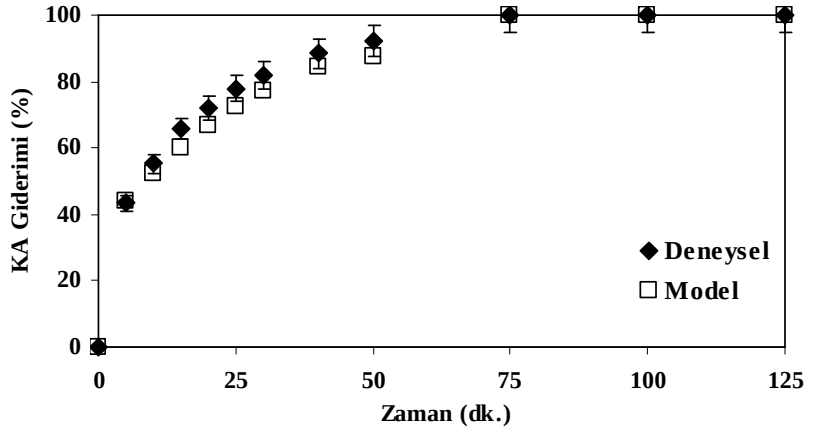
(b)



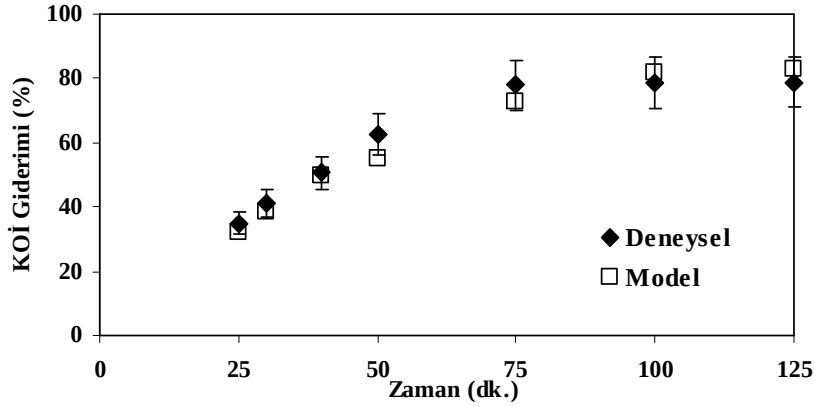
(c)

Şekil 4.35. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 1076 mg/L; TOK_o = 206 mg/L; H_2O_{2o} = 34.2 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

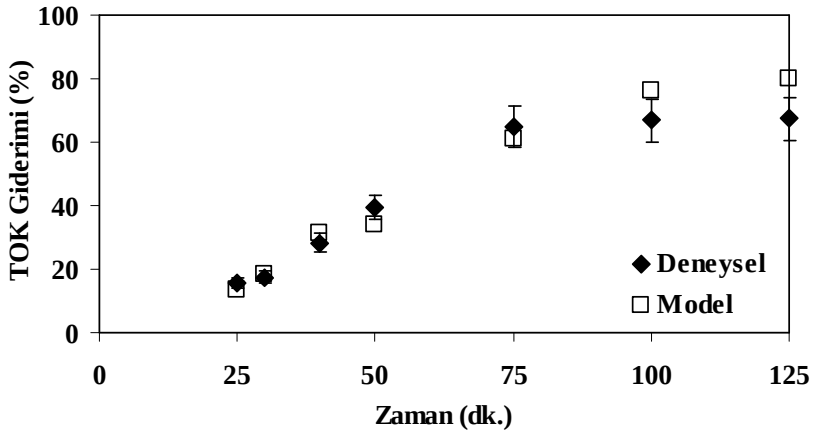
750 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.36. KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan KA (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: KA_o = 1298 mg/L; TOK_o = 255 mg/L; H_2O_{2o} = 38.5 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; pH_o = 3.0

Deneysel çalışmada seçilen en düşük giriş KOİ değerine sahip 150 mg/L KA sulu çözeltisi ile gerçekleştirilen Foto-Fenton validasyon deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar ile bu optimum koşullarda model tarafından öngörülen çıktılar kıyaslandığında, Şekil 4.31'de görüldüğü gibi, 60 dk.'lık reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % KA, KOİ ve TOK giderimleri deneysel olarak % 100, % 100 ve % 94 olarak bulunmuştur. Modelin öngördüğü çıktılar ise sırasıyla KA, KOİ ve TOK için % 100'dür. 300 mg/L giriş KOİ değeri ile gerçekleştirilen validasyon deneyi sonucunda 75 dk.'lık reaksiyon süresi sonunda deneysel olarak sırasıyla KA, KOİ ve TOK parametreleri için % 100, % 100 ve % 90 giderim verimleri elde edilmiştir. Model her üç giderim için çıktı olarak ise % 100 giderim verimi öngörmüştür (Şekil 4.32). Şekil 4.33'den giriş KOİ değeri 450 mg/L olan ve TO'nun hedeflendiği validasyon deneyinde, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile model tahminlerinin % KA giderimi için bütün dakikalar için oldukça uyumlu olduğu, ancak % KOİ ve TOK giderimleri için ilk birkaç dakika dışında oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel koşulların $KOİ_o$ = 450 mg/L, KA_o = 812 mg/L; TOK_o = 156 mg/L; H_2O_2 = 20.0 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH = 3.0 olduğu ve KA'nın kısmen oksidasyonunun hedeflendiği koşullarda 125 dk. sonunda KA, KOİ ve TOK giderimleri deneysel olarak sırasıyla % 98, % 91 ve % 71 olarak bulunurken, model ise % 100, % 100 ve % 72 çıktılarını öngörmüştür (Şekil 4.34). Bu koşullarda yürütülen validasyon deneyinde, % KA ve KOİ giderimleri açısından deneysel sonuçlar ile model çıktılarının her bir dakika için oldukça iyi örtüştüğü görülmektedir. Deneyde % TOK gideriminde öngörülen birkaç giderim hariç tüm sonuçlar, deneysel veriler için belirlenen hata aralıkları (ana madde için ± % 5, KOİ ve TOK için ± % 10) içinde kalmaktadır (Şekil 4.34). 600 mg/L giriş KOİ değerindeki gerçekleştirilen ve kısmen oksidasyonun hedeflendiği validasyon deneyinde (Şekil 4.35) % KA, KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminlerinin birbirine oldukça yakın olduğu göze çarpmaktadır. Kısmen oksidasyonun hedeflendiği ve 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen validasyon deneyinde elde edilen sonuçlar ile modele ait çıktıların % KA, % KOİ ve % TOK giderimleri açısından uyuşmakta olduğu Şekil 4.36'da görülmektedir. Buna göre, toplam reaksiyon süresi sonunda % KA, % KOİ ve % TOK giderimleri sırasıyla % 100, % 79 ve % 68 olarak elde edilmiştir. Buna paralel olarak modelin öngördüğü % KA, % KOİ ve % TOK giderimleri sırasıyla % 100, % 83 ve % 80'dir.

Validasyon deneylerine ait ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimi grafikleri incelendiğinde görüleceği üzere, özellikle 600 mg/L ve 750 mg/L giriş KOİ değerindeki KA

çözeltileri ile yürütülen validasyon deneylerinde elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminleri uyumludur (Şekil 4.35 ve 4.36). Her iki deneyde de % TOK gideriminde öngörülen birkaç giderim hariç tüm sonuçlar, deneysel veriler için belirlenen hata aralıkları (ana madde için ± % 5, KOİ ve TOK parametreleri için ± % 10) içinde kalmaktadır. 150 mg/L giriş KOİ değerindeki KA çözeltisi ile gerçekleştirilen validasyon deneyinde de (Şekil 4.31) özellikle % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminlerinin birbirine oldukça yakın olduğu göze çarpmaktadır. Şekil 4.32-4.34'deki grafiklere bakıldığında ise 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerinde yapılan TO deneyleri ile 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO deneyi için, modelce öngörülen sonuçların deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda optimum işletme koşullarının belirlenmesi için farklı giriş KOİ değerlerinde optimizasyon çalışmaları yapılmış; HA ve KA'da olduğu gibi tek başına fotokimyasal arıtımla TO ve KO'nun hedeflenmesi durumunda optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimizasyon deneyleri, farklı giriş KOİ değerlerindeki (150-750 mg/L) hazırlanan sulu PB çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür. Foto-Fenton prosesi ile PB'nin oksidasyonunda % ana madde (PB) ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Tablo 4.17'de sunulmaktadır.

Tablo 4.17. PB'nin KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum t_r (dk.)	Optimum H_2O_2 (mM)	Optimum Fe^{2+} (mM)	İstenme
1	150-TO	maksimize et	Aralık içerisinde tut	74.0	22.7	0.40	0.71
2	300-TO	maksimize et	Aralık içerisinde tut	82.2	29.0	0.60	0.90
3	450-TO	maksimize et	Aralık içerisinde tut	82.6	40.0	0.61	0.93
4	450-KO	60	Aralık içerisinde tut	50.0	20.0	0.40	0.90
5	600-KO	70	Aralık içerisinde tut	62.3	26.8	0.50	1.00
6	750-KO	76	Aralık içerisinde tut	100.0	40.0	0.40	0.90

PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu için belirlenen optimum koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçlar Tablo 4.18'de sunulmuştur.

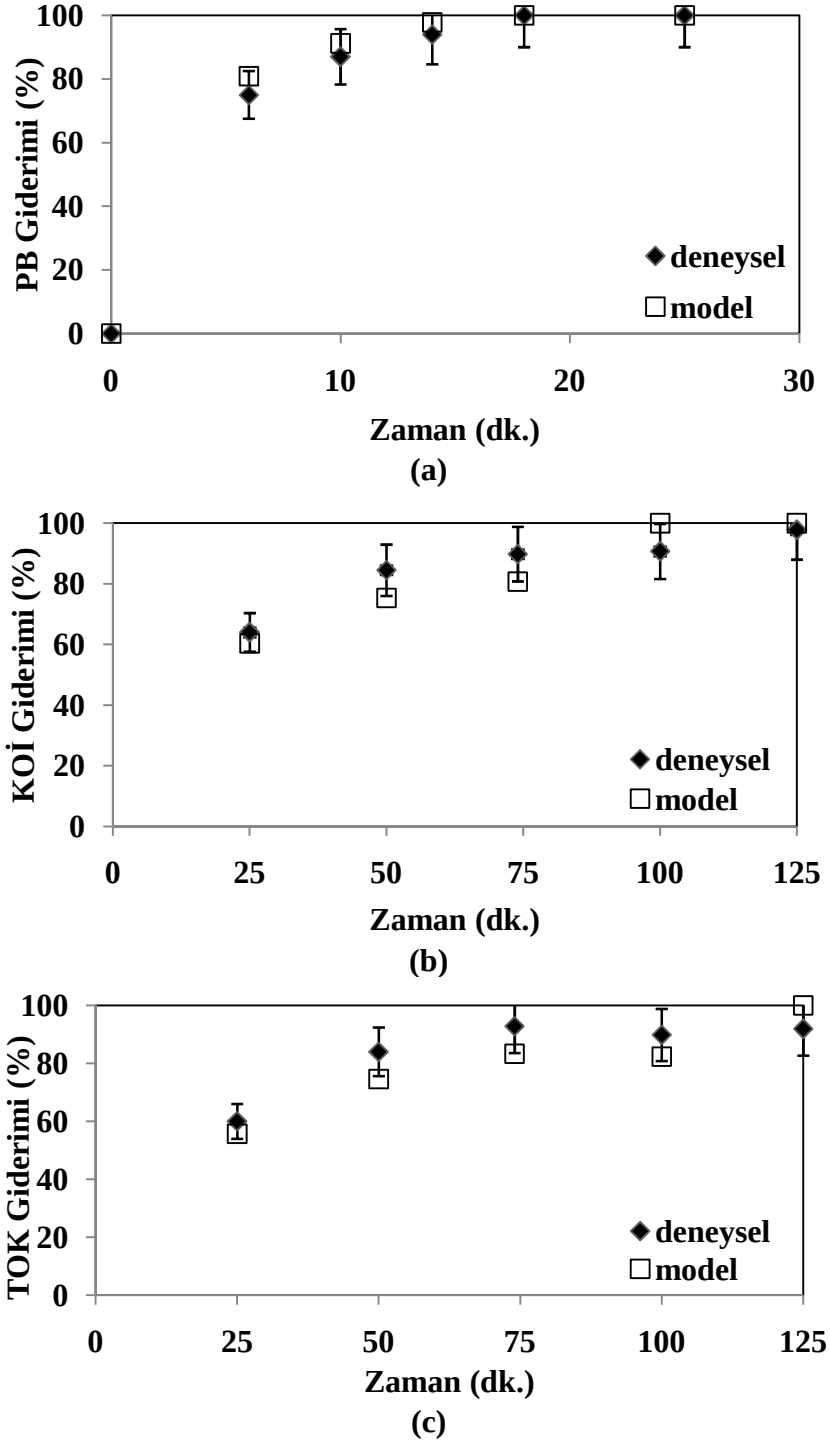
Tablo 4.18. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	t_r (dk.)	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	KOİ giderimi (%)		TOK giderimi (%)	
					Model	Deneysel	Model	Deneysel
1	150-TO	74.0	22.7	0.40	81	90.0 ± 9.0	83	93 ± 7.0
2	300-TO	82.2	29.0	0.60	90	95.0 ± 5.0	95	89 ± 8.9
3	450-TO	82.6	40.0	0.61	96	92.0 ± 8.0	96	90 ± 9.0
4	450-KO	50.0	20.0	0.40	64	73.0 ± 7.3	43	50 ± 5.0
5	600-KO	78.4	26.8	0.50	70	74.0 ± 7.4	60	74 ± 7.4
6	750-KO	100.0	40.0	0.40	77	73.0 ± 7.3	65	56 ± 5.6

Tablo 4.18'de görüldüğü üzere optimum reaksiyon süresi için hesaplanan model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine yakın olup, bu durum PB için oluşturulan model denklemlerinin organik karbon giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.37-4.42'de validasyon deneylerine ait modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar zamana karşı % ana madde, % KOİ ve % TOK giderimleri cinsinden verilmektedir.

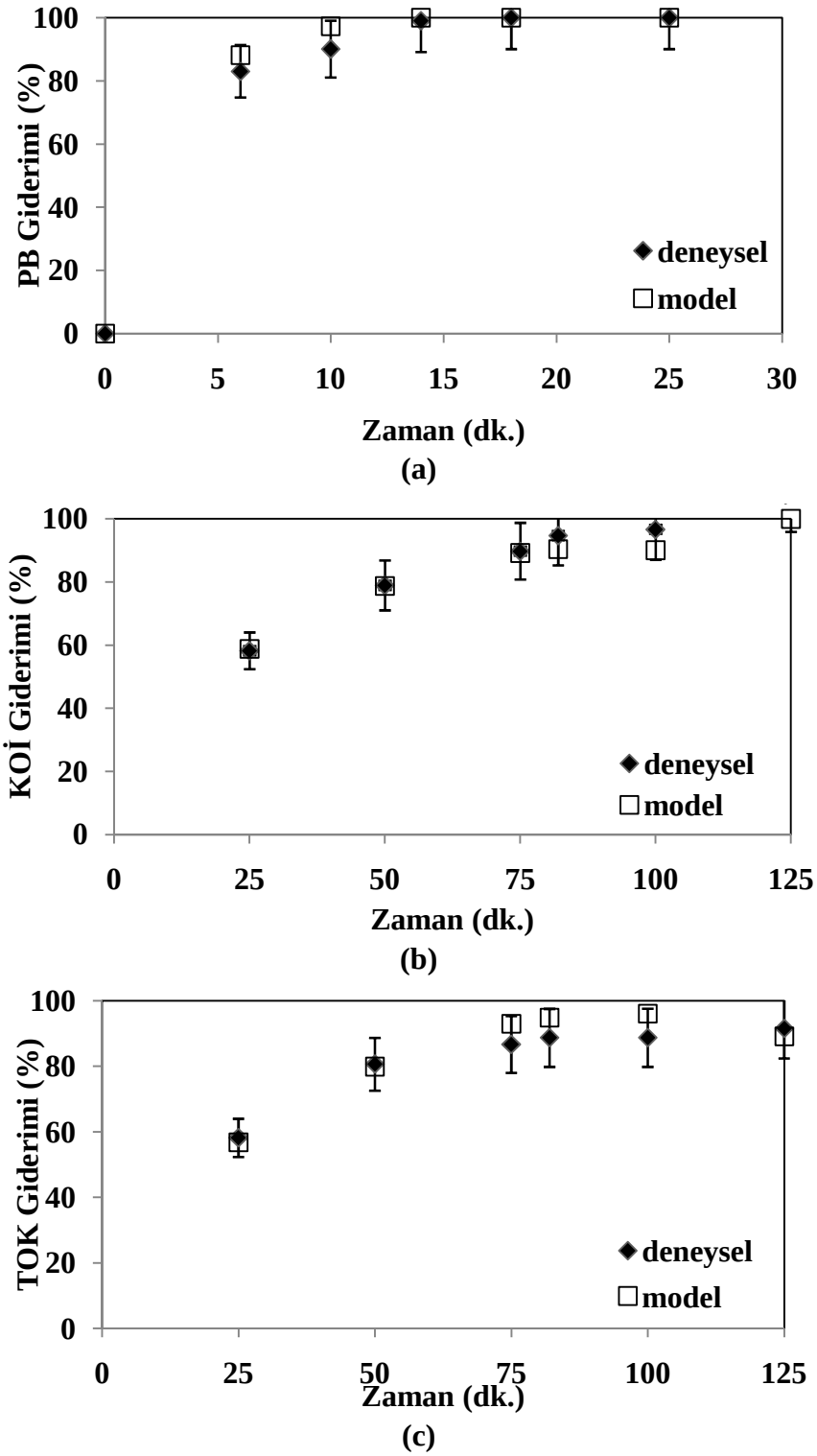
PB model kirleticisi için gerçekleştirilen validasyon deneylerine ait ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimi grafikleri incelendiğinde görüleceği üzere, herbir giriş KOİ değeri için belirlenen optimum koşullarda gerek % ana madde (PB) gerekse % organik karbon (% KOİ ve % TOK) giderimleri için elde edilen deneysel sonuçlar ile model tahminlerinin birbirine oldukça yakın olduğu göze çarpmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında % PB, % KOİ ve % TOK giderimleri için oluşturulan model denklemlerinin PB'nin Foto-Fenton oksidasyon prosesi ile giderimini tanımlamada başarılı olduğu söylenebilmektedir.

150 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



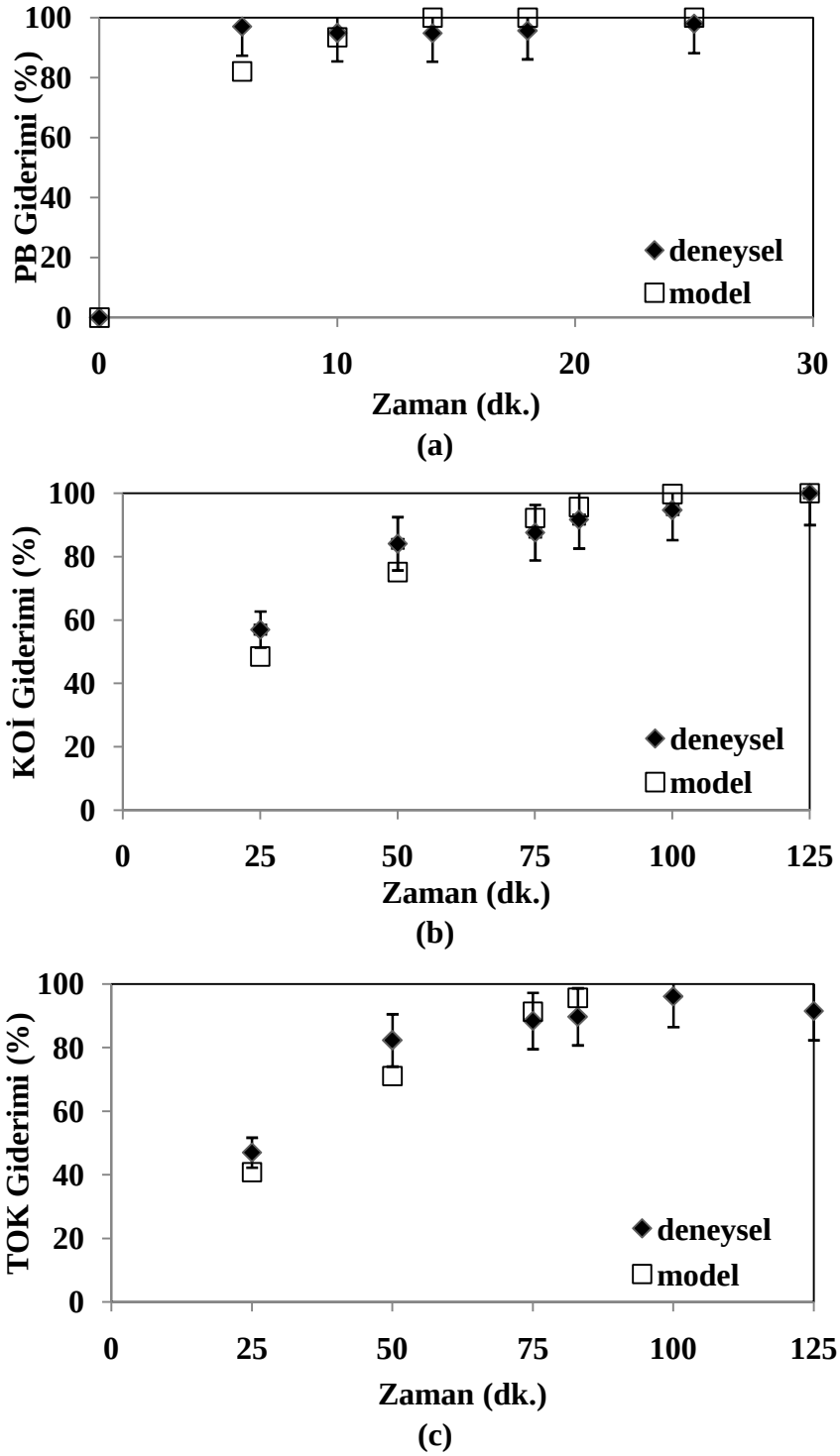
Şekil 4.37. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 150 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 135.5 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 22.7 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

300 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



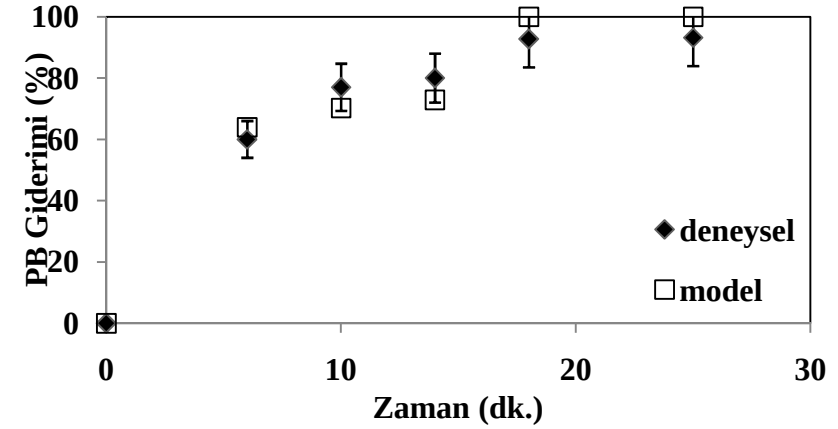
Şekil 4.38. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 280 mg/L; TOK_o = 81 mg/L; H_2O_{2o} = 29 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; pH_o = 3.0

450 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

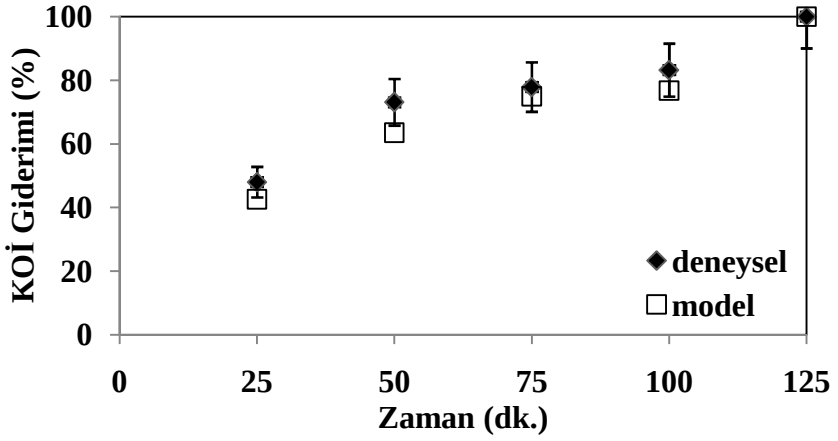


Şekil 4.39. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.61 mM; pH_o = 3.0

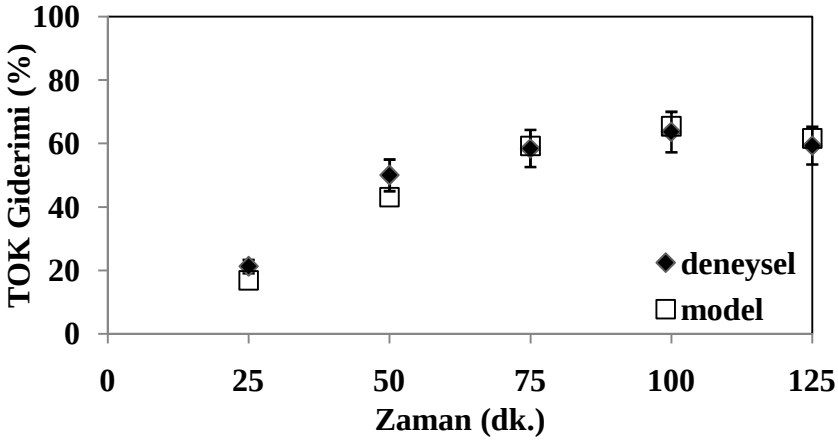
450 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



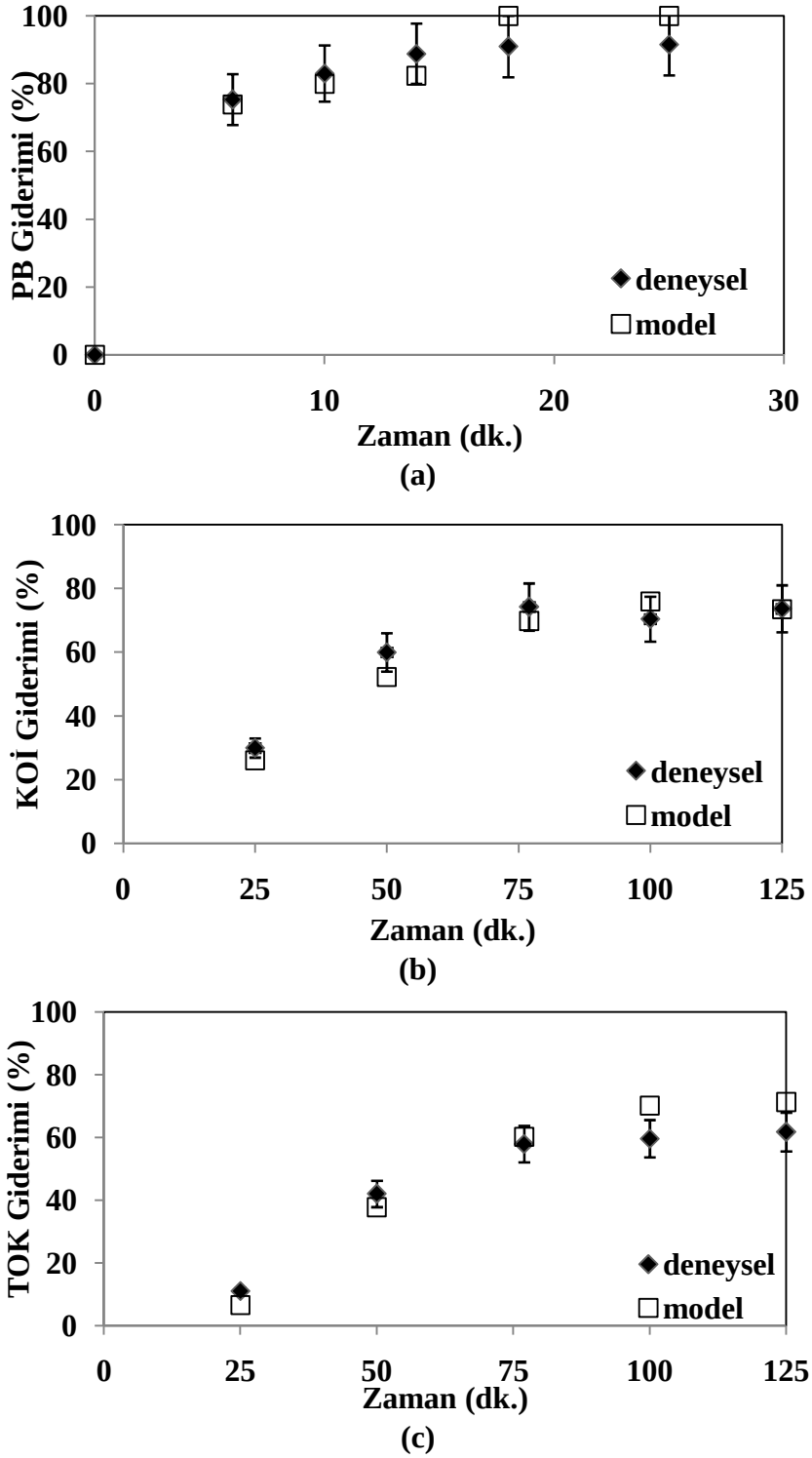
(b)



(c)

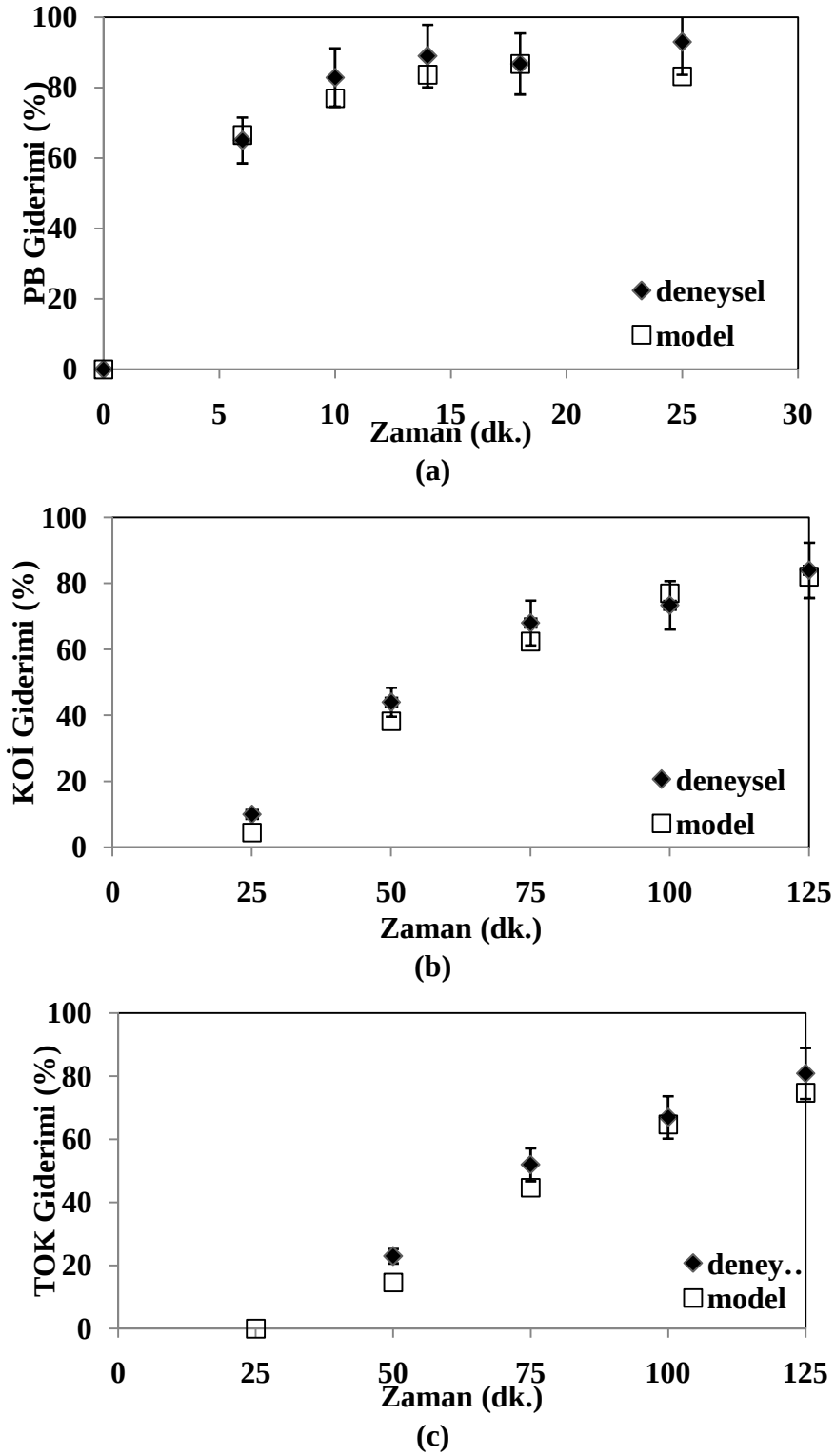
Şekil 4.40. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 20 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

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



Şekil 4.41. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 566 mg/L; TOK_o = 207 mg/L; H_2O_{2o} = 26.8 mM; Fe^{2+} = 0.5 mM; pH_o = 3.0

750 mg/L giriş KOİ değerindeki PB çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



Şekil 4.42. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan PB (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: PB_o = 710 mg/L; TOK_o = 265 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; pH_o = 3.0

4.1.2. YAM

4.1.2.1. Ana Madde (NFEO, DOS ve ETHT) Gideriminin Modellenmesi

NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

NFEO model kirleticisinin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımının modellenmesi ve optimizasyonu için CYY tarafından öngörülen deney setleri ve yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen ve prosesin bağımlı değişkeni (çıktısı) olarak belirlenmiş % NFEO giderimleri, Tablo 4.19'da verilmektedir.

Tablo 4.19. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % NFEO giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_1-NFEO Giderimi (%)
1	14	750	60	74
2	18	600	45	100
3	10	600	45	83
4	6	750	60	37
5	10	600	45	83
6	14	450	30	100
7	14	750	30	83
8	10	600	15	84
9	10	300	45	100
10	6	450	30	69
11	6	750	30	35
12	6	450	60	62
13	2	600	45	6
14	14	450	60	100
15	10	900	45	56
16	10	600	75	77

Tablo 4.19'da verilmiş olan ve CYY tarafından öngörülen deney setleri sonucunda elde edilen % NFEO giderimleri programa veri olarak girilmiştir. Program yardımı ile, bağımsız değişkenler (reaksiyon süresi (X_1-t_r), giriş KOİ değeri (X_2-KOİ$_o$), H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2)) ve proses çıktısı (Y_1-% NFEO Giderimi) arasında ampirik bir ilişki kurulmuş ve ikinci dereceden polinomal eşitlikleri türetilmiştir. % NFEO giderimi için elde edilen eşitlikler kodlanmış değerler ve gerçek değişkenler cinsinden aşağıdaki denklemler kullanılarak ifade edilmiştir;

$$\text{NFEO Giderimi (\%)} = 81.19 + 21.37 \times X_1 - 11.88 \times X_2 - 1.75 \times X_3 + 2.0 \times X_1 \times X_2 - 0.5 \times X_1 \times X_3 + 0.00 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.25 \times (X_2)^2 - 0.63 \times (X_3)^2 \quad (4.\ 20)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{NFEO Giderimi (\%)} = 24.25 + 13.09375 \times t_r - 0.045833 \times KOİ_o + 0.21667 \times H_2O_2 + (3.33333 \times 10^{-3}) \times t_r \times KOİ_o - 8.33333 \times t_r \times H_2O_2 - (1.39564 \times 10^{-19}) \times KOİ_o \times H_2O_2 - 0.46875 \times (t_r)^2 - (5.55556 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - (2.77778 \times 10^{-3}) \times (H_2O_2)^2 \quad (4.\ 21)$$

(2 dk. $\leq t_r \leq$ 18 dk.; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM; 300 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 900 mg/L)

Model tarafından kodlanmış değerlere göre belirlenen denklemlerde, değişkenlerin önlerindeki katsayılar gösterdikleri etkinin kuvvetini belirtirken, katsayı önündeki (+, –) işaretleri etkinin pozitif (olumlu) veya negatif (olumsuz) olduğu ile ilgili bilgi vermektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Montgomery, 2009). Bu denklemler incelendiğinde, % NFEO giderimi için ”+21.37” olarak belirlenen X_1 etki katsayısının diğer katsayılardan (X_2, X_3) daha büyük ve pozitif olduğu görülmektedir. Dolayısıyla NFEO giderim verimini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin X_1 katsayısı ile ifade edilen reaksiyon süresi (t_r) olduğu görülmektedir. Kodlanmış değerlere göre oluşturulan denklemde sırası ile giriş KOİ değeri ($KOİ_o$) için “-11.88” değerini taşıyan X_2 katsayısı, reaksiyon süresinden sonra % NFEO giderimini etkileyen en kuvvetli katsayıdır. X_2 katsayısıyla ifade edilen giriş KOİ değerinin ($KOİ_o$), NFEO giderim verimi üzerinde en büyük “olumsuz” etkiye sahip bağımsız değişken olduğu görülmektedir. Denklem 4.20’den de görüldüğü üzere bağımsız değişkenlerden giriş KOİ değeri ($KOİ_o$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun birbirleri ile etkileşimlerinin ($X_2 \times X_3$) % NFEO giderimi üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. Bununla birlikte ”+2.0” olarak belirlenen ve reaksiyon süresi (t_r) ve giriş KOİ değeri ($KOİ_o$) bağımsız değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimlerini ifade eden $X_1 \times X_2$ katsayısının % NFEO giderimini olumlu yönde etkilediği söylenebilmektedir.

Tablo 4.20, NFEO model kirleticisinin, H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile arıtımını % NFEO giderimi bazında tanımlamak amacıyla CYY tarafından oluşturulan ikinci dereceden polinomal regresyon modelinin istatiksel değerlendirilmesini (ANOVA sonuçlarını) göstermektedir. Kareler ortalaması değerleri, varyasyonun iki kaynağı olan model ve hata (kalan) varyanslarının serbestlik derecesine bölünmesiyle elde edilmektedir (Montgomery, 2009). F- değeri ise modelin ortalama kare (regresyon sabiti) değerlerinin kalan ortalama kare değerlerine bölünmesiyle elde edilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Montgomery, 2009) ve bu değer istatistiksel olarak, seçilen proses bağımsız değişkenlerin modeli ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir.

Tablo 4.20. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % NFEO giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P>F**
NFEO Giderimi (%)					
Model	10808.88	9	1200.99	40.58	0.0001
Kalan	177.56	6	29.59		
Uyumsuzluk	177.56	5	35.51		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9838	Yeterli Hassasiyet = 22.525				

"P>F" değerinin 0.05 değerinden küçük olması, modelin anlamlı olduğunu ifade ederken, 1.0'den büyük değerler genellikle önemsiz (anlamsız) olarak değerlendirilmektedir (Anderson ve Whitcomb, 2005; Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). Buna bağlı olarak, 0.0001 olarak hesaplanan % NFEO giderimi olasılık değerinin (P>F), oldukça anlamlı olduğu sonucuna varılmaktadır. % NFEO giderimi için oluşturulan modelin R^2 değeri ise 0.9838 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu yüksek R^2 değeri, tüm varyasyonun sadece % 2 kadarının model tarafından ifade edilemediğini belirtmektedir. Modelin kullanılabilirliğini ifade eden ve 4 değerinden büyük olması istenen yeterli hassasiyet değeri % NFEO giderimi için 22.525 olarak bulunmuştur. Bu değer, modelin dizayn alanı oluşturmakta rahatlıkla kullanılabileceğini ifade etmektedir. ANOVA değerlendirmesinden elde edilen sonuçlar ışığında, H_2O_2/UV-C prosesi ile % NFEO giderimi için oluşturulan modelin kullanımının anlamlı olduğu söylenebilmektedir.

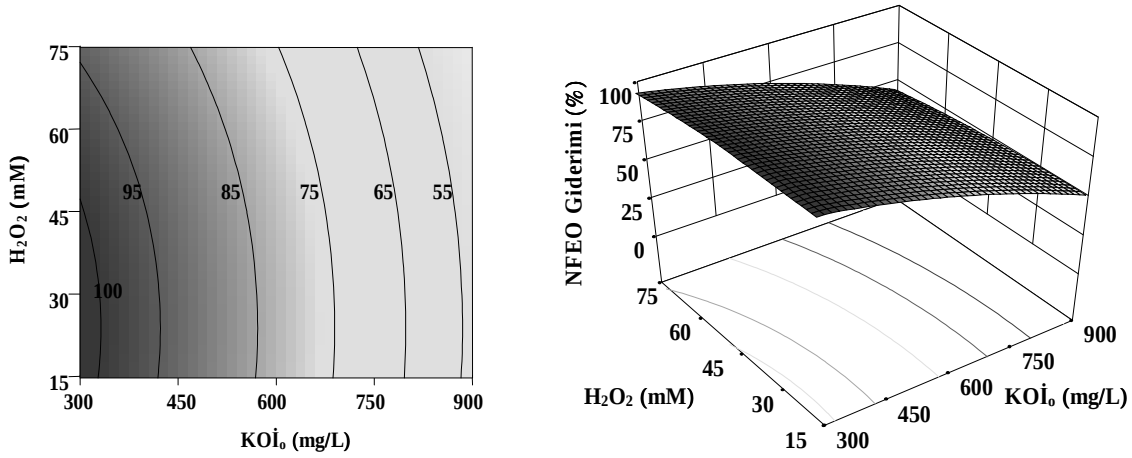
NFEO model kirleticisinin H_2O_2/UV-C prosesi ile gideriminin CYY ile modellenmesi çalışmalarında elde edilen sonuçların yorumlanması amacıyla, Design-Expert 7.1.5 yazılımı kullanılarak modelin ikinci dereceden polinomal eşitliklerine dayanan iki boyutlu kontür grafikleri (a) ve üç boyutlu cevap yüzeyleri (b) oluşturulmuştur. Prosesi etkileyen bağımsız değişkenler (reaksiyon süresi (X_1-t_r), giriş KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$), H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2)) ve proses çıktısı (Y_1-% NFEO Giderimi) arasındaki ilişki, bir bağımsız değişkenin sabit tutulması ve diğer bağımsız değişkenlerin deneysel aralıklar içerisinde değişim göstermeleriyle incelenmiştir. Giriş KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$) ve H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2) arasındaki ilişki reaksiyon süresinin (t_r = 10 dk) sabit tutulması ile değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntıları ile açıklanmıştır.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimi üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin 10 dakikada sabit tutulması ile giriş KOİ değerleri ve H_2O_2 konsantrasyonlarına bağlı % NFEO giderimlerinin incelendiği grafikler Şekil 4.43 (a) ve (b) de verilmektedir. Kontür ve cevap yüzey grafiklerinden de görüldüğü gibi, H_2O_2/UV-C fotokimyasal arıtma prosesinde bağımsız değişkenlerden H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimi üzerine etkisi oldukça fazladır. 10 dakikalık reaksiyon süresinde % 100 NFEO giderimi ancak 300 mg/L giriş KOİ değerinde 15-45 mM H_2O_2 konsantrasyon aralığında sağlanmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonunun 45 mM değerinin üstüne çıktığı durumlarda ise giderim veriminde düşme gözlenmektedir. Bu verim kaybının nedeni, ortamdaki aşırı H_2O_2'nin $HO^{\bullet}$ radikali ile reaksiyona girerek $HO_2^{\bullet}$ radikali oluşturması (Denklem 4.22) başka bir deyiş ile aşırı H_2O_2'nin $HO^{\bullet}$ radikali tutma ve kirletici (NFEO) ile $HO^{\bullet}$ radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ve giderim verimini düşürmesi olarak açıklanabilir (Anbar ve Neta, 1967; Buxton ve Greenstock, 1988);

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad k_{H2O2,HO^{\bullet}} = 1.2 - 4.5 \times 10^7 \ M^{-1}s^{-1} \qquad (4.\ 22)$$

Benzer durum çalışılan diğer giriş KOİ değerleri için de söz konusudur. Şekillerden de açıkça görüleceği gibi 10 dakikalık reaksiyon süresinde 300 mg/L giriş KOİ değerine benzer şekilde çalışılan diğer tüm giriş KOİ değerlerinde de 45 mM ve üstü H_2O_2 konsantrasyonlarında, aşırı H_2O_2, $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girmekte ve NFEO ile reaksiyona giren $HO^{\bullet}$ miktarını azaltmakta dolayısıyla, NFEO giderim verimleri düşmektedir. 300 mg/L giriş KOİ değerinde 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda 10 dk.'da % 100 giderim verimi elde edilirken, H_2O_2 konsantrasyonunun 60 mM'a arttırılması ile bu değer % 98'e, 75 mM'a artırılması ile de % 94'e düşmektedir. 450 mg/L giriş KOİ değeri için ise 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilen % 93'lik NFEO giderim verimi, 75 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 87 değerine düşmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 4.43. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 10 dk.; pH_o = 10.5

Kontür ve cevap yüzey grafiklerinden görüldüğü gibi giriş organik karbon (KOİ) miktarı, dolayısıyla ana madde (NFEO) miktarı arttıkça aynı düzeylerde NFEO giderimi sağlayabilmek için daha fazla oksidana ihtiyaç duyulmaktadır. Örnek olarak 300 mg/L giriş KOİ değeri için 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda tamamen giderim sağlanırken, 450 mg/L giriş KOİ değerinde % 92, 600 mg/L giriş KOİ değerinde % 82, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerlerinde ise sırası ile % 69 ve % 54 NFEO giderim verimlerine ulaşılabilmektedir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, H_2O_2/UV-C fotokimyasal arıtım prosesi ile NFEO model kirleticisinin tamamen gideriminde özellikle yüksek giriş KOİ değerleri için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç olduğu söylenebilmektedir. 750 mg/L giriş KOİ değeri için 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda ve 10 dk'da elde edilen % 69 NFEO giderim verimi reaksiyon süresinin 14 dk'ya çıkarılması ile % 86 değerine yükselmektedir.

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

Design Expert Software 7.1.5 ile polinomal regresyon modelinin oluşturulabilmesi ve daha sonra optimizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için programın önerdiği 16 set deneyden elde edilen % DOS giderimleri Tablo 4.21'de gösterilmiştir. H_2O_2/UV-C prosesi ile oksidasyon sırasında DOS'un yüzey aktif özelliğini kısa zamanda yitirmesinden ötürü modelde DOS giderimi için belirlenen reaksiyon süresi 0-18 dk. aralığında olacak şekilde seçilmiştir.

Tablo 4.21. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % DOS giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_1-DOS Giderimi (%)
1	2	600	45	7
2	14	750	60	89
3	18	600	45	87
4	14	450	30	100
5	10	600	75	44
6	10	600	45	77
7	14	450	60	75
8	6	450	60	54
9	6	450	30	64
10	10	300	45	61
11	10	900	45	78
12	14	750	30	74
13	10	600	15	100
14	6	750	60	61
15	6	750	30	50
16	10	600	45	77

Modelce belirlenen deneylerinden elde edilen % DOS giderimleri ve proses bağımsız değişkenleri arasında modelce ampirik bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki ikinci dereceden polinomal bir denklem ile ifade edilmiştir. DOS model kirleticisinin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılabilirliğinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlarla oluşturulan polinomal eşitlikler % DOS giderimi için kodlanmış ve gerçek değişkenler olarak iki şekilde aşağıda verilmiştir;

$$\text{DOS Giderimi (\%)} = 79.25 + 16.81 \times X_1 + 0.94 \times X_2 - 7.56 \times X_3 - 0.62 \times X_1 \times X_2 - 1.37 \times X_1 \times X_3 + 7.63 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.87 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2 \quad (4.\ 23)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{DOS Giderimi (\%)} = 42.96875 - 0.035833 \times KOİ_o + 15.23437 \times t_r - 1.80833 \times H_2O_2 - (1.04167 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times t_r + (3.38889 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times H_2O_2 - 0.022917 \times t_r \times H_2O_2 - (8.833333 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - 0.46875 \times (t_r)^2 - (5.55556 \times 10^{-3}) \times (H_2O_2)^2 \quad (4.\ 24)$$

(2 dk. $\leq t_r \leq$ 18 dk.; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM; 300 mg/L $\leq$ KOİ$_o \leq$ 900 mg/L)

Daha önce belirtildiği üzere, kodlanmış değişkenlerle ifade edilen denklemlerde, değişkenlerin önlerindeki katsayılar, söz konusu değişkenin prosese olan etkisini göstermektedir. Kodlanmış değerler ile oluşturulan denklemler % DOS giderimi için

incelendiğinde, ”+16.81” değerine sahip X_1 etki katsayısının en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. NFEO giderimine benzer şekilde, DOS gideriminde de, giderimi pozitif yönde etkileyen en önemli bağımsız değişkenin X_1 katsayısı ile ifade edilen reaksiyon süresi (t_r) olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinden sonra Denklem 4.23’teki en büyük etki katsayısı ”+7.63” olup bu katsayı, giriş KOİ değeri ($KOİ_o$) ve H_2O_2 konsantrasyonunun (H_2O_2) birbirleri ile etkileşimlerinin ($X_2 \times X_3$) DOS giderimi üzerindeki etkisini belirtmektedir ve bu iki bağımsız değişkenin birbirleri ile etkileşimlerinin DOS gideriminde “olumlu” bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. X_3 katsayısı ile ifade edilen H_2O_2 konsantrasyonu için modelce belirlenen etki katsayısı “–7.56”’dır. Bu değerden, H_2O_2 konsantrasyonunun DOS giderimi üzerinde “olumsuz” etkiye sahip olduğu, (–) işareti ile anlaşılmaktadır.

CYY tarafından oluşturulan ikinci dereceden polinomal regresyon modelinin % DOS giderimleri bazında istatistiksel değerlendirilmesi (ANOVA sonuçları) Tablo 2.22’de verilmiştir. DOS’un H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesiyle giderimi için elde edilen F-Değeri % DOS giderimi için 4.14 olarak bulunmuştur ve bu değer % 4.90 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini belirtmektedir. Modelin anlamlılığını belirten ve 0.05’ten küçük olması istenen P>F değeri ise 0.049 olup sınırdadır. Yeterli hassasiyet değeri ise 7.942 olup istendiği gibi 4’ten büyüktür. Modelin DOS giderimi için belirlenen R^2 değeri ise 0.8612 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.22. DOS’un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % DOS giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

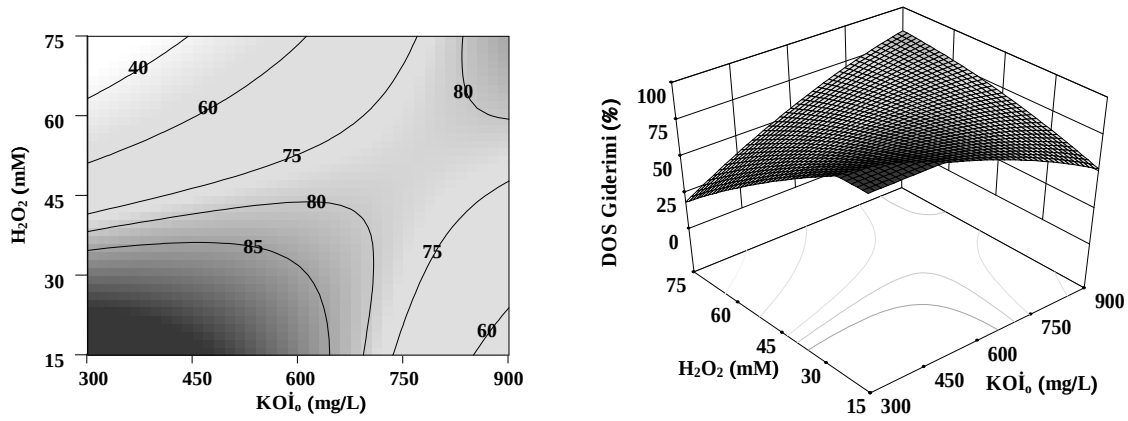
	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P > F**
DOS Giderimi (%)					
Model	6994.44	9	777.16	4.14	0.049
Kalan	1127.31	6	187.89		
Uyumsuzluk	1127.31	5	225.46		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
$R^2 = 0.8612$	Yeterli Hassasiyet = 7.942				

Tıpkı AS’lerin fotokatalitik oksidasyonunda olduğu gibi, YAM’ların fotokimyasal ileri oksidasyonu için yürütülen CYY ile modelleme çalışmalarında elde edilen sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi için, Design-Expert 7.1.5 yazılımı kullanılarak modelin polinomal eşitliklerine dayanan kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri oluşturulmuştur. Prosesi etkileyen faktörler ve model çıktıları arasındaki ilişkiler, bir faktörün sabit tutulması ve diğer faktörlerin deneysel aralıklar içerisinde değişim göstermeleri durumları için incelenmiştir.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonları arasındaki ilişki reaksiyon süresinin sabit tutulması için değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntıları ile açıklanmıştır.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % DOS giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.44 (a) ve (b), sabit reaksiyon süresinde (t_r = 10 dk.) giriş KOİ değerinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun, % DOS giderimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, % 100 DOS giderimi, en düşük giriş KOİ değerlerinde ve yaklaşık 15-25 mM H_2O_2 konsantrasyon aralığında elde edilebilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 4.44. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % DOS giderimiüzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 10 dk.; pH_o = 10.5

Genel olarak, düşük ve orta giriş KOİ değerlerinde (örneğin 300-600 mg/L $KOİ_o$ değerlerinde) H_2O_2 konsantrasyonunun arttırılmasının % DOS giderim verimini ciddi ölçüde düşürdüğü açıkça görülmektedir. Bu durum, ortamdaki aşırı H_2O_2'in, fotokimyasal olarak üretilen $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girerek, model kirletici ile $HO^{\bullet}$ için rekabet etme özelliği göstermesinden (bkz. Denklem 4.22) kaynaklanmaktadır (Anbar ve Neta, 1967; Buxton ve Greenstock, 1988). Artan H_2O_2 konsantrasyonunun % DOS giderimine negatif etkisi, yaklaşık 600 mg/L KOİ değerine kadar azalarak devam ederken, bu noktadan sonra proses verimindeki olumlu etkisi ortaya çıkmaya başlamaktadırDOS, dolayısıyla da giriş KOİ değeri arttıkça yüksek seviyelerde giderim sağlayabilmek için daha fazla oksidana ihtiyaç duyulmaktadır ve bu durum da, yaklaşık 750 mg/L giriş KOİ değerinde belirginleşmektedir. Bir geçiş noktası

niteliği taşıyan 750 mg/L giriş KOİ değerinde, seçilen H_2O_2 aralığı dahilinde, giderim veriminde büyük bir değişim gözlenmezken, 900 mg/L giriş KOİ değeri için H_2O_2 konsantrasyonunun 15 mM'dan 75 mM'a yükseltilmesi, elde edilen DOS giderim veriminin % 60 değerinden % 80'e yükselmesini sağlamaktadır.

ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde gideriminin modellenmesi

ETHT model kirleticisinin H_2O_2/UV-C prosesi ile modelleme ve optimizasyonu için programın önerdiği 16 set deneyden elde edilen % ETHT giderimine ait çıktılar (Y_1) Tablo 4.23'te gösterilmiştir.

Tablo 4.23. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ETHT giderimi için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_1-ETHT Giderimi (%)
1	25	750	30	93
2	20	900	45	86
3	25	750	60	84
4	20	600	45	93
5	20	600	45	91
6	25	450	60	92
7	20	600	15	91
8	20	300	45	90
9	15	750	60	68
10	15	450	30	95
11	15	750	30	82
12	20	600	75	82
13	30	600	45	97
14	10	600	45	75
15	15	450	60	80
16	25	450	30	99

Deneysel olarak elde edilen sonuçların model programına girilmesinin ardından, bağımsız değişkenler ve bağımlı çıktılar arasındaki ampirik ilişkinin ikinci dereceden polinomal eşitliklerle model tarafından ifadesi kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler olarak % ETHT giderimi için aşağıda verilmektedir.

$$\text{ETHT Giderimi (\%)} = 90.81 + 5.51 \times X_1 - 2.91 \times X_2 - 3.86 \times X_3 + 1.41 \times X_1 \times X_2 - 0.14 \times X_2 \times X_3 + 1.64 \times X_1 \times X_3 - 1.36 \times (X_1)^2 - 0.96 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2 \quad (4.25)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

ETHT Giderimi (%) = $+84.12500 + 1.16875 \times t_r - 2.95833 \times 10^{-3} \times KOİ_o - 0.15708 \times H_2O_2 + (1.88333 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times t_r - (6.11111 \times 10^{-5}) \times KOİ_o \times H_2O_2 + 0.021833 \times t_r \times H_2O_2 - 0.054500 \times (t_r)^2 - (4.27778 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 + 5.55556 \times 10^{-3} \times (H_2O_2)^2$ (4. 26)

($10 \text{ dk.} \leq t_r \leq 30 \text{ dk.}$; $300 \text{ mg/L} \leq KOİ_o \leq 900 \text{ mg/L}$; $15 \text{ mM} \leq H_2O_2 \leq 75 \text{ mM}$)

% ETHT gideriminin kodlanmış değişkenlerle ifade edildiği denklemde, giderim üzerindeki en etkin katsayının, % NFEO ve DOS giderimlerinde de olduğu gibi, "+5.51" ile X_1 değişkeninin yani reaksiyon süresinin (t_r) olduğu görülmektedir. Değerin pozitif olması daha önceden de belirtildiği gibi, değişkenin prosese "olumlu" etkisini göstermektedir. X_2 ve X_3 değişkenleriyle ifade edilen giriş KOİ değeri ($KOİ_o$) ve H_2O_2 (H_2O_2) konsantrasyonunun önündeki katsayılardan ise bu değişkenlerin % ETHT gideriminde "olumsuz" etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

ETHT için CYY tarafından oluşturulan ikinci dereceden polinomal regresyon modelinin istatistiksel değerlendirilmesi (ANOVA sonuçları) Tablo 4.24'de verilmiştir. ANOVA sonuçlarından, modelin F-Değeri % ETHT giderimi için 5.30 olarak saptanmıştır ve bu değer, % 2.76 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini belirtmektedir. Modelin anlamlılığını belirten P>F değeri (0.0276) ise istendiği gibi 0.05'ten küçüktür. Yeterli hassasiyet değeri de 7.035 olup istendiği gibi 4'ten büyüktür. Modelin % ETHT giderimi için belirlenen R^2 değeri ise 0.8883 olarak bulunmuştur.

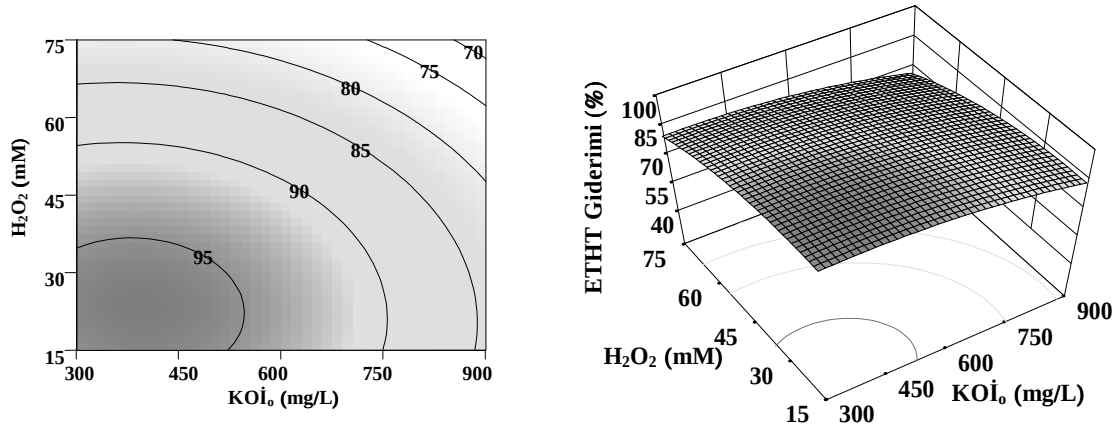
Tablo 4.24. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ETHT giderimi için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P > F**
ETHT Giderimi (%)					
Model	932.54	9	103.62	5.30	0.0276
Kalan	117.31	6	19.55		
Uyumsuzluk	115.31	5	23.06		
Saf Hata	2.00	1	2.00		
$R^2 = 0.8883$	Yeterli Hassasiyet = 7.035				

Prosesi etkileyen parametrelerin birbirleriyle etkileşimlerini proses değişkenlerinden birinin sabit tutulmasıyla görmek mümkündür. ETHT için yapılan modelleme çalışmalarından elde edilen kontür ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.45'te verilmiştir.

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % ETHT giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.45 (a) ve (b), 20 dk. sabit reaksiyon süresi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonun, % ETHT giderim verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere, % 100 ETHT giderimi en düşük giriş KOİ değerinde ve yaklaşık 15-25 mM H_2O_2 konsantrasyon aralıklarında elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, en düşük verim, değişkenlerin en yüksek giriş KOİ değerinde ve H_2O_2 konsantrasyonunda, en yüksek verim ise, tersine, değişkenlerin en düşük konsantrasyonlarında gözlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyontrasyonundaki artış reaksiyon verimini düşürebilmektedir. Örneğin, 450 mg/L giriş KOİ değerinde, 30 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 95'ten yüksek ETHT giderim verimi elde edilirken bu verim 75 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 80 civarına düşmüştür. Bu durum da daha önceden de belirtildiği gibi, fazla H_2O_2'in $HO^{\bullet}$ radikallerini tutarak verimi düşürmesinden ileri gelmektedir (bkz. Denklem 4.22).



(a) **(b)**

Şekil 4.45. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % ETHT giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 20 dk.; pH_o = 10.5

4.1.2.2. Organik Karbon (KOİ, TOK) Gideriminin Modellenmesi

NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

"Organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu" kısmında ayrıntıları ile açıklandığı gibi NFEO (ana-hedef kirleticinin) giderimi, organik madde

içeriğinin kısmen ve sonunda tamamen oksidasyonundan (mineralizasyonundan) daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, NFEO model kirleticisinin KOİ ve TOK parametreleri bazında modellenebilmesi için farklı zaman aralıkları (fotokimyasal arıtım süreleri) seçilmiştir. Tablo 4.25'te NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi için programca öngörülen deney setleri ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri verilmektedir.

Tablo 4.25. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-$KOİ_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_2-KOİ Giderimi (%)	Y_3-TOK Giderimi (%)
1	60	900	45	42	31
2	60	600	15	33	10
3	80	450	60	86	78
4	60	600	45	61	41
5	40	450	30	55	34
6	100	600	45	86	83
7	80	750	60	68	45
8	40	750	60	54	30
9	60	600	75	64	39
10	80	450	30	86	84
11	80	750	30	45	26
12	60	600	45	61	41
13	60	300	45	84	65
14	20	600	45	24	11
15	40	750	30	39	20
16	40	450	60	62	28

Tablo 4.25'de verilen bağımsız proses değişken aralıklarında elde edilmiş deneysel % KOİ ve TOK giderimleri Design-Expert 7.1.5 software programı kullanılarak modellenmiş ve bağımsız değişkenler (reaksiyon süresi (X_1-t_r), giriş KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$), H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2)) ve proses çıktıları (Y_2-% KOİ Giderimi; Y_3-% TOK Giderimi) arasında kurulan ampirik ilişki ile ikinci dereceden polinomal denklemler elde edilmiştir. % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen denklemler kodlanmış ve gerçek değişkenler için aşağıda verilmektedir;

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 63.50 + 12.44 \times X_1 - 10.44 \times X_2 + 6.69 \times X_3 - 4.37 \times X_1 \times X_2 + 0.12 \times X_1 \times X_3 + 3.38 \times X_2 \times X_3 - 1.50 \times (X_1)^2 + 0.5 \times (X_2)^2 - 3.12 \times (X_3)^2 \quad (4.\ 27)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 9.3750 + 1.92813 \times t_r - 0.086250 \times KOİ_o + 0.63750 \times H_2O_2 - (1.45833 \times 10^{-3}) \times t_r \times KOİ_o + (4.16667 \times 10^{-4}) \times t_r \times H_2O_2 + (1.72222 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times H_2O_2 - (3.750 \times 10^{-3}) \times (t_r)^2 + (2.22222 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - 0.013889 \times (H_2O_2)^2 \quad (4.\ 28)$$

$(20\ \text{dk.} \leq t_r \leq 100\ \text{dk.};\ 15\ \text{mM} \leq H_2O_2 \leq 75\ \text{mM};\ 300\ \text{mg/L} \leq KOİ_o \leq 900\ \text{mg/L})$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 42.50 + 16.56 \times X_1 - 10.69 \times X_2 + 4.69 \times X_3 - 9.99\ X_1 \times X_2 + 1.12 \times X_1 \times X_3 + 5.13 \times X_2 \times X_3 + 1.50 \times (X_1)^2 + 1.75 \times (X_2)^2 - 4.12 \times (X_3)^2 \quad (4.\ 29)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = -21.00 + 2.18438 \times t_r - 0.069583 \times KOİ_o + 0.37083 \times H_2O_2 - (3.29167 \times 10^{-3}) \times t_r \times KOİ_o + (3.750 \times 10^{-3}) \times t_r \times H_2O_2 + (2.27778 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times H_2O_2 + (3.750 \times 10^{-3}) \times (t_r)^2 + (7.77778 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - 0.018333 \times (H_2O_2)^2 \quad (4.\ 30)$$

$(20\ \text{dk.} \leq t_r \leq 100\ \text{dk.};\ 15\ \text{mM} \leq H_2O_2 \leq 75\ \text{mM};\ 300\ \text{mg/L} \leq KOİ_o \leq 900\ \text{mg/L})$

Proses bağımsız değişkenlerinin NFEO model kirleticisinin KOİ ve TOK giderimleri üzerine etkileri, yukarıda verilen ve model tarafından kodlanmış değerlere göre belirlenen denklemler incelendiğinde aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir.

% KOİ ve TOK giderimleri için sırası ile "+12.44" ve "+16.56" olarak belirlenen reaksiyon süresi bağımsız değişkeninin (X_1) etki katsayısının diğer bağımsız değişken katsayılarından (X_2, X_3) daha büyük ve pozitif olduğu görülmektedir. NFEO ana madde giderim verimine benzer şekilde % KOİ ve TOK giderimlerini de en fazla etkileyen bağımsız değişkenin reaksiyon süresi (t_r) olduğu görülmektedir. Bununla birlikte reaksiyon süresi bağımsız değişkeninin, NFEO model kirleticisinin tamamen oksidasyonunda (mineralizasyon), oksidasyon kademesinin değişimine göre (KOİ giderimi) daha etkili ve önemli olduğu söylenebilmektedir. % KOİ ve TOK giderimleri üzerine etkisi olan diğer proses bağımsız değişkenleri incelendiğinde ise sırası ile % KOİ ve TOK giderimi için "–10.44" ve "–10.69" değerlerini taşıyan ve giriş KOİ değerini ($KOİ_o$) temsil eden X_2 katsayısı, reaksiyon süresinden sonra % KOİ ve TOK giderimlerini etkileyen en kuvvetli "olumsuz" etkiye sahip bağımsız değişken olarak görülmektedir.

NFEO'nun, H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile arıtımını organik madde giderim verimleri (KOİ, TOK) bazında tanımlamak amacıyla CYY tarafından oluşturulan

ikinci dereceden polinomal regresyon modellerinin istatistiksel değerlendirilmesi (ANOVA sonuçlarını) Tablo 4.26'da verilmektedir.

Tablo 4.26. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P > F**
KOİ Giderimi (%)					
Model	5463.44	9	607.05	12.29	0.0032
Kalan	296.31	6	49.39		
Uyumsuzluk	296.31	5	59.26		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9486	Yeterli Hassasiyet = 10.642				
TOK Giderimi (%)					
Model	8276.94	9	919.66	21.16	0.0007
Kalan	260.81	6	43.47		
Uyumsuzluk	260.81	5	52.16		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9695	Yeterli Hassasiyet = 12.710				

Modelin anlamlılığını ve yeterliliğini test edilmesi amacıyla yapılan ANOVA değerlendirmeleri aşağıda özetlenmektedir;

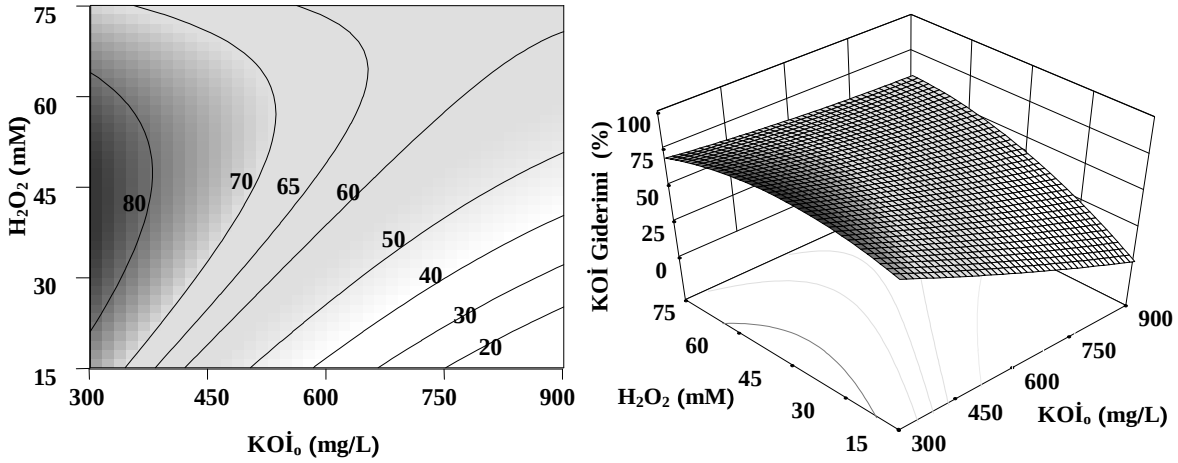
Modelin istatistiksel değerlendirmeleri sonucunda elde edilen F-Değerinin yüksekliği, proses bağımsız değişkenlerinin, model değişimlerini tanımlamamadaki hassasiyetini ve doğruluğunu ifade etmektedir (Liu ve Chiou, 2005; Arslan-Alaton ve diğ, 2009). % KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen modellerin F-Değerleri, % KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla 12.29 ve 21.16 olarak bulunmuştur ve bu sonuçlar ışığında % 0.32 ve % 0.07 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini söylenebilmektedir. Tablo 4.26'dan da görüldüğü üzere modellerin anlamlılığını belirten P>F değerleri % KOİ ve TOK giderimleri için sırası ile 0.0032 ve 0.0007 olarak modelin anlamlılık sınırı olan 0.05 değerinden düşük bulunmuştur. Elde edilen bu P>F değerleri kullanılan modellerin % KOİ ve TOK giderimleri için anlamlı olduğu göstermektedir. % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan modellerin yeterli hassasiyet değerleri % KOİ giderimi için 10.642, % TOK giderimi için 12.710 olarak istenilen 4 değerinden büyük bulunmuştur (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). İkinci dereceden polinomal regresyon modellerine uygunluğun değerlendirildiği R^2 değerleri, model çıktılarının değişimlerinin, proses bağımsız değişkenleri ve bunların birbirleri ile etkileşimlerinin ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür. R^2 değerinin 1.0000 değerine yakınlığı modelin uygunluğunu göstermektedir (Liu ve Chiou, 2005; Jianfeng ve

diğ., 2007; Aleboyeh ve diğ., 2008). ANOVA sonuçlarından görüldüğü üzere R^2 değerleri % KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla, 0.9495 ve 0.9695 olarak 1.0000 değerine oldukça yakın bulunmuştur.

NFEO model kirleticisinin, H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonları bağımsız değişkenleri için organik madde giderim verimleri bazında CYY tarafından oluşturulan ve modellerin polinomal denklemelerine dayanan kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri % KOİ giderimi için Şekil 4.46 ve % TOK giderimi için Şekil 4.47'de verilmektedir.

NFEO model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin 60 dk. olarak seçilmesiyle oluşturulan kontür ve cevap yüzey grafiklerinde (Şekil 4.46 a ve b) görüldüğü üzere, proses bağımsız değişkenlerinden H_2O_2 konsantrasyonunun % NFEO giderimlerine benzer şekilde % KOİ giderimleriüzerine de önemli bir etkisi vardır. Maksimum KOİ giderim verimlerinin (>% 80) 300 mg/L giriş KOİ değeri için 20-65 mM H_2O_2 konsantrasyon aralığında elde edildiği gözlenmiştir. 450 mg/L giriş KOİ değerinde 60 dk'lık reaksiyon süresi için en yüksek KOİ giderim verimi 50 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 75 olarak elde edilmektedir. H_2O_2 konsantrasyonun 50 mM değerinin üzerine çıkması durumunda KOİ giderim verimlerinde düşüş gözlenmektedir. NFEO ana madde giderimine benzer şekilde ortamda kullanılmadan bulunan aşırı H_2O_2 miktarı, KOİ giderimi üzerine inhibe edici etki göstermektedir. $HO^{\bullet}$ radikalinin oluşum miktarı ile KOİ giderim verimleri arasındaki doğrusal ilişki ise, 750 ve 900 mg/L gibi yüksek giriş KOİ değerlerinde açıkça görülmektedir. 750 mg/L giriş KOİ değeri için 15 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 20 olarak bulunan KOİ giderim verimi H_2O_2 konsantrasyonunun 75 mM'a artırılması ile % 62'ye yükselmektedir. 900 mg/L giriş KOİ değeri için ise 15 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 5 olarak elde edilen KOİ giderim verimi 75 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 60 olarak karşımıza çıkmaktadır.

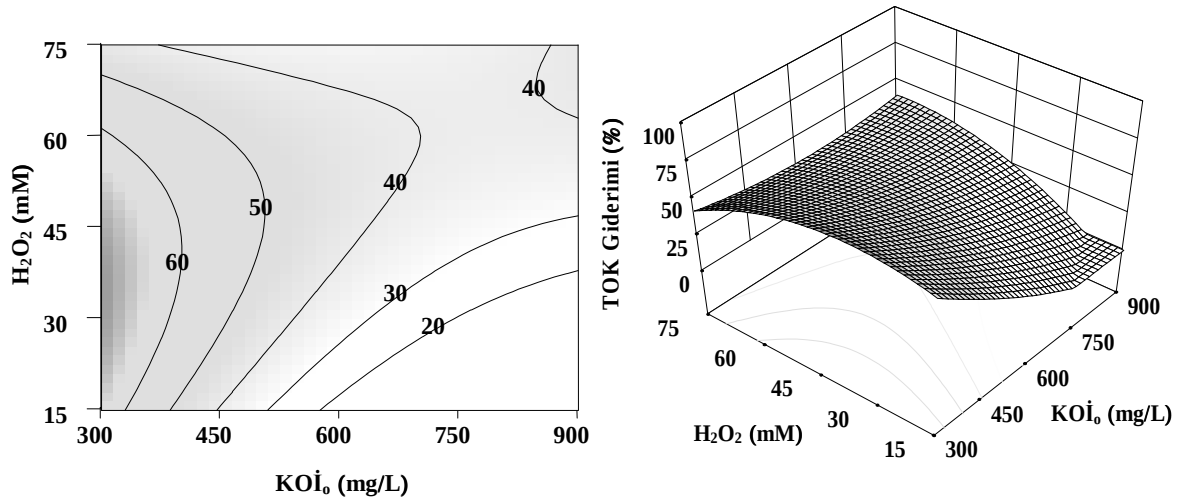


(a) **(b)**

Şekil 4.46. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

NFEO model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.47 (a) ve (b)'de reaksiyon süresinin 60 dakikada sabit tutulması halinde, giriş KOİ değerleri ve H_2O_2 konsantrasyonları bağımsız değişkenlerinin % TOK giderimi üzerine etkileri kontür ve cevap yüzey grafikleri olarak gösterilmiştir. Sabit bir reaksiyon süresinde (60 dk.) TOK giderimleri oksidasyon prosesinin son aşaması olması nedeniyle (başka bir deyişle mineralizasyon), oksidasyon kademesi değişimlerine göre (KOİ giderimi) daha zor gerçekleşmekte ve TOK giderim verimleri KOİ giderimlerine nazaran daha düşük seviyelerde kalmaktadır. İncelenen H_2O_2 konsantrasyon aralıklarında en yüksek TOK giderim verimleri 300 mg/L giriş KOİ değerinde >% 65 olarak elde edilmektedir. Bu giderim verimlerinin elde edildiği H_2O_2 konsantrasyon aralığı ise 15-55 mM olarak bulunmaktadır. 450 mg/L giriş KOİ değeri için incelenen 60 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilebilecek en yüksek TOK giderimi % 53 olurken bu değere 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda ulaşılmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonu >45 mM olduğunda 450 mg/L giriş KOİ değeri için H_2O_2'in ortamda aşırı miktarda bulunması nedeniyle TOK gideriminde düşüş gözlenmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 4.47. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi için CYY'nce belirlenen koşullar ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.27'de gösterilmiştir. KOİ ve TOK giderim yüzdeleri için elde edilen deneysel sonuçlarla oluşturulan ikinci dereceden polinomal eşitlikler, sırasıyla kodlanmış ve gerçek değişkenler olarak Denklem 4.31-4.34'de verilmiştir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 72.31 + 14.25 \times X_1 - 9.38 \times X_2 + 2.75 \times X_3 - 1.75 \times X_1 \times X_2 + 6.50 \times X_2 \times X_3 - 1.00\, X_1 \times X_3 - 3.37 \times (X_1)^2 - 0.50 \times (X_2)^2 - 4.50 \times (X_3)^2 \quad (4.31)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 27.93750 + 2.22500 \times t_r - 0.13083 \times KOİ_o + 0.45000 \times H_2O_2 - (5.83333 \times 10^{-4}) \times KOİ_o \times t_r + (2.88889 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times H_2O_2 - (3.33333 \times 10^{-3}) \times t_r \times H_2O_2 - (2.22222 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - (8.43750 \times 10\text{-}3) \times (t_r)^2 - 0.020000 \times (H_2O_2)^2 \quad (4.32)$$

(20 dk. $\leq t_r \leq$ 100 dk.; 300 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 900 mg/L; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM;)

Tablo 4.27. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_2-KOİ Giderimi (%)	Y_3-TOK Giderimi (%)
1	60	600	15	47	17
2	40	450	60	60	38
3	60	300	45	83	78
4	40	750	60	45	26
5	20	600	45	29	11
6	80	450	60	82	91
7	60	900	45	59	39
8	60	600	45	73	62
9	60	600	45	73	62
10	80	750	30	52	67
11	80	450	30	100	97
12	80	750	60	72	73
13	40	750	30	33	17
14	60	600	75	63	50
15	100	600	45	90	96
16	40	450	30	62	47

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 64.56 + 23.12 \times X_1 - 10.50 \times X_2 + 4.13 \times X_3 + 0.000X_1 \times X_3 - 0.75 \times X_1 \times X_2 + 3.75 \times X_2 \times X_3 - 2.12 \times (X_1)^2 - 0.87 \times (X_2)^2 - 7.12 \times (X_3)^2 \qquad (4.33)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = -36.43750 + 1.94375 \times t_r - 0.083333 \times KOİ_o + 2.12500 \times H_2O_2 - (2.50000 \times 10^{-4}) \times KOİ_o \times t_r + (1.66667 \times 10^{-3}) \times KOİ_o \times H_2O_2 + (2.04112 \times 10^{-17}) \times t_r \times H_2O_2 - (3.88889 \times 10^{-5}) \times (KOİ_o)^2 - (5.31250 \times 10^{-3}) \times (t_r)^2 - 0.031667 \times (H_2O_2)^2 \qquad (4.34)$$

(20 dk. $\leq t_r \leq$ 100 dk.; 300 mg/L $\leq$ KOİ$_o \leq$ 900 mg/L; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM)

Prosesi etkileyen bağımsız değişkenlerin, % KOİ ve TOK giderimlerine etkileri, yukarıda verilen ve model tarafından kodlanmış değerlere göre belirlenen denklemler incelendiğinde şu şekilde özetlenebilir: % KOİ ve TOK giderimleri için sırası ile "+14.25" ve "+23.12" olarak verilen reaksiyon süresinin (X_1) etki katsayısı diğer bağımsız değişken katsayılarından (X_2, X_3) daha büyüktür ve pozitif değere sahiptir. Bu da, reaksiyon süresi bağımsız değişkeninin, DOS model kirleticisinin % KOİ ve TOK giderimlerinde en etkili değişken olduğunu göstermektedir. Bağımsız değişkenlerden, giriş KOİ değerinin (X_2), DOS model kirleticisinin % KOİ ve TOK giderimleri üzerinde, reaksiyon süresinden sonra en etkili bağımsız değişken olduğu ve giderim verimlerini "olumsuz" etkilediği görülmektedir.

Tablo 4.28'de, DOS için % KOİ ve TOK giderimleri bazında istatistiksel değerlendirme sonuçları (ANOVA sonuçları) verilmiştir. Modellerin F-Değerleri, % KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla 12.34, 17.42 olarak bulunmuştur ve bu durum, % 0.31, % 0.12 ihtimalle modellerin dışında sonuçlar elde edilebileceğini anlamına gelmektedir. P>F değerleri de her iki model için sırasıyla 0.0031ve 0.0012 değerlerindedir ve modellerin anlamlı olduğunun göstergesidir. Ayrıca, yeterli hassasiyet değeri her iki model için de istendiği gibi 4'ten büyüktür. Modellerin duyarlılığının ne kadar iyi olduğunu tanımlayan R^2 değerleri ise % KOİ, TOK giderimleri için sırasıyla 0.9488 ve 0.9631 olarak bulunmuştur.

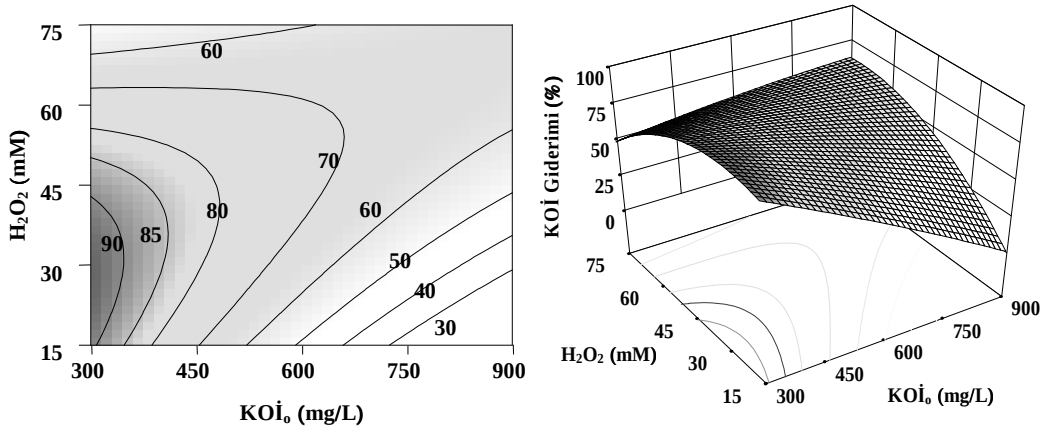
Tablo 4.28. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P > F**
KOİ Giderimi (%)					
Model	5606.13	9	622.90	12.34	0.0031
Kalan	302.81	6	50.47		
Uyumsuzluk	182.56	5	60.56		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0. 9488	Yeterli Hassasiyet = 11.351				
TOK Giderimi (%)					
Model	11682.88	9	1298.10	17.42	0.0012
Kalan	447.06	6	74.51		
Uyumsuzluk	447.06	5	89.41		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9631	Yeterli hassasiyet = 13.555				

DOS model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.48 (a) ve (b)'de % KOİ giderimi, giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Sabit bir reaksiyon süresinde (t_r=60 dk.), yüksek kirletici konsantrasyonlarına (yüksek giriş KOİ değerleri) yaklaşıldıkça, kirleticinin oksidasyonunu için daha fazla oksidan gerekeceğinden, H_2O_2 konsantrasyonunun artışı prosesin % KOİ giderimini pozitif yönde etkilemektedir. Bununla birlikte, düşük giriş KOİ değerlerinde, H_2O_2'in % KOİ giderimine pozitif etkisinin sınırlandığı görülmektedir. Bu aşamada, H_2O_2 konsantrasyonunun bir değere kadar arttırılması % KOİ giderimini olumlu etkilerken, bu değerden daha fazla arttırılması söz konusu giderim verimini düşürmektedir. Bu durum, daha önce de belirtildiği gibi, fazla H_2O_2'in $HO^{\bullet}$ ile reaksiyona girerek burada KOİ olarak ifade

edilen organik giderim verimini azaltmasından kaynaklanmaktadır (bkz. Denklem 4.22). Örneğin, 450 mg/L giriş KOİ koşullarında en yüksek KOİ giderimi, 45 mM H_2O_2 konsantrasyonunda yaklaşık % 80 olarak elde edilirken, 75 mM H_2O_2 konsantrasyonunda KOİ giderimi % 60'tan az olmaktadır.

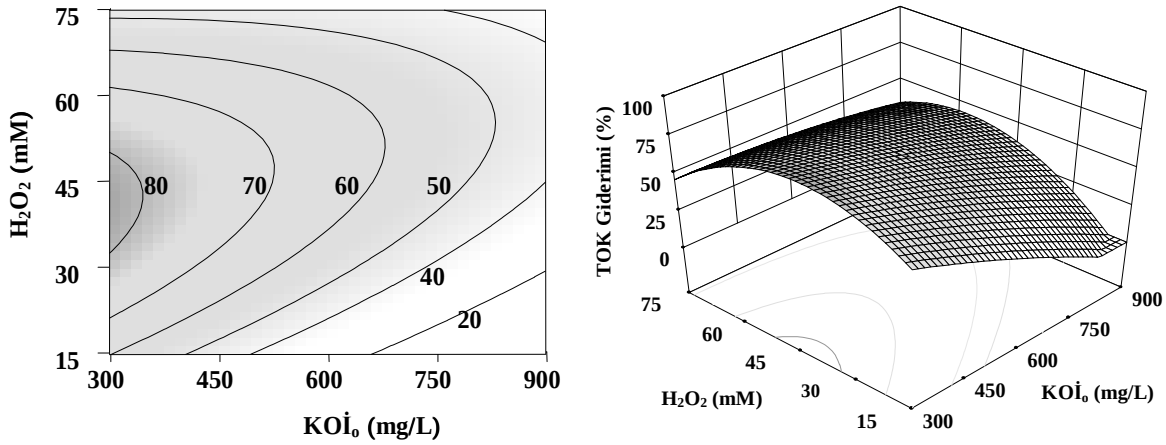


(a) **(b)**

Şekil 4.48. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

<u>DOS model kirleticisi için giriş KOİ değerinin ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi</u>

Giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimine etkisi, sabit reaksiyon süresi (t_r = 60 dk.) için Şekil 4.49 (a) ve (b)'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, genel olarak giriş KOİ değerinin artması (KOİ>300 mg/L) ve ayrıca H_2O_2 konsantrasyonunun da orta değerlerden itibaren artması (yaklaşık 45 mM) % TOK giderimini düşürmektedir. Ortamda aşırı miktarda bulunan H_2O_2'in $HO^{\bullet}$ tutucu özellik göstermesi bu durumun sebebi olabilmektedir. Örneğin, giriş KOİ değerinin 450 mg/L seçilmesi durumunda, 30-60 mM H_2O_2 konsantrasyon aralığında TOK giderim veriminin % 70'ten yüksek olabileceği, fakat H_2O_2 konsantrasyonunun 60 mM'dan daha yüksek olması durumunda, seçilen deneysel koşullar için, H_2O_2'in ortamda aşırı miktarda bulunmasından ötürü % TOK giderimini düşüreceği görülmektedir. Ayrıca, şekilden görüldüğü üzere, en yüksek % TOK giderimi 300 mg/L giriş KOİ değeri ve 35-50 mM H_2O_2 konsantrasyon aralıklarında elde edilmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 4.49. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

ETHT için organik karbon gideriminin modellenmesi amacıyla CYY'nce belirlenen 16 set deneyden oluşan ve merkez noktalarında 2'şer yineleme deneyi içeren deneysel koşullar ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.29'da gösterilmiştir. KOİ ve TOK giderim verimleri için elde edilen deneysel sonuçlarla oluşturulan ikinci dereceden polinomal eşitlikler, sırasıyla kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler olarak aşağıda verilmiştir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 77.90 + 14.11 \times X_1 - 10.88 \times X_2 + 7.67 \times X_3 - 1.04 \times X_1 \times X_2 + 4.59 \times X_2 \times X_3 + 2.74 \times X_1 \times X_3 - 3.22 \times (X_1)^2 - 0.86 \times (X_2)^2 - 4.70 \times (X_3)^2 \qquad (4.\ 35)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 38.21250 - 0.097542 \times KOİ_o + 1.46969 \times t_r + 0.62042 \times H_2O_2 - 3.45833 \times 10^{-4} \times KOİ_o \times t_r + 2.03889 \times 10^{-3} \times KOİ_o \times H_2O_2 + 9.12500 \times 10^{-3} \times t_r \times H_2O_2 - 3.83333 \times 10^{-3} \times (KOİ_o)^2 - 8.06250 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 0.020889 \times (H_2O_2)^2 \qquad (4.\ 36)$$

(20 dk. $\leq t_r \leq$ 100 dk.; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM; 300 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 900 mg/L)

Tablo 4.29. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için CYY ile belirlenen model deney setleri ve bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar

Deney No.	X_1-Reaksiyon Süresi (dk.)	X_2-KOİ$_o$ (mg/L)	X_3-H_2O_2 (mM)	Y_2-KOİ Giderimi (%)	Y_3-TOK Giderimi (%)
1	80	450	30	94	93
2	40	450	60	69	51
3	20	600	45	34	21
4	60	600	75	78	62
5	60	300	45	93	92
6	80	750	30	53	46
7	40	450	30	67	50
8	80	750	60	84	85
9	80	450	60	97	97
10	60	900	45	55	41
11	40	750	30	40	29
12	60	600	45	78	69
13	60	600	15	40	24
14	60	600	45	78	69
15	40	750	60	50	35
16	100	600	45	96	97

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 69.53 + 19.30 \times X_1 - 12.26 \times X_2 + 7.89 \times X_3 - 2.85 \times X_1 \times X_2 + 4.93 \times X_2 \times X_3 + 4.52 \times X_1 \times X_3 - 2.55 \times (X_1)^2 - 0.59 \times (X_2)^2 - 6.47 \times (X_3)^2 \quad (4.\ 37)$$

$(-2 \leq X_i \leq 2)$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 12.01875 - 0.091917 \times KOİ_o + 1.62125 \times t_r + 0.89750 \times H_2O_2 - 9.50000 \times 10^{-4} \times KOİ_o \times t_r + 2.18889 \times 10^{-3} \times KOİ_o \times H_2O_2 + 0.015083 \times t_r \times H_2O_2 - 2.61111 \times 10^{-3} \times (KOİ_o)^2 - 6.37500 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 - 0.028778 \times (H_2O_2)^2 \quad (4.\ 38)$$

(20 dk. $\leq t_r \leq$ 100 dk.; 15 mM $\leq H_2O_2 \leq$ 75 mM; 300 mg/L $\leq KOİ_o \leq$ 900 mg/L)

Bağımsız değişkenlerin % KOİ ve TOK giderimlerine etkileri, yukarıda verilen ve model tarafından kodlanmış değerlere göre belirlenen denklemler incelendiğinde belirlenebilmektedir. Bu denklemlerden % KOİ ve TOK giderimleri için sırası ile "+14.11" ve "+19.30" olarak verilen reaksiyon süresinin (t_r; X_1) etki katsayısının en büyük katsayı olduğu görülmektedir. NFEO ve DOS model kirleticilerinin % KOİ ve TOK giderim modellerinebenzer şekilde, ETHT model kirleticisi için de % KOİ ve TOK giderimlerinde reaksiyon süresi (t_r) prosese pozitif yönde etki eden en önemli bağımsız değişkendir.

Tablo 4.30'da, ETHT model kirleticisinin % KOİ ve TOK giderimleri bazında istatistiksel değerlendirilmesi (ANOVA sonuçları) verilmiştir. Modellerin F-Değerleri, % KOİ ve TOK

giderimleri için sırasıyla 42.16 ve 26.08 olarak bulunmuştur ve bu durum, % 0.04 ve % 0.01 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir. P>F değerleri de her iki model için sırasıyla 0.0004 ve <0.0001 değerlerini almakta ve modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yeterli hassasiyet değeri her iki model bazında, istendiği gibi 4'ten büyüktür. Modelin anlamlılığının ne kadar iyi olduğunu tanımlayan R^2 değerleri ise % KOİ, TOK giderimlerinin her ikisi için de yaklaşık olarak 0.98 olarak bulunmuştur.

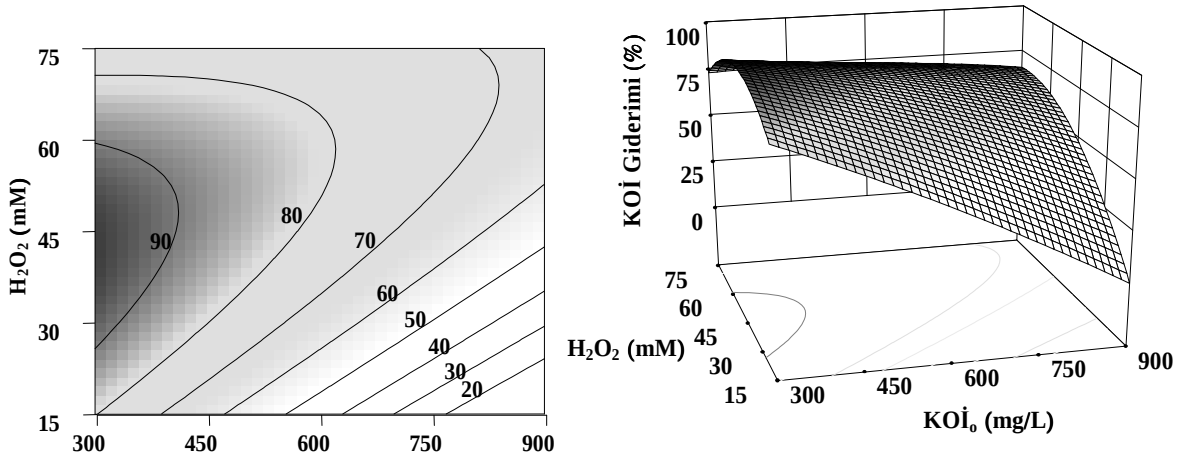
Tablo 4.30. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan ikinci dereceden regresyon denklemi için ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	**Serbestlik Derecesi**	**Ortalamanın Karesi**	**F-Değeri**	**P > F**
KOİ Giderimi (%)					
Model	6701.83	9	744.65	26.08	0.0004
Kalan	171.33	6	28.55		
Uyumsuzluk	171.33	5	34.27		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9751	Yeterli Hassasiyet = 15.460				
TOK Giderimi (%)					
Model	10605.52	9	1178.39	42.16	< 0.0001
Kalan	167.71	6	27.95		
Uyumsuzluk	167.71	5	33.54		
Saf Hata	0.00	1	0.00		
R^2 = 0.9844	Yeterli hassasiyet = 19.401				

ETHT model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisi

60 dk. sabit reaksiyon süresinde elde edilen KOİ giderim verimlerindeki değişimler, giriş KOİ değerlerinin ve H_2O_2 konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak Şekil 4.50 (a) ve (b)'de verilmiştir. Genel olarak düşük ve orta KOİ konsantrasyonlarında H_2O_2 konsantrasyonunun belli bir değere kadar artışı prosesin KOİ giderim verimini arttırmaktayken, belirli bir noktadan sonra fazla H_2O_2'in radikal tutucu olarak davranmasından ötürü proses verimini düşürmektedir (bkz. Denklem 4.22). Yüksek kirletici konsantrasyonlarına (yaklaşık 750 mg/L KOİ değerinden itibaren) çıkıldıkça, kirleticiyi oksitleyecek daha fazla $HO^{\bullet}$ gerekeceğinden, H_2O_2 konsantrasyonunun artışı H_2O_2/UV-C prosesi ile % KOİ giderimini pozitif yönde etkilemektedir. Örneğin, 300 mg/L giriş KOİ değerinde % 90'dan fazla giderim verimi, yaklaşık 40-55 mM H_2O_2 konsantrasyon aralığında elde edilebilirken, H_2O_2 konsantrasyonunun arttırılması örneğin, 75 mM'a çıkarılması % KOİ giderimini yaklaşık

olarak % 75 değerine düşürmektedir. Bununla birlikte, yüksek giriş KOİ değerlerinde, örneğin, 900 mg/L giriş KOİ değerinde, 30 mM H_2O_2 kullanımı durumunda yaklaşık % 30 KOİ giderimi gözlenirken, 75 mM H_2O_2 ile giderim verimi % 70'lere çıkmaktadır.

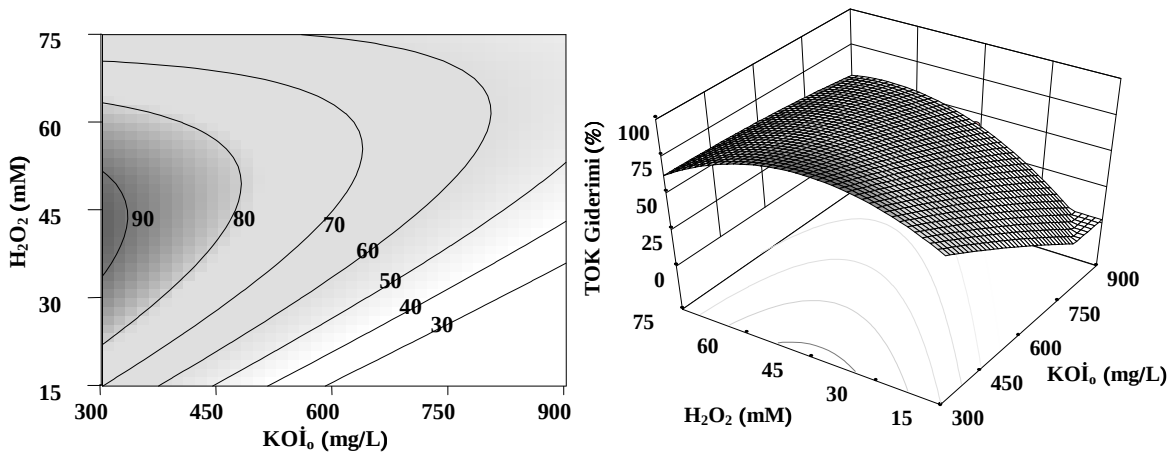


(a) **(b)**

Şekil 4.50. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

ETHT model kirleticisi için giriş KOİ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.51 (a) ve (b)'de verilen kontür ve cevap yüzey grafiklerinde, H_2O_2 konsantrasyonu ve giriş KOİ değerlerinin, % TOK giderimi üzerindeki etkisi, reaksiyon süresi sabit bir değerde tutularak (t = 60 dakika) gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere giriş kirletici konsantrasyonu, dolayısıyla KOİ değeri arttıkça, reaksiyon verimi düşmektedir. Artan giriş KOİ değerlerinde, H_2O_2 konsantrasyonunun belli bir değere kadar (60 mM civarına kadar) arttırılması, % TOK giderimini olumlu yönde etkilerken, bu değerden sonra artırılması, H_2O_2'in sistemi inhibe edici etkisi ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber, yine yaklaşık 750 mg/L giriş KOİ değerinden itibaren, kirleticiyi oksitleyecek daha fazla $HO^{\bullet}$ radikali gerekeceğinden, H_2O_2 konsantrasyonunun artışı % TOK giderimini buna paralel olarak artırmaktadır.



(a) **(b)**

Şekil 4.51. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda $KOİ_o$ değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun % TOK giderimi üzerine etkisini gösteren kontür (a) ve cevap yüzey (b) grafikleri. Deneysel Koşullar: t_r = 60 dk.; pH_o = 10.5

4.1.2.3. Ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin optimizasyonu

NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

Optimizasyon prosedürü, NFEO model kirleticisi için TO ve KO (< 200 mg/L KOİ)hedeflerinin sağlanması amacıyla, model programı kullanılarak, farklı giriş KOİ değerlerinde (YAM'lar için seçilen $KOİ_o$ aralığı = 300, 450, 600, 750 ve 900 mg/L) yürütülmüştür. H_2O_2/UV-C prosesi ile NFEO model kirleticisinin arıtımı için % ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için programa girilen optimizasyon hedefleri ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Tablo 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.31. NFEO'nun KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

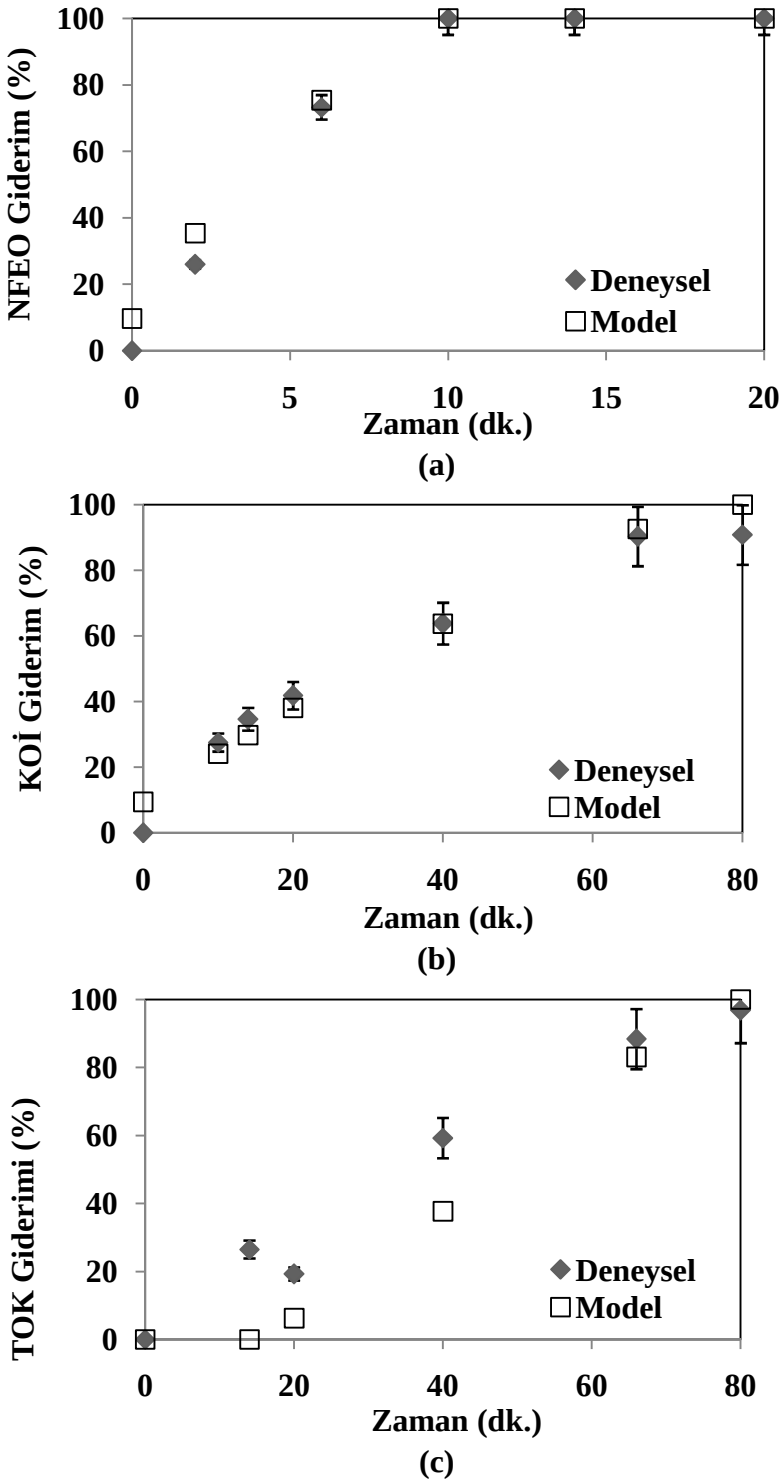
Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum Reaksiyon Süresi (dk.)	Optimum H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	İstenme
1	450-TO	maksimize et	maksimize et	92	41	1.0
2	450-KO	60	aralık içerisinde tut	50	30	1.0
3	600-KO	70	aralık içerisinde tut	71	45	1.0
4	750-KO	76	aralık içerisinde tut	80	60	0.8
5	900-KO	80	aralık içerisinde tut	80	60	0.6

Tablo 4.31'de verilen hedefler doğrultusunda yürütülen model optimizasyon çalışmalarında 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerlerinde istenilen hedeflerin, deneysel program çerçevesinde çalışılan proses bağımsız değişken aralıklarında sağlanamadığı belirlenmiştir. Programda kullanılan bağımsız değişken aralıkları için elde edilebilecek maksimum % KOİ ve TOK giderimleri göz önünde tutulmuş, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerleri için bu hedefler doğrultusunda optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Farklı giriş KOİ değerleri ve reaksiyon koşulları için belirlenen hedeflerin (giderim verimlerinin) sağlanması için modelin belirlediği, öngörülen koşullar doğrultusunda yürütülen kontrol (validasyon) deneylerinden elde edilen sonuçlar ve model tarafından matematiksel olarak hesaplanan çıktılar (% NFEO, KOİ ve TOK giderimleri) Tablo 4.32'de karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. NFEO model kirleticisinin H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımında, prosesin model ile ifade edilme doğruluğunun araştırılması amacı ile validasyon deneylerinde reaksiyon süresi boyunca farklı reaksiyon sürelerinde alınan numunelerde NFEO, KOİ ve TOK okumaları gerçekleştirilmiş ve bu reaksiyon süreleri için modelin öngördüğü giderim verimleri, deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Farklı giriş KOİ değerleri için ürütülen validasyon deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar ile model hesaplamalarının karşılaştırma grafikleri NFEO (a), KOİ (b) ve TOK giderimi (c) için Şekil 4.52-4.57 arasında verilmektedir.

Tablo 4.32. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

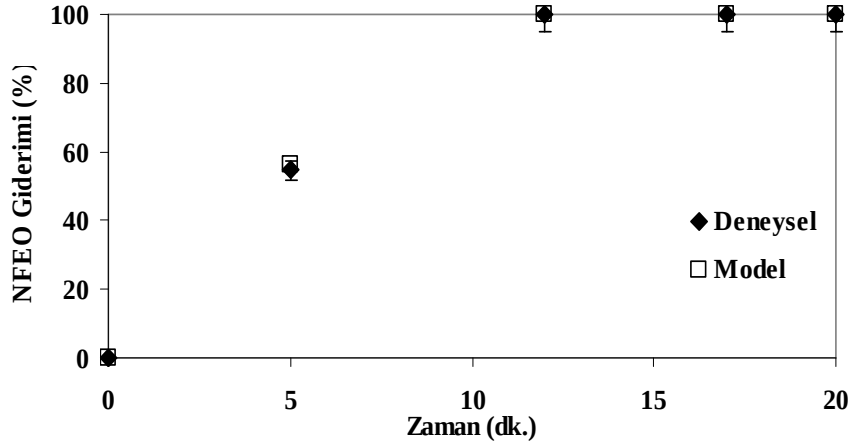
Validasyon Deney No	**$KOİ_o$ (mg/L)**	**Reaksiyon Süresi t_r (dk)**	**H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**KOİ Giderimi Deneysel (%)**	**KOİ Giderimi Model (%)**	**TOK Giderimi Deneysel (%)**	**TOK Giderimi Model (%)**
1	300-TO	74	35	100.0	100	98±2.0	99
2	450-TO	92	41	90±9	95	96±4.0	99
3	450-KO	50	30	56±5.6	60	44±4.4	40
4	600-KO	71	45	68±6.8	70	53±5.3	54
5	750-KO	80	60	67±6.7	66	56±5.6	50
6	900-KO	80	60	61±6.1	56	41±4.1	39

300 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

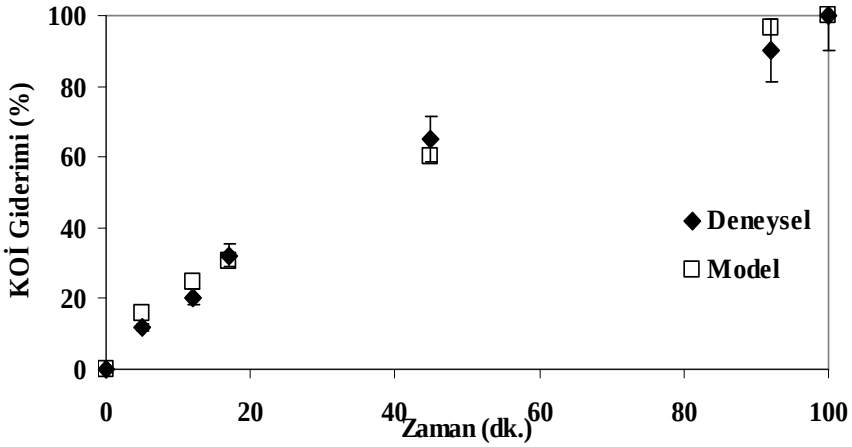


Şekil 4.52. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 144 mg/L; TOK_o = 103 mg/L; H_2O_{2o} = 40.4 mM; pH_o = 10.5

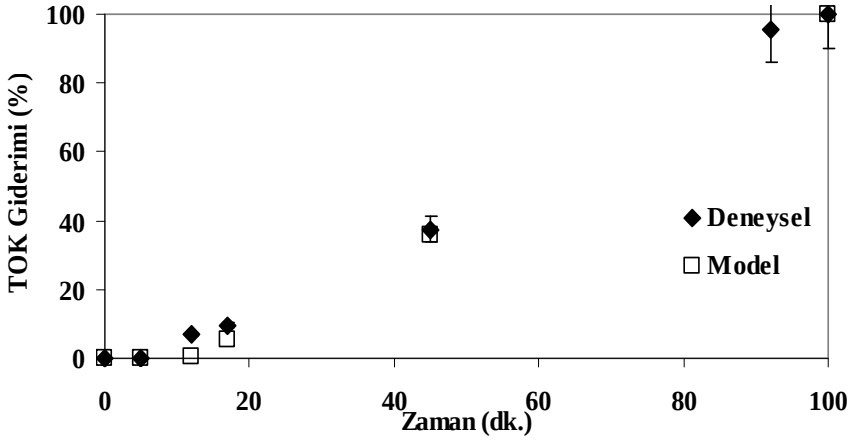
450 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



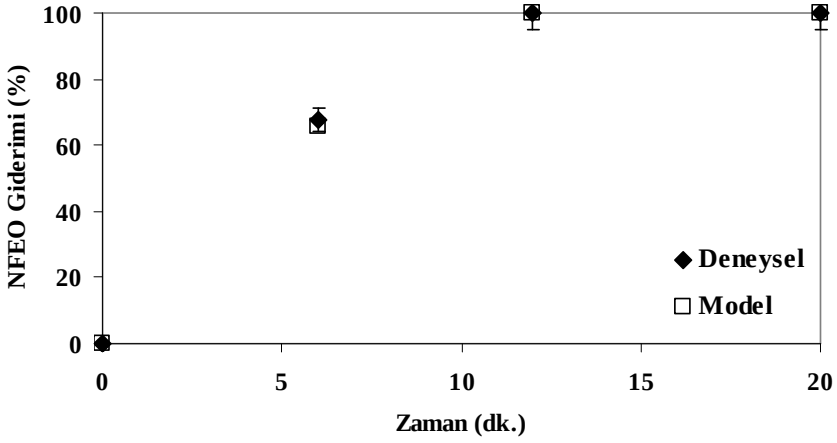
(b)



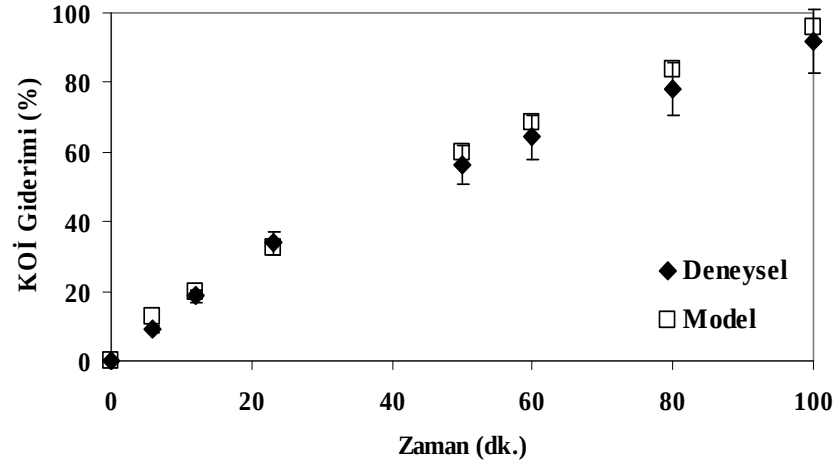
(c)

Şekil 4.53. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 41 mM; pH_o = 10.5

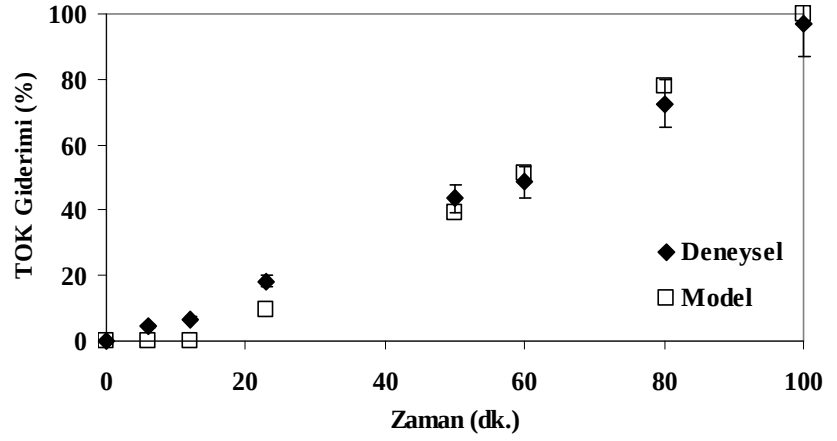
450 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



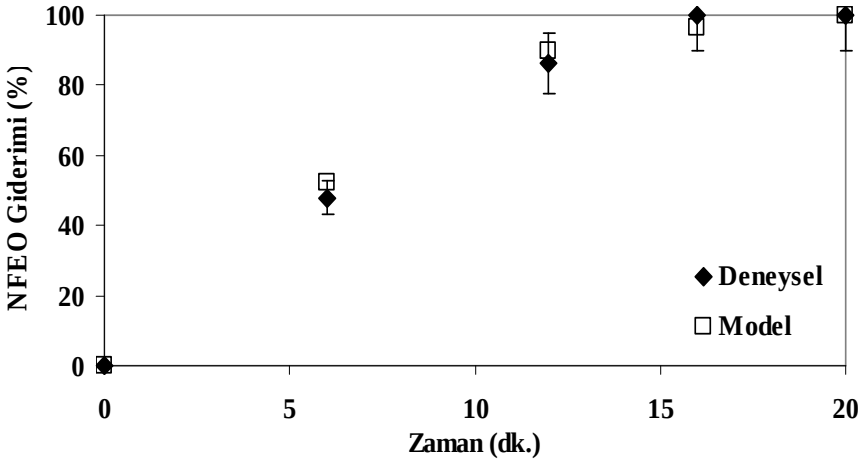
(b)



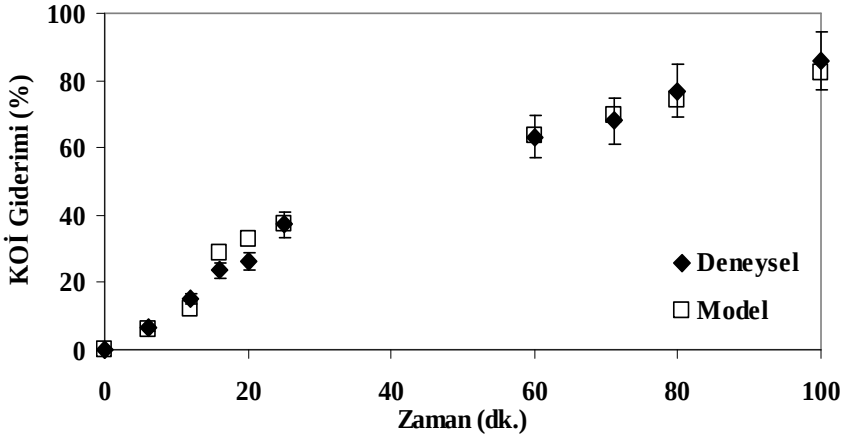
(c)

Şekil 4.54. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

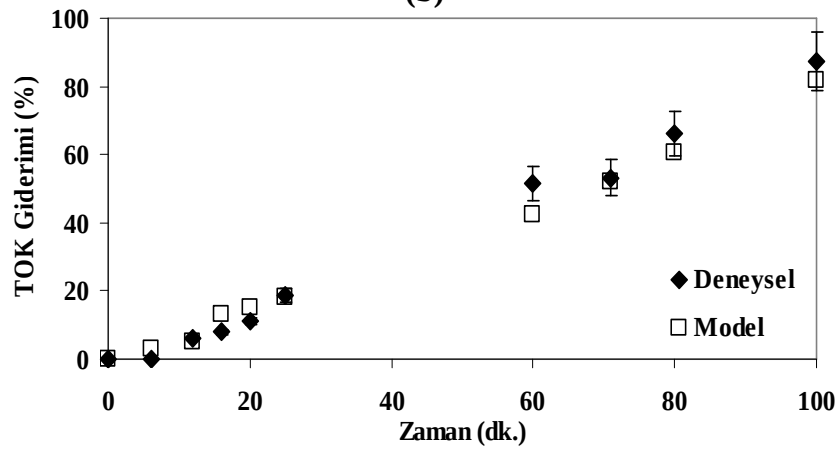
600 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



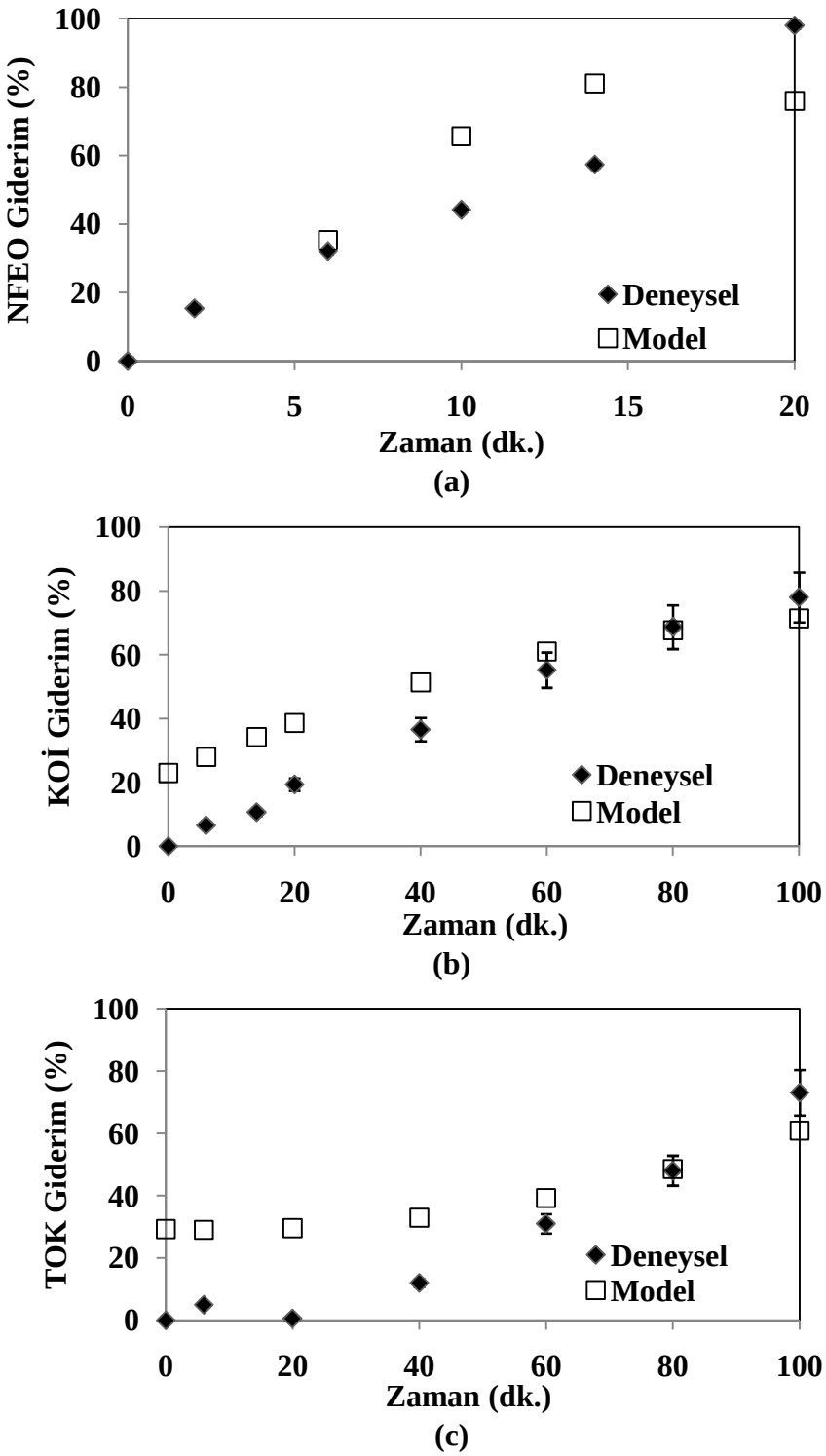
(b)



(c)

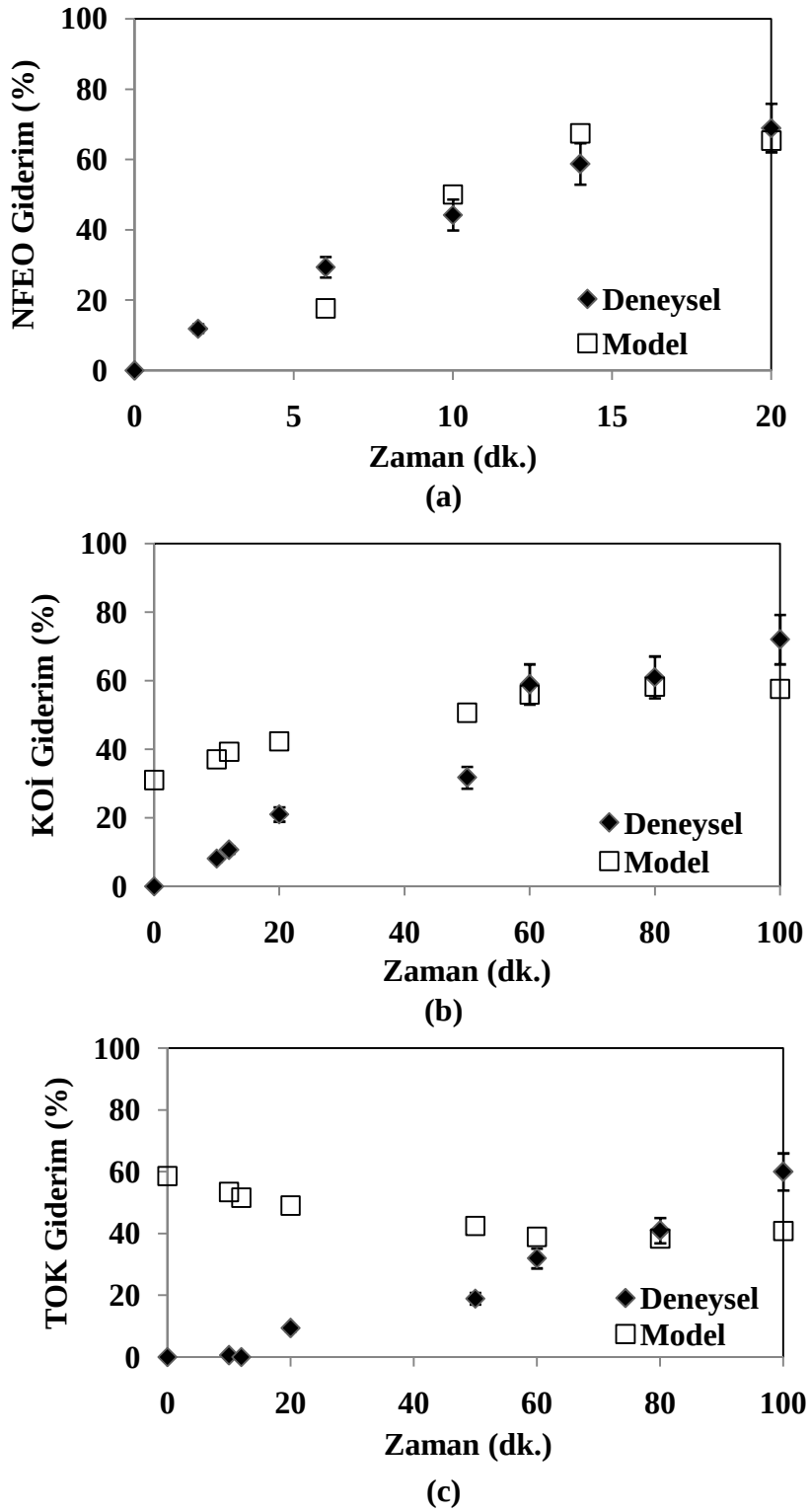
Şekil 4. 55 NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 290 mg/L; TOK_o = 205 mg/L; H_2O_{2o} = 45 mM; pH_o = 10.5

750 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



Şekil 4.56. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 362 mg/L; TOK_o = 256 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5

900 mg/L giriş KOİ değerindeki NFEO çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



Şekil 4.57. NFEO'nun H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan NFEO (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $NFEO_o$ = 434 mg/L; TOK_o = 307 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5

300 mg/L giriş KOİ değeri için TO'nun hedeflendiği deneylerde, deneysel olarak elde edilen % NFEO ve KOİ giderimleri, model denklemlerinin kullanımı ile hesaplanan verimler ile yüksek oranda uyum göstermektedir. Aynı giriş KOİ değeri için deneysel olarak bulunan % TOK giderimleri ise model ile hesaplanan verimlerden sapmalar göstermektedir. Bununla birlikte 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerleri için yapılan değerlendirmelerde, % NFEO, % KOİ ve % TOK giderimleri için model hesaplamaları ile deneysel sonuçlar arasında uyum gözlenmemektedir. Tekrar edilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile de desteklenen bu durum, kullanılan modelin H_2O_2/UV-C prosesi ile NFEO gideriminin modellenmesi için belirlenen çalışma aralıklarının, 300 mg/L gibi düşük KOİ değerlerinde TOK giderimini ve 750 ve 900 mg/L gibi yüksek giriş KOİ değerlerinde gerek % NFEO gerekse % KOİ ve TOK giderimlerini modellemek için uygun olmadığı sonucunu desteklemektedir. Şekil 4.53-4.54'te şematik olarak gösterilen 450 mg/L giriş KOİ değeri için TO ve KO'nun hedeflendiği deneylerde, deneysel olarak elde edilen % NFEO, KOİ ve TOK giderimleri, model denklemlerinin kullanımı ile hesaplanan verimler ile yüksek oranda uyum göstermektedir. Benzer şekilde 600 mg/L giriş KOİ değeri için yapılan değerlendirmelerde de model hesaplamaları ile deneysel sonuçlar yüksek oranda uyum göstermektedir. Bu giriş KOİ değerlerinde (450 mg/L ve 600 mg/L KOİ) validasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar, NFEO, KOİ ve TOK ölçüm hassasiyetleri göz önünde tutulduğunda hata aralığı içinde yer almaktadır.

DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

DOS model kirleticisi için farklı giriş KOİ (300, 450, 600, 750, 900) değerlerinde KO ve TO hedeflerinin sağlanması amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. 450 mg/L giriş KOİ değeri için hem KO hem de TO, 300 mg/L giriş KOİ değeri için sadece TO ve daha yüksek giriş KOİ değerleri (600, 750 ve 900 mg/L KOİ) için sadece KO hedefleri dikkat alınarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. H_2O_2/UV-C prosesi ile DOS'un arıtımı için % ana madde ve % organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için programa girilen optimizasyon hedefleri ve program tarafından belirlenen optimum koşullar, Tablo 4.33'te verilmiştir.

Tablo 4.33. DOS'un KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

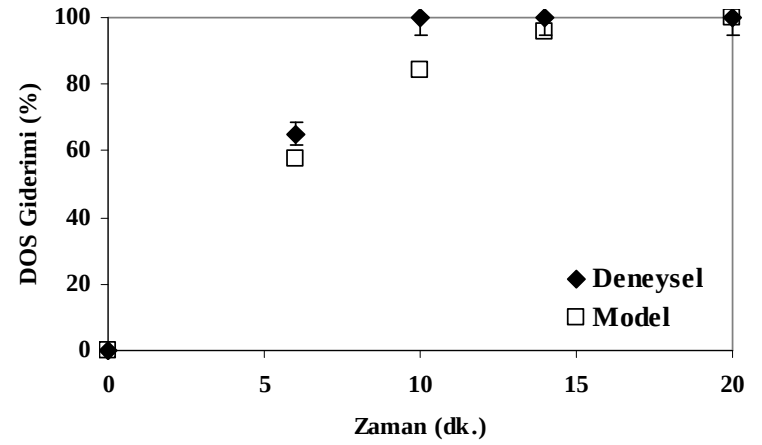
Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Hedeflenen KOİ Giderimi (%)	Hedeflenen TOK Giderimi (%)	Optimum Reaksiyon Süresi (dk.)	Optimum H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	İstenme
1	300-TO	maksimize et	maksimize et	74	35.3	1.0
2	450-TO	maksimize et	maksimize et	80	41.7	1.0
3	450-KO	60	aralık içerisinde tut	40	32.8	1.0
4	600-KO	70	aralık içerisinde tut	62	34.9	1.0
5	750-KO	76	aralık içerisinde tut	80	58.8	1.0
6	900-KO	80	aralık içerisinde tut	80	60.0	0.8

Farklı giriş KOİ değerleri ve reaksiyon koşulları için belirlenen hedeflerin (giderim verimlerinin) sağlanması için modelin belirlediği, öngörülen koşullar doğrultusunda yürütülen kontrol (validasyon) deneylerinden elde edilen sonuçlar ve modelce öngörülen çıktılar (% DOS, % KOİ ve % TOK giderim verimleri) Tablo 4.34'te karşılaştırılmalı olarak sunulmuş ve validasyon deneyleri süresince farklı reaksiyon sürelerinda alınan numunelerde gerçekleştirilen DOS, KOİ ve TOK ölçümleri ve bunlar için modelce hesaplanan sonuçlar, Şekil 4.58-4.63'te deneysel hata aralıklarıyla birlikte verilmiştir.

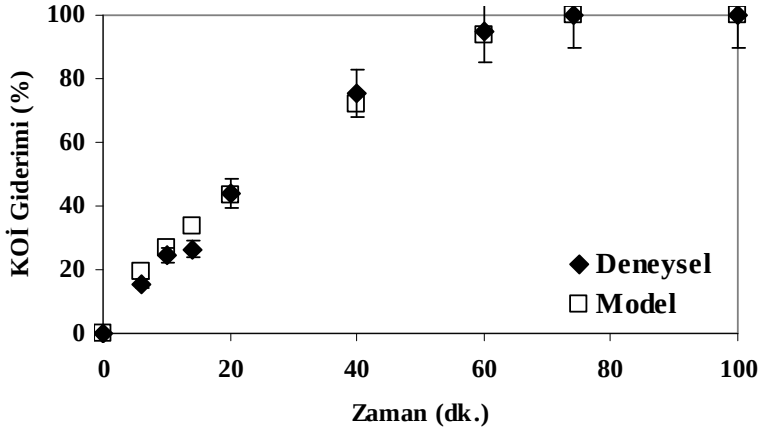
Tablo 4.34. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Reaksiyon Süresi t_r (dk)	H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	KOİ Giderimi Deneysel (%)	KOİ Giderimi Model (%)	TOK Giderimi Deneysel (%)	TOK Giderimi Model (%)
1	300-TO	74	35.3	100	100	99±1.0	98
2	450-KO	40	32.8	68±6.8	61	39±3.9	43
3	450-TO	80	41.7	90±9	95	100	96
4	600-KO	62	34.9	70±7	70	63±6.3	61
5	750-KO	80	58.8	86±8.6	75	82±8.2	75
6	900-KO	80	60	80±8	69	73±7.3	64

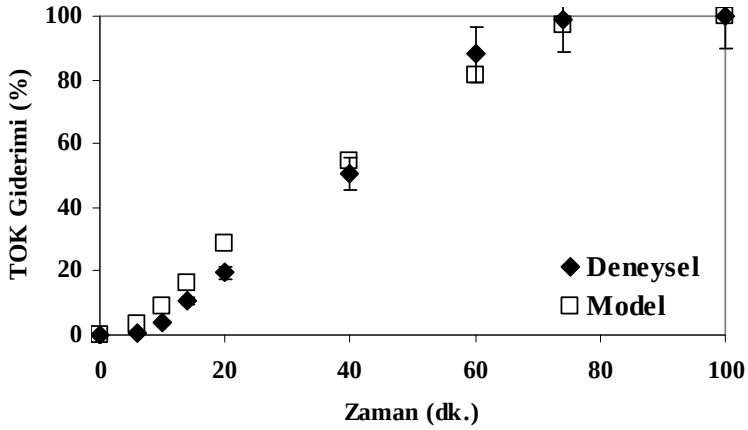
300 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



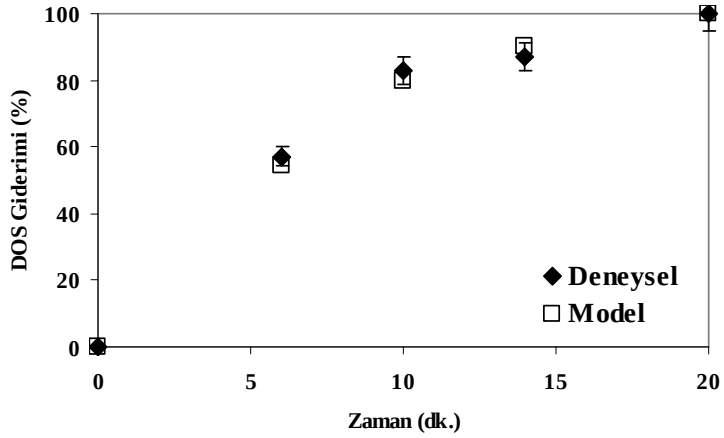
(b)



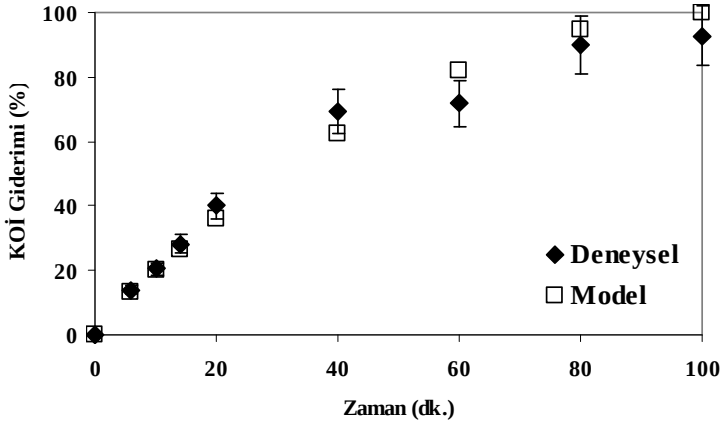
(c)

Şekil 4.58. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 199 mg/L; TOK_o = 100 mg/L; H_2O_{2o} = 35.3 mM; pH_o = 10.5

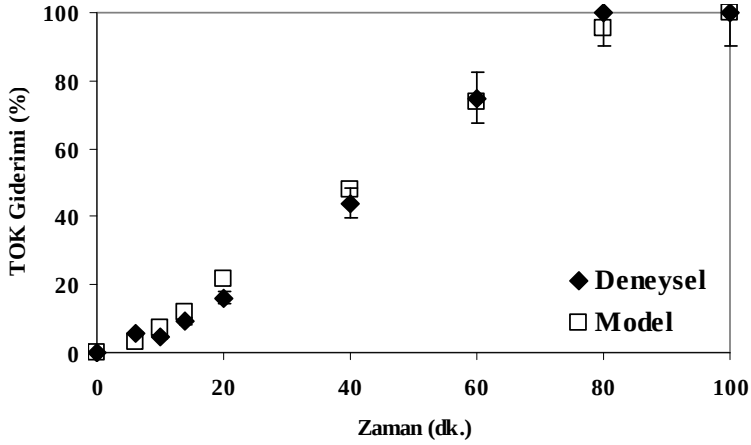
450 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



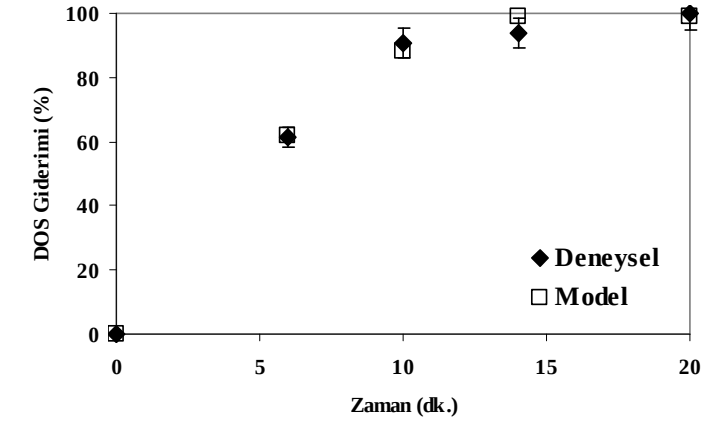
(b)



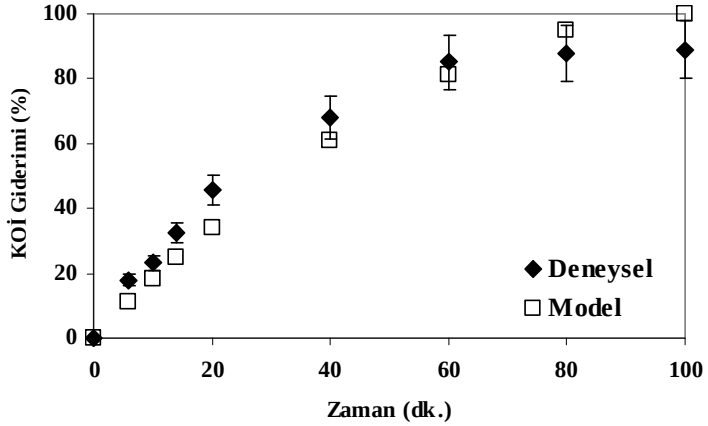
(c)

Şekil 4.59. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; H_2O_{2o} = 41.7 mM; pH_o = 10.5

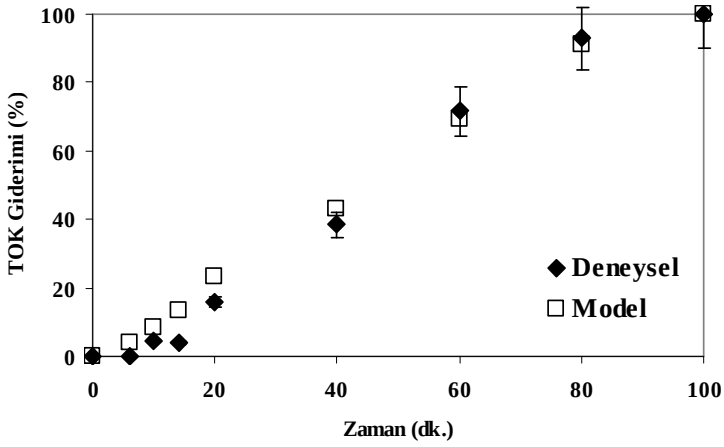
450 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



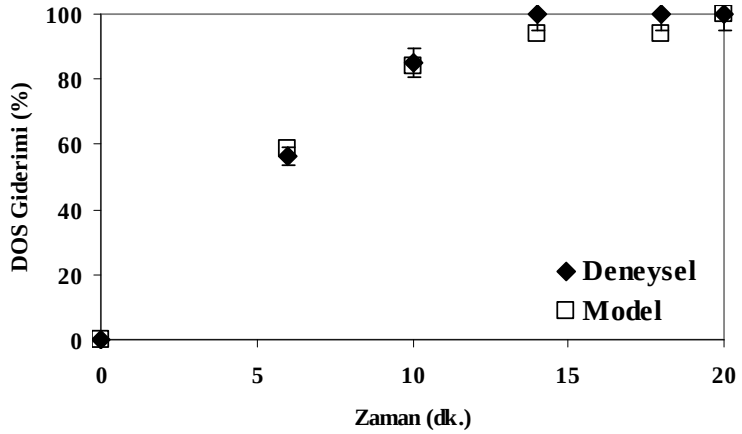
(b)



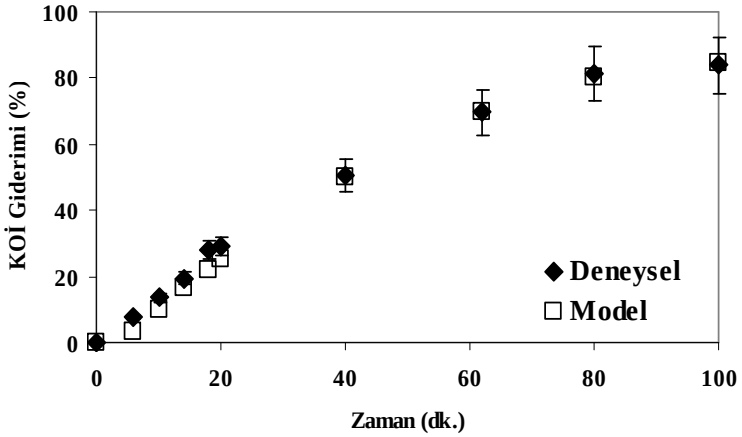
(c)

Şekil 4.60. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 151 mg/L; H_2O_{2o} = 32.8 mM; pH_o = 10.5

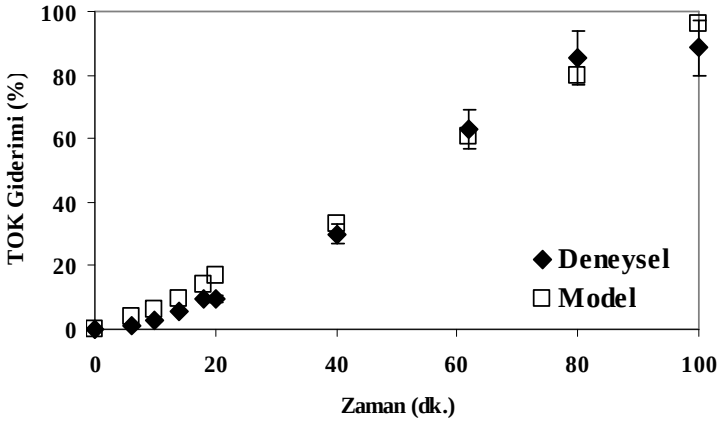
600 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



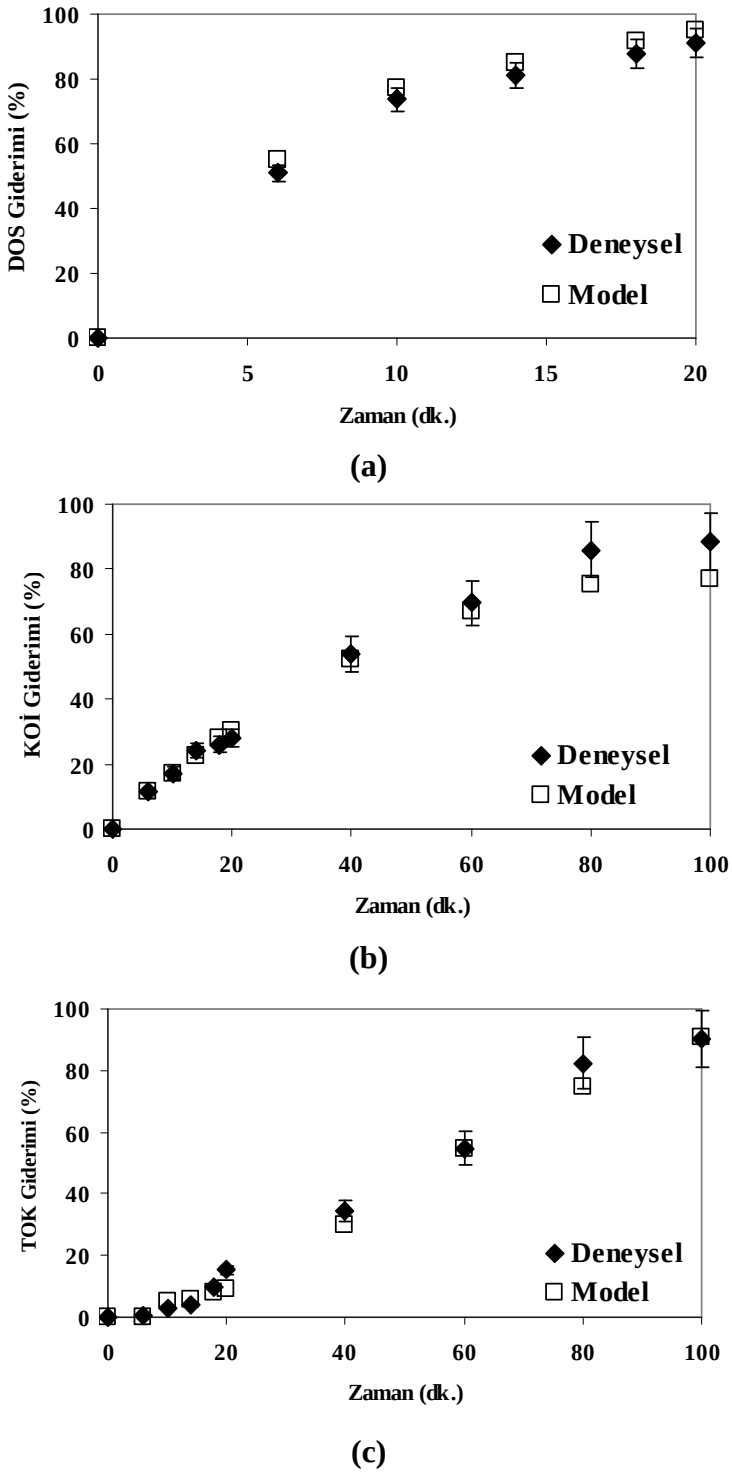
(b)



(c)

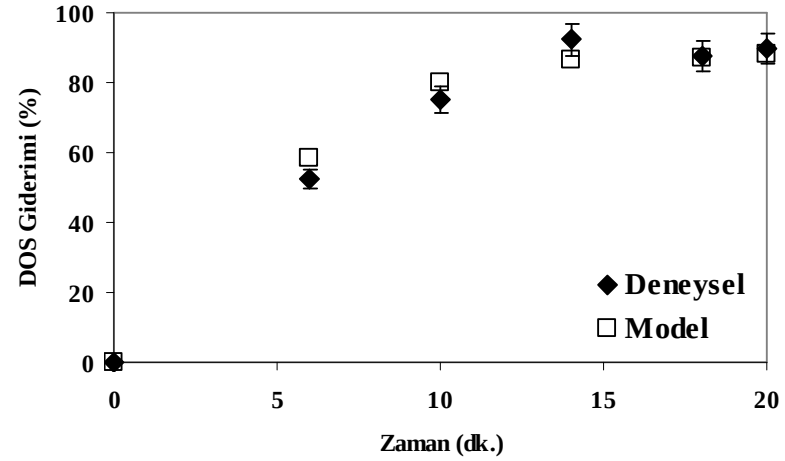
Şekil 4.61. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 394 mg/L; TOK_o = 201 mg/L; H_2O_{2o} = 34.9 mM; pH_o = 10.5

750 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi

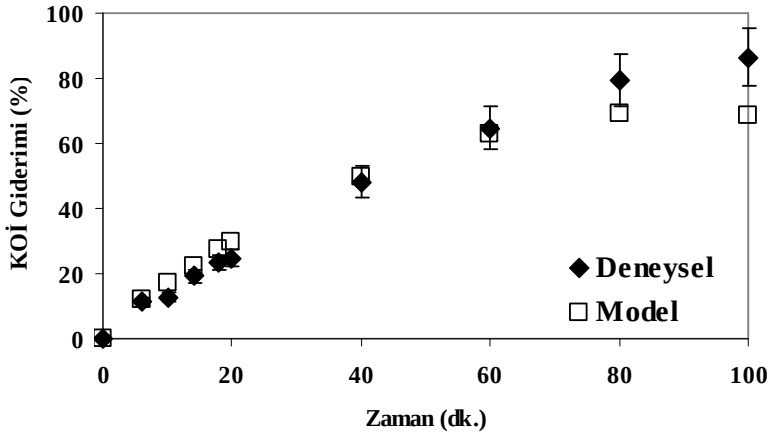


Şekil 4.62. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 491 mg/L; TOK_o = 251 mg/L; H_2O_{2o} = 58.8 mM; pH_o = 10.5

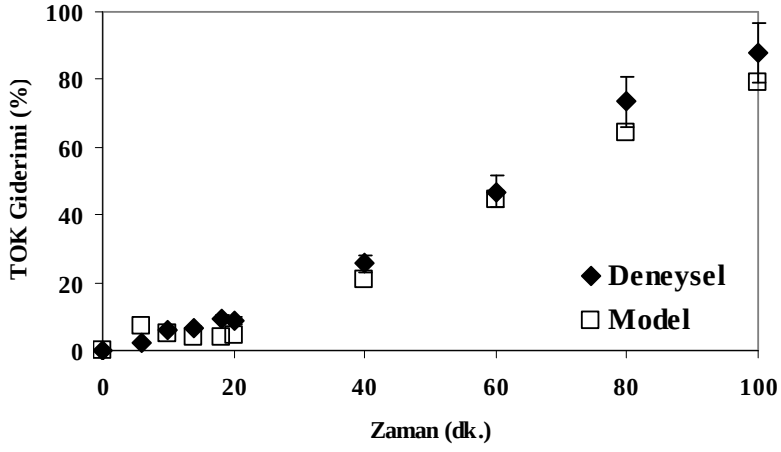
900 mg/L giriş KOİ değerindeki DOS çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.63. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan DOS (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: DOS_o = 589 mg/L; TOK_o = 301 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5

Farklı $KOİ_o$ değerlerinde DOS model kirleticisiyle zamana karşı yürütülen validasyon deneyleriyle elde edilen % DOS, KOİ, TOK giderimleri ve modelin aynı parametreler bazında öngördüğü tahmin değerleri karşılaştırıldığında, sonuçların büyük oranda örtüştüğü görülmektedir. Bazı durumlarda, örneğin 900 mg/L giriş KOİ değerinde, 100. dk.'da deneysel olarak bulunan % KOİ giderimi ve modelin öngördüğü KOİ giderimi uyumlu bulunmamıştır. Bunun sebebi, hem 900 mg/L giriş KOİ değerinin hem de 100 dk.'lık reaksiyon süresinin modellenen en yüksek (sınır) değer olmasıdır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında model tahminlerinin en iyi tanımlı aralıkta yapılabildiği ve sınır değerlere yaklaşıldıkça, model tahminlerinde sapmalar görüldüğü söylenebilmektedir.

ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu

300, 450, 600, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerlerinde TO ve KO hedefleri için CYY'nce belirlenen deneysel koşullar Tablo 4.35'te verilmiştir. Belirlenen en uygun deney (optimum) koşullarında yürütülen kontrol (validasyon) deneylerinden elde edilen sonuçlar, modelce öngörülen çıktılarla (ETHT, KOİ ve TOK giderim verimleri) Tablo 4.36'da karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 4.35. ETHT'nin KO ve TO'nunu sağlamak için program tarafından belirlenen ve önerilen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri)

Validasyon Deney No	**$KOİ_o$ (mg/L)**	**Hedeflenen KOİ Giderimi (%)**	**Hedeflenen TOK Giderimi (%)**	**Optimum Reaksiyon Süresi (dk.)**	**Optimum H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)**	**İstenme**
1	300-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	67	37.4	1.0
2	450-TO	maksimize et	aralık içerisinde tut	75	45.2	1.0
3	450-KO	60	aralık içerisinde tut	40	30	0.9
4	600-KO	70	aralık içerisinde tut	60	34.3	1.0
5	750-KO	76	aralık içerisinde tut	70	50	1.0
6	900-KO	80	aralık içerisinde tut	90	60	1.0

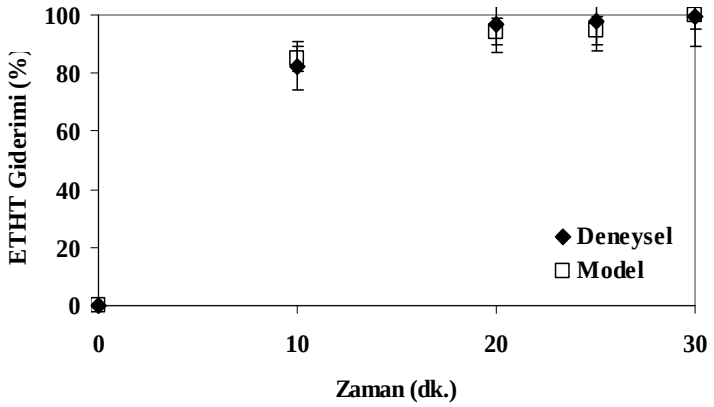
Tablo 4.36. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile optimum koşullarda arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen % KOİ ve TOK giderimleri

Validasyon Deney No	$KOİ_o$ (mg/L)	Reaksiyon Süresi t_r (dk)	H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	KOİ Giderimi Deneysel (%)	KOİ Giderimi Model (%)	TOK Giderimi Deneysel (%)	TOK Giderimi Model (%)
1	300-TO	67	37.4	95±5.0	96	100.0	99
2	450-TO	75	45.2	96±4.0	98	93±7.0	97
3	450-KO	40	30	57±5.7	64	39±3.9	52
4	600-KO	60	34.3	71±7.1	70	58±5.8	61
5	750-KO	70	50	84±8.4	76	73±7.3	69
6	900-KO	90	60	92±8.0	80	88±8.8	75

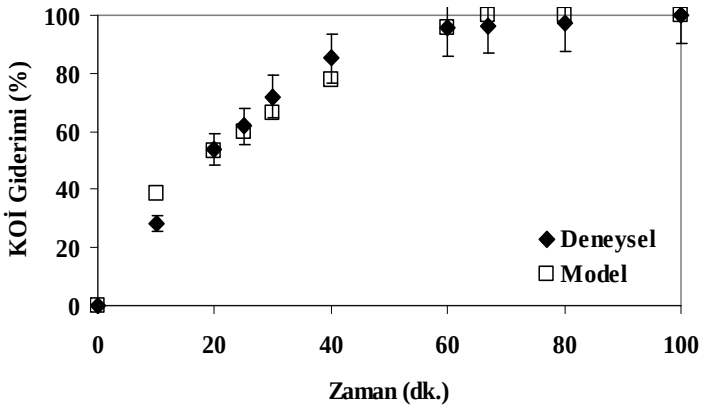
Tablo 4.36'da verilen deneysel koşullar için yürütülen validasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar ve modelce öngörülen sonuçlar TO ve KO koşulları için, Şekil 4.64-4.69'da deneysel hata aralıklarıyla birlikte verilmektedir.

ETHT model kirleticisi için yürütülen validasyon deneylerinde, bazı durumlarda, özellikle sınır koşullarında çalışıldığında, YAM'ın deneysel sonuçlarıyla modelce öngörülen sonuçlarında önemli sapmalar olduğu bulunmuştur. Örneğin, TO'nun hedeflendiği 450 mg/L giriş KOİ değerinde, TOK parametresinde ve 300, 750, 900 mg/L giriş KOİ değerlerinde, KOİ ve TOK parametrelerinde 20 dk.'dan önceki deneysel ve model sonuçları uyumlu değildir. Bu durumun, modelin sınır değerlerde ve sınır değerlerin dışında hassasiyetini yitirmesinden kaynaklanmaktadır.

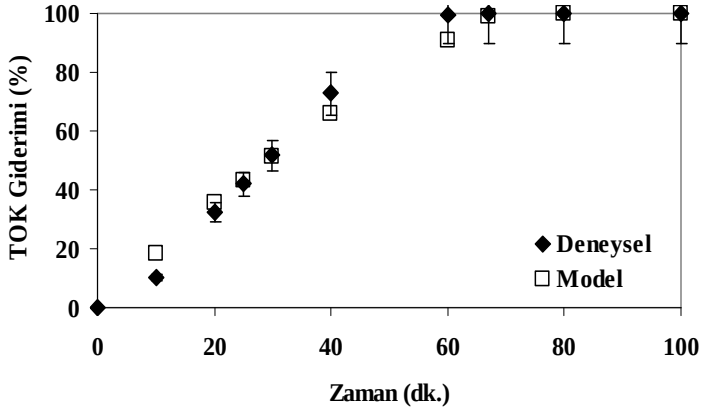
300 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen TO deneyi



(a)



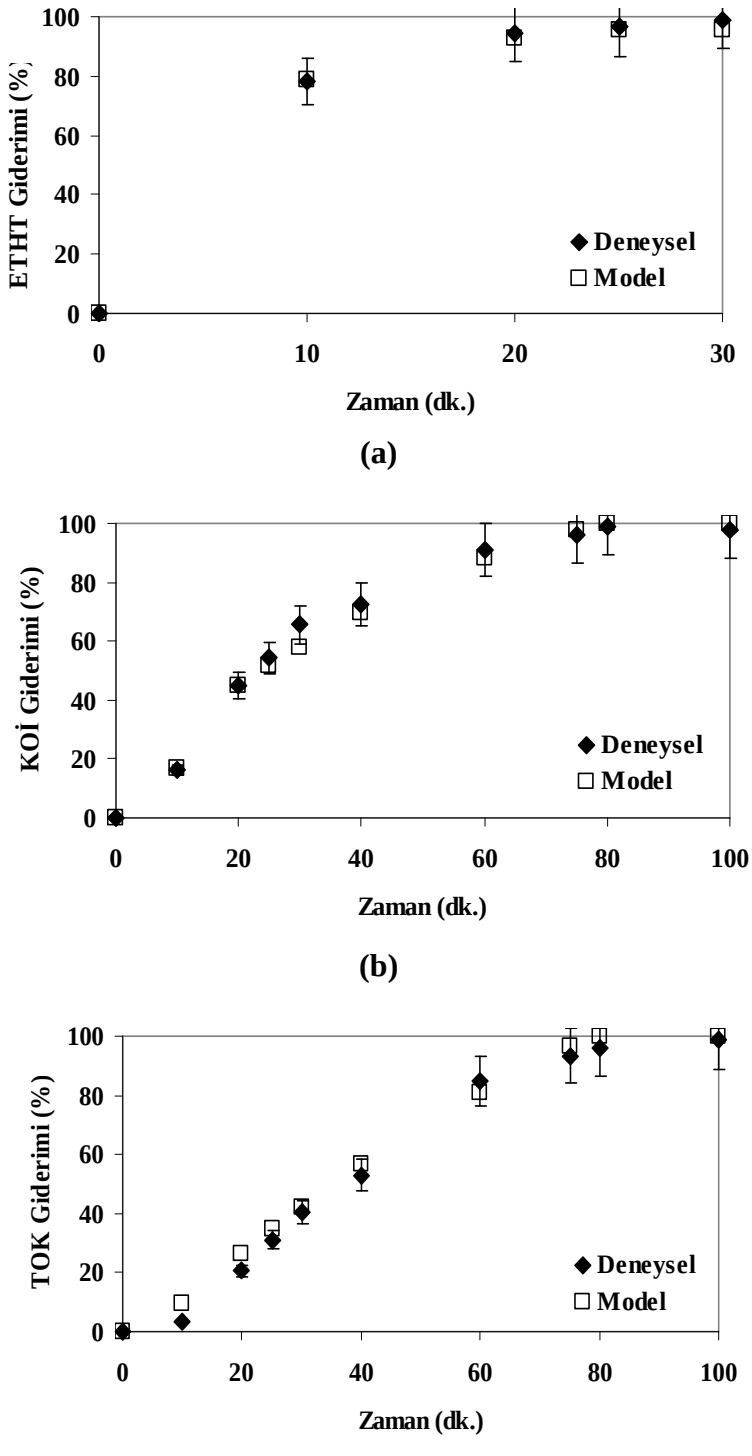
(b)



(c)

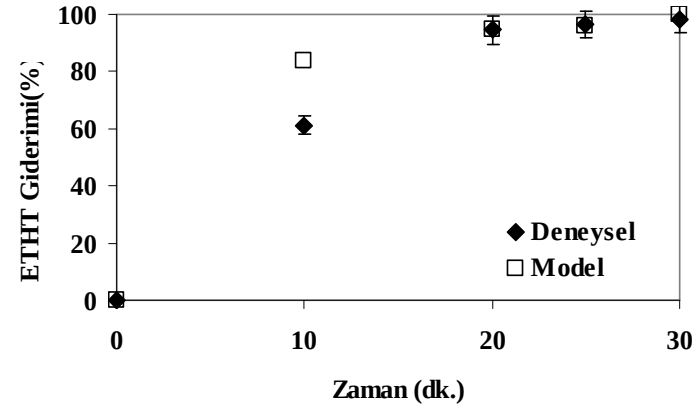
Şekil 4.64. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 300 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 156 mg/L; TOK_o = 84 mg/L; H_2O_{2o} = 37.4 mM; pH_o = 10.5

450 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen TO deneyi

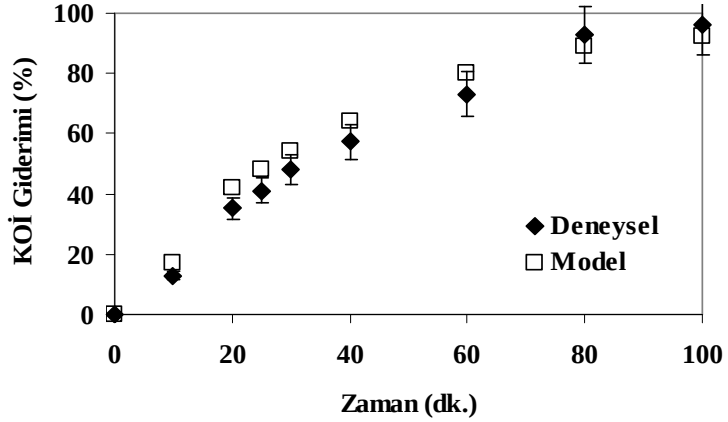


Şekil 4.65. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde TO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 45.2 mM; pH_o = 10.5

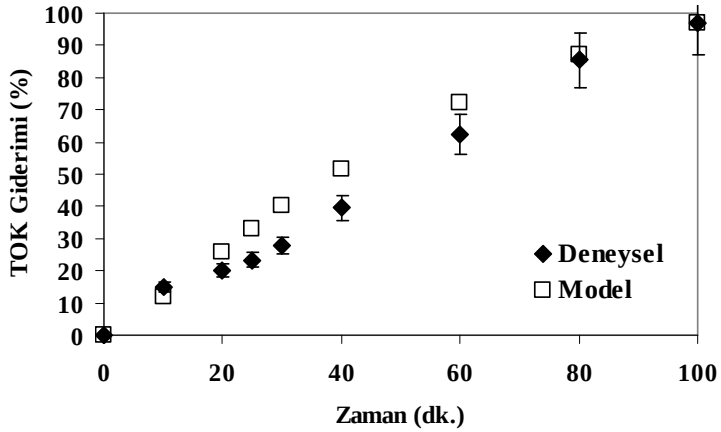
450 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



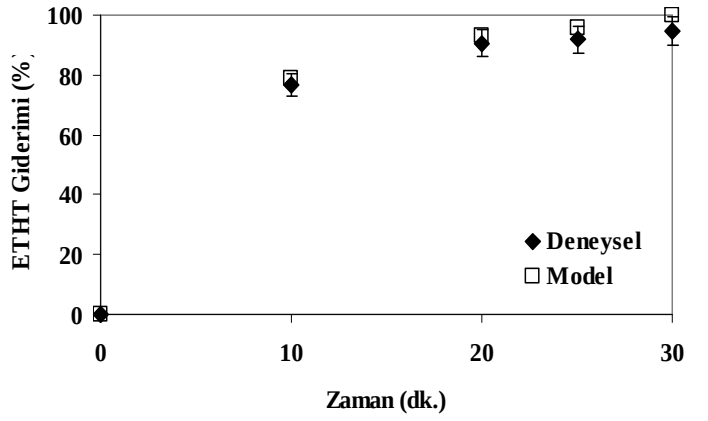
(b)



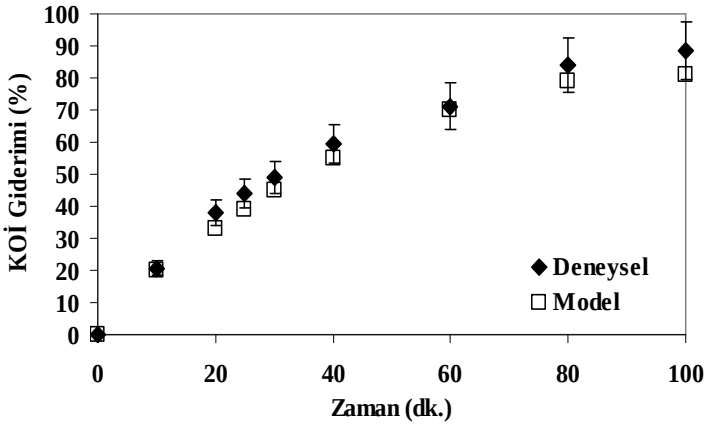
(c)

Şekil 4.66. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 450 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; pH_o = 10.5

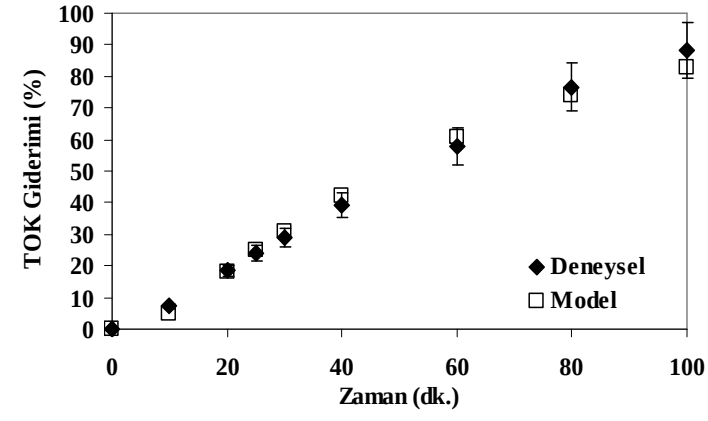
600 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



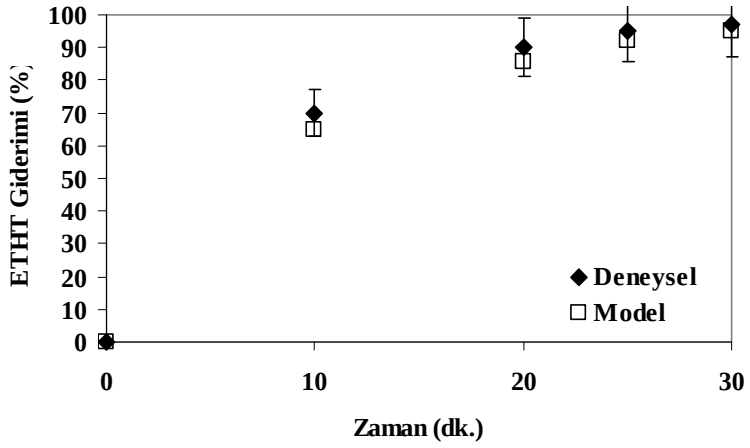
(b)



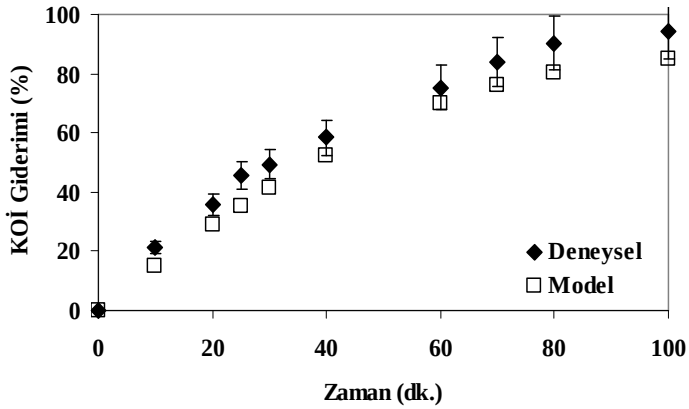
(c)

Şekil 4.67. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 600 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 310 mg/L; TOK_o = 165 mg/L; H_2O_{2o} = 34.3 mM; pH_o = 10.5

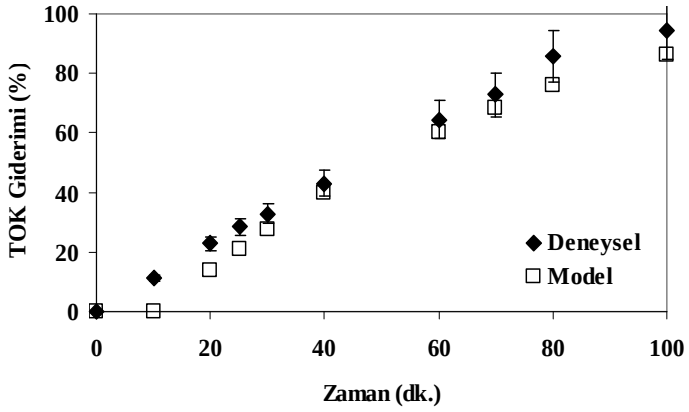
750 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



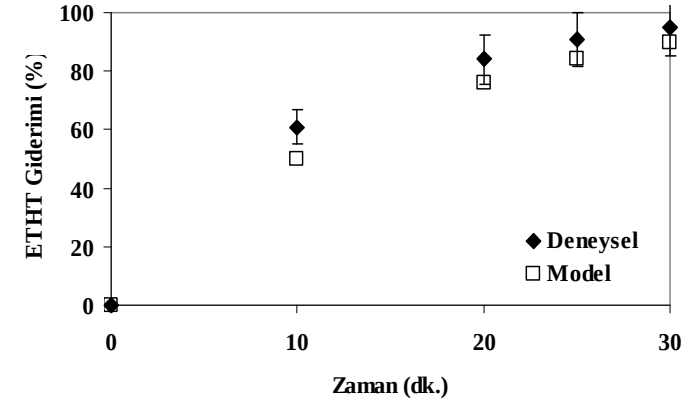
(b)



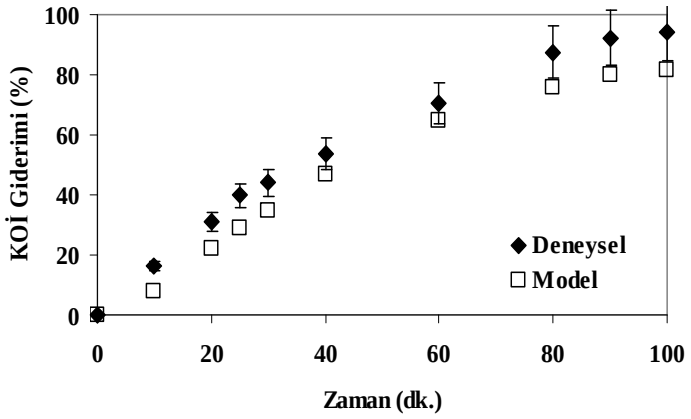
(c)

Şekil 4.68. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 750 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 388 mg/L; TOK_o = 214 mg/L; H_2O_{2o} = 50 mM; pH_o = 10.5

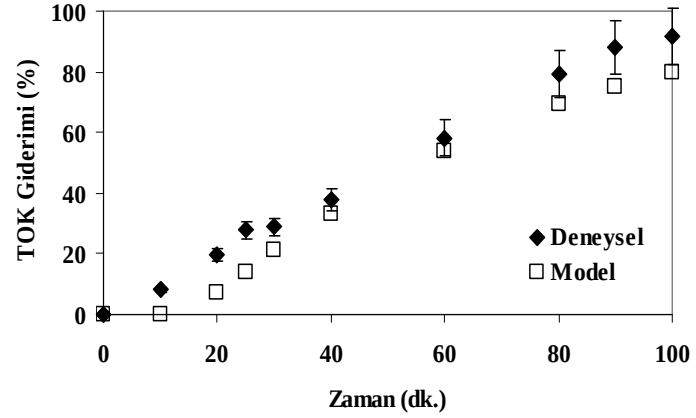
900 mg/L giriş KOİ değerindeki ETHT çözeltisi ile yürütülen KO deneyi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.69. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesiyle ileri oksidasyonunda 900 mg/L giriş $KOİ_o$ değerinde KO validasyon deneyi için model ile hesaplanan ve deneysel olarak bulunan ETHT (a), KOİ (b) ve TOK (c) giderimlerinin karşılaştırılması. Deneysel Koşullar: $ETHT_o$ = 465 mg/L; TOK_o = 257 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH_o = 10.5

4.2. AS'nin, YAM'ın ve Bunların Fotokimyasal İleri Oksidasyon Ara ve Son Ürünlerinin Toksisitelerinin Aktif Çamur İnhibisyon Testiyle Belirlenmesi

4.2.1. AS

4.2.1.1. Arıtılmamış AS Numuneleri ile Yürütülen Aktif Çamur İnhibisyon Deney Sonuçları

Proje kapsamında incelenen AS'lerin arıtılmamış numunelerinin toksisitelerinin ISO 8192 test protokolü ile belirlenmesi amacıyla HA, KA ve PB için 150, 300, 450, 600 ve 750 mg/L, çözünürlüğü düşük olan JA için ise 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L giriş KOİ değerlerine eşdeğer miktarda AS içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları sırasıyla Tablo 4.37 (HA), 4.38 (KA), 4.39 (JA) ve 4.40 (PB) ve ayrıca Şekil 4.70 (HA), 4.71 (KA), 4.72 (JA) ve 4.73 (PB)'te verilmektedir.

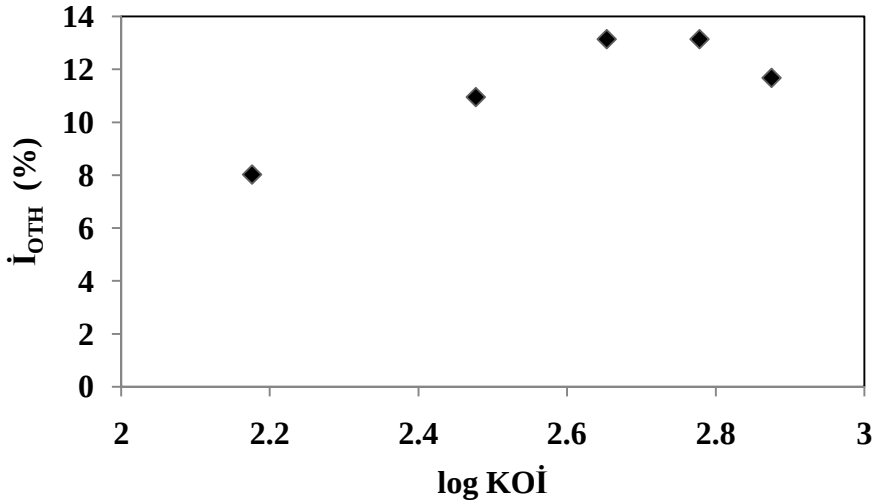
Yukarıda sözü edilen tablolarda, kontrol (SEA) numunesi ve farklı KOİ değerlerine sahip AS çözeltileri içeren numunelerde 15 veya 30 dakikalık inkübasyon süreleri sonunda hesaplanan OTH değerleri sunulmuştur. Şekillerde ise KOİ değerlerinin logaritmalarına karşı, bulunan OTH değerleri kullnılarak hesaplanan % $İ_{OTH}$ değerleri sunulmaktadır. Tablo ve şekillerden anlaşıldığı üzere, proje kapsamında çalışılan tüm AS'ler, heterotrofik biyokütlenin OTH üzerine önemli olumsuz bir etki göstermemektedir, OTH değerleri önemli ölçüde salınım yapmaktadırlar. HA, KA ve PB model kirleticileri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde çalışılan en yüksek giriş KOİ değeri olan 750 mg/L'de bile $İ_{OTH}$ değerleri sırası ile % 12, % 6 ve % 14 olarak bulunmuştur. Sınırlı çözünürlüğü nedeniyle ancak 300 mg/L KOİ değerine kadar çalışılabilen JA için ise bu giriş KOİ değerinde $İ_{OTH}$ değeri % 11 olarak hesaplanmıştır. Giriş KOİ değerinin logaritmasına karşı $İ_{OTH}$ değerlerini resimleyen grafikler (Şekil 4.70-4.73) incelendiğinde, artan KOİ değeri ile $İ_{OTH}$ değerlerinde orantılı, lineer bir artışa rastlanmamıştır. Bilimsel literatürde fonksiyonel grupları fazla olan AS'lerin biyolojik ayrışmaya dirençli oldukları belirtilmekte ve aynı zamanda söz konusu bileşiklerin toksik de olmadığı belirtilmektedir (Tan ve diğ., 2004; Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007). Bu proje kapsamında AS'lerin arıtılmamış numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinden elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen bu bulguları desteklemektedir. Nitekim, AS'lara maruz kalan heterotrofik biyokütle önemli bir inhibisyon göstermemiştir.

Arıtılmamış HA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları

Tablo 4.37. HA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 15 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri

KOİ (mg/L)	OTH (mg L^{-1} sa^{-1})
Kontrol*	94
150	87
300	83
450	85
600	88
750	82

*Sadece SEA içeren numunede gerçekleştirilen OTH ölçümü



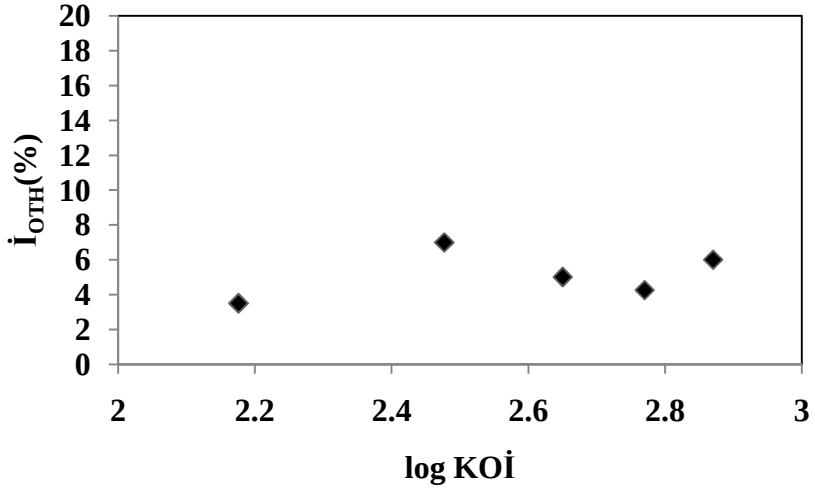
Şekil 4.70. KA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

Arıtılmamış KA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları

Tablo 4.38. KA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri

KOİ (mg/L)	OTH (mg L^{-1} sa^{-1})
Kontrol*	93
150	90
300	83
450	88
600	84
750	88

*Sadece SEA içeren numunede gerçekleştirilen OTH ölçümü



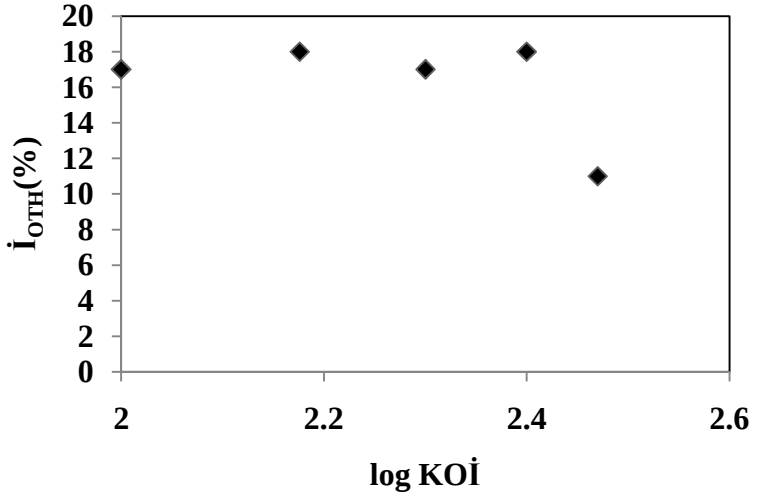
Şekil 4.71. KA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

Arıtılmamış JA numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları

Tablo 4.39. JA model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri

KOİ (mg/L)	OTH (mg L^{-1} sa^{-1})
Kontrol*	93
100	84
150	84
200	91
250	97
300	63

*Sadece SEA içeren numunede gerçekleştirilen OTH ölçümü



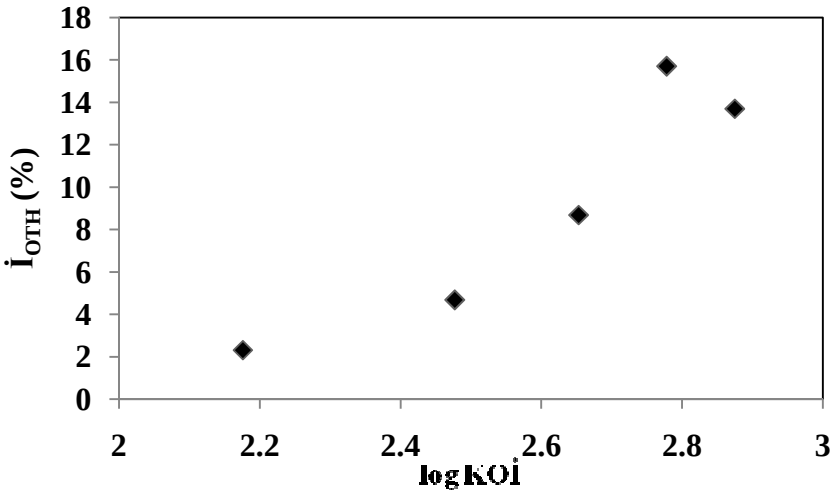
Şekil 4.72. JA model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerlerindeki inhibisyon ($İ_{OTH}$, %) değerleri

Arıtılmamış PB numuneleri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları

Tablo 4.40. PB model kirleticisi için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde 30 dakikalık inkübasyon süresi sonunda hesaplanan OTH değerleri

KOİ (mg/L)	OTH (mg L^{-1} sa^{-1})
Kontrol*	108
150	105
300	103
450	98
600	91
750	93

*Sadece SEA içeren numunede gerçekleştirilen OTH ölçümü



Şekil 4.73. PB model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

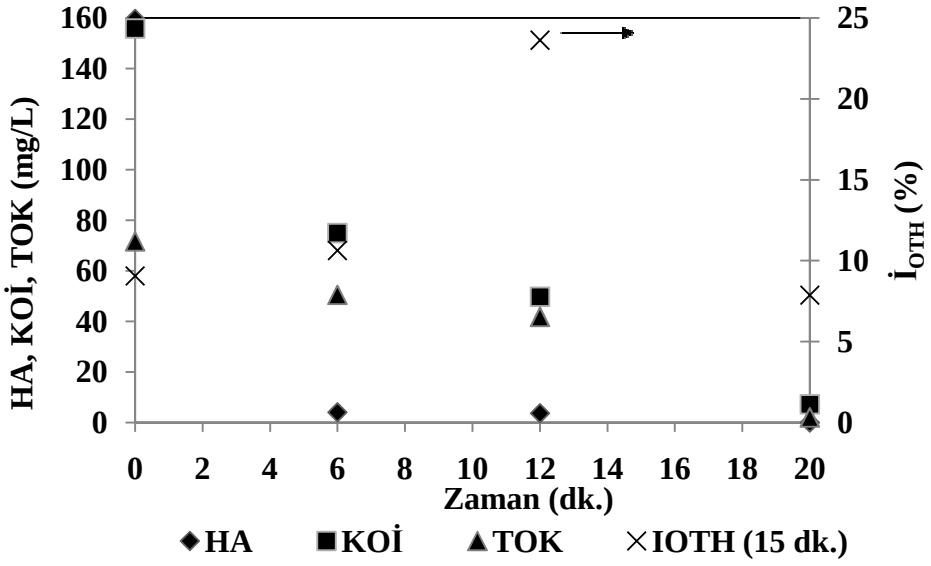
4.2.1.2. Farklı Giriş KOİ Değerlerinde ve Optimum Koşullarda Foto-Fenton Prosesi ile Arıtılmış AS için Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları

Proje kapsamında, AS'lerin Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile tamamen (TO) ve kısmen (KO) oksidasyonunda, reaksiyon sırasında oluşabilecek ara ve son ayrışma ürünlerin aktif çamur sistemlerine toksik etkisinin olup olmadığı belirlenmesi incelenmiştir. Bu amaçla CYY ile Foto-Fenton arıtımı farklı giriş KOİ değerleri için TO ve KO hedefleri doğrultusunda optimize edilmiş AS'ler ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları, ölçüler diğer proses parametreleri ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

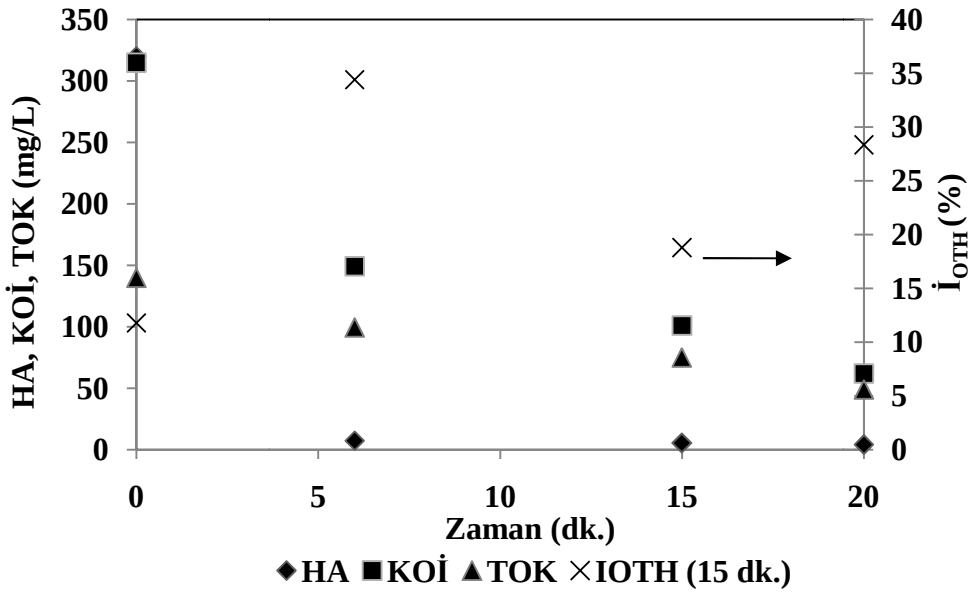
Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış HA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

HA model kirleticisi için 150, 300, 450 mg/L giriş KOİ değerleri için TO, 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ değerleri için KO arıtma koşullarında ve farklı reaksiyon sürelerinde aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. HA'nın Foto-Fenton arıtımı boyunca % $İ_{OTH}$ değerleri ile birlikte % HA, KOİ ve TOK giderimleri de aynı grafiklerde gösterilmiştir.

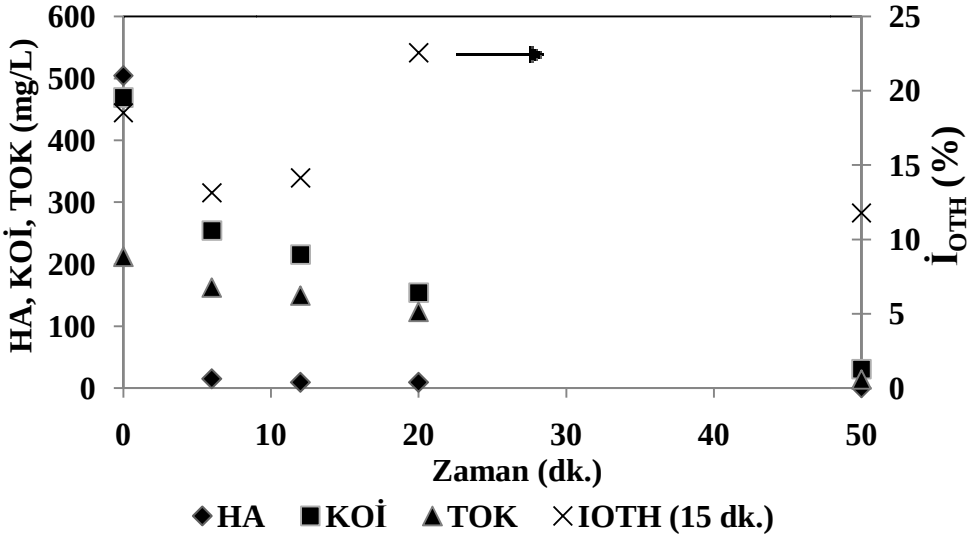
Şekil 4.74, 4.75 ve 4.76'da sırasıyla 150, 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerlerinde TO hedefi için, Şekil 4.77, 4.78 ve 4.79'da sırasıyla 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO hedefi için belirlenmiş optimum Foto-Fenton arıtma koşullarında reaksiyon süresi boyunca HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ parametre değerlerindeki değişimler de verilmiştir. Tüm giriş KOİ değerleri ve reaksiyon koşulları için elde edilen deney sonuçları incelendiğinde arıtılmamış HA'nın $İ_{OTH}$ değerleri ile farklı sürelerde Foto-Fenton ileri oksidasyonuna tabi tutulan HA çözeltilerinin $İ_{OTH}$ değerlerinin biribirleirne oldukça yakın olduğu anlaşılmaktadır. Arıtılmış HA numunelerinde tespit edilen aktif çamur inhibisyon değerlerinden, bütün giriş KOİ değerleri için fotokimyasal arıtma boyunca inhibe edici etkinin artış göstermediği, Foto-Fenton prosesi sonucunda HA' daha toksik ürünlere dönüşmediği açıkça görülmektedir.



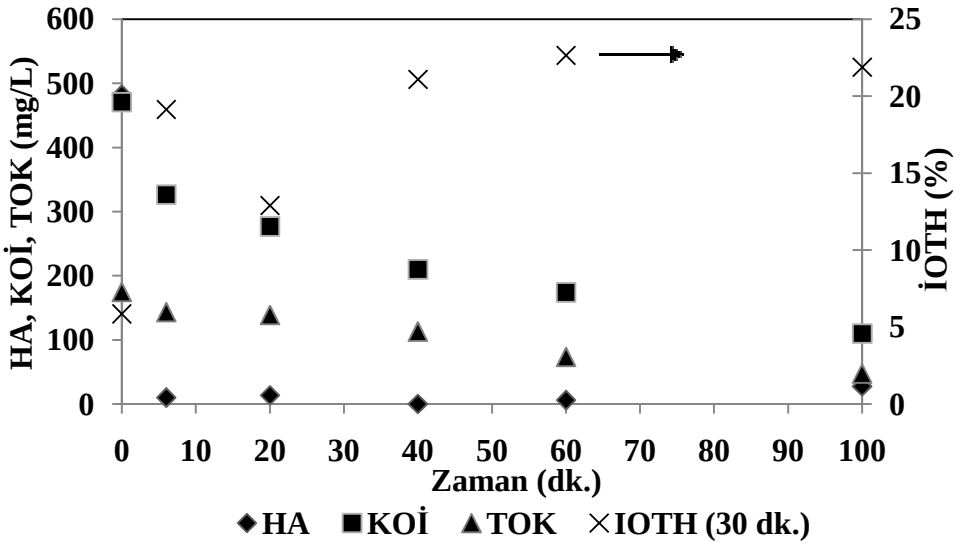
Şekil 4.74. HA model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 172 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



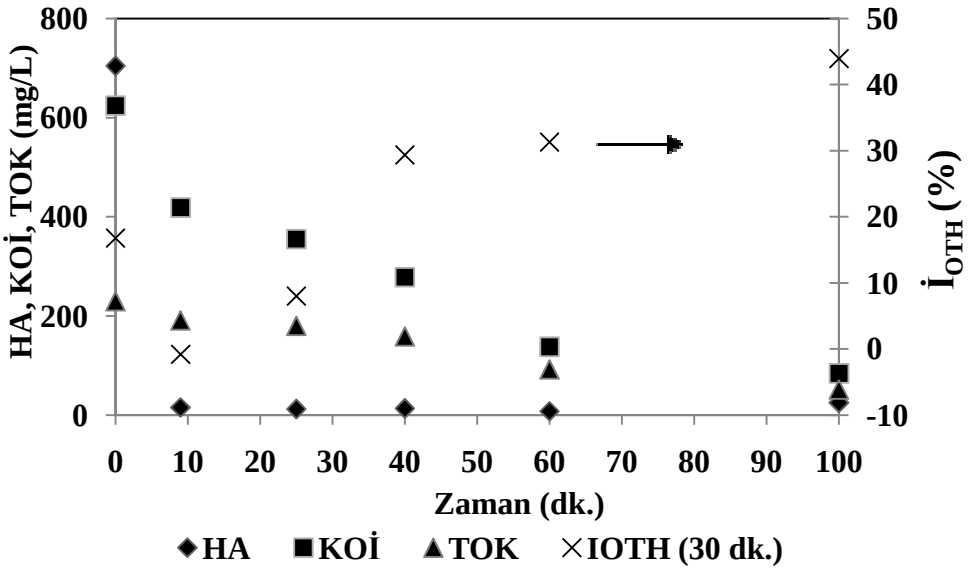
Şekil 4.75. HA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 347 mg/L; TOK_o = 93 mg/L; H_2O_{2o} = 29.4 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



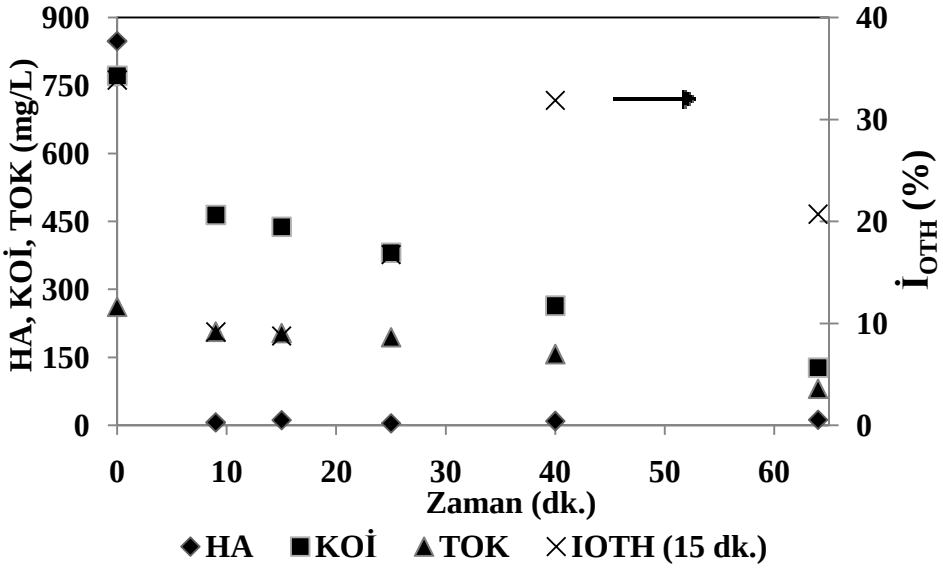
Şekil 4.76. HA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.72 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.77. HA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 522 mg/L; TOK_o = 140 mg/L; H_2O_{2o} = 21.5 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 30 dk.



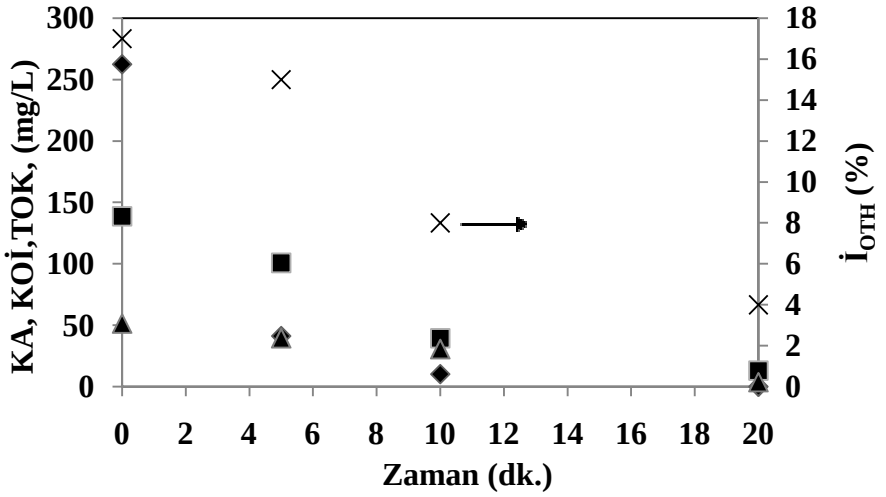
Şekil 4.78. HA model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 696 mg/L; TOK_o = 185 mg/L; H_2O_{2o} = 32.3 mM; Fe^{2+} = 0.53 mM; inkübasyon süresi 30 dk.



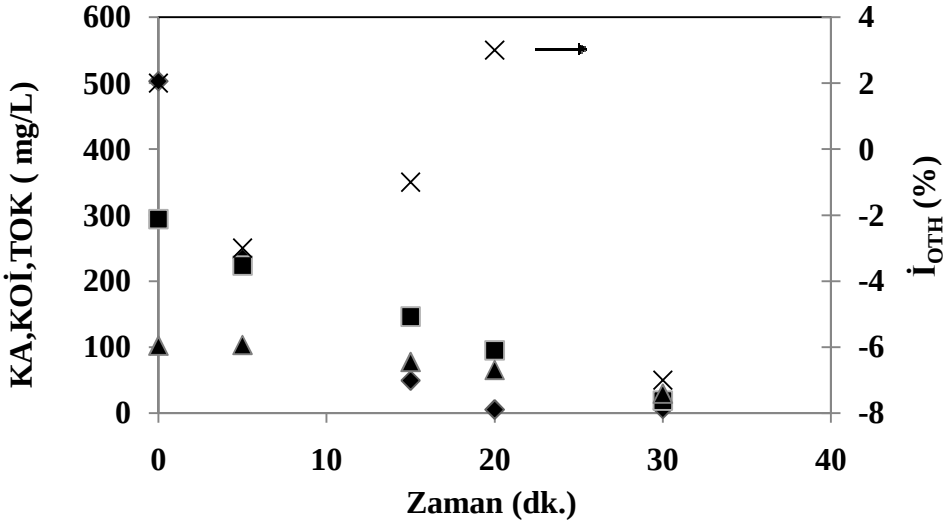
Şekil 4.79. HA model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen HA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. HA_o = 871 mg/L; TOK_o = 232 mg/L; H_2O_{2o} = 38.2 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış KA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

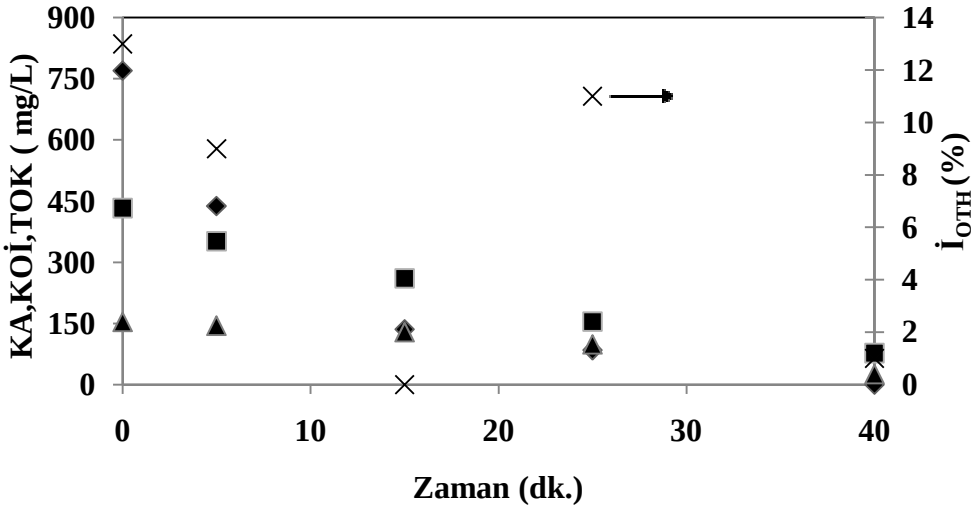
KA model kirleticisinin Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri HA model kirleticisine benzer şekilde farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.80, 4.81 ve 4.82'de sırası ile 150, 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO hedefi için, Şekil 4.83, 4.84 ve 4.85'te sırasıyla 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO hedefi için belirlenmiş optimum reaksiyon koşullarında ve sürelerindeki KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değişimleri birlikte verilmiştir. Örneğin, 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için $İ_{OTH}$ değerleri fotokimyasal arıtma süresi boyunca biraz azalma eğilimi göstermiş olup 40 dk.'da $İ_{OTH}$ değeri % 1'e kadar düşmüştr (Şekil 4.82). 40 dk.'lık reaksiyon süresi boyunca ortamda bulunan oksidasyon ara ürünlerinin heterotrof biyokütle üzerinde önemli bir olumsuz etki yaratmadığı $İ_{OTH}$ değerlerinden açıkça anlaşılabilmektedir. Çalışılan diğer giriş KOİ değerleri ve Foto-Fenton ileri oksidasyon hedefleri için de herhangi bir toksik etkiye rastlanmamıştır.



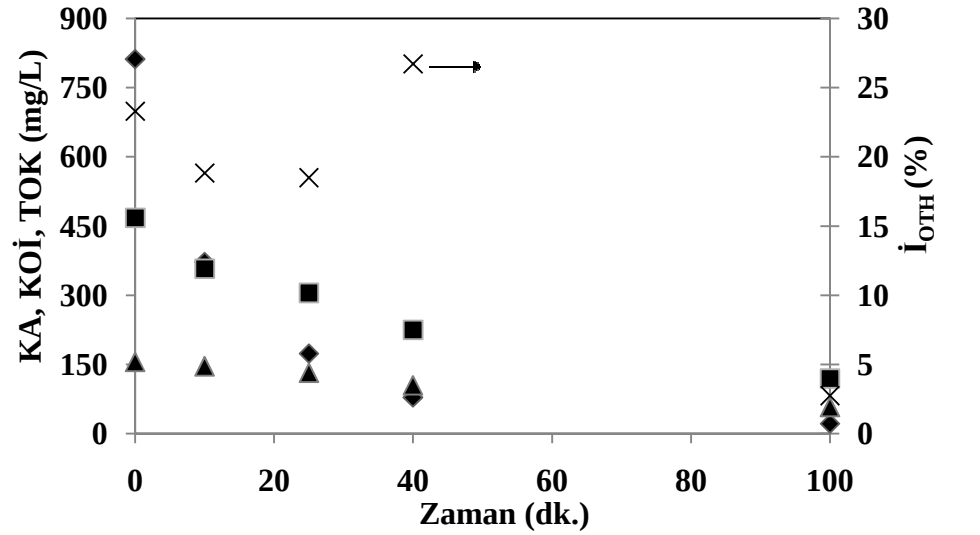
Şekil 4.80. KA model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 234 mg/L; TOK_o = 43 mg/L; H_2O_2 = 37.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



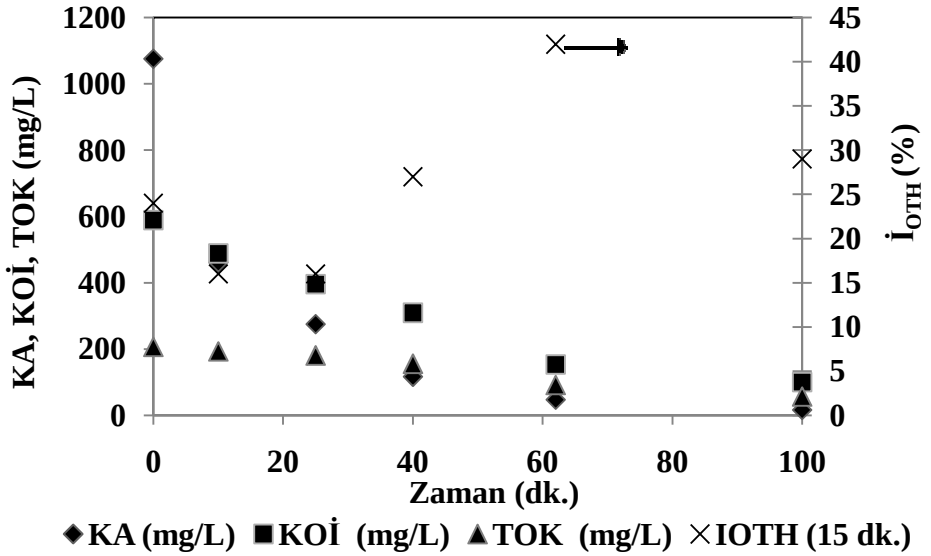
Şekil 4.81. KA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 473 mg/L; TOK_o = 87 mg/L; H_2O_{2o} = 30.7 mM; Fe^{2+} = 0.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



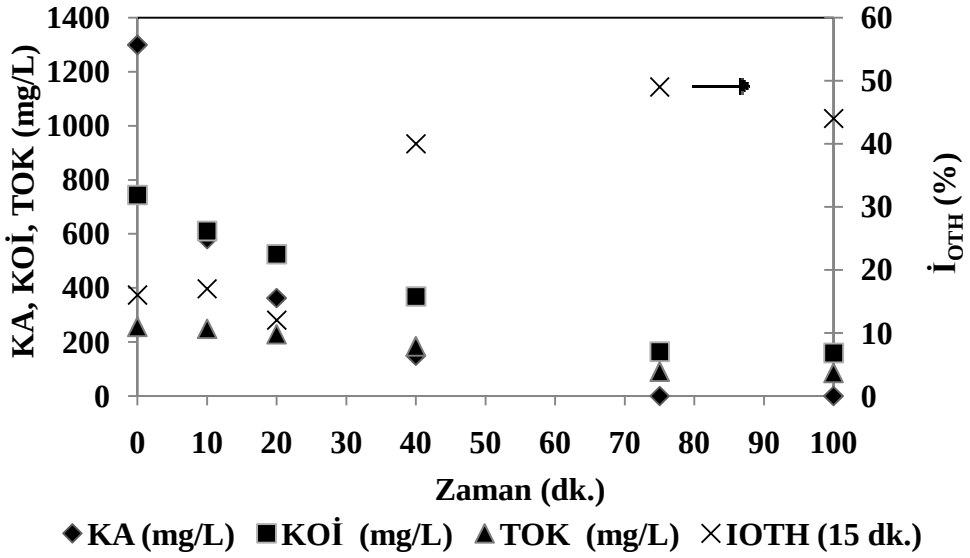
Şekil 4.82. KA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 711 mg/L; TOK_o = 130 mg/L; H_2O_{2o} = 37.5 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.83. KA model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 711 mg/L; TOK_o = 130 mg/L; H_2O_{2o} = 20.0 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



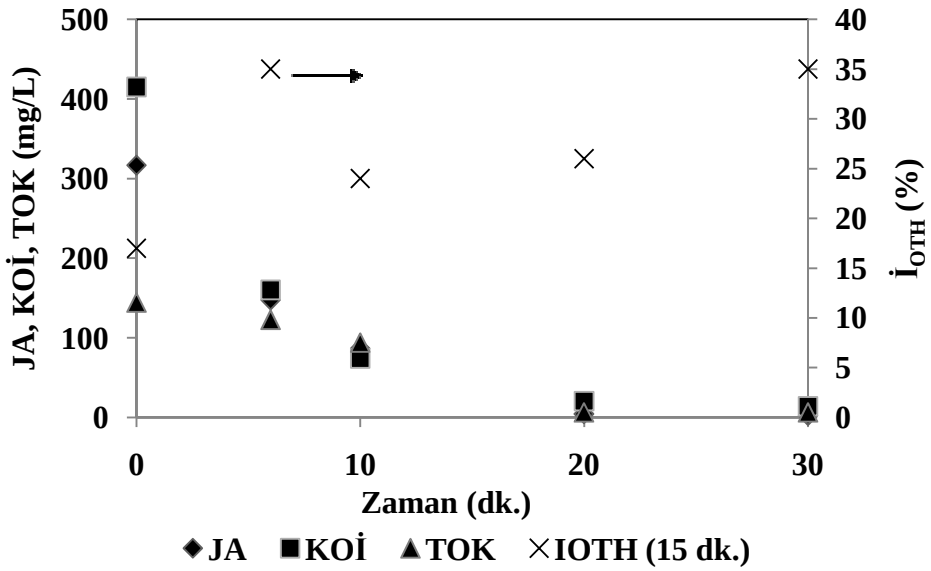
Şekil 4.84. KA model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 950 mg/L; TOK_o = 174 mg/L; H_2O_{2o} = 34.2 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.85. KA model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen KA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. KA_o = 1188 mg/L; TOK_o = 217 mg/L; H_2O_{2o} = 38.5 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; İnkübasyon süresi 15 dk.

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış JA için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

JA'nın farklı giriş KOİ değerlerinde gerçekleştirilen optimize edilmiş Foto-Fenton deneyleri sırasında toksik oksidasyon ürünlerinin oluşup oluşmadığını tespit etmek üzere yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri diğer parametre değerlerindeki değişilerle birlikte Şekil 4.86'da sunulmuştur. Şekil 4.86 incelendiğinde, reaksiyon süresi sırasında $İ_{OTH}$ değerlerinin % 24 ve % 35 arasında değişim gösterip dalgalandığı görülmektedir.

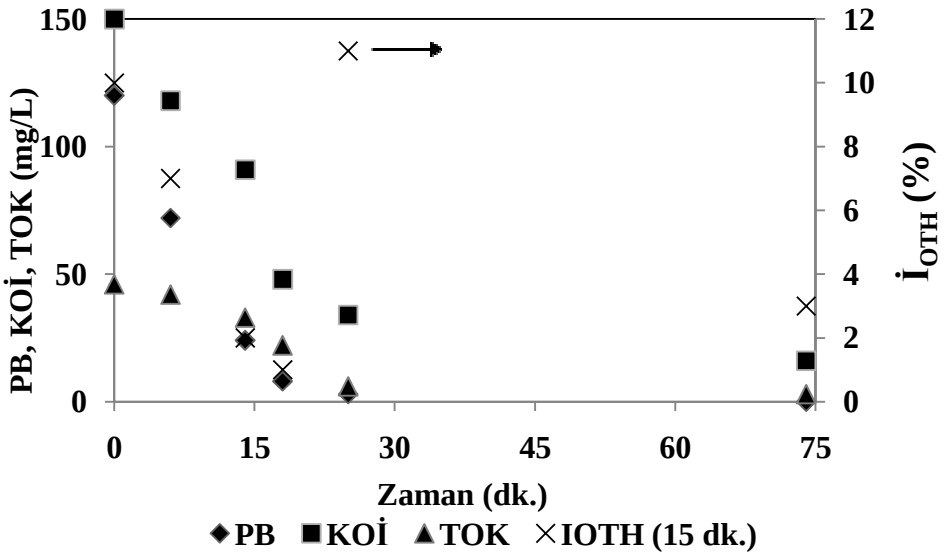


Şekil 4.86. JA model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen JA, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. H_2O_{2o} = 30 mM; Fe^{2+} = 0.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.

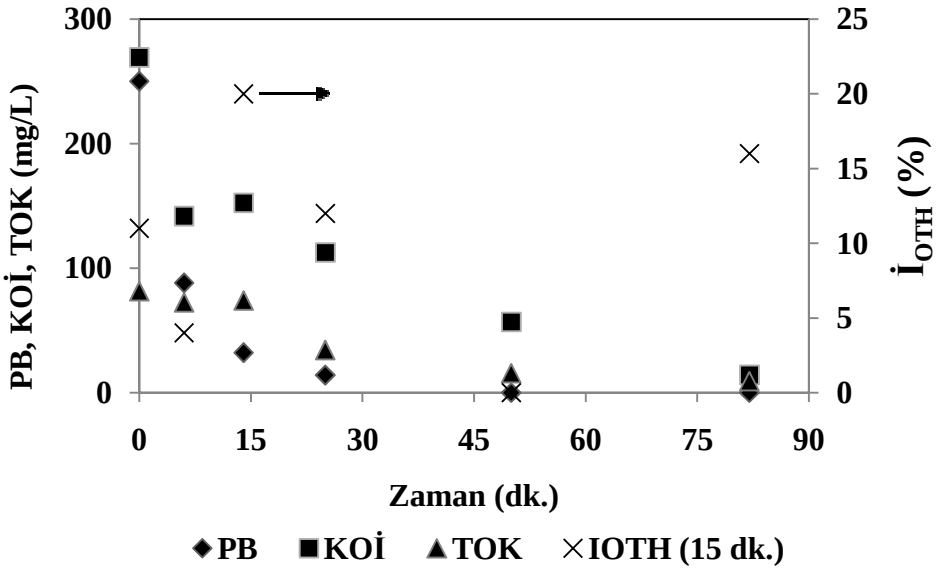
Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda Foto-Fenton prosesi ile arıtılmış PB için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

PB için aktif çamur inhibisyon deneyleri 150, 300, 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ değerlerine sahip, modelce belirlenen optimum oksidasyon koşullarında arıtılan ve farklı fotokimyasal reaksiyon süreleri sonunda alınan numunelerle yürütülmüştür. 150, 300, 450 mg/L giriş KOİ değerleri için TO, 450, 600 ve 750 mg/L giriş KOİ değerleri için KO hedefleri için optimize edilen Foto-Fenton prosesi ile arıtılan numunelerde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri Şekil 4.87-4.92'de gösterilmiştir. Tüm reaksiyon koşulları için elde edilen % $İ_{OTH}$ değerlerinin reaksiyon süresi boyunca değişim gösterdiği, arıtılmış

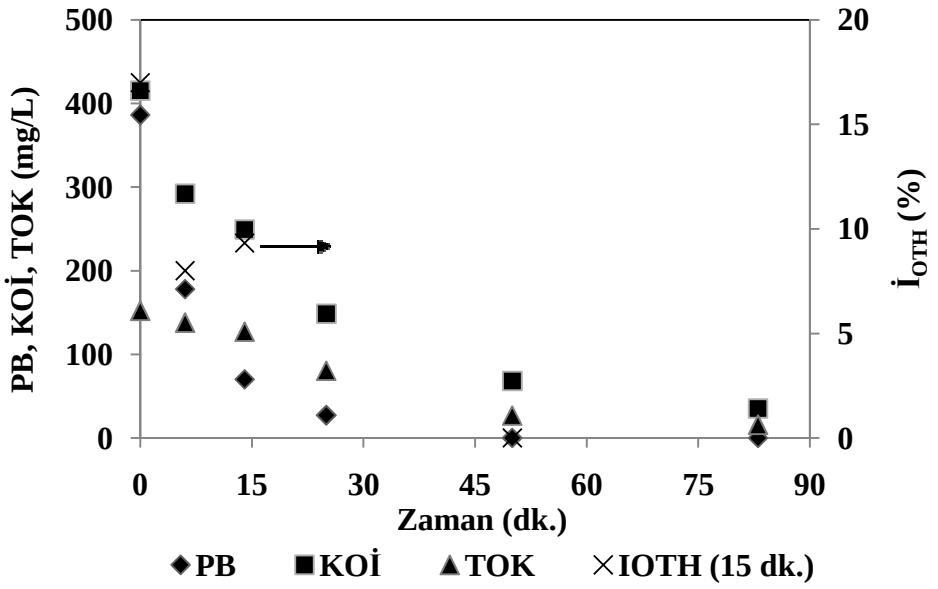
numunelerin $İ_{OTH}$ değerlerinin, arıtılmamış PB numuneleri ile aynı mertebelerde olduğu söylenebilmektedir.



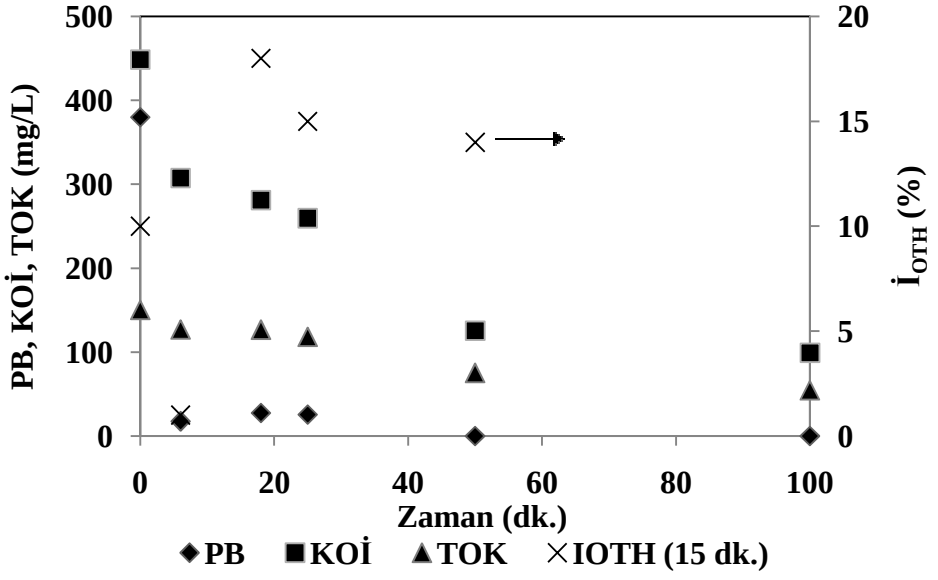
Şekil 4.87. PB model kirleticisi için 150 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ ,TOK konsantrasyonları ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o= 135.5 mg/L; TOK_o = 46 mg/L; H_2O_{2o} = 22.7 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



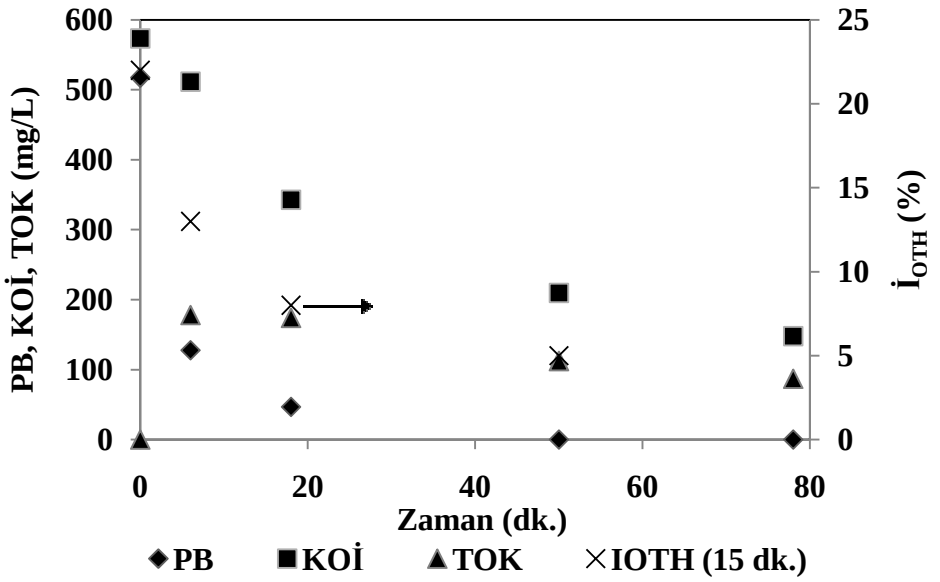
Şekil 4.88. PB model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=280 mg/L; TOK_o = 81 mg/L; H_2O_{2o} = 29 mM; Fe^{2+} = 0.6 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



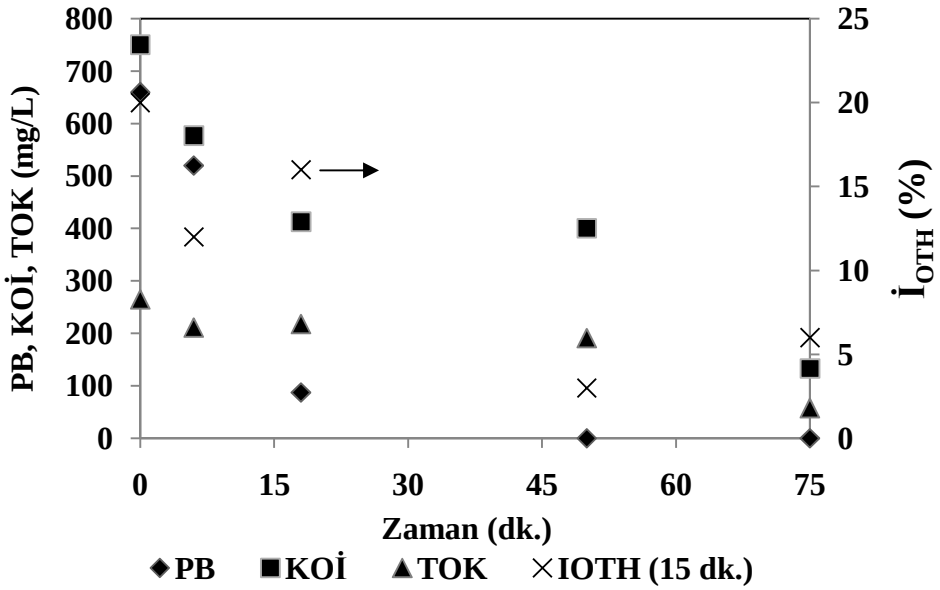
Şekil 4.89. PB model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.61 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.90. PB model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=423 mg/L; TOK_o = 152 mg/L; H_2O_{2o} = 20 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.91. PB model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=566 mg/L; TOK_o = 207 mg/L; H_2O_{2o} = 26.8 mM; Fe^{2+} = 0.5 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.92. PB model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen Foto-Fenton deneyi sırasında elde edilen PB, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. PB_o=710 mg/L; TOK_o = 265 mg/L; H_2O_{2o} = 40 mM; Fe^{2+} = 0.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.

4.2.2. YAM

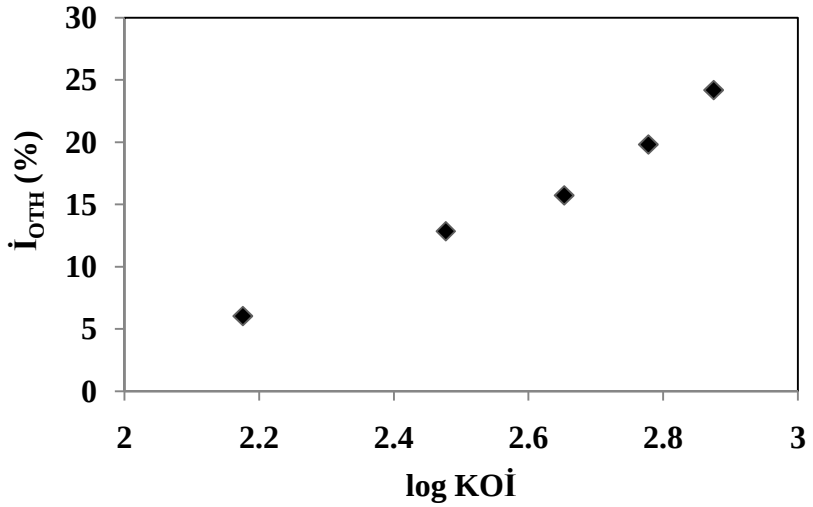
4.2.2.1. Arıtılmamış YAM Numuneleri ile Yürütülen Aktif Çamur İnhibisyon Deney Sonuçları

Proje kapsamında incelenen YAM'ların (NFEO, DOS ve ETHT) arıtılmamış numunelerinin toksisitelerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları ayrıntıları ile incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak değerlendirmeleri yapılmıştır. Sadece SEA çözeltisi ve farklı KOİ değerlerinde YAM içeren test numunelerinde % $İ_{OTH}$ değerleri, 15 dakikalık inkübasyon süresi sonunda bulunan OTH değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. AS'lerden farklı olarak YAM'lar için OTH değerlerinde ciddi bir inhibisyon saptanmıştır ve EC_i değerleri hesaplanabilmiştir.

Arıtılmamış NFEO için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

Farklı giriş KOİ değerlerindeki NFEO çözeltileri ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri için elde edilen % $İ_{OTH}$ değerleri Şekil 4.93'te verilmiştir. Şekil 4.93'te görüldüğü üzere artan giriş KOİ değerlerine paralel olarak $İ_{OTH}$ değerleri de artış göstermektedir. Bu ilişki Denklem 4.39'da verilmektedir. Denklem 4.39 kullanılarak oksijen tüketimini kontrol numunesine göre belli bir % oranında engelleyen inhibitör konsantrasyonları ($EC_İ$ değerleri) bulunabilmektedir. NFEO için heterotrof oksijen tüketimini % 20 oranında engelleyen KOİ değeri ve bu KOİ değerine karşı gelen NFEO konsantrasyonu (EC_{20}) sırası ile 582 mg/L ve 281 mg/L olarak hesaplanmıştır;

$$İ_{OTH} = 24.673 \times \log KOİ - 48.215 \quad (4.\ 39)$$

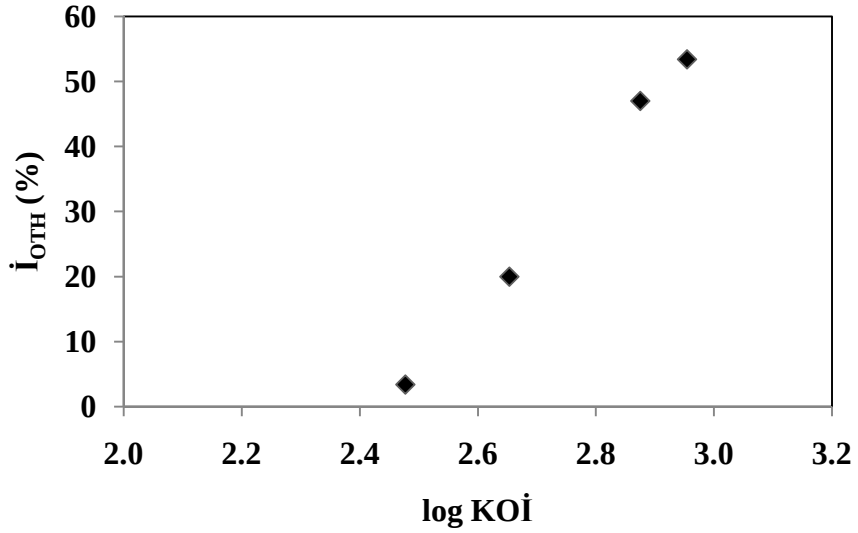


Şekil 4.93. NFEO model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

Arıtılmamış DOS için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

Arıtılmamış DOS model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerlerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.94'te verilmektedir. Denklem 4.34 ile hesaplanan EC_{30} ve EC_{50} değerleri, KOİ olarak sırası ile 538 mg/L ve 825 mg/L, DOS konsantrasyonu olarak ise sırası ile 354 mg/L ve 540 mg/L olarak bulunmuştur. Çalışılan en yüksek KOİ değeri olan 750 mg/L, heterotrofik biyokütle üzerinde % 53 inhibisyona neden olmuştur;

$$İ_{OTH} = 107.76 \times \log KOİ - 264.29 \quad (4.\ 40)$$

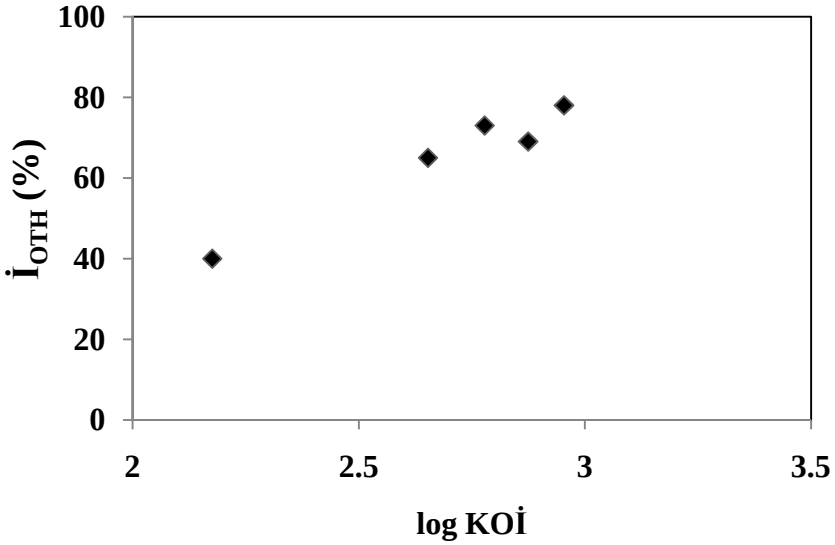


Şekil 4.94. DOS model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

Arıtılmamış ETHT için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

Farklı giriş KOİ değerlerinde arıtılmamış ETHT model kirleticisi içeren numunelerde aktif çamur inhibisyonunun belirlenmesi amacıyla yürütülen deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.95'te sunulmaktadır. Şekil 4.95'te görüldüğü üzere çalışılan en düşük giriş KOİ değeri olan 150 mg/L'de bile katyonik bir YAM olan ETHT model kirleticisi heterotrofik mikroorganizmalar üzerine % 40 oranlarında toksik etki göstermektedir. Bu inhibisyon değeri, artan KOİ değerleri ile orantlı olarak artış göstermekte ve 750 mg/L giriş KOİ değerinde % 80'e yükselmektedir. ETHT model kirleticisi için Denklem 4.41 kullanılarak hesaplanan EC_{30} ve EC_{50} değerleri KOİ olarak sırası ile 88 mg/L ve 233 mg/L, ETHT konsantrasyonu olarak ise sırası ile 47 mg/L ve 122 mg/L olarak bulunmuştur;

$$İ_{OTH} = 46.992 \times \log KOİ - 61.284 \quad (4.\ 41)$$



Şekil 4.95. ETHT model kirleticisinin farklı giriş KOİ değerleri için elde edilen log KOİ - $İ_{OTH}$ eğrisi

Proje kapsamında incelenen YAM'lar (NFEO, DOS ve ETHT) için hesaplanan EC_{20}, EC_{30} ve EC_{50} (OTH'yı sırası ile % 20, % 30 ve % 50 oranında inhibe eden kirletici madde konsantrasyonları) Tablo 4.41'de özetlenmiştir. Buna göre heterotrofik biyokütle üzerine en toksik etkiyi katyonik bir YAM olan ETHT göstermektedir. ETHT'nin biyokütle üzerinde % 20 inhibisyona neden olan KOİ ve ana madde konsantrasyonları sırası ile 54 mg/L ve 29 mg/L gibi düşük değerler olarak bulunmuştur. Çalışılan YAM'lar için EC_{20} değerleri esas alınarak en yüksek toksisiteye sahip olandan en düşüğe doğru sıralaması yapılması durumunda;

ETHT>DOS>NFEO

gibi bir sıralama dikkat çekmektedir. Bu sonuç, bilimsel literatür ile gayet uyumludur (Lara-Martin ve diğ., 2007).

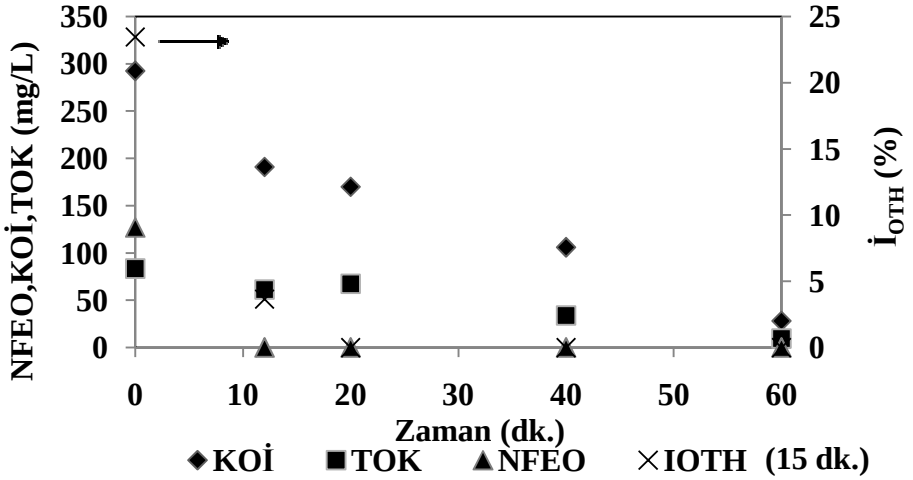
Tablo 4.41. YAM için yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinde elde edilen $EC_{20,30,50}$ değerleri; mg/L KOİ ve ana madde (NFEO, DOS ve ETHT) eşdeğerleri

YAM Tipi	EC_{20} (mg/L)		EC_{30} (mg/L)		EC_{50} (mg/L)	
	KOİ	Ana Madde	KOİ	Ana Madde	KOİ	Ana Madde
NFEO	582	281	-	-	-	-
DOS	435	287	538	354	825	540
ETHT	54	29	88	47	233	122

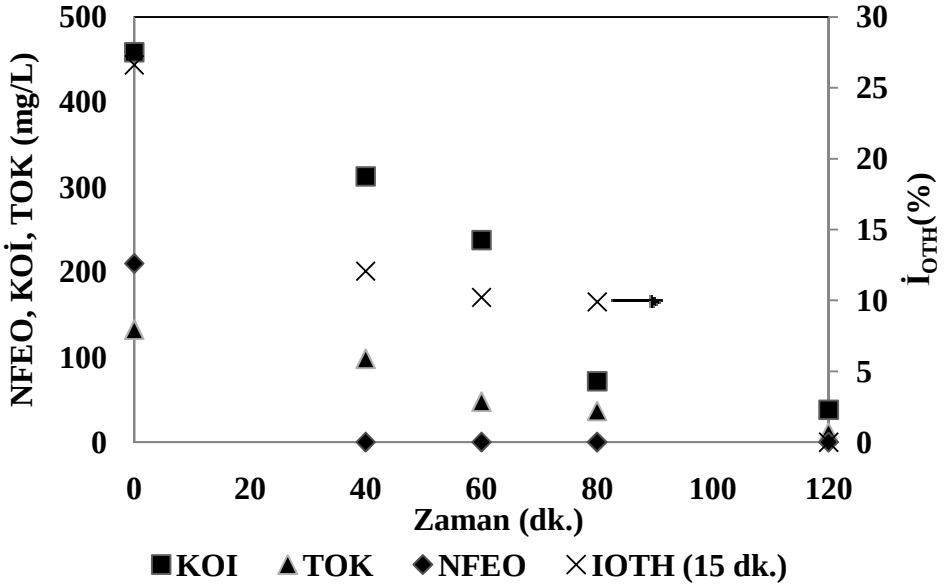
4.2.2.2. Farklı Giriş KOİ Değerlerinde ve Optimum Koşullarda H_2O_2/UV-C Prosesi ile Arıtılmış YAM için Aktif Çamur İnhibisyon Deneylerinin Sonuçları

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış NFEO için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

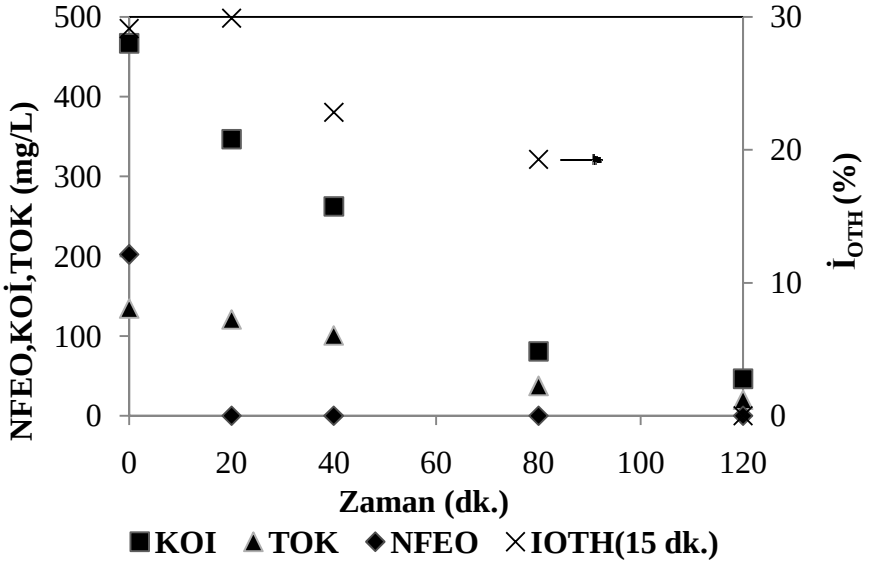
CYY ile optimize edilmiş H_2O_2/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtılmış NFEO çözeltilerinde reaksiyon boyunca oluşan ileri oksidasyon ara ve son ürünlerinin heterotrof biyokütleye toksik etkilerinin belirlenmesi amacı ile bir seri aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda farklı giriş KOİ değerlerine sahip sulu NFEO çözeltileri, TO ve KO hedefleri için belirlenen optimum reaksiyon koşullarında H_2O_2/UV-C deneylerine tabi tutulmuş ve farklı reaksiyon süreleri boyunca arıtılan numunelerde aktif çamur inhibisyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.96 ve 4.97'de sırasıyla 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerlerinde TO hedefi için, Şekil 4.98, 4.99, 4.100 ve 4.101'de sırasıyla 450, 600, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerlerinde KO hedefi için belirlenmiş optimum koşullarda NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerlerindeki değişimler verilmektedir. 300 mg/L giriş KOİ değerinde yürütülen çalışmalarda başlangıç inhibisyon değeri olan % 23, 20 dk.'lık bir fotokimyasal reaksiyon süresi sonunda ana maddenin giderimine paralel olarak sıfırlanmıştır. Artan giriş KOİ değerleri ile artan başlangıç inhibisyon değerleri, H_2O_2/UV-C oksidasyonu reaksiyon sürelerinin artırılması ile azalma göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında NFEO içeren çözeltilerin heterotrofik biyokütle üzerindeki toksik etkilerinin fotokimyasal arıtma süresi ile azalma gösterdiği ve hatta tamamen giderilebildiği anlaşılmaktadır.



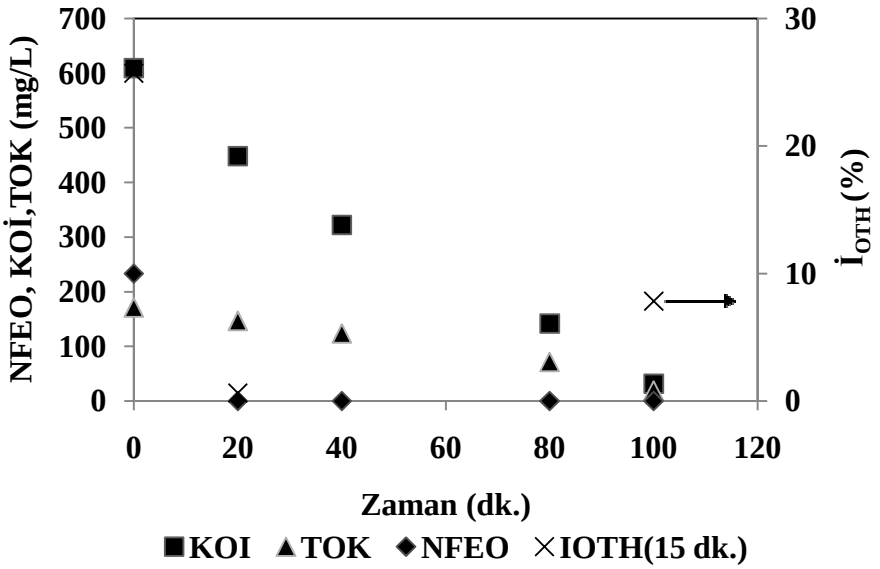
Şekil 4.96. NFEO model kirleticisi için 300 mg /L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 144 mg/L; TOK_o = 103 mg/L; H_2O_{2o} = 40.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



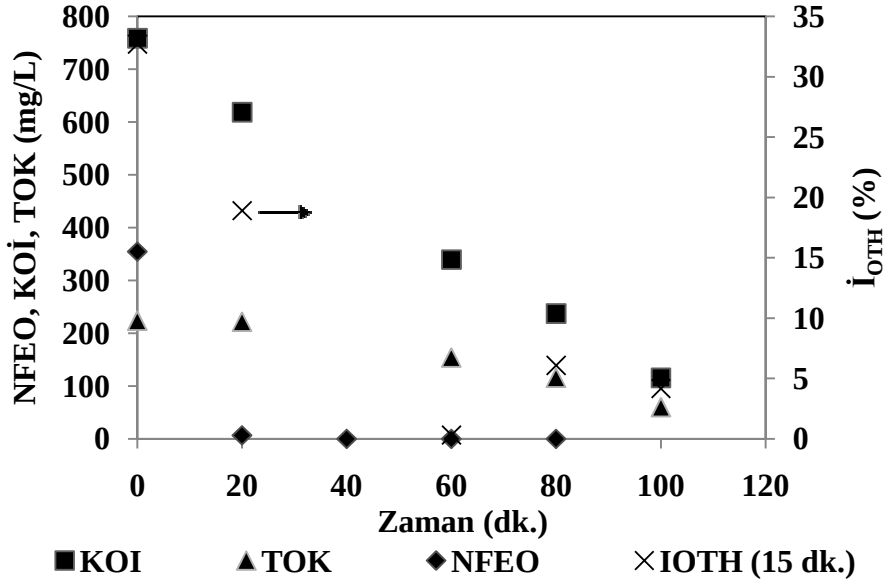
Şekil 4.97. NFEO model kirleticisi için 450 mg /L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. H_2O_{2o} = 41 mM; $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; inkübasyon süresi 15 dk.



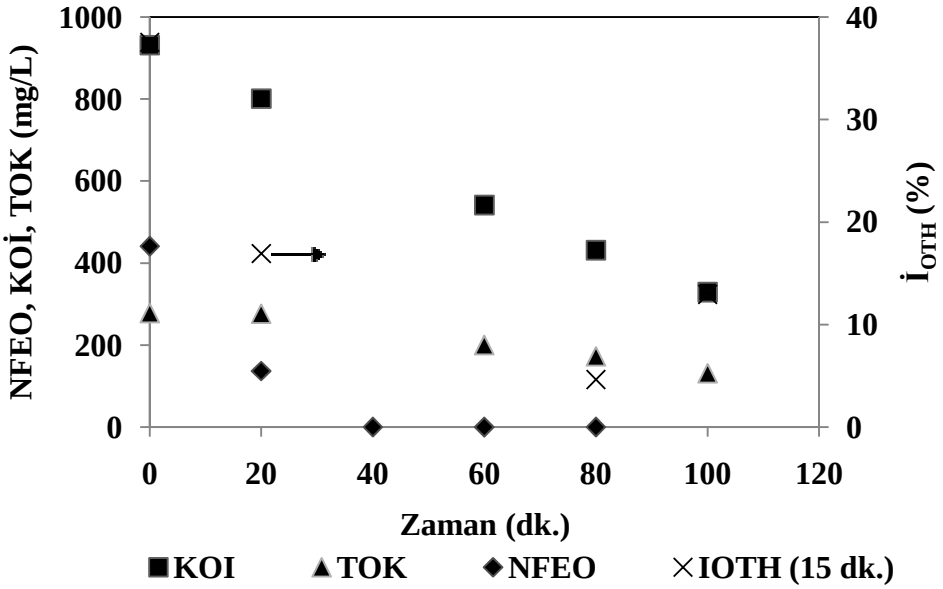
Şekil 4.98. NFEO model kirleticisi için 450 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 216 mg/L; TOK_o = 155 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.99. NFEO model kirleticisi için 600 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 290 mg/L; TOK_o = 205 mg/L; H_2O_{2o} = 45 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



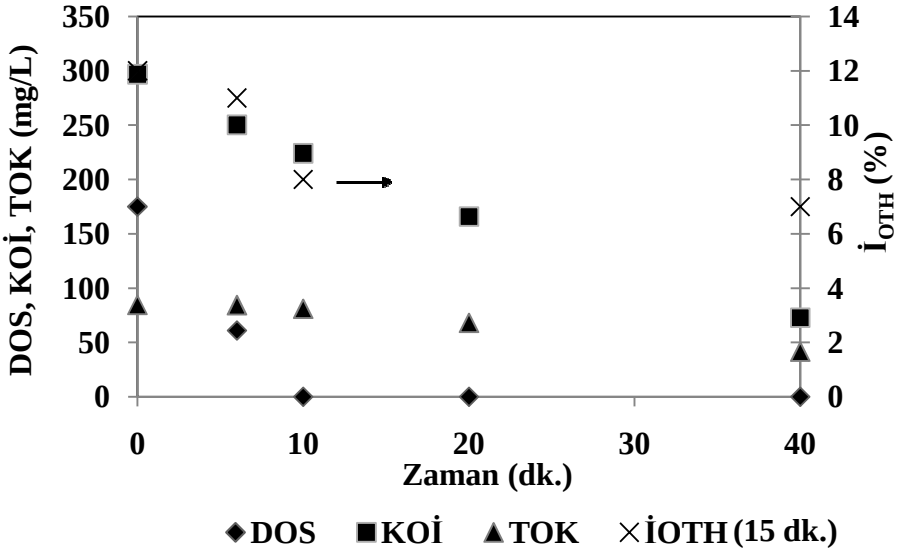
Şekil 4.100. NFEO model kirleticisi için 750 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 362 mg/L; TOK_o = 256 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



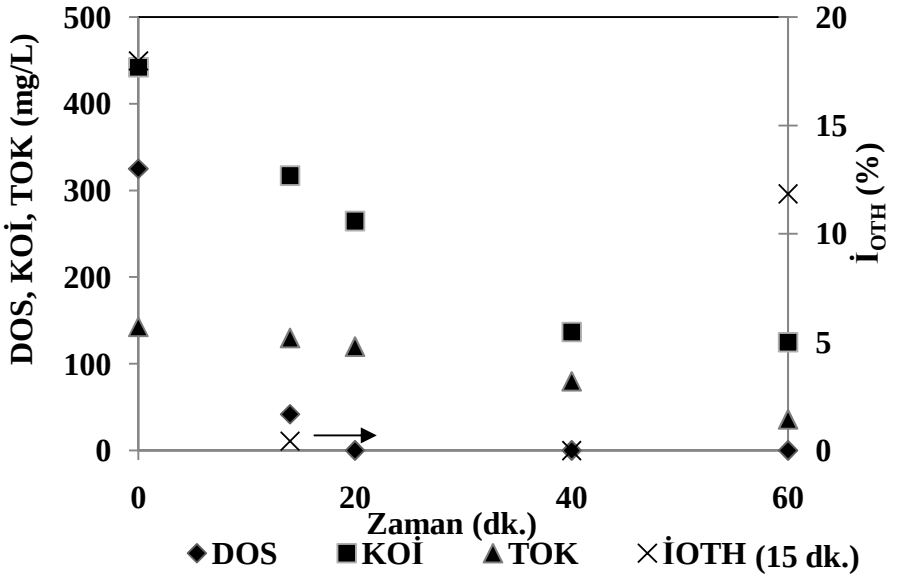
Şekil 4.101. NFEO model kirleticisi için 900 mg /L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen NFEO, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $NFEO_o$ = 434 mg/L; TOK_o = 307 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış DOS için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

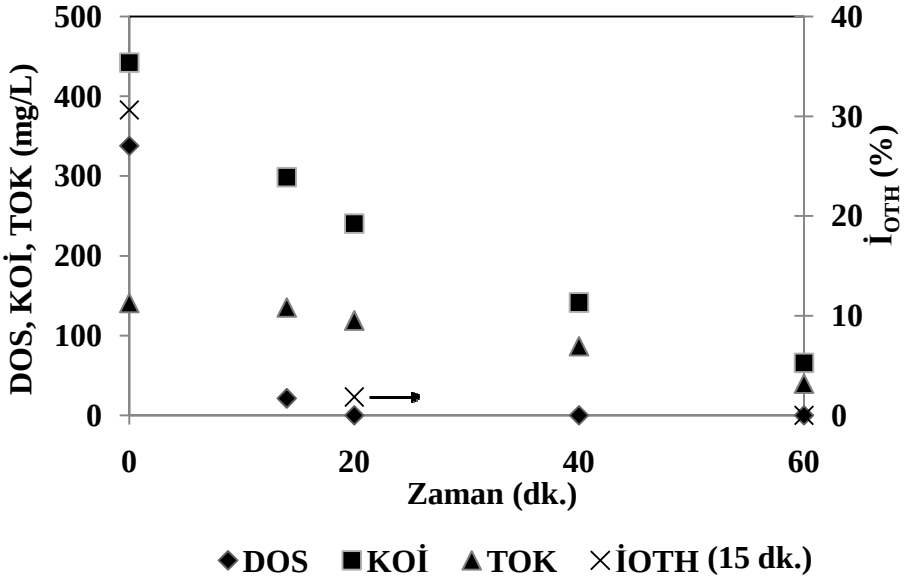
DOS model kirleticisi için 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerlerinde TO, 450, 600, 750 ve 900 giriş KOİ değerleri için KO optimum arıtma koşullarında gerçekleştirilen aktif çamur inhibisyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.102-4.107'de verilmektedir. Farklı giriş KOİ değerleri kullanılarak TO ve KO hedefleri için CYY modeli tarafından öngörülen optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen fotokimyasal arıtma deneylerinde DOS model kirleticisinin yarattığı aktif çamur inhibisyonu, reaksiyon süresi boyunca diğer parametrelerdeki değerlere paralel olarak azalmaktadır. DOS'un H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında toksik ara ürünlerinin oluşmadığı da aktif çamur inhibisyonundan elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir.



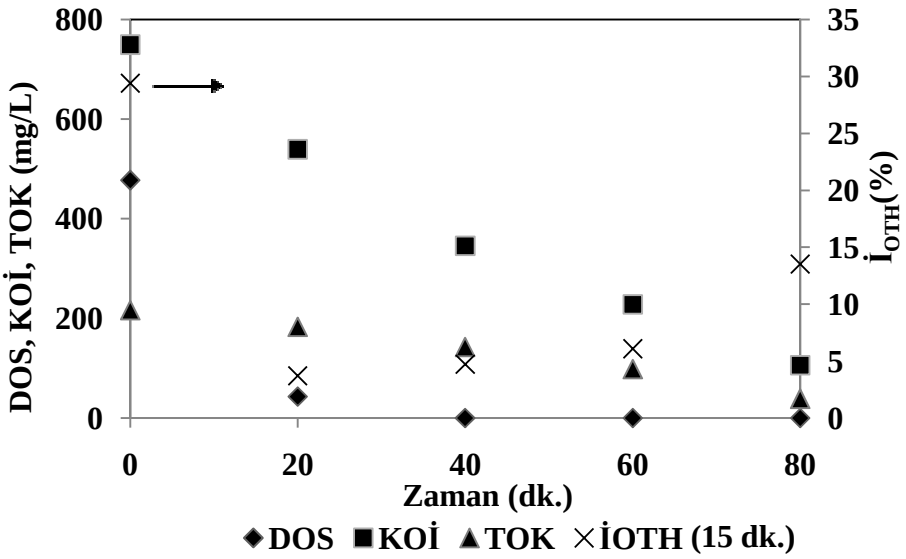
Şekil 4.102. DOS model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 199 mg/L; TOK_o = 100 mg/L; H_2O_{2o} = 35.3 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



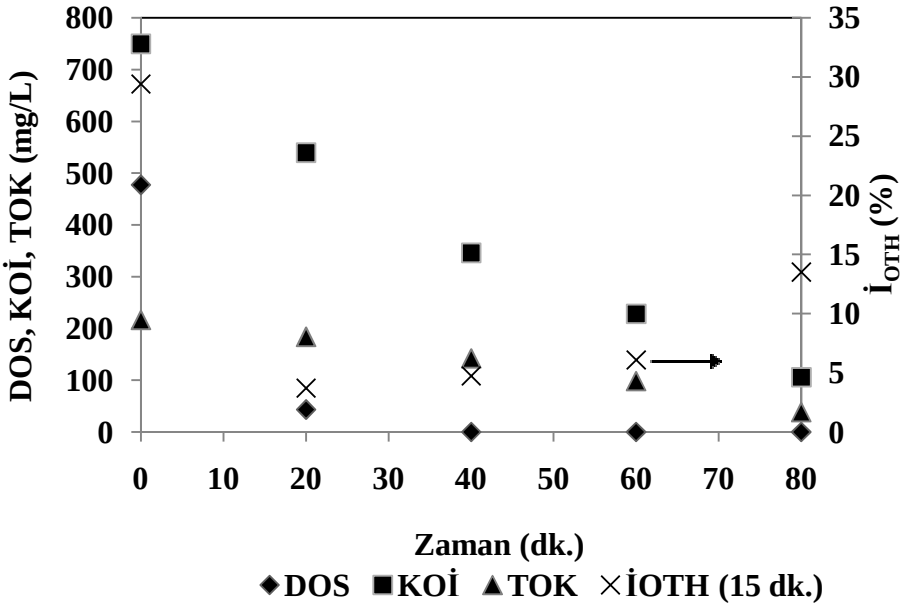
Şekil 4.103. DOS model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 150 mg/L; H_2O_{2o} = 41.7 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



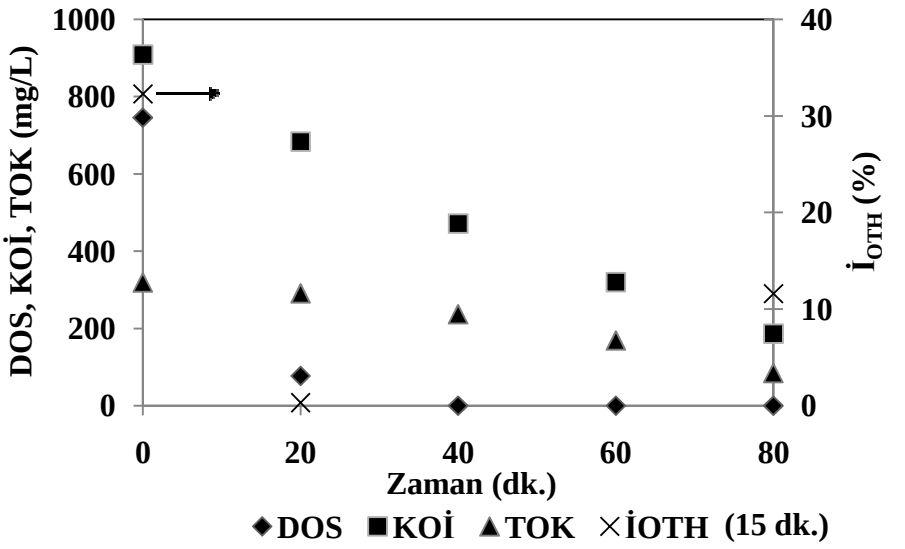
Şekil 4.104. DOS model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 297 mg/L; TOK_o = 151 mg/L; H_2O_{2o} = 32.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.105. DOS model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 394 mg/L; TOK_o = 201 mg/L; H_2O_{2o} = 34.9 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



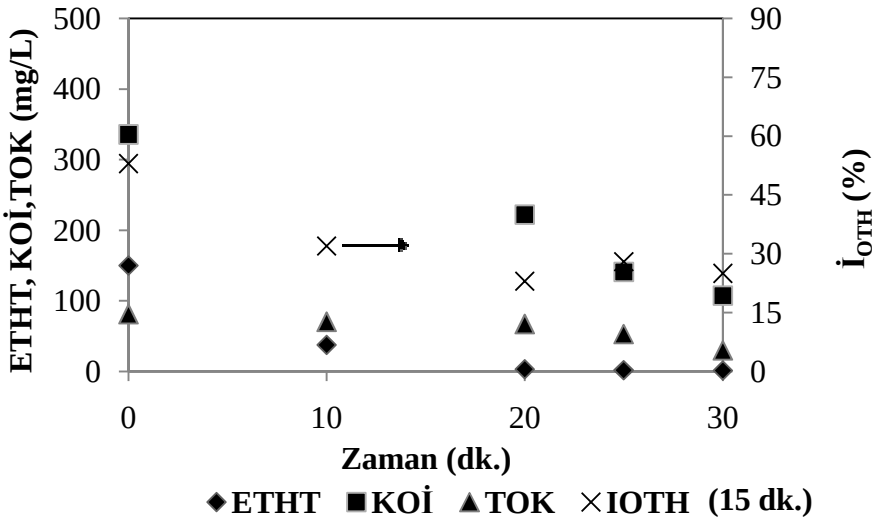
Şekil 4.106. DOS model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 491 mg/L; TOK_o = 251 mg/L; H_2O_{2o} = 58.8 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



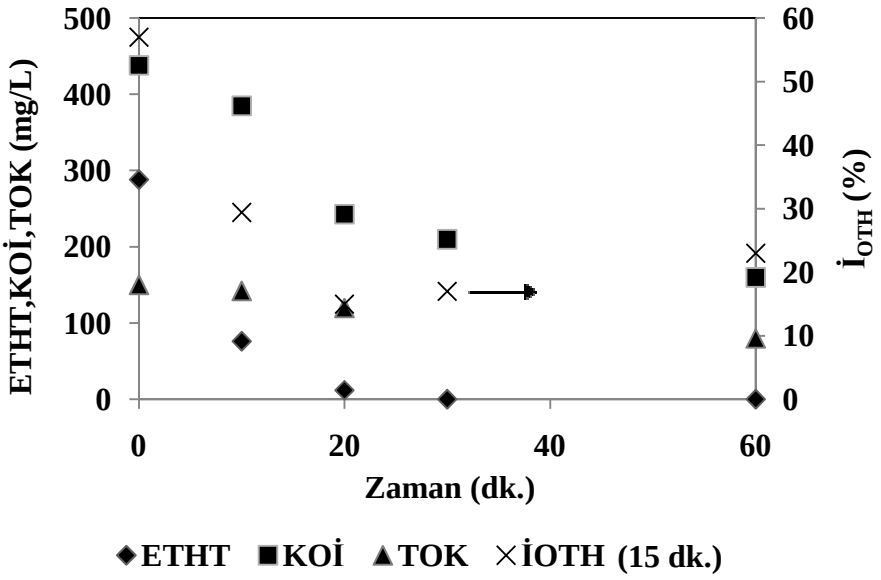
Şekil 4.107. DOS model kirleticisi için 900 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen DOS, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. DOS_o = 589 mg/L; TOK_o = 301 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; pH = 10.5; inkübasyon süresi 15 dk.

Farklı giriş KOİ değerlerinde ve optimum koşullarda H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtılmış ETHT için aktif çamur inhibisyon deneylerinin sonuçları

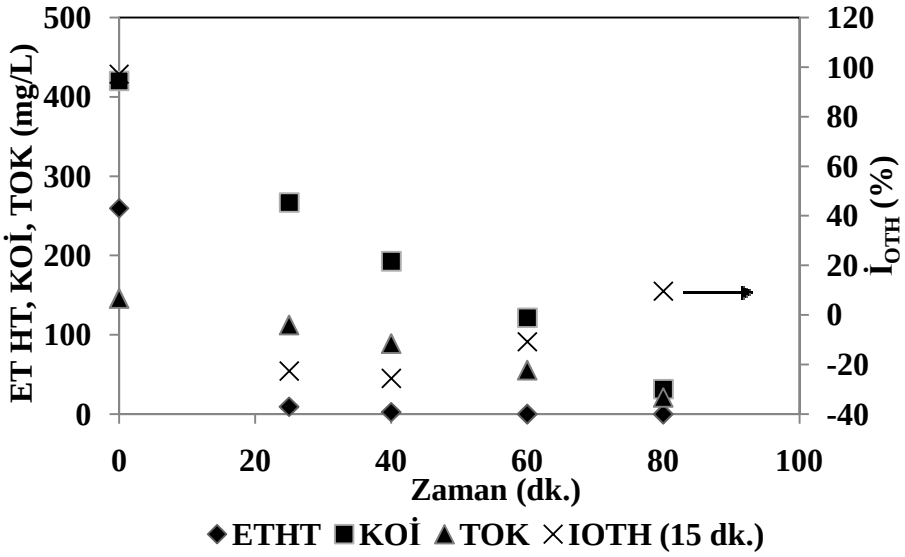
En toksik YAM olarak belirlenen katyonik ETHT için aktif çamur inhibisyon deneyleri 300, 450, 600, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerlerine sahip, modelce belirlenen optimum oksidasyon koşullarında arıtılan ve ilgili fotokimyasal reaksiyon süreleri sonunda alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. 300 ve 450 mg/L giriş KOİ değerleri için KO, 450, 600, 750 ve 900 mg/L giriş KOİ değerleri için KO hedefi belirlenmiş ve bu koşullarda arıtılan numunelerde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri ile oksidasyon ara ürünlerinin heterorofik biyokütlenin oksijen tüketimine daha fazla inhibe edici etkisi olup olmadığı sorgulanmıştır (bkz. Şekil 4.108-4.113). Şekillerden de anlaşıldığı gibi, ETHT'nin fotokimyasal arıtma süresi boyunca azalmasına paralel olarak inhibisyon etkisi (% $İ_{OTH}$ değerleri) de önemli derecede azalma göstermiştir, fakat toksik etki tamamen giderilememiştir.



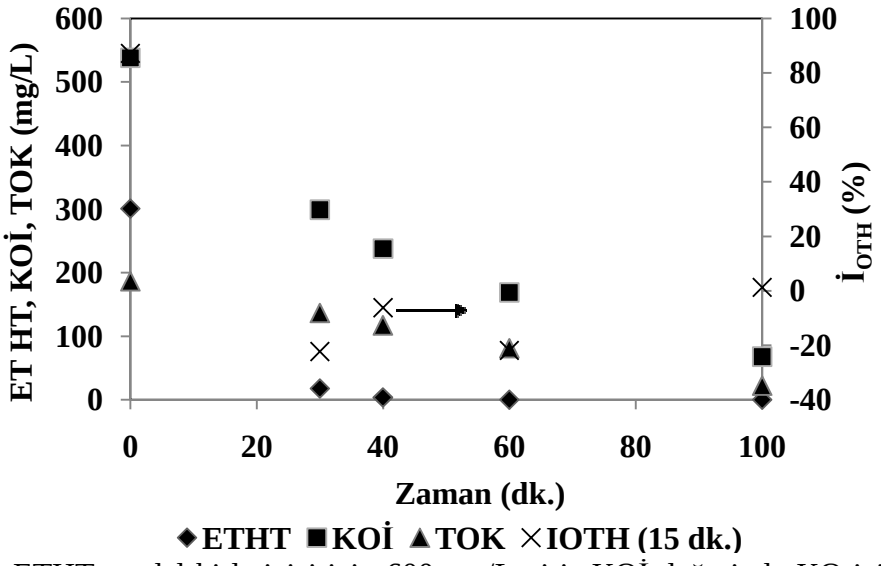
Şekil 4.108. ETHT model kirleticisi için 300 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 156 mg/L; TOK_o = 84 mg/L; H_2O_{2o} = 37.4 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



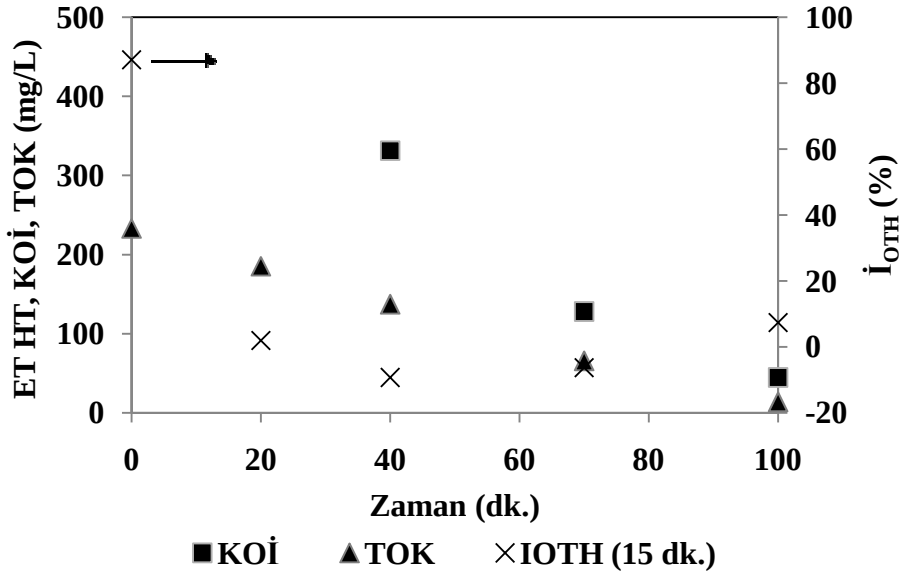
Şekil 4.109. ETHT model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde TO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 45.2 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



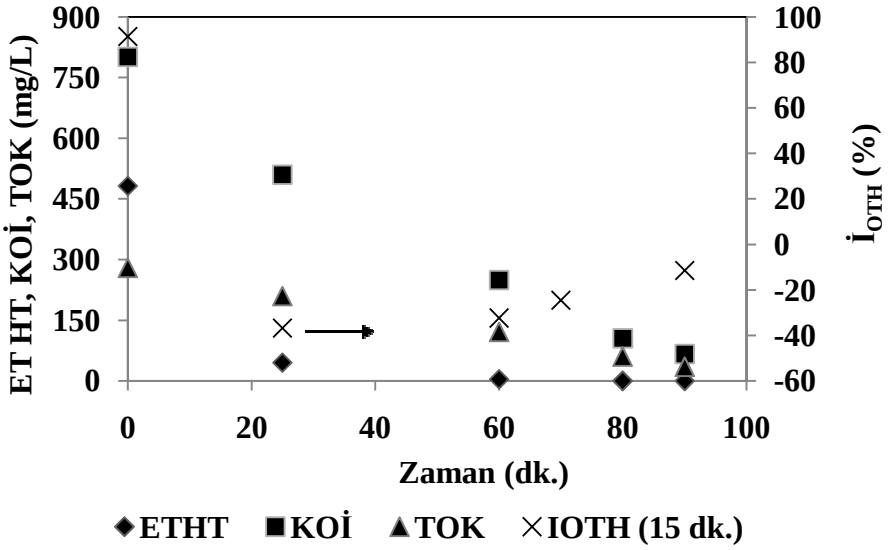
Şekil 4.110. ETHT model kirleticisi için 450 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 233 mg/L; TOK_o = 127 mg/L; H_2O_{2o} = 30 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.111. ETHT model kirleticisi için 600 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 310 mg/L; TOK_o = 165 mg/L; H_2O_{2o} = 34.3 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.112. ETHT model kirleticisi için 750 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 388 mg/L; TOK_o = 214 mg/L; H_2O_{2o} = 50 mM; inkübasyon süresi 15 dk.



Şekil 4.113. ETHT model kirleticisi için 900 mg/L giriş KOİ değerinde KO için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen H_2O_2/UV-C deneyi sırasında elde edilen ETHT, KOİ, TOK ve $İ_{OTH}$ değerleri. $ETHT_o$ = 465 mg/L; TOK_o = 257 mg/L; H_2O_{2o} = 60 mM; inkübasyon süresi 15 dk.

5. BÖLÜM: AS ve YAM ile Yapılan Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri

5.1. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerinde Aklimasyon Sürecinin Değerlendirilmesi

Proje çerçevesinde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde AS ve YAM arıtım verimlerini belirlemek ve inhibisyon özelliklerini tespit etmek üzere biyokütlenin aklimasyonu için 5 fraklı reaktör kurulmuş ve bu reaktörler yaklaşık 7 ay süre ile işletilmiştir.

Kurulan aklimasyon reaktörlerinde aşı çamuru olarak İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisinden alınan aktif çamur örnekleri kullanılmıştır. Tüm reaktörler, aktif çamur sistemleri için laboratuar ölçeğinde uygun olan 0.2-0.4 g KOİ/g VSS aralığında F/M oranı (Food/Microorganism-Besin/Mikroorganizma) sağlanacak şekilde beslenmiştir. Aklimasyon sürecinde aktif çamur sistemlerinde biyokütle konsantrasyonu sürekli olarak değişiklik gösterdiğinden tüm reaktörlerde besleme için giriş organik madde miktarı 1000 mg/L KOİ olarak sabit tutulmuş ve biyokütlenin çoğalması AKM ve UAKM ölçümleri takip edilerek izlenmiştir.

Kurulan ve işletilen aklimasyon reaktörleri, laboratuar ölçekli 2 litrelik doldur-boşalt tipi reaktörlerdir. Tüm reaktörler bir günlük hidrolik bekletme süresi sağlanacak şekilde işletilmiş ve günlük olarak besleme-havalandırma-çamur atma-çöktürme-boşaltma adımları uygulanmıştır. Bu reaktörlerde aerobik koşulların sağlanabilmesi için reaktör düzeneğinde bulunan difüzörler yardımı ile İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan hava hattı kullanılarak sürekli bir havalandırma sağlanmıştır. Reaktörlerde pH kontrolü yapılarak pH değerleri 6-9 aralığında tutulmuştur. Tüm reaktörler 1000 mg/L KOİ içerecek şekilde organik karbon içeren çözeltiler kullanılarak beslenmiştir. Aklimasyon sürecinde kontrol reaktörleri 1000 mgKOİ/L içeriğine sahip pepton çözeltisi (ISO, 2007) ile, diğer reaktörler ise toplam 1000 mgKOİ/L beslemenin pepton çözeltisinin yanı sıra değişen oranlarda YAM'ın eklenmesi ile elde edildiği karışımlar ile beslenmiştir. Aklimasyon boyunca organik karbonlu besleme karışımlarındaki YAM'ın oranları KOİ bazında % 10'dan % 50'ye kadar, kararlı dengeye ulaşıldıktan sonraki her dönemde % 10'luk artış yapılarak değiştirilmiştir.

Beslenen organik karbonun yanı sıra aktif çamurun çoğalması için gerekli makro ve mikro besinleri ve uygun pH seviyelerinin elde edilmesi için gerekli tampon kapasitesini sağlayan nütrient çözeltileri ile beslenmiştir. Besleme sırasında kullanılan besi çözeltilerinin içerikleri

Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmektedir. Sırasıyla Tablo 5.1 ve 5.2'de verilen A ve B çözeltilerinden 10 mL/1000 mgKOİ/L şeklinde reaktörlere günlük beslemeyle beraber ilave edilmiştir.

Tablo 5.1. Çözelti A: Biyoreaktörlere günlük olarak eklenen makro besinler (O'Connor, 1972)

Kimyasallar	**Miktar (g/L)**
K_2HPO_4	320
KH_2PO_4	160
NH_4Cl	120

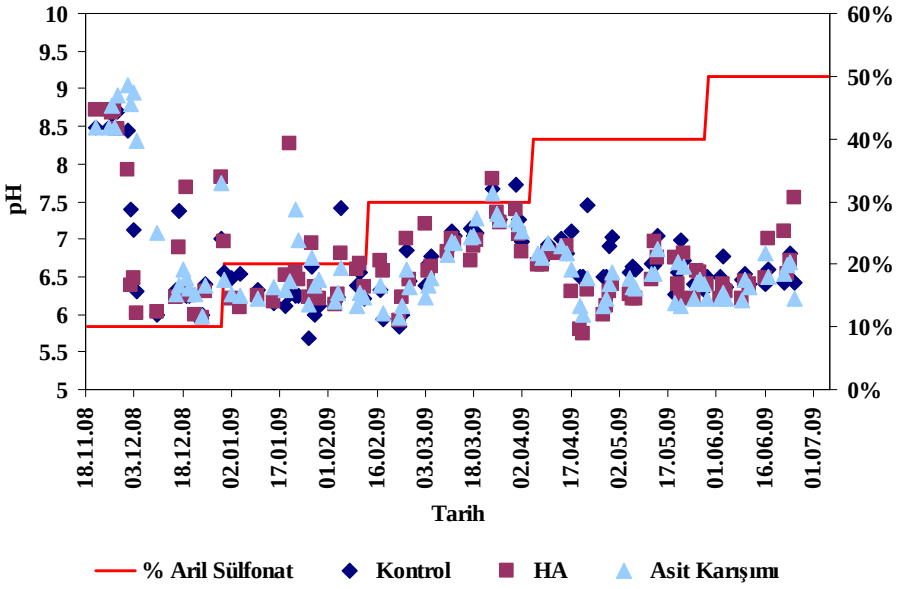
Tablo 5.2. Çözelti B: Biyoreaktörlere günlük olarak eklenen mikro besinler (O'Connor, 1972)

Kimyasallar	**Miktar (g/L)**
$MgSO_4.7H_2O$	15
$FeSO_4.7H_2O$	0.50
$ZnSO_4.7H_2O$	0.50
$MnSO_4.H_2O$	0.41
$CaCl_2.2H_2O$	2.65

5.1.1. AS (HA ve AS karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci)

AS ile gerçekleştirilen aklimasyon deneyleri 2 litrelik reaktörlerde yukarıda anlatıldığı gibi yürütülmüştür. Bu süreç boyunca reaktörlerde pH, AKM, UAKM ve KOİ parametreleri izlenmiştir. HA ve asit karışımı (AS) ile gerçekleştirilen aklimasyon sürecinde ayrıca kontrol reaktörü olarak biyokütlenin pepton karışımı ile beslendiği bir reaktörde işletilerek izlenmiştir.

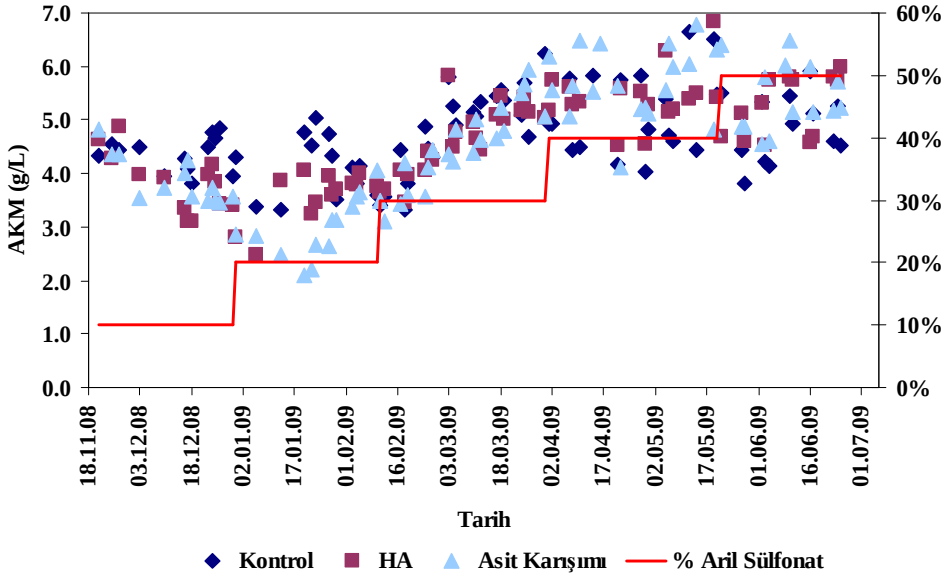
Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen pH değişimi Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen pH değişimi

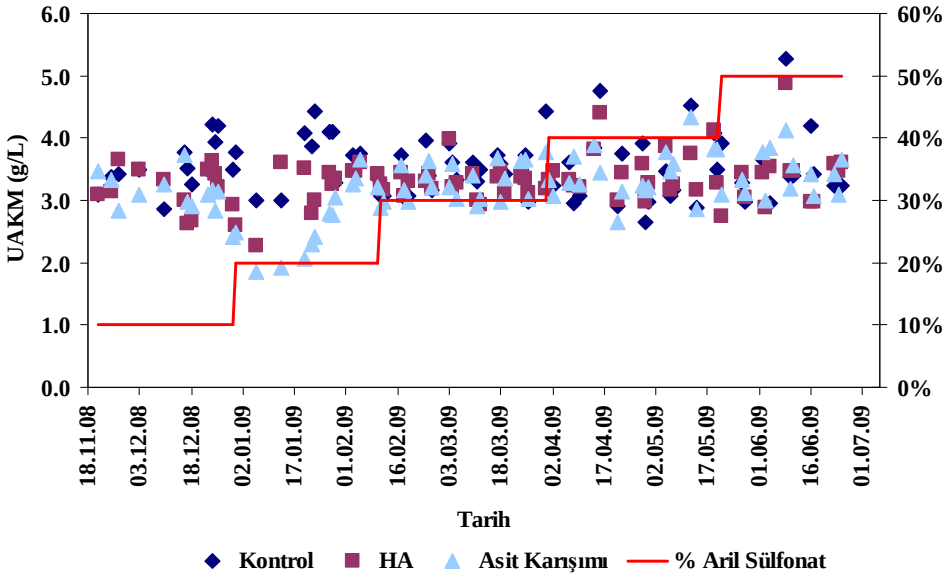
Aklimasyonun başlatıldığı ilk 2 hafta boyunca reaktörlerde oldukça yüksek pH değerleri gözlenmiş, bu gözlem sonucu reaktörlere pH dengelemesini sağlamak üzere gerekli tampon kapasitesini sağlayan Çözelti A ve B eklenmiştir. Reaktörlerin işletildiği 8 ay boyunca pH değerleri zaman zaman değişim gösterse de tüm aklimasyon süreci boyunca pH 6-7.5 aralığında tutulabilmiştir.

Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen AKM değişimi Şekil 5.2'de verilmektedir.



Şekil 5.2. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen AKM değişimi

Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen UAKM değişimi Şekil 5.3'te verilmektedir.

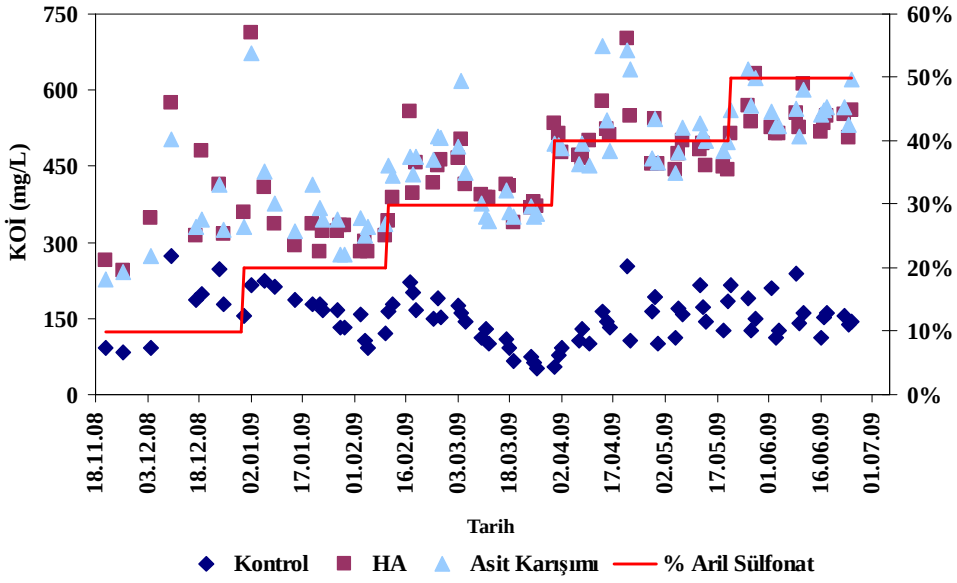


Şekil 5.3. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen UAKM değişimi

Aklimasyon sürecinde reaktörlerdeki AKM ve UAKM değişimleri incelendiğinde UAKM değerlerinin 3000 mg/L ortalamalarında sabit kaldığı ancak besleme çözeltisi içinde bulunan AS yüzdesi arttıkça AKM değerlerinin 4000 mg/L seviyelerinden 6000 mg/L seviyelerine doğru yükseldiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar artan AS miktarı ile birlikte biyokütlenin inorganik içeriğinin arttığını göstermektedir.

Reaktörlerin aklimasyon süreci boyunca kararlı halde işletilebilmesi için artan UAKM konsantrasyonları uyarınca çamur atılmıştır. Tüm aklimasyon süreci boyunca pepton ile beslenen reaktörden ortalama olarak 110 mL, HA reaktöründen ortalama 87 mL, Asit Karışımı reaktöründen ortalama 90 mL çamur atılmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde pepton, HA ve Asit Karışımı ile beslenen reaktörlerin ortalama çamur yaşları sırası ile 18, 23 ve 22 gün olarak hesaplanmaktadır. Bu sonuçlar, kısmen HA ve Asit Karışımı ile beslenen reaktörlerde net çoğalmanın pepton ile beslenen kontrol reaktörüne oranla % 20 daha yavaş gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen KOİ giderimi Şekil 5.4'te verilmektedir.

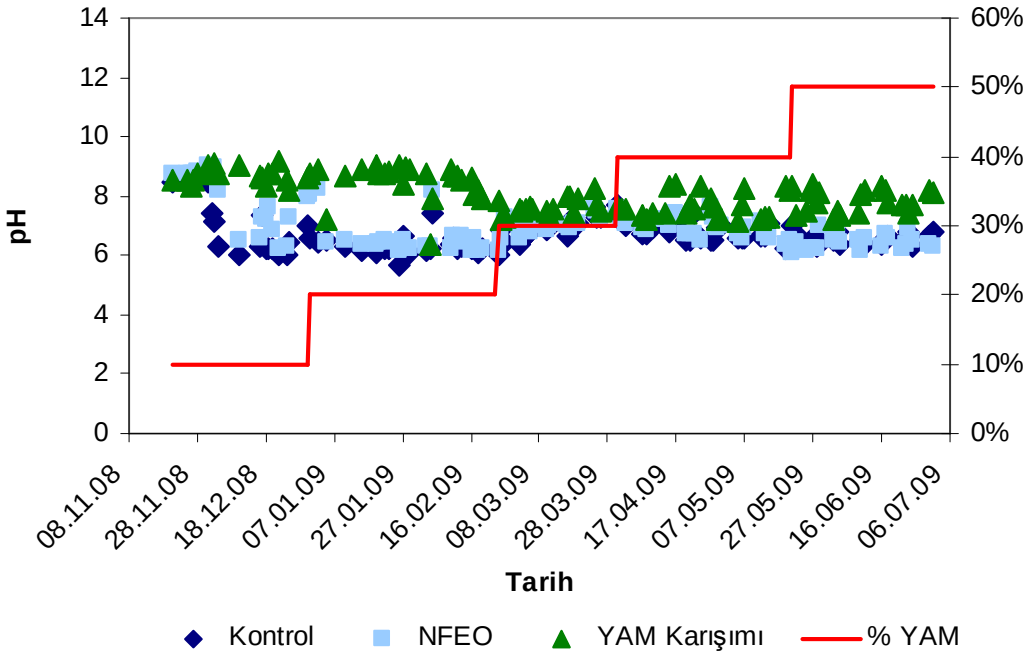


Şekil 5.4. HA, Asit Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (Pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen KOİ giderimi

Aklimasyon süreci boyunca reaktörlerdeki KOİ giderimi incelendiğinde artan AS yüzdesi ile çıkış KOİ değerlerinin arttığı gözlenmektedir. AS yüzdelerindeki her % 10'luk değişimin ardından çıkış KOİ değerlerinde ani yükselişler gözlenmiş, ancak yaklaşık 2-3 haftalık sürelerde biyokütlenin aklimasyonu sonucu çıkış KOİ değerleri kararlı dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar itibariyle % 10 AS beslendiğinde çıkış KOİ değerlerinin çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç AS'e aklime olmayan biyokütlenin peptonu da gidermesi engellenerek inhibe olduğunu göstermektedir. Ancak süreç içinde aklimasyon ilerledikçe % 20 AS beslemesinde çıkış KOİ değerleri 300 mg/L mertebelerine düşmüş, % 30 beslemede yaklaşık 380 mg/l seviyeleri, % 40'lık beslemede 500 mg/L ve % 50'lik beslemede 550 mg/L çıkış KOİ'si seviyelerine ulaşılmıştır. Çıkış KOİ'leri pepton reaktörü çıkış KOİ'leri ile karşılaştırıldığında (Çıkış KOİ'sinin 75 mg/L'si pepton karışımından, 475 mg/L'si AS'den kalmaktadır) % 50'lik beslemede yaklaşık 25 mg/L eşdeğeri AS giderimi elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuç, aklimasyon süreci sonunda biyokütlenin reaktöre eklenen AS'i % 5 oranında giderebildiği anlamına gelmektedir.

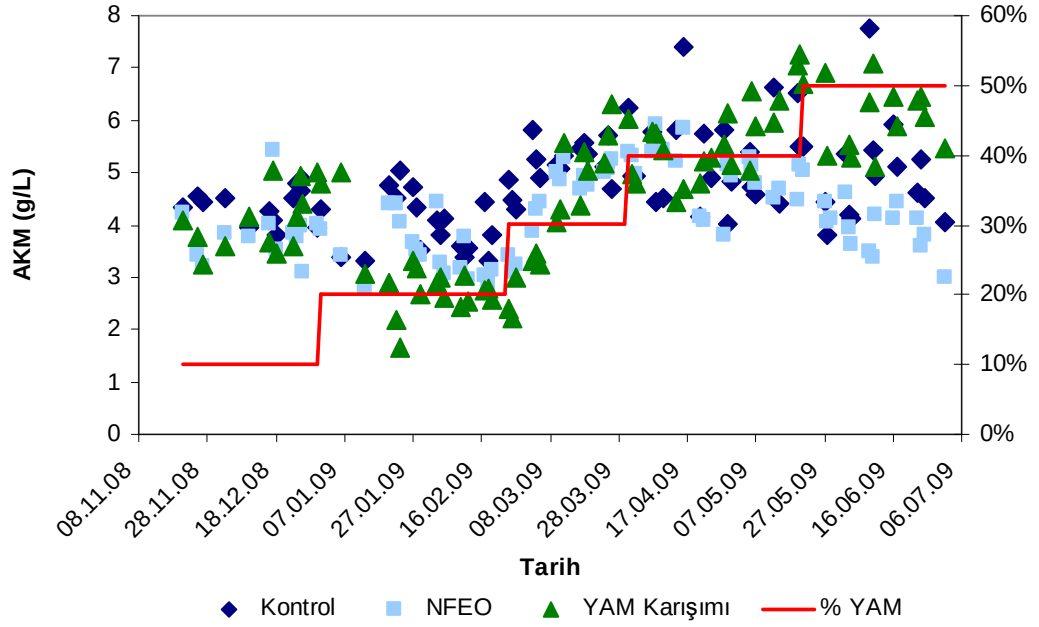
5.1.2. YAM (NFEO ve YAM Karışımı Biyoreaktörlerinin Aklimasyon Süreci)

YAM ile gerçekleştirilen aklimasyon deneyleri 2 litrelik reaktörlerde yukarıda anlatıldığı gibi yürütülmüştür. Bu süreç boyunca reaktörlerde pH, AKM, UAKM ve KOİ parametreleri izlenmiştir. NFEO ve YAM Karışımı ile gerçekleştirilen aklimasyon sürecinde ayrıca kontrol reaktörü olarak biyokütlenin pepton karışımı ile beslendiği bir reaktörde işletilerek izlenmiştir. Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen pH değişimi Şekil 5.5'te verilmektedir.



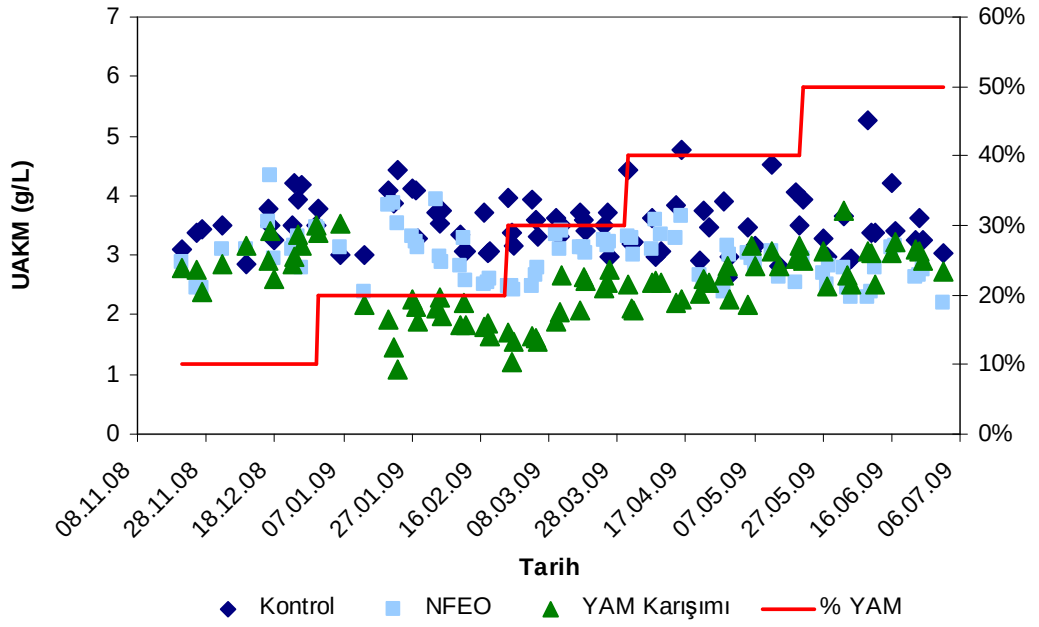
Şekil 5.5. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen pH değişimi

Aklimasyonun başlatıldığı ilk 2 hafta boyunca reaktörlerde oldukça yüksek pH değerleri gözlenmiş, bu gözlem sonucu reaktörlere pH dengelemesini sağlamak üzere gerekli tampon kapasitesini sağlayan Çözelti A ve B eklenmiştir. Reaktörlerin işletildiği 8 ay boyunca pH değerleri zaman zaman değişim gösterse de tüm aklimasyon süreci boyunca pepton ve NFEO reaktörlerinde pH 6-7 aralığında, YAM Karışımı ile beslenen reaktörde ilk 3 aydan sonra 7-8.5 aralığında tutulabilmiştir. Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen AKM değişimi Şekil 5.6'da verilmektedir.



Şekil 5.6. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen AKM değişimi

Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen UAKM değişimi Şekil 5.7'de verilmektedir.

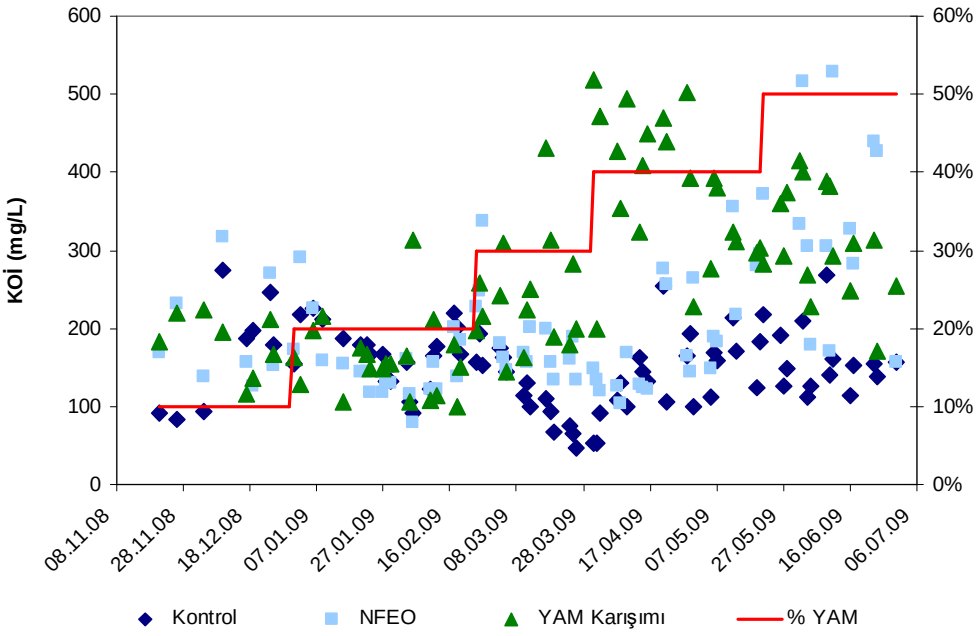


Şekil 5.7. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen UAKM değişimi

Aklimasyon sürecinde reaktörlerdeki AKM ve UAKM değişimleri incelendiğinde % 10'luk besleme döneminde her üç reaktördeki UAKM değerlerinin 3000 mg/L ortalamalarında sabit kaldığı ancak besleme çözeltisi içinde bulunan YAM yüzdesi arttıkça, reaktörlerde biyokütle kaybı yaşandığı görülmektedir. % 50 oranında YAM içeriği ile besleme yapılan dönemde NFEO reaktörü ortalama UAKM değeri 2500 mg/L, YAM Karışımı ile beslenen reaktörde ise UAKM değeri 3000 mg/L ortalamalarında kalmıştır. % 40'lık beslemeye kadar NFEO reaktöründe AKM değerleri artış gösterirken, % 40'lık besleme sonrası AKM reaktördeki konsantrasyonları düşmüş, başka bir deyişli reaktördeki UAKM/AKM oranı oldukça yükselmiştir. YAM karışımı ile beslenen reaktörde ise AKM % 20'lik besleme sonrası düştüğü 2500 mg/L seviyelerinden % 50'lik besleme ile 6500 mg/L seviyelerine yükselmiştir. Bu sonuç artan YAM Karışımı miktarı ile birlikte biyokütlenin inorganik içeriğinin arttığını göstermektedir.

Reaktörlerin aklimasyon süreci boyunca kararlı halde işletilebilmesi için artan UAKM konsantrasyonları uyarınca çamur atılması düşünülmüş, ancak neredeyse tüm aklimasyon süreci boyunca biyokütlenin azaldığı gözlenerek, NFEO ve YAM karışımı ile beslenen reaktörlere zaman zaman kontrol reaktöründen çamur eklenmiş ve dolayısı ile bu reaktörlerden çamur atılması mümkün olmamıştır. Reaktörlerde aşağıda verilen KOİ giderim verilerinden de anlaşılabileceği gibi, KOİ giderimi ve bunun sonucu olarak biyokütle artışı görülmekte, ancak biyokütlenin sağlıklı bir flok yapısı olmaması ve daha çok tekil hücreler halinde (pin point) bulunması sonucu reaktörün besleme öncesi boşaltılması sırasında çıkış atıksuyu ile sistemden atılması söz konusu olmaktadır. Bu durum YAM ile beslenen aktif çamur sistemlerinde, örneğin tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesislerinde sık rastlanan bir gözlemdir.

Aklimasyon sürecinde her üç reaktörde gözlenen KOİ giderimi Şekil 5.8'de verilmektedir.



Şekil 5.8. NFEO, YAM Karışımı ve Sentetik Evsel Atıksu (pepton içeren Kontrol) biyoreaktörlerinde gözlenen KOİ giderimi

Aklimasyon süreci boyunca reaktörlerdeki KOİ giderimi incelendiğinde çıkış KOİ değerlerinde büyük salınımlar görülmektedir. Bu salınımlar, yukarıda da açıklandığı gibi çıkış atıksuyu ile sistemden kaçan mikroorganizmalardan kaynaklanmaktadır. Ancak genel olarak değerlendirildiğinde reaktörlerde artan YAM yüzdesi ile çıkış KOİ değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Süreç içinde aklimasyon ilerledikçe % 10 YAM beslemesinde çıkış KOİ değerleri 200 mg/L mertebelerinde iken % 20'lik beslemede her üç reaktörde de 150 mg/L seviyelerine düşmüştür. NFEO reaktöründe % 40'lık beslemede ve % 50 besleme sürecinin başında çıkış KOİ değerlerinin 400 mg/L değerine kadar yükseldiği gözlenmiştir. YAM Karışımı ile beslenen reaktörde ise KOİ çıkış değerleri 500 mg/L seviyelerine kadar yükselmiş ancak aklimasyon süreci sonunda 300 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Çıkış KOİ'leri pepton reaktörü çıkış KOİ'leri ile karşılaştırıldığında (Çıkış KOİ'sinin 75 mg/L'si pepton karışımından, 225 mg/L'si YAM'dan kalmaktadır), % 50'lik beslemede yaklaşık 275 mg/L eşdeğeri YAM giderimi elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuç, aklimasyon süreci sonunda biyokütlenin reaktöre eklenen YAM'leri % 55 oranında giderebildiği anlamına gelmektedir, NFEO için ise KOİ gideriminin yaklaşık % 35 seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir.

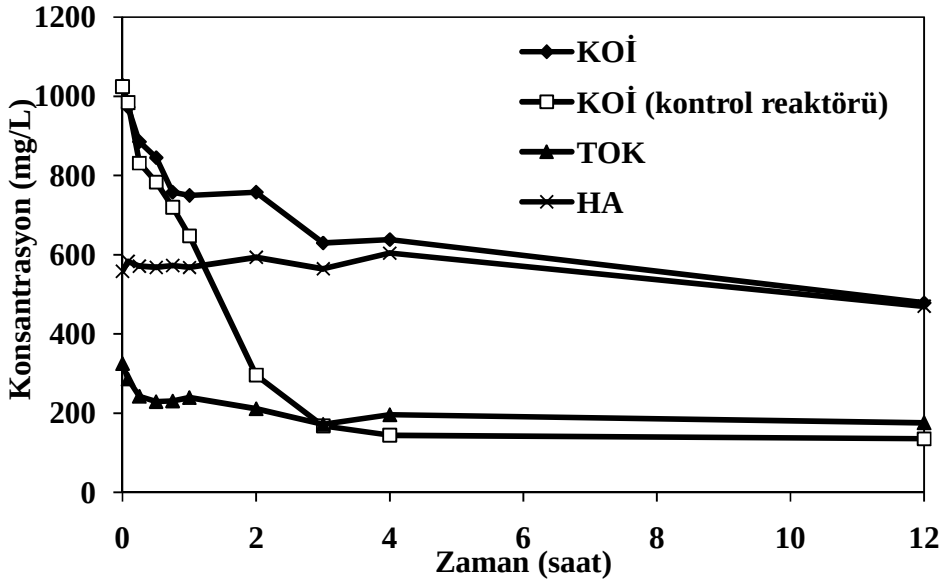
5.2. Biyolojik Arıtılabilirlik

5.2.1. AS

5.2.1.1. HA ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

HA ve sentetik AS karışımı ile 8 ay boyunca aynı F/M oranında aklime edilmiş heterotrofik biyokütle üzerinde yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalar kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 2 adet aktif çamur reaktöründen biri sulu HA çözeltisi ve SEA karışımı (Toplam KOİ = 1000 mg/L; AKM = 4700 mg/L; UAKM = 3400 mg/L) ile kontrol reaktörü diye adlandırılan diğer reaktör ise sadece SEA ile beslenmiştir (Toplam KOİ = 1000 mg/L; AKM = 3130 mg/L; UAKM = 2490 mg/L). Deneye başlamadan evvel sulu HA SEA karışımı ile kütlesel olarak % 50 oranında (w/w) karıştırılmıştır. Örneğin; toplamı 1000 mg/L KOİ olan beslemenin 500 mg/L KOİ'isini sulu AS karışımı oluşturuyor. Şekil 5.9'de arıtma zamanına karşı HA konsantrasyonundaki, KOİ ve TOK değerlerindeki değişim görülmektedir. Deney süresince 12-24 saat aralığında değişim görülmediğinden dolayı Şekil 5.9'da yer verilmemiştir. Şekil 5.9'da görüldüğü üzere, HA konsantrasyonundaki azalma hızı çok yavaş gözlenirken 12. saatin sonunda sadece % 16'sının giderildiği gözlenirken, KOİ ve TOK değerlerinde reaksiyon süresi sonunda % 50'e varan giderim gözlenmiştir. Şekil 5.9'dan da görüldüğü gibi, ana madde (HA) konsantrasyonundak azalma çok az iken ayrışma ürünlerinin KOİ (oksidasyon basamağındaki değişim) ve TOK (mineralizasyon) giderimleri daha iyicedir. KOİ ve TOK parametrelerinde yüksek giderim verimlerinin gözlenememesinin sebebi olarak HA'nın biyolojik olarak ayrışamaması gösterilebilir.

Şekil 5.9'daki bir diğer trend ise kontrol reaktöründeki KOİ değişimine aittir, buradan anlaşıldığı gibi iki ayrı reaktördeki KOİ azalış trendi büyük farklılık göstermektedir, arıtılabilirlik deneylerinde ana maddenin (HA)'nın ayrışamaması sonucunda reaktördeki KOİ giderim verimi çok düşüktür fakat kontrol reaktöründeki KOİ giderim verimi hızlı ve yüksektir. HA reaktöründe ve kontrol reaktöründe ölçülen kalan KOİ konsantrasyonu sırasıyla 478 mg/L ve 136 mg/L'dir.



Şekil 5.9. 24 saatlik aklime olmuş biyokütle üzerinde yapılan biyoarıtılabilirlik denyelerinde HA, KOİ ve TOK (mg/L) konsantrasyonlarındaki değişim (Kontrol reaktöründeki KOİ azalması da dahildir)

5.2.2. YAM

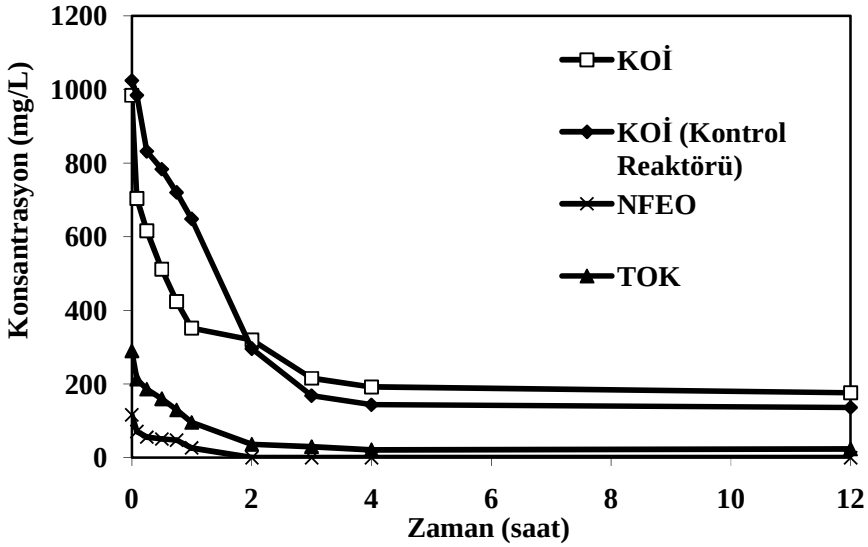
5.2.2.1. NFEO ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Heterotrofik biyokütle, NFEO ve sentetik sübstrat karışımı ile 8 ay boyunca aklime edilerek, aklimasyonla aynı F/M oranında gerçekleştirilen biyolojik arıtılabilirlik çalışmalar kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 2 adet aktif çamur reaktöründen biri NFEO çözeltisi ve sentetik evsel atıksu karışımı (Toplam KOİ = 1000 mg/L; AKM = 3700 mg/L; UAKM = 3000 mg/L) ile, kontrol reaktörü diye adlandırılan diğer reaktör ise sadece sentetik evsel atıksu ile beslenmiştir (Toplam KOİ = 1000 mg/L; AKM = 3700 mg/L; UAKM = 2800 mg/L). Deneye başlamadan önce NFEO çözeltisi, sentetik evsel atıksu karışımı (pepton çözeltisi) ile kütlesel olarak % 50 oranında (w/w) karıştırılmıştır. Örneğin; toplamı 1000 mg/L KOİ olan beslemenin 500 mg/L KOİ'isini NFEO çözeltisi oluşturmuştur. Şekil 5.10'de arıtma zamanına karşı NFEO konsantrasyonundaki, KOİ ve TOK değerlerindeki değişim görülmektedir. Deney süresince 12-24 saat aralığında değişim görülmediğinden dolayı Şekil 5.10'da yer verilmemiştir. Şekil 5.10'da görüldüğü üzere, NFEO konsantrasyonundaki azalma hızlı olmasının yanı sıra ilk bir saat sonunda % 90'ının giderildiği gözlenirken, KOİ ve TOK değerlerindeki azalma için daha fazla

zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Arıtma prosesi boyunca, ana madde ve ara ürün giderimi daha hızlıyken, KOİ ve TOK giderimi daha yavaş olmaktadır (Oppenländer, 2003). Şekil 5.10'dan da anlaşıldığı gibi, ayrışma ürünlerinin KOİ (oksidasyon basamağındaki değişim) ve TOK (mineralizasyon) giderimleri, ana madde (NFEO) konsantrasyonundaki azalmaya göre daha zordur. TOK değerindeki azalma 2 saat sonunda % 88; 12 saat sonunda ise % 92'lere ulaşmıştır. Başlangıçtaki % 20 TOK giderimi ilk zamanlarda NFEO'nun hızlıca gitmesine dayandırılabilir.

KOİ değerindeki azalmanın karakteristiği TOK değerindeki azalmaya benzemektedir. Başlangıçta ilk 1-2 saat içerisinde ana madde giderimiyle birlikte hızlı bir KOİ değerinde azalış gözlemleniyor, NFEO giderimindeki ani yavaşlamayla ikinci ayrışma basamağında KOİ değeri % 22 azalış göstermektedir. NFEO reaktöründe 4 saat sonunda % 80 giriş KOİ değerinde azalma görülmüştür. Uzun etoksilat zincirinin hızlı bir şekilde kısalarak kısa etoksi zincirli NFEO ve nonilfenoletoksi karboksilatların oluşumu daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Scott ve Jones, 2000; González ve diğ., 2007). Burada bahsedilen birincil degradasyon ürünlerinin ayrıştırılması nispeten daha yavaş bir hızda gerçekleşmiş ve birincil NFEO ayrışma ürünlerinin konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde (μg/L seviyelerinde) gözlenmiştir.

Şekil 5.10'da kontrol reaktöründeki KOİ değişimi de gösterilmiştir, buradan da anlaşıldığı gibi arıtılabilirlik deneylerinde paralel deneylerde iki ayrı reaktördeki KOİ azalış trendi farklılıklar göstermektedir ancak, reaksiyonların sonunda benzer konsantrasyonlar ve yüksek giderim verimleri elde edilmiştir (808 mg/L NFEO reaktörü, 888 mg/L kontrol reaktörü, NFEO reaktöründeki % 82 giderim, % 87 kontrol reaktöründeki giderim verimi). NFEO reaktöründe ve kontrol reaktöründe ölçülen kalan KOİ konsantrasyonu sırasıyla 176 mg/L ve 136 mg/L'dir. Bu deneysel çalışma sonucunda görüldüğü üzere, biyolojik olarak daha yavaş ürünlere (örneğin kısa zincirli NFEO'lara, nonilfenoletoksi karboksilatlara ve/veya nonil fenole) dönüşmesi hızlı cereyan etmekte ancak nihai KOİ giderimleri birbirine oldukça yakın gerçekleşmektedir



Şekil 5.10. 24 saatlik aklime olmuş biyokütle üzerinde yapılan biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde NFEO, KOİ ve TOK (mg/L) konsantrasyonlarındaki değişim (Kontrol reaktöründeki KOİ azalması da dahildir)

5.3. Respirometrik Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar sırasında yürütülen respirometrik deneylerde online bilgisayar donanımına sahip havalandırma ünitesi ve ölçüm haznesi bulunan Applitek Ra-Combo marka cihaz kullanılmıştır. Respirometrik deneylerde temel olarak, deney başlangıcında çoğalma prosesi atıksu numunesinde bulunan kolay ayrışan sübstrat (S_S) üzerinde olduğundan yüksek bir OTH değeri gözlenir. Eğer kolay ayrışabilen sübstrat inhibitör ile beraber beslenirse bu durumda inhibisyon etkisiyle kolay ayrışabilir sübstrat üzerindeki çoğalma daha yavaş gerçekleşir. Atıksuda bulunan kolay ayrışan sübstrat konsantrasyonunda bir kısıtlama yoksa ($S_S >> K_S$), sübstrat eklendikten sonra ölçülen oksijen tüketim hızı, maksimum mikrobiyal çoğalma hızının ve aktif biyokütle konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Respirometrik deneylerde, sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sürekli olarak ölçen ve kaydeden respirometre ünitesinin (Applitek Ra-Combo) havalandırma hücresine aktif çamur (V=2000 mL) konulur. Beslenmeksizin havalandırılmaya başlanan biyokütlenin içsel solunuma, yani sabit solunum koşullarına gelmesi sağlandıktan sonra (birinci b_H platosunun gözlenmesi), havalandırılmakta olan biyokütlenin üzerine hacmi ve toplam KOİ değeri bilinen atıksu numuneleri eklenir ve

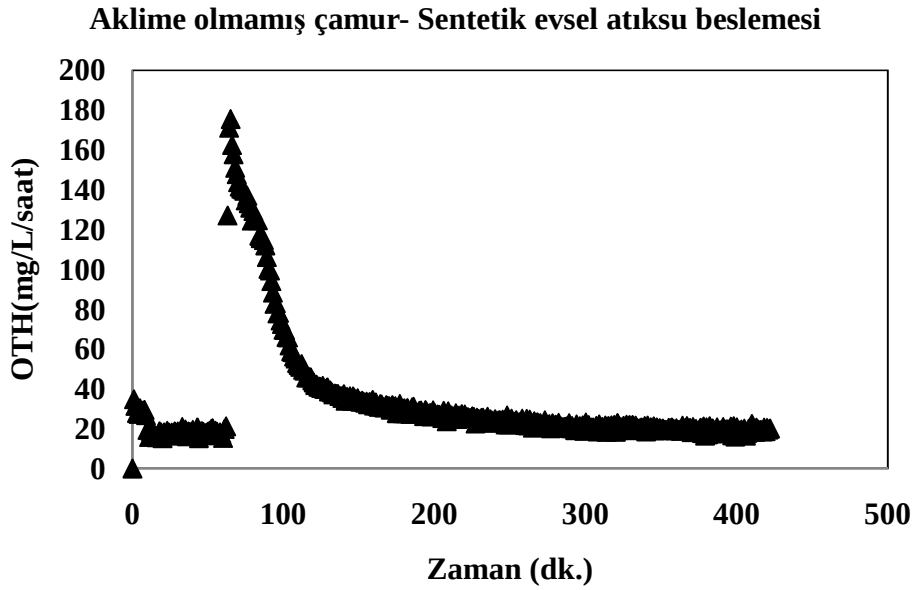
Oksijen Tüketim Hızı (OTH) verileri içsel solunum seviyesine kadar (ikinci b_H platosunun gözlenmesi) kaydedilir. OTH verileri kullanılarak modelleme yaklaşımıyla atıksuyun ya da spesifik kirleticilerin biyokimyasal degradasyon mekanizmaları ve bu mekanizmalara ait kinetik ve stokiyometrik katsayılar belirlenebilmektedir.

5.3.1. AS (HA, AS Karışımı) Respirometrik Deney Sonuçları

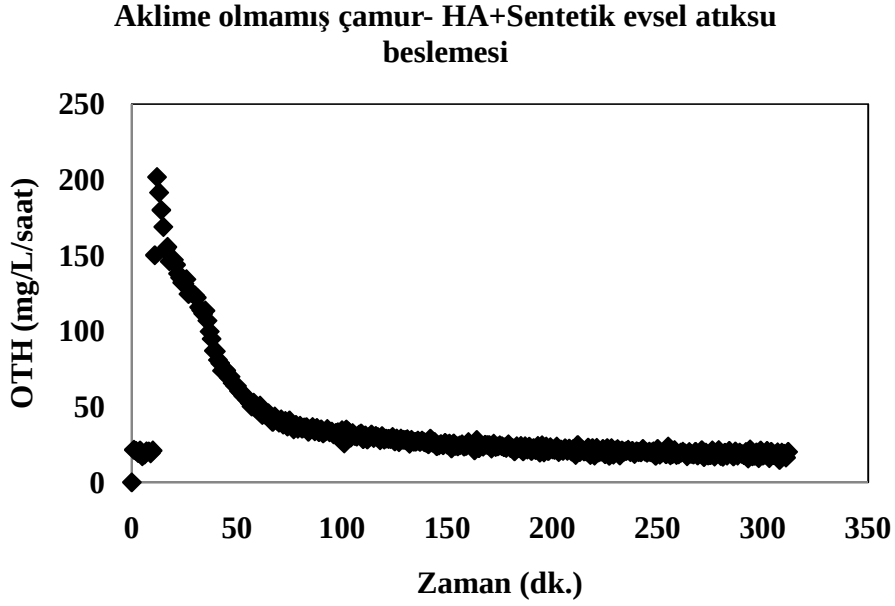
5.3.1.1. HA ile Yürütülen Çalışmalar

HA ile yürütülen respirometrik çalışmalarda aklime olmamış (yalnız pepton çözeltisi ile beslenmiş) biyokütle ile % 50-% 50 (w/w) HA ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile aklime edilmiş biyokütle kullanılarak 4 set deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde aklime olmamış biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise HA-sentetik evsel atıksu karışımı beslenmiş ve OTH profilleri elde edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü set deneylerde ise aklime olmuş biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise HA-sentetik evsel atıksu karışımı beslenerek OTH izlenmiştir. Deneyler sırasında ayrıca KOİ ölçümleri için belirli aralıklarla numuneler alınarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde 2 litrelik aklimasyon reaktöründen alınan 1 litre heterotrofik biyokütle kullanılmış ve sentetik evsel atıksu ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi), HA ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda HA çözeltisi ve 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) eklemeleri yapılmıştır. Bu şartlar altında respirometrik deneyler aklimasyon reaktörleri ile aynı F/M koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aklime olmamış çamur ile yürütülen respirometrik çalışmalarda elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.11 ve 5.12'de verilmiştir.

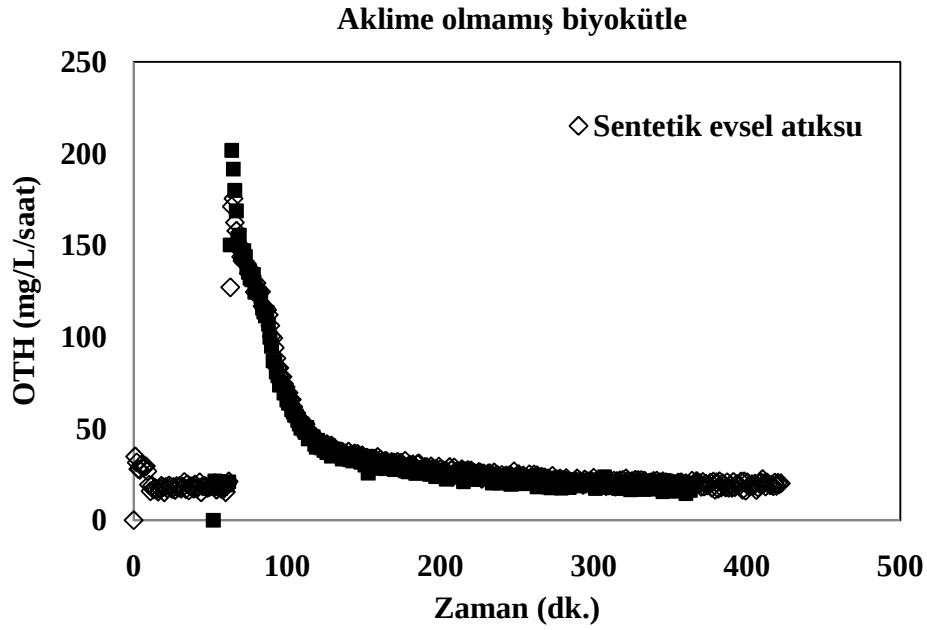


Şekil 5.11. Aklime olmamış çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



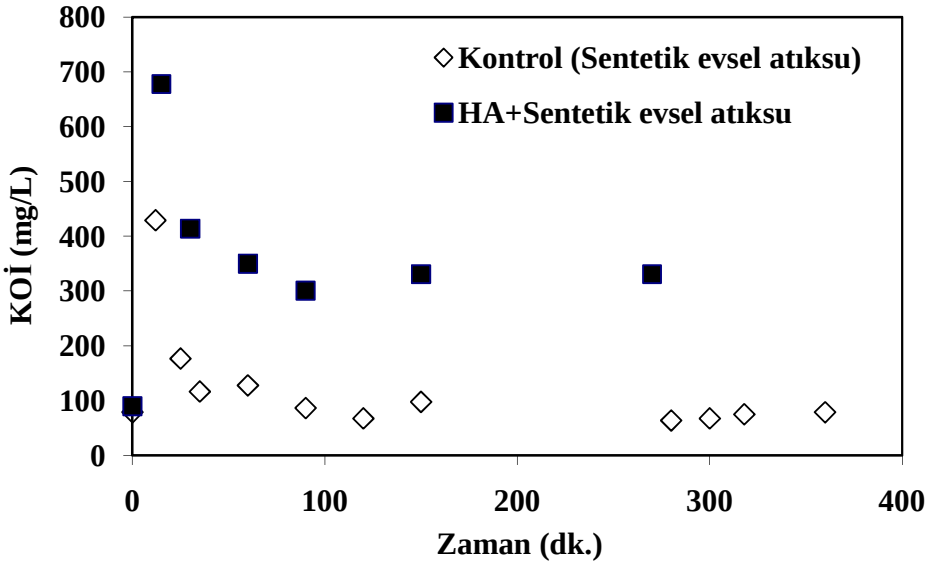
Şekil 5.12. Aklime olmamış çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

Deneysel çalışmalarda aklime olmamış biyokütle için elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.13'de sunulmaktadır.



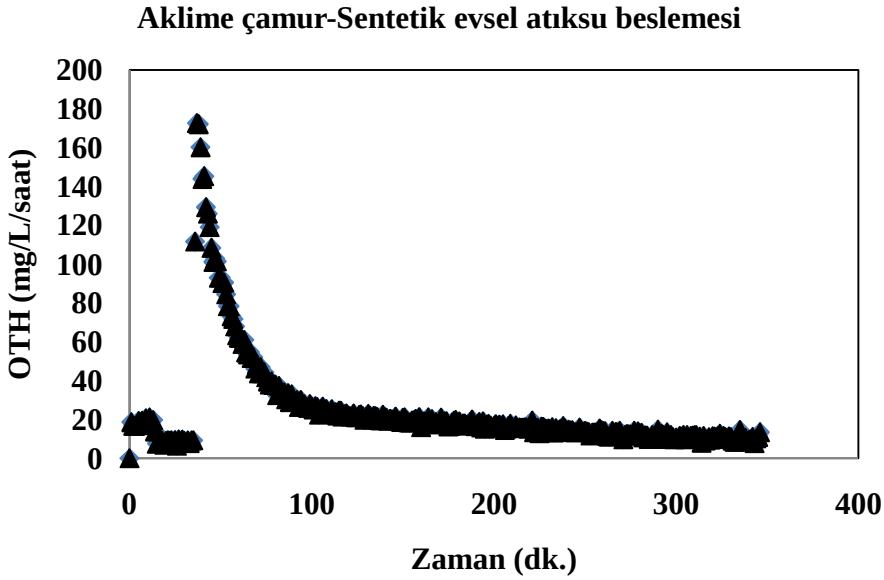
Şekil 5.13. Aklime olmamış çamurda OTH profilleri

Şekil 5.13'ten de görüldüğü gibi, sentetik evsel atıksu ile yapılan besleme ile HA-sentetik evsel atıksu karışımı ile yapılan besleme sonucu aynı OTH profilleri elde edilmiştir. Bir başka deyişle HA eklemesi sentetik evsel atıksuya ait OTH profilini değiştirmemiş ya da inhibe etmemiş, ancak biyokütlenin oksijen tüketimine de katkıda bulunmamıştır. Bu sonuç HA'nın aklime olmamış aktif çamur sisteminde ayrışmadan kaldığını fakat inhibisyona da neden olmadığını göstermektedir. Deneyler sırasında elde edilen KOİ profilleri de bu sonucu doğrular niteliktedir. Şekil 5.14'te verilen KOİ grafiği incelendiğinde HA-sentetik evsel atıksu karışımı ile beslenen set ile sadece sentetik evsel atıksu ile beslenen set arasında 250 mg/L KOİ farkı olduğu görülmektedir. Bu değer başlangıçta da 250 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip HA'nın giderilmeden sistemde kaldığını göstermektedir.

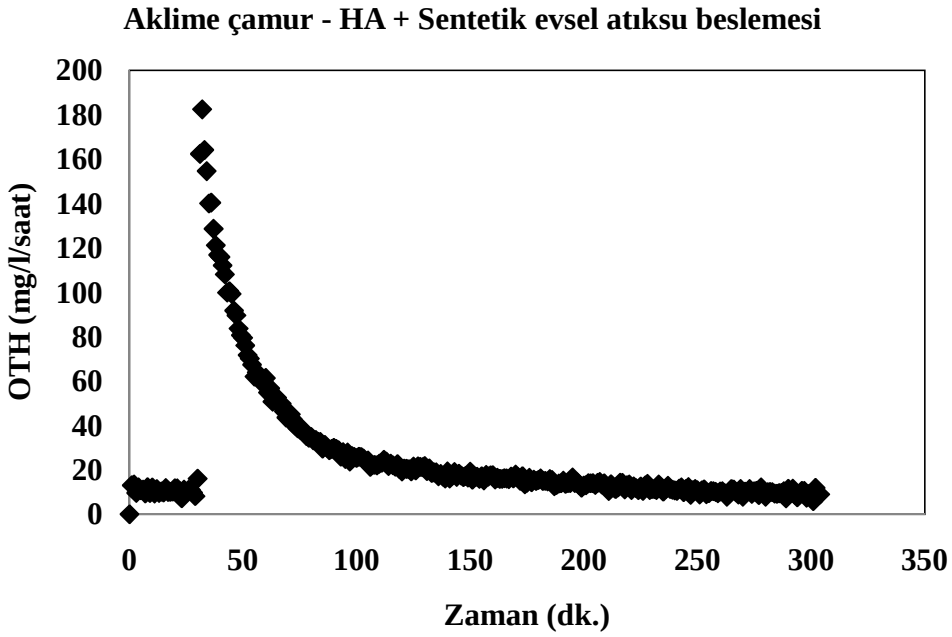


Şekil 5.14. Aklime olmamış çamurda KOİ giderimi

Aklime olmamış çamur ile yürütülen respirometrik çalışmalarla aynı koşullarda HA-sentetik evsel atıksu karışımına aklime olmuş biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen deney setlerinde elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.15 ve 5.16'da verilmiştir.

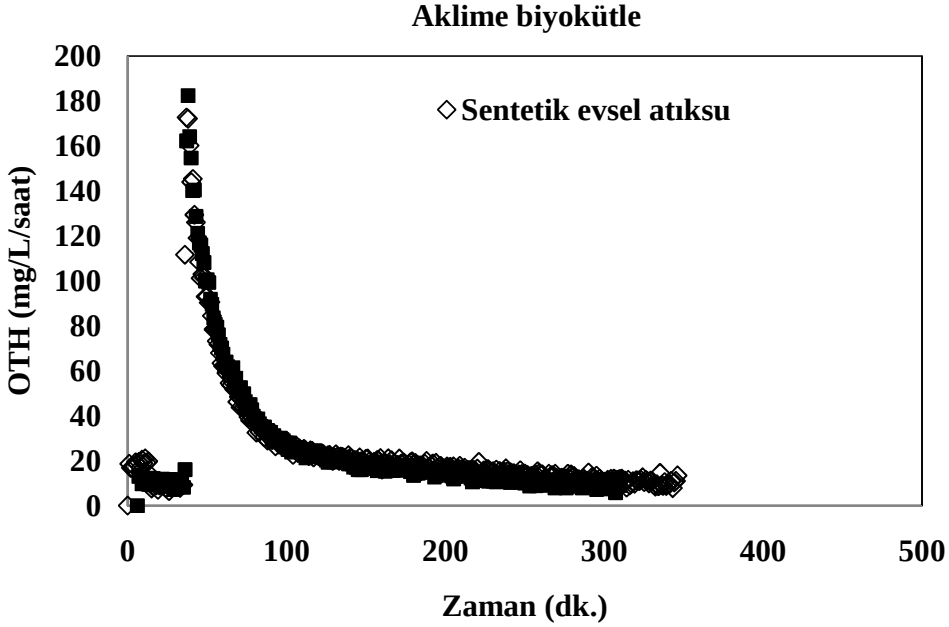


Şekil 5.15. Aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



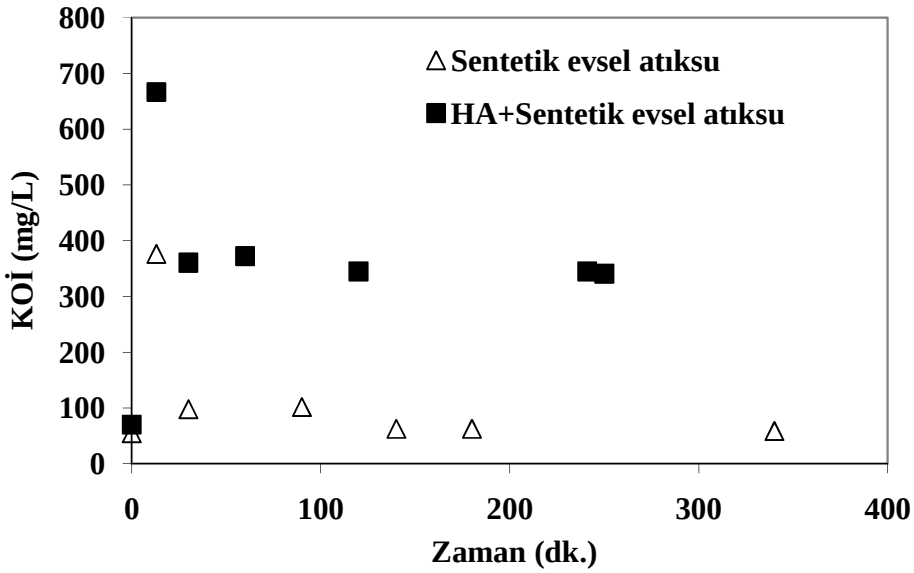
Şekil 5.16. Aklime çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

Deneysel çalışmalarda aklime biyokütle için elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.17'de sunulmaktadır.



Şekil 5.17. Aklime çamurda OTH profilleri

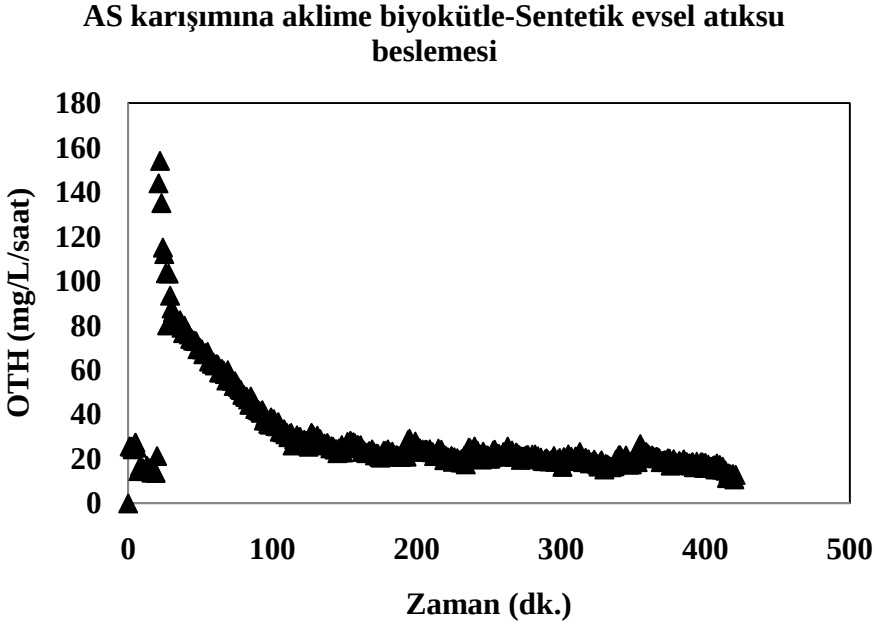
Aklime olmamış biyokütle ile elde edilen sonuçlara benzer olarak, aklime biyokütle ile yapılan deneylerde, Şekil 5.18'den de görüldüğü gibi, sentetik evsel atıksu ile yapılan besleme ile HA-sentetik evsel atıksu karışımı ile yapılan besleme sonucu aynı OTH profilleri elde edilmiştir. Aklime olmuş biyokütle üzerine sentetik atıksuya ek olarak HA eklemesi de, OTH profilini değiştirmemiş ya da inhibe etmemiştir. Bu sonuç HA'nın aklime olmuş aktif çamur sisteminde de ayrışmadan kaldığını ve inhibisyon etkisi göstermediğni kanıtlamaktadır. Şekil 5.18'te verilen KOİ profilleri incelendiğinde HA-sentetik evsel atıksu karışımı ile beslenen set ile sadece sentetik evsel atıksu ile beslenen set arasındaki KOİ farkının HA'nın giderilmeden sistemde kaldığını gösterdiği anlaşılmaktadır.



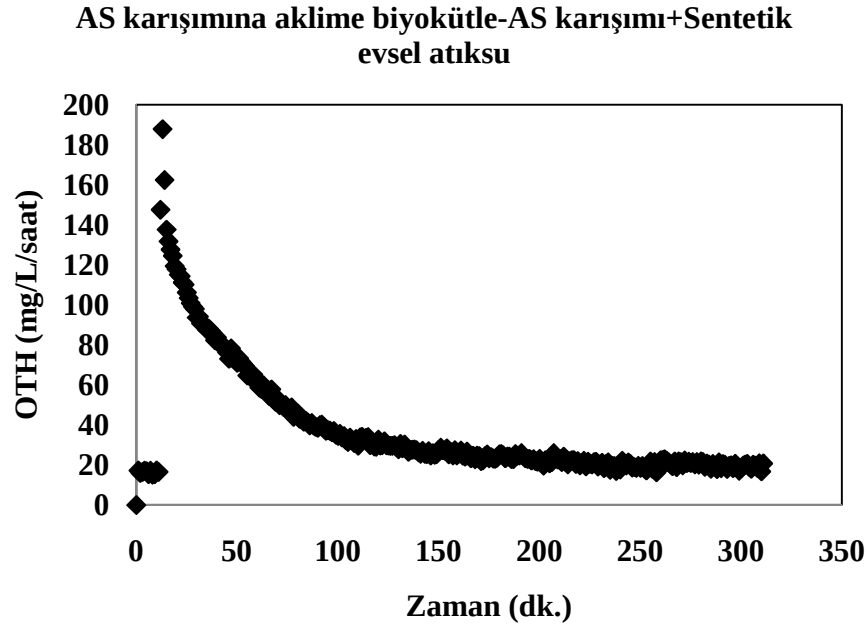
Şekil 5.18. Aklime çamurda KOİ giderimi

5.3.1.2. AS Karışımı ile Yürütülen Çalışmalar

AS karışımı ile aklime edilen biyokütle kullanılarak yürütülen respirometrik çalışmalarda HA ile yürütülen deneylerle aynı koşullarda OTH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deney setlerinde elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.19 ve 5.20'da verilmiştir.

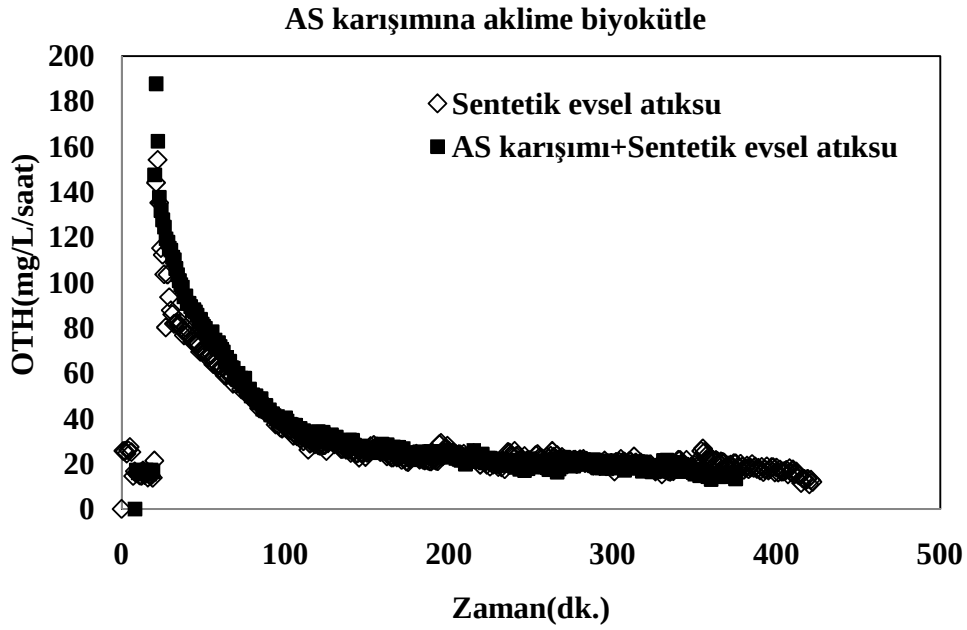


Şekil 5.19. AS karışımına aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



Şekil 5.20. Aklime çamur üzerine AS karışımı - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

AS karışımları ile yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.21'de sunulmaktadır.



Şekil 5.21. Aklime çamurda OTH profilleri

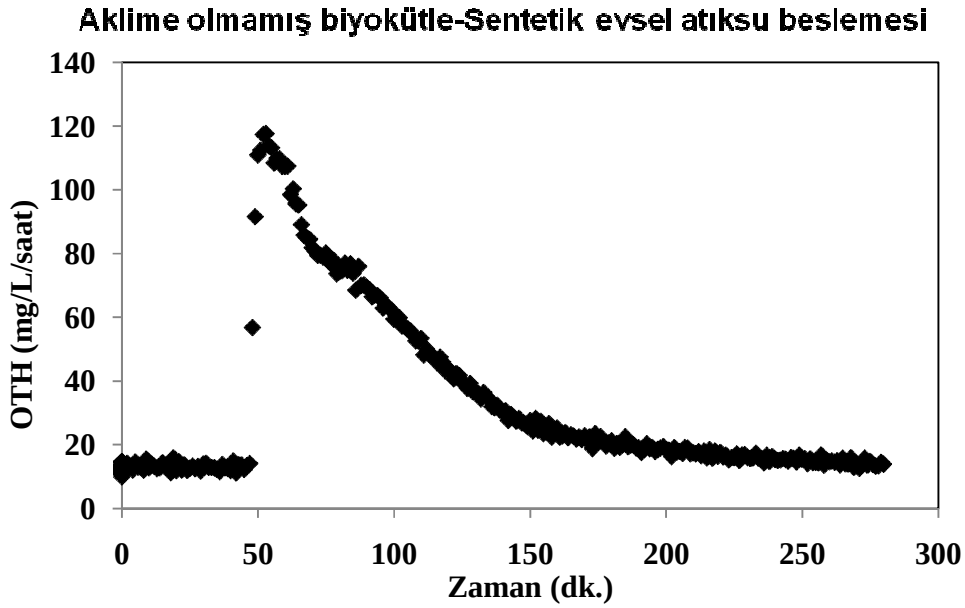
Şekil 5.21'de görüldüğü gibi, AS karışımına aklime biyokütle üzerine sentetik evsel atıksu ve AS-sentetik evsel atıksu karışımı ile yapılan beslemeler sonucu HA ile gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi elde edilen OTH profillerinde önemli farklar gözlenmemiştir. Bu sonuç hazırlanan AS karışımında yer alan diğer asitlerin de HA gibi OTH profilini değiştirmeyecek ya da inhibe etmeyecek şekilde ayrışmadan kaldığını göstermektedir.

5.3.2. YAM (NFEO, YAM Karışımı)

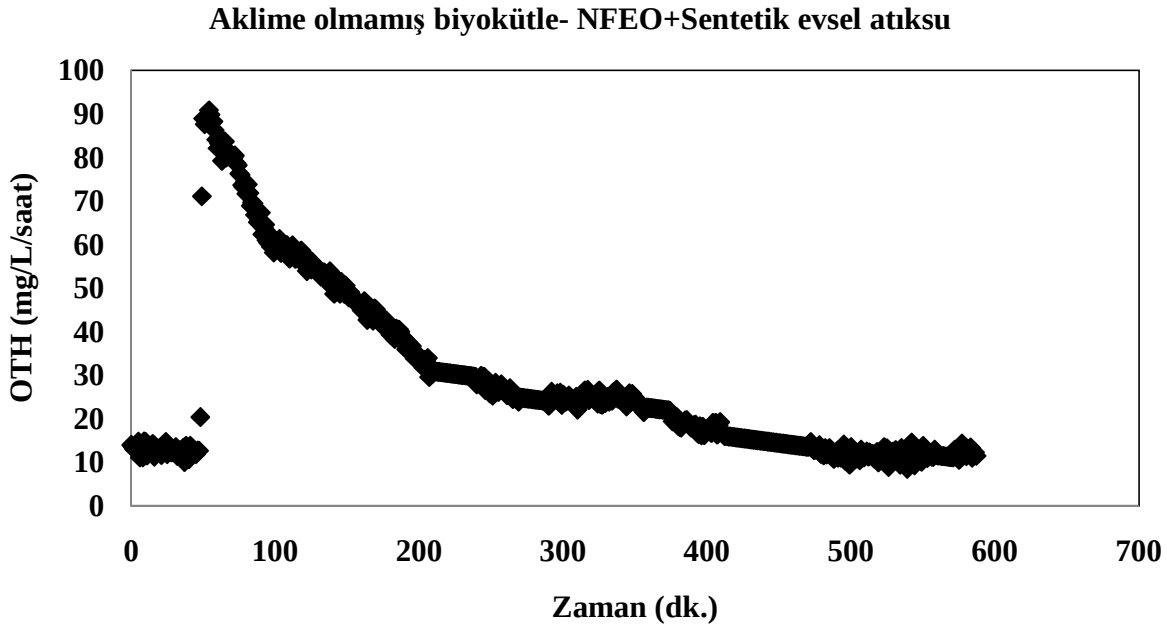
5.3.2.1. NFEO ile Yürütülen Çalışmalar

NFEO ile yürütülen respirometrik çalışmalarda aklime olmamış (yalnız pepton çözeltisi ile beslenmiş) biyokütle ile % 50-% 50 (w/w) NFEO ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile aklime edilmiş biyokütle kullanılarak 4 set deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde aklime olmamış biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı beslenmiş ve OTH profilleri elde edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü set deneylerde ise aklime olmuş biyokütle üzerine önce sentetik evsel atıksu, ikinci sette ise NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı beslenerek OTH izlenmiştir. Deneyler sırasında ayrıca KOİ ve NFEO ölçümleri için belirli aralıklarla numuneler alınarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde 2 litrelik aklimasyon reaktöründen alınan 1 litre heterotrofik biyokütle kullanılmış ve sentetik evsel atıksu ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi), NFEO ve sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) ile yürütülen deneyde 250 mg/L KOİ verecek miktarda NFEO çözeltisi ve 250 mg/L KOİ verecek miktarda sentetik evsel atıksu (pepton çözeltisi) eklemeleri yapılmıştır. Bu şartlar altında respirometrik deneyler aklimasyon reaktörleri ile aynı F/M koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aklime olmamış çamur ile yürütülen respirometrik çalışmalarda elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.22 ve 5.23'de verilmiştir.

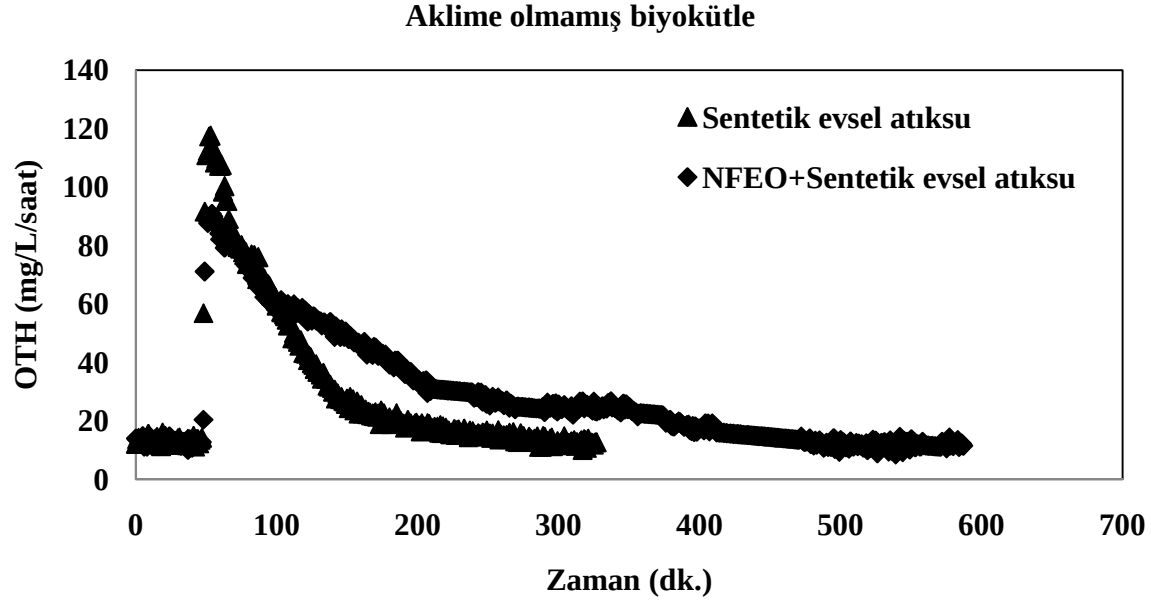


Şekil 5.22. Aklime olmamış çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



Şekil 5. 23. Aklime olmamış çamur üzerine NFEO - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

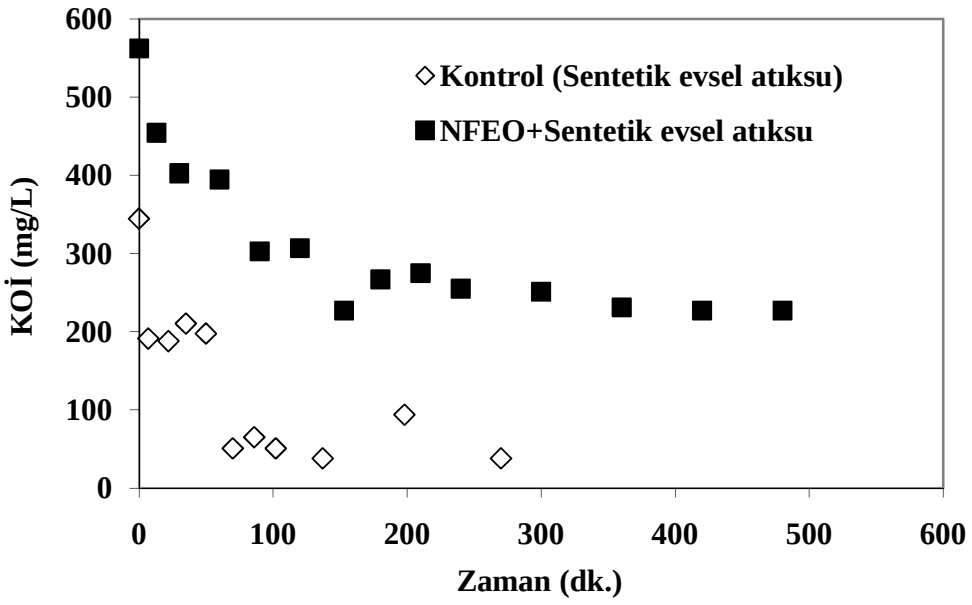
Deneysel çalışmalarda aklime olmamış biyokütle için elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.24'de sunulmaktadır.



Şekil 5.24. Aklime olmamış çamurda OTH profilleri

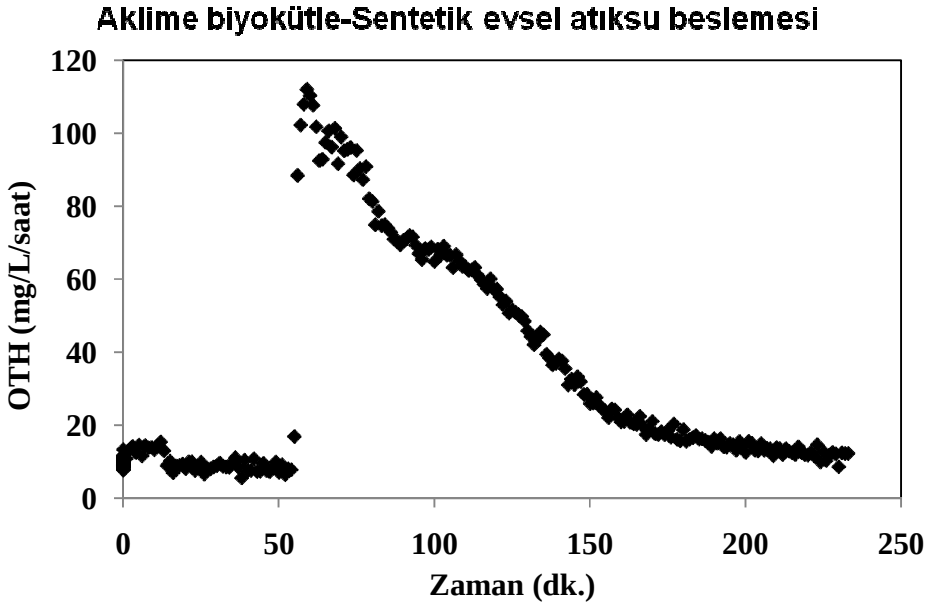
Şekil 5.24'ten görüldüğü gibi, sentetik evsel atıksu ile yapılan besleme ile elde edilen OTH profilinde ayrışabilir substrat biyokütle tarafından 5 saat içinde tüketilirken, sentetik evsel atıksuya ek olarak NFEO çözeltisi eklendiğinde OTH profilinin tekrar içsel solunum seviyesine ulaşması 9 saat sürmektedir. Ayrıca NFEO ve sentetik evsel atıksu karışımı ile besleme yapıldığında OTH profilinin altında kalan alanın, yani substratın ayrışması için toplam olarak tüketilen oksijen miktarının yanlıca sentetik evsel atıksu ile beslenen setten fazla olduğu görülmektedir. Bu durum aklime olmayan biyokütlenin sentetik evsel atıksuyun yanı sıra bir miktar NFEO'yu da giderebildiğini göztermektedir. Ancak profillerden görüldüğü üzere sentetik evsel atıksu çözeltisine NFEO eklendiğinde sentetik evsel atıksuyun içinde bulunan ayrışabilir KOİ fraksiyonları daha yavaş giderilmekte, başka bir deyişle NFEO eklemesi aklime olmamış çamurda inhibisyon etkisi yaptığını göstermektedir.

Deneyler sırasında elde edilen KOİ profilleri Şekil 5.25'te verilmiştir. KOİ grafiği incelendiğinde NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı ile beslenen set ile sadece sentetik evsel atıksu ile beslenen set arasında 190 mg/L KOİ farkı olduğu görülmektedir. Bu değer başlangıçta da 250 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip NFEO'nun yaklaşık % 25'inin sistemde giderildiğini göstermektedir.

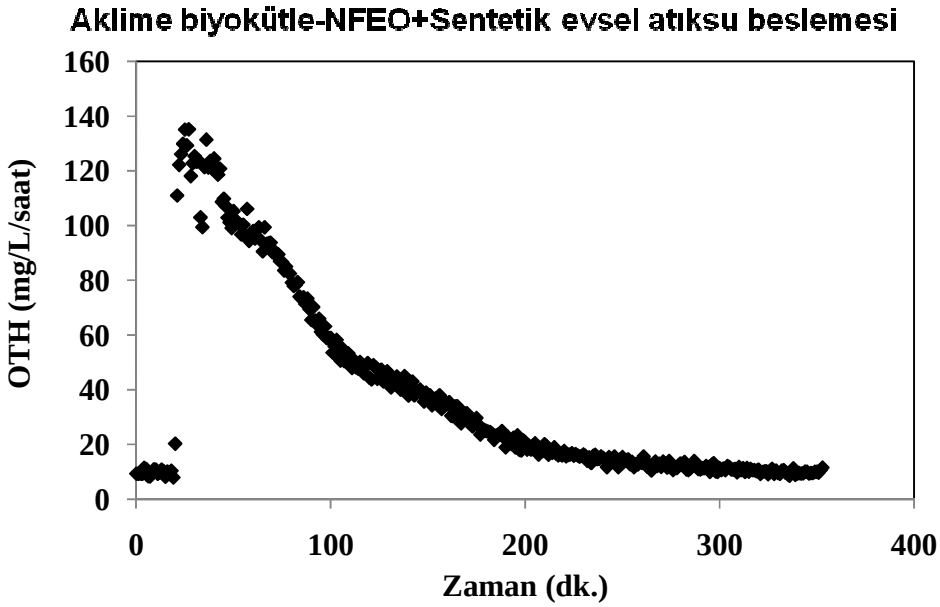


Şekil 5.25. Aklime olmamış çamurda KOİ giderimi

Aklime olmamış çamur ile yürütülen respirometrik çalışmalarla aynı koşullarda NFEO-sentetik evsel atıksu karışımına aklime olmuş biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen deney setlerinde elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.26 ve 5.27'de verilmiştir.

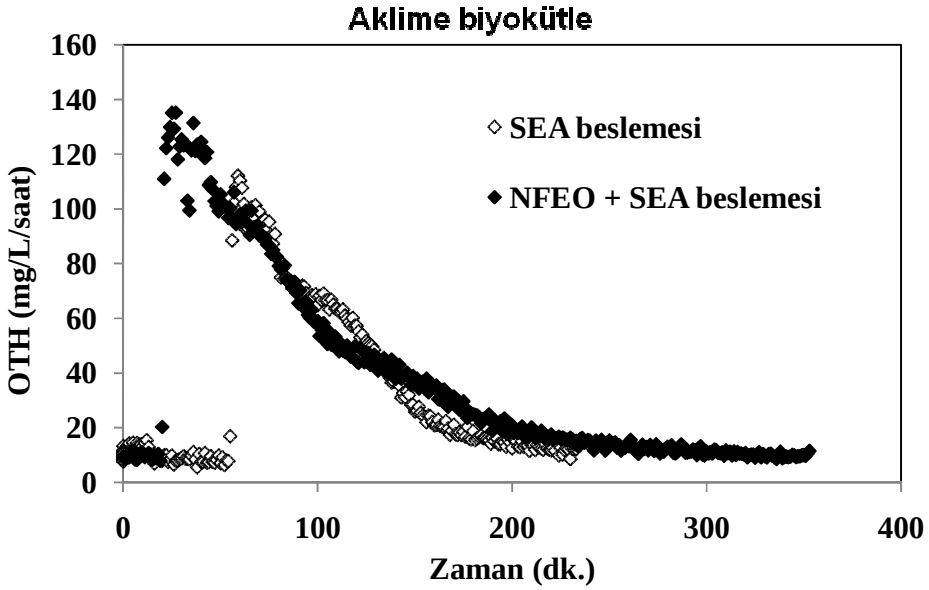


Şekil 5.26. Aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



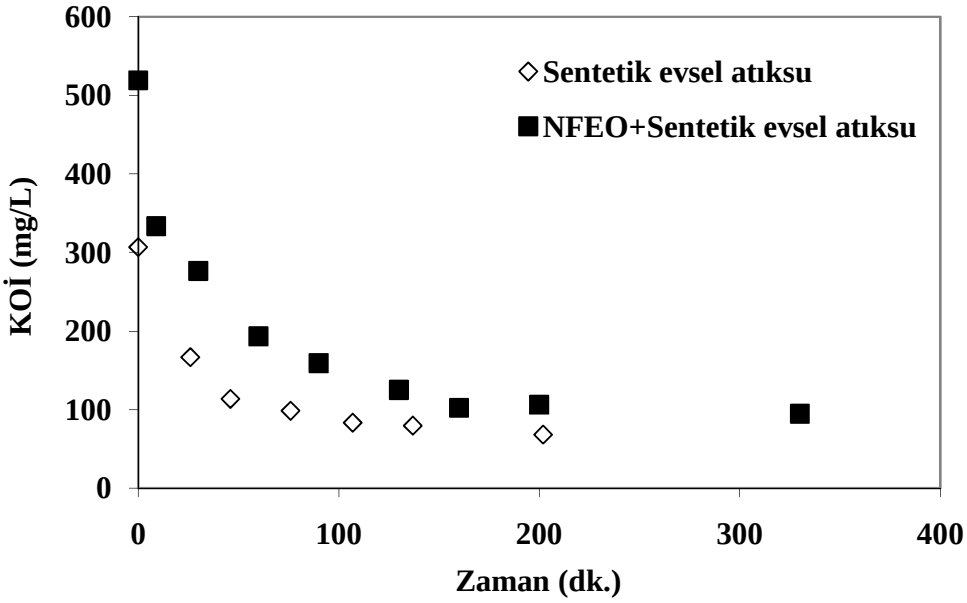
Şekil 5.27. Aklime çamur üzerine HA - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

Deneysel çalışmalarda aklime biyokütle için elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.28'de sunulmaktadır.

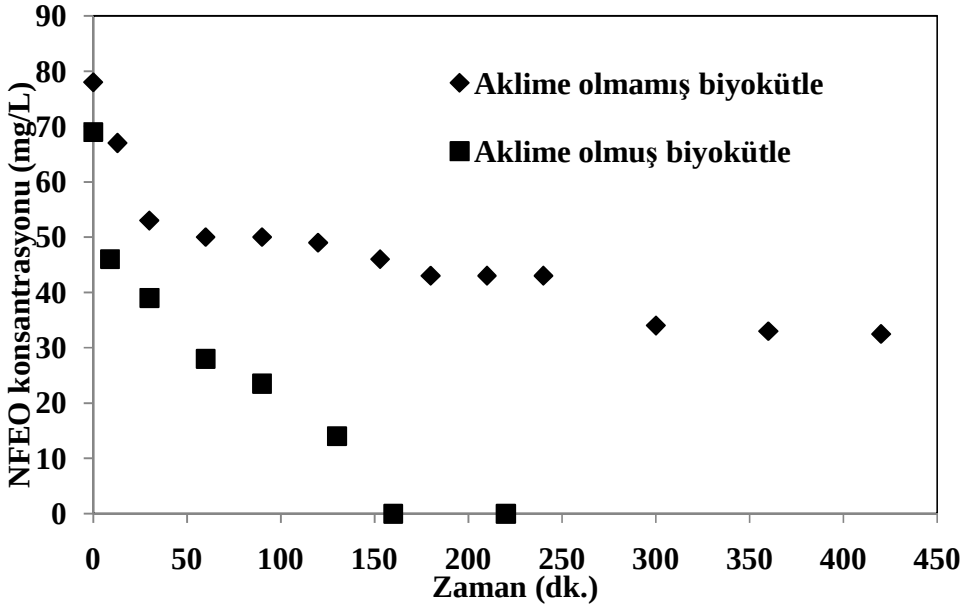


Şekil 5. 28. Aklime çamurda OTH profilleri

Aklime olmamış biyokütle ile elde edilen sonuçlara benzer olarak, aklime biyokütle ile yapılan deneylerde, Şekil 5.28'ten de görüldüğü gibi, NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı ile yapılan besleme sonucu elde edilen OTH profili altındaki alan, yani bu sette tüketilen toplam oksijen miktarı, yalnızca sentetik evsel atıksu ile yapılan beslemeden daha büyüktür. Aklime olmuş biyokütle ile yapılan deneylerde NFEO eklenmiş ve eklenmemiş sistemlerdeki oksijen tüketimleri arasındaki fark aklime olmamış sistemdekinden daha fazladır. Bu da aklimasyonun NFEO'nun biyolojik olarak giderimi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca aklimasyon sonucu NFEO'nun inhibisyon etkisinin aklime olmamış biyokütle üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi kadar etkin olmadığı görülmektedir. Şekil 5.29'da verilen KOİ profilleri incelendiğinde NFEO-sentetik evsel atıksu karışımı ile beslenen set ile sadece sentetik evsel atıksu ile beslenen set arasındaki KOİ farkının oldukça azaldığı ve eklenen NFEO'nun hemen hemen tamamının giderildiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç, aklime olmuş ve olmamış biyokütle ile yapılan respirometrik deneyler sırasındaki NFEO ölçümleri (Şekil 5.30) tarafından da desteklenmektedir.



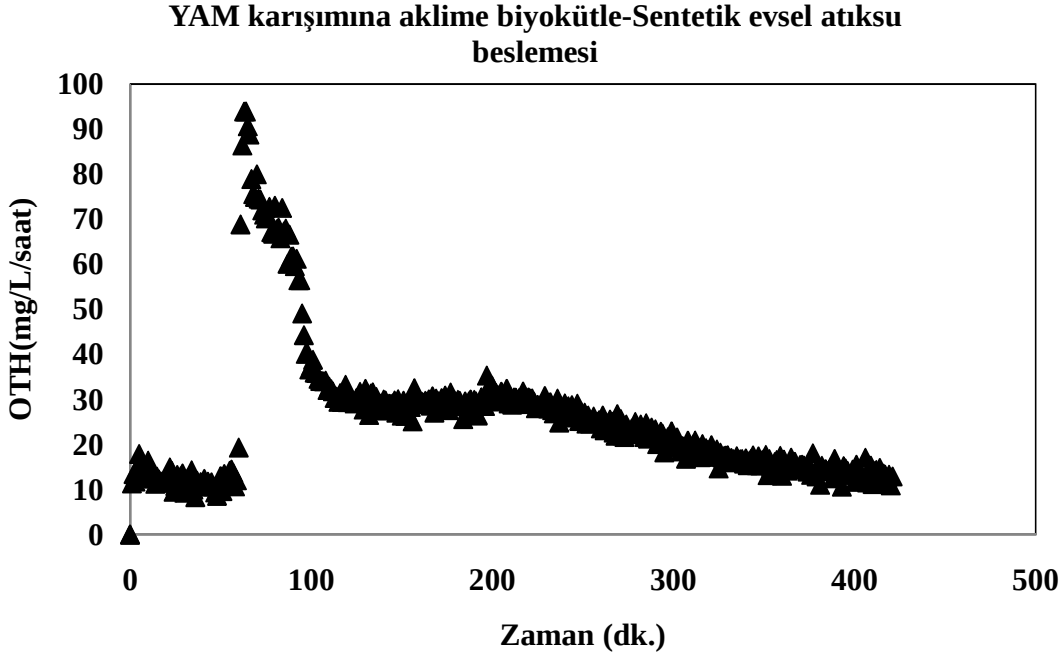
Şekil 5.29. Aklime çamurda KOİ giderimi



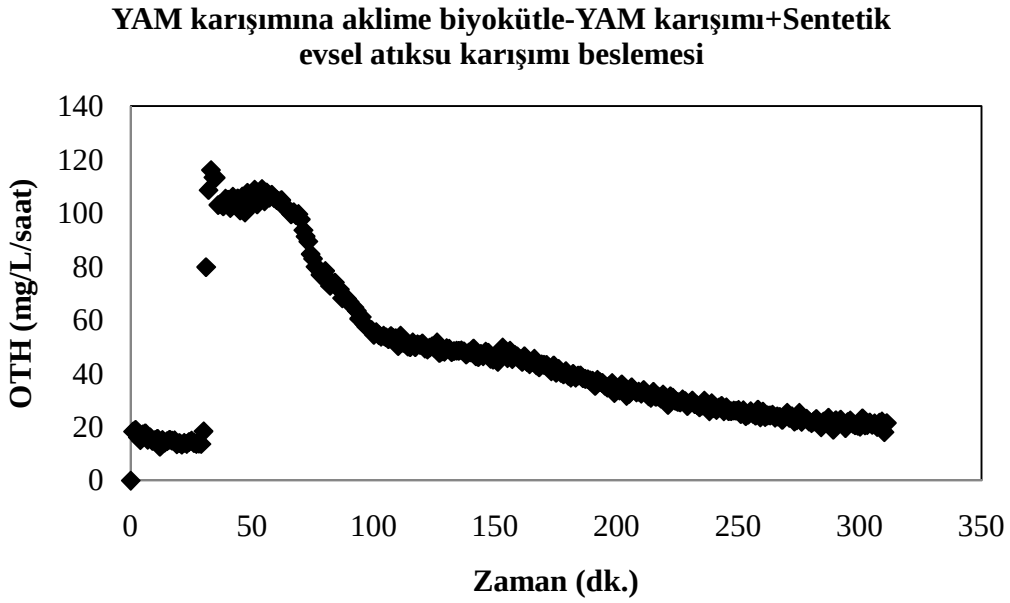
Şekil 5.30. Respirometrik deneyler sırasındaki NFEO giderimi

5.3.2.2. YAM Karışımı ile Yürütülen Çalışmalar

YAM karışımı ile aklime edilen biyokütle kullanılarak yürütülen respirometrik çalışmalarda NFEO ile yürütülen deneylerle aynı koşullarda OTH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deney setlerinde elde edilen OTH grafikleri Şekil 5.30 ve 5.31'de verilmiştir.

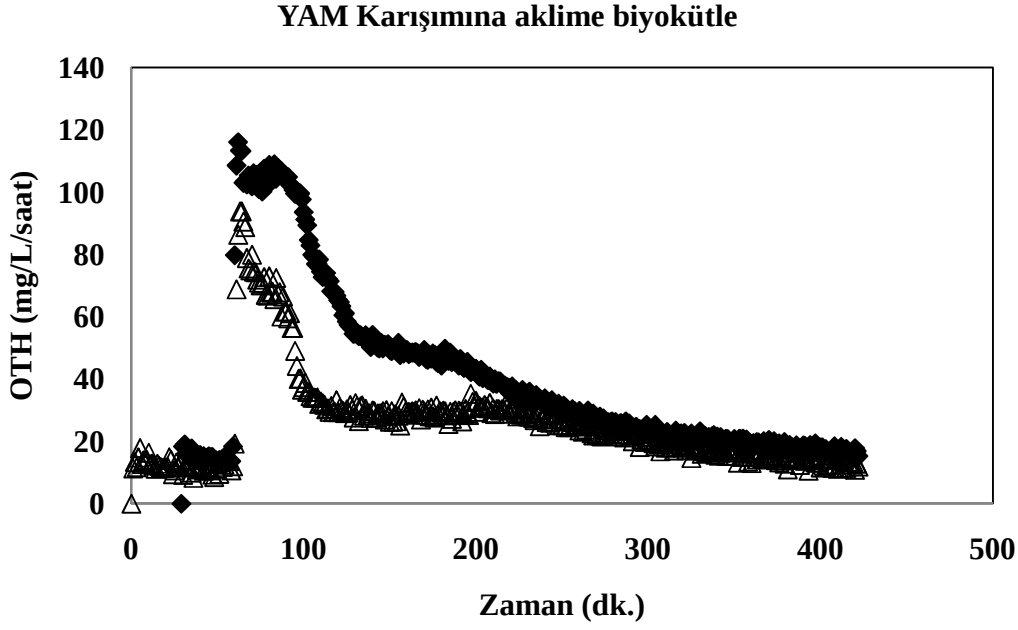


Şekil 5.31. YAM karışımına aklime çamur üzerine sentetik evsel atıksu beslemesi



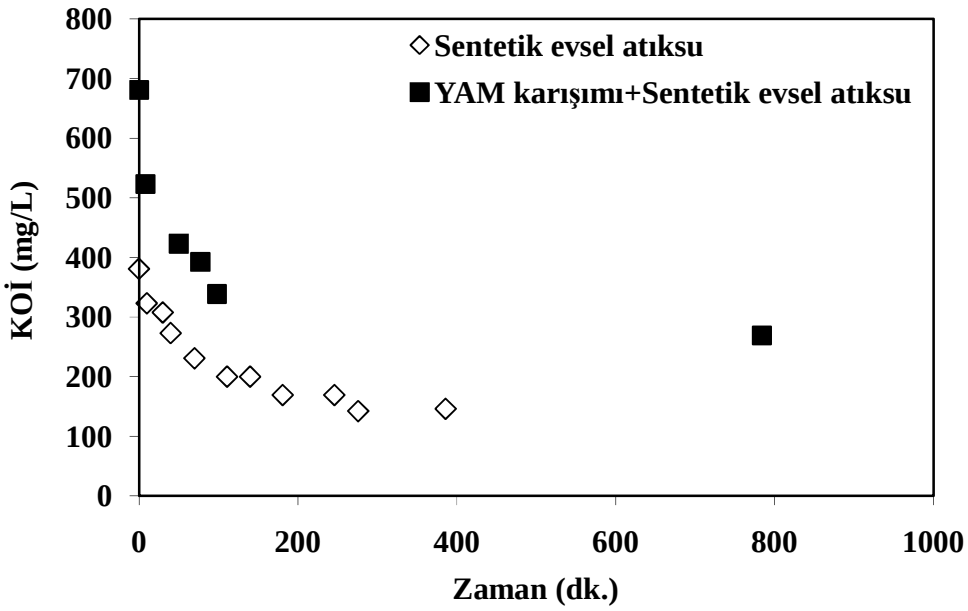
Şekil 5.32. Aklime çamur üzerine YAM karışımı - sentetik evsel atıksu karışımı beslemesi

YAM karışımları ile yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen OTH sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.32'de sunulmaktadır.



Şekil 5.33. YAM karışımı ile beslenmiş aklime çamurda elde edilen OTH profilleri

Şekil 5.34’de görüldüğü gibi, YAM karışımına aklime biyokütle üzerine sentetik evsel atıksu ve YAM-sentetik evsel atıksu karışımı ile yapılan beslemeler sonucu, NFEO ile gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi, YAM karışımı eklendiğinde elde edilen OTH profili altındaki alan sadece sentetik evsel atıksu beslendiğinde elde edilen profilin altındaki alandan daha büyüktür. Başka bir deyişle YAM karışımı eklendiğinde sistemde daha fazla oksijen tüketilmekte ve YAM karışımı biyokimyasal olarak ayrışmaktadır. Bu sonuç Şekil 5.34’te verilen KOİ profilleri ile de desteklenmektedir. KOİ giderimlerinden de görüleceği üzere YAM karışımı da sistemde büyük oranda giderilmektedir. OTH ve KOİ verileri değerlendirildiğinde, YAM karışımının sistemde inhibisyon etkisi yaratıp yaratmadığı doğrudan belirlenememektedir, bu etkiler ancak YAM karışımının biyokimyasal ayrışma mekanizmasının tanımlanması ve modelleme çalışmaları sonucu değerlendirilebilecektir.



Şekil 5.34. YAM karışımı ile beslenmiş aklime çamurda KOİ giderimi

5.4. AS ve YAM'in Biyolojik Arıtılabilirliklerinin Respirometrik Yöntemlerle Modellenmesi

Çalışmada kullanılan modelin yapısı; aerobik koşullar altındaki organik karbon dengesini basit bir şekilde yorumlama olanağı sağlayan ve içsel solunum için modifiye edilmiş ASM1'in temel yapısını esas almaktadır. Tablo 5.3'de matris formatında (Henze ve diğ, 1987) görüldüğü gibi model başlıca ana bileşenleri ve özellikle deneylerde kullanılan 2 organik karbon kaynağı (SEA ve NFEO) için gerçekleşen biyokimyasal prosesleri kapsamaktadır. Heterotrofik biyokütlenin, X_H, iki karbon kaynağını da kullanabildiği kabul edilmiştir. Model sentetik evsel atıksuyu iki başlıca KOİ bileşeni; kolay ayrışabilen KOİ, S_S, ve yavaş ayrışabilen KOİ , X_S olarak tanımlamıştır. Bu yaklaşım daha önce aynı substrat üzerinde yapılmış çalışmalardan farklılık göstermiş; ayrışabilir KOİ bileşenlerinin tanımlanmasıyla (Orhon ve diğ., 2009a; 2010), NFEO biyolojik ayrışabilirliği modelde daha iyi vurgulanmıştır. Biyokimyasal proses içeriğinde içsel solunum çerçevesinde; mikrobiyal büyüme S_S, X_S'in hidrolizi ve X_H'ın içsel solunumu yer almaktadır. Mikrobiyal ürünlerin açığa çıkması X_H'daki ölüm oranıyla ilişkili f_E bileşeninin kullanımına bağlıdır (Orhon ve diğ., 2009a; 2010). NFEO'un sentetik substrata olan inhibitör etkisini yansıtan kinetik ifadeleri kapsayan mikrobiyal büyüme ve hidroliz prosesleri Tablo 5.3'de görülmektedir. Esas olarak, inhibitörün yapısı ve özellikleri aktif çamur sisteminin metabolik proseslerinin inhibisyon mekanizmasının tanımlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. İnhibitör ve substratın benzer yapılara sahip olduğu durumlarda her ikisi de çoğalmada kullanılan enzimler için rekabet eder ve bundan dolayı rekabetli (compatitive) inhibisyon durumunda enzimlerin substrata eğilimleri azaldığından inhibisyon etkisi gözlenmektedir. NFEO ve sentetik substrat karışımında NFEO'daki alkil grubuyla sentetik substratın benzer yapısı çoğalmada kullanılan enzimler için rekabet eder. Lineer alkil sulfonatlar (LAS) ile ilgili önceki sonuçlara benzer olarak, büyüme prosesinde rekabetli inhibisyon, ana inhibisyon mekanizması olarak beklenmektedir- NFEO sisteminde substrat yarı-saturasyon katsayısı (K_S) sentetik substratlar için artar (Karahan, 2010). Nonyonik YAM ve metabolitlerinin çok yaygın görülmeyen bir inhibisyona (rekabet etmeyen-uncompetitive inhibition) sebep oldukları gözlenmiştir; bu tür inhibisyonda, inhibitör serbest enzim yerine enzim-substrat kompleksine bağlandığı için biyokimyasal reaksiyonlarda hız ve yarı-satürasyon katsayıları azalır (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2008). Bunun yanı sıra AFEO'ların etoksilat gruplarındaki uzun

zincirler rekabetsiz (non-competitive) inhibisyondaki bozunma hızını azaltır (Mezzanotte ve diğ., 2003). Sentetik substrat ve inhibitör (NFEO) varlığında ikisinin de hidroliz olması ve hidrolitik enzimlerin de rekabetsiz kullanılması durumunda rekabetsiz (non- competitive) inhibisyon etkin inhibisyon mekanizmasıdır.

Modelin ikinci kısmında literatürde daha önce yapılmış çalışmalar esas alınarak ve deneysel sonuçların ışığında NFEO'nun biyolojik ayrışabilirliği tanımlanmıştır. Bu mekanizmada NFEO'nun (C_{NFEO}) öncelikle adsorpsiyon/oksidative kırılma mekanizması ile daha kolay ayrışabilen KOİ fraksiyonuna- $S_{S,NFEO}$ ve yavaş ayrışan çözünmüş ve hidroliz olması gereken KOİ fraksiyonuna $S_{H,\ NFEO}$ dönüşmektedir. Bu mekanizma birinci derece reaksiyon kinetiği ile tanımlanmıştır.

Biyolojik ayrışabilirlik deneylerindeki kalan KOİ değerleri; içsel solunumdan kaynaklanan çözünebilir mikrobiyal ürünlerin (S_P) ve deneysel koşullar altında biyolojik olarak ayrışmayan giriş bileşiğinin ($S_{I,NFEO}$) kombinasyonu olarak ifade edilir.
Respirometrik deneyler sentetik substrat ve sentetik substrata NFEO karışımının ilave edilmesiyle yürütülmüş besleme öncesi aklime olmuş ve olmamış biyokütlerin içsel solunumu yeterli sürede havalandırılarak içsel solunum OTH değerlerinin gözlemine dayanmaktadır.

Benzer şekilde aynı deneysel çalışma YAM karışımı ile gerçekleştirilmiş ve NFEO için tasarlanan model YAM karışımı içinde uygulanmıştır.

Tablo 5.3. Sentetik substrat karışımı- NFEO sisteminin model matrisi

Prosesler	**S_{O2}**	**S_S**	**$S_{S,NFEO}$**	**$S_{H,NFEO}$**	**$S_{I,NFEO}$**	**S_P**	**X_S**	**C_{NFEO}**	**X_H**	**Rate**
Adsorpsiyon/Oksidatif Kırılma			α	1-α	$f_{I,NFEO}$			-(1-$f_{I,NFEO}$)		$k_{OCL}C_{NFEO}$
Sentetik Substratın Hidrolizi (rekabetsiz inhibisyon)		1					-1			$I_{NC} * k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H$
Sentetik Substrat üzerinde çoğalma (rekabetli inhibisyon)	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$							1	$\mu_H \frac{S_S}{K_S * I_C + S_S} X_H$
NFEO'nun hidrolizi			1	-1						$k_{h,NPEO} \frac{S_{H,NFEO}/X_H}{K_{X,NFEO} + S_{H,NFEO}/X_H} X_H$
$S_{S,NFEO}$ üzerinde çoğalma	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-\frac{1}{Y_H}$						1	$\mu_{H,NFEO} \frac{S_{S,NFEO}}{K_{S,NFEO} + S_{S,NFEO}} X_H$
İçsel Solunum	-(1-f_{ES})					f_{ES}			-1	$b_H X_H$

$I_{NC} = \frac{1}{(1 + \frac{I_{NFEO}}{K_{I,NC}})}$ $I_C = (1 + \frac{I_{NFEO}}{K_{I,C}})$ $I_{NFEO} = S_{H,NFEO}$

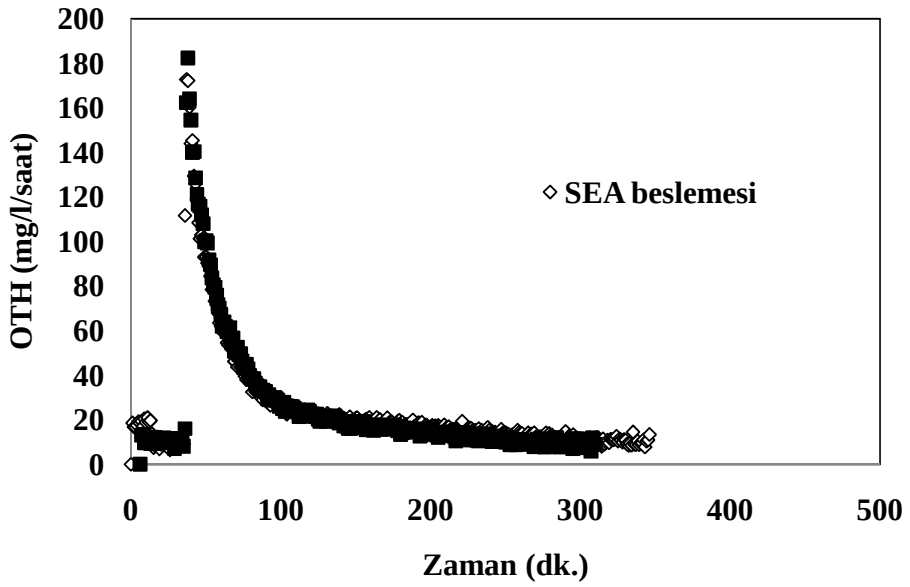
320

5.4.1. AS (HA, AS Karışımı)

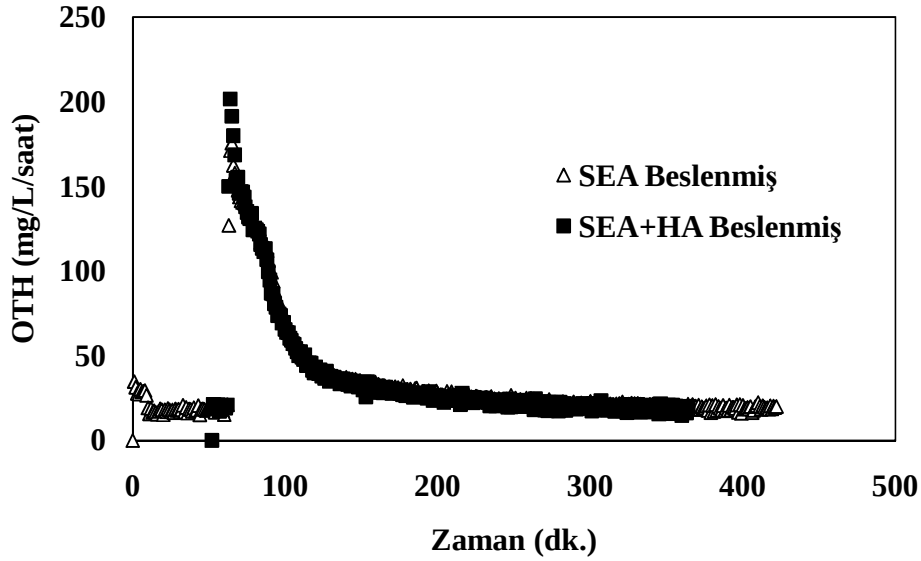
AS karışımları ve HA ile gerçekleştirilen respirometrik deneyler bu maddelerin gerek aklime olmuş, gerekse aklime olmamış sistemde ayrışmadan kaldığını ancak bu bileşiklerin aktif çamur sistemleri üzerinde herhangi bir inhibisyon etkisi yapmadığı belirlenmiştir. Bu bileşikler biyolojik sistemde hiç bir değişime uğramadan sistemi terk ettiklerinden ve sistemi herhangi bir şekilde etkilemediğinden bu bileşikler için biyokimyasal modelleme çalışması yapılmamıştır.

Proje kapsamında çalışılan AS'ların biyolojik arıtılabilirliklerinin respirometrik yöntemlerle modellenmesi için 24 saatlik aklime olmuş biyokütle üzerinde yapılan biyoarıtılabilirlik deneylerinde HA, KOİ ve TOK (mg/L) konsantrasyonlarındaki değişim incelendiğinde 12. saatin sonunda HA konsantrasynundaki azalmanın % 16 seviyesinde kaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden organik madde giderimi HA'ın biyolojik olarak ayrışabilen kısmıyla sınırlı kalmıştır. Bu yüzden ortamda sadece SEA tüketimi gerçekleşmiştir.

HA ve SEA ile aklime edilmiş biyokütle ile yapılan respirometrik deney çalışmasının sonucu Şekil 5.34'de gösterilmiştir. Sadece SEA ile beslenmiş biyokütlenin oksijen tüketim hızıyla, HA ve SEA ile beslenmiş biyokütlenin oksijen tüketim hızı birbiriyle aynı olduğundan dolayı modelleme yapılmasına gerek duyulmamıştır.



Şekil 5.35. HA ile aklime olmuş çamura SEA beslemesi ve SEA+HA karışımı beslemesi sonucu elde edilen OTH değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 5.36. SEA ile aklime olmuş çamura SEA beslemesi ve SEA+HA karışımı beslemesi sonucu elde edilen OTH değerlerinin karşılaştırılması

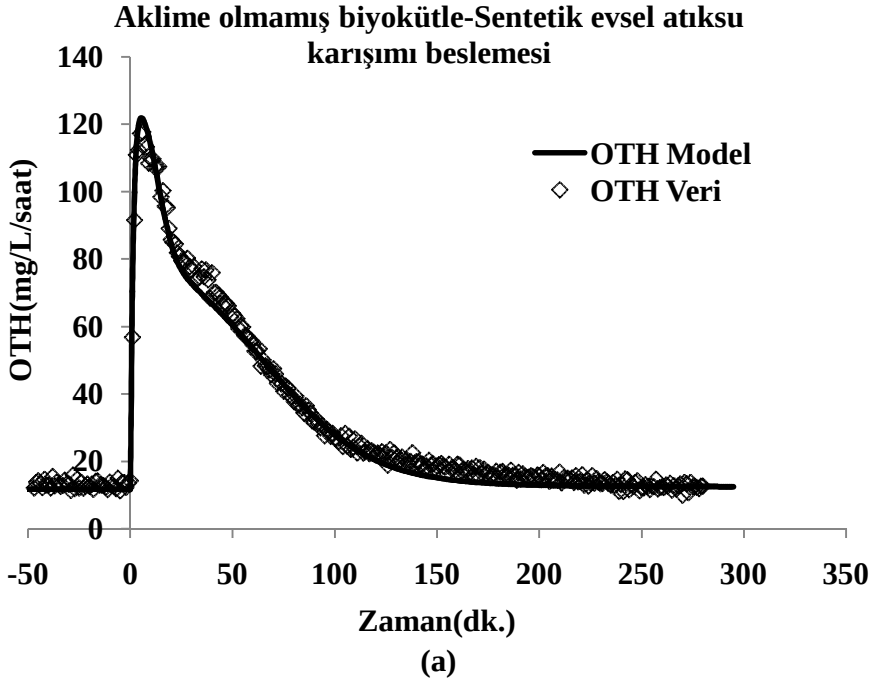
5.4.2. YAM (NFEO, YAM Karışımı)

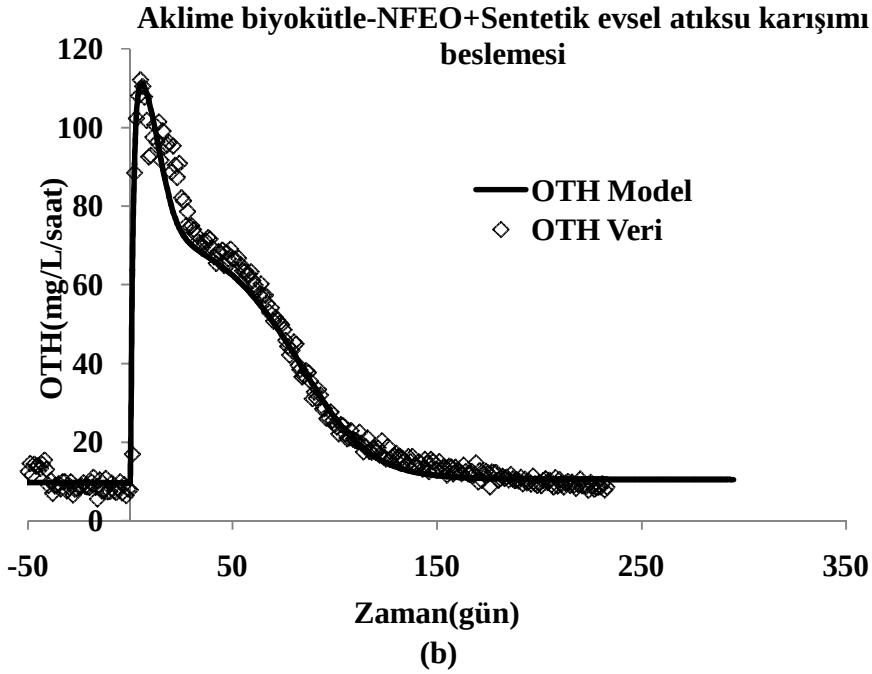
Kullanılan modelin kalibrasyonu 4 farklı respirometrik deneyden elde edilen OTH profilleri yardımıyla yapılmıştır. 2 OTH profili aklime olmuş ve olmamış biyokütlelerde sentetik substratın tüketimini yansıtmaktadır (Şekil 5.37). Kalan 2 profil aynı aklime olmuş ve olmamış biyokütle ile yapılan fakat sentetik substrat ve NFEO karışımı ile beslenen profilleri içermektedir (Şekil 5.38). Besleme giriş F/M oranı ile aklimasyon reaktörlerindeki ile aynı olacak şekilde yapılmıştır. Besleme çözelti hacimleri 250 mg/L KOİ içerecek şekilde sentetik substrat ve 250 mg/L KOİ eşdeğerine sahip 114 mg /L NFEO içerecek şeklinde NFEO çözeltisi ile beslenmiştir. Önerilen modelin dinamik simülasyonları Aquasim programı ile gerçekleştirilmiştir (Reichert ve diğ., 1998). Program önerilen modelde tanımlanmış non-lineer diferansiyel denklemlerin anlık numerik çözümlerini sağlamaktadır. Bu program bir iterative numerik integrasyon methodu kullanır; her iterasyon adımında model parametreleri dinamik simülasyon ve gerçek zaman verilerine dayanan uyumlu model çıktıları ile manuel olarak kalibre edilir.

Simülasyonda önce ilk 2 test olan aklime olmuş ve olmamış biyokütle üzerinde sentetik substrat beslemesi gerçekleştirilmiştir. Sentetik substratla beslenen sistem için kinetik ve stokiyometrik katsayıların değerleri daha önceden gerçekleştirilmiş çalışmalardan seçilmiştir

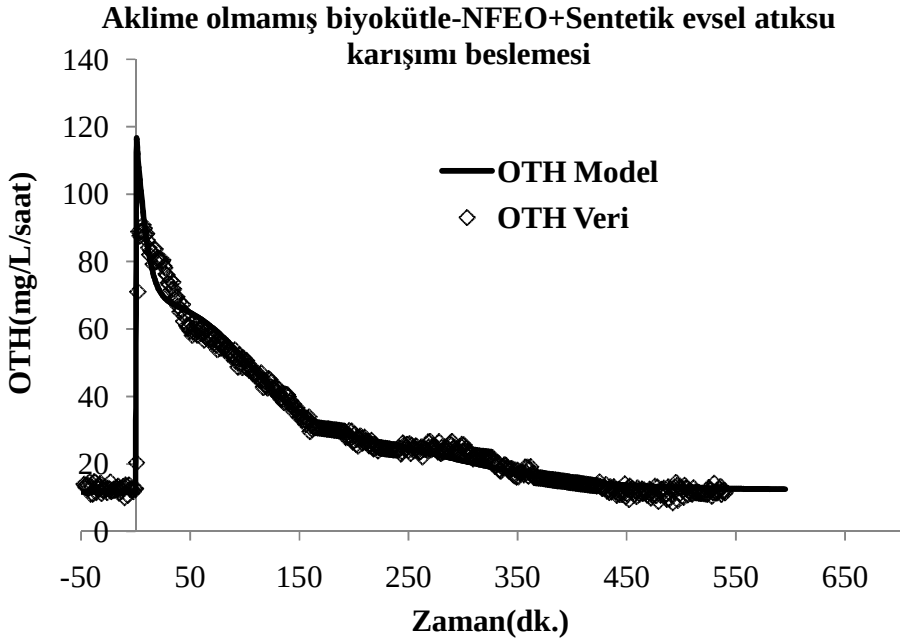
(Insel ve diğ., 2006; Karahan, 2010). Seçilen paramatrelerin değerleri için en iyi sonuçlara sahip yöntem olan en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Simülasyonun ikinci adımında sentetik substrat-NFEO karışımının beslenmesiyle yapılmıştır. Simülasyonlarda, sentetik atıksu için elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayıların sentetik atıksu-NFEO karışımı için yapılan çalışmalarda aynen kullanılmış, yalnızca NFEO inhibisyon katsayılarını belirlemek için modelin verilere en iyi uyduğu değerler kullanılmıştır. 4 durum için tanımlanmış, biyolojik ayrışabilirlik ve inhibisyon mekanizmalarının kinetik ve stokiyometrik katsayıları Tablo 5.4'te gösterilmiştir. Dinamik simülasyonlar model sonuçlarını OTH, KOİ ve NFEO analiz datalarının bir arada modellenmesi ile elde edilmiştir. Respirometrik deneyler için chi-kare değerleri aklime olmamış biyokütlede sentetik substratla beslenmiş için set için 90.278, sentetik substrat ve NFEO karışımı için 586.599 bulunmuştur. Aklime olmuş biyokütle için chi-kare değerleri ise; senetetik substratla beslenmiş set için 232.205 ve sentetik substrat ve NFEO karışımı ile beslenmiş set için 317.339 bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki sistem için model simülasyonu sentetik substrat ve NFEO karışımı ile beslenmiş sistemler için model simülasyonlarında aklime olmamış sistem için % 1.09 ortalama hata aralığında ve aklime olmuş sistem için % 0.93 ortalama hata aralığında olduğundan başarılı bulunmuştur. Benzer şekilde sadece sentetik substrat ile besleme yapıldığında, aklime olmamış ve aklime olmuş biyokütleler için sırasıyla ortalama hata yüzdeleri 0.53 ve 0.90 bulunmuştur.

Kullanılan model Şekil 5.36 ve 5.37 'te görüldüğü gibi başarılı bir şekilde kalibre edilmiş, simülasyon sonuçları deneysel OTH profillerini en iyi şekilde temsil ederek aklime olmamış ve aklime olmuş biyokütleye uygulanabilir stokiyometrik ve kinetik katsayılar tanımlanmıştır. Şekil 5.37'de görülen model sonuçları, sadece OTH profilinde değil aynı zamanda KOİ ve NFEO değerlerinde en iyi uyumun (en küçük kareler yöntemi) elde edildiği katsayılar belirlenerek oluşturulmuştur. Önerilen model ve kinetik ve stokiyometrik katsayılar için verilen değerler deney setlerinde gözlenen biyodegredasyon ve inhibisyon proseslerinin en iyi şekilde tanımlanmasını sağlamıştır. Modelde kalibrasyon Karahan'ın (2010) da önerdiğine benzer şekilde tüm respirometrik verilerin verimi 0.70 g hücre KOİ/g KOİ olacak şekilde yapılmıştır. Bu çalışmada ağırlığın inhibisyon etkisi ve aklimasyona verilmesi nedeniyle, basitliğin sağlanması amacıyla, substratın hücre içi polimer olarak depolanmasının değerlendirilmediği dikkate alınmalıdır. Bu bakımdan kalibrasyonun sonucu mikrobiyal büyüme ve depolama için substrat tüketiminde gözlenen birleşik etkisiyi yansıtmaktadır.

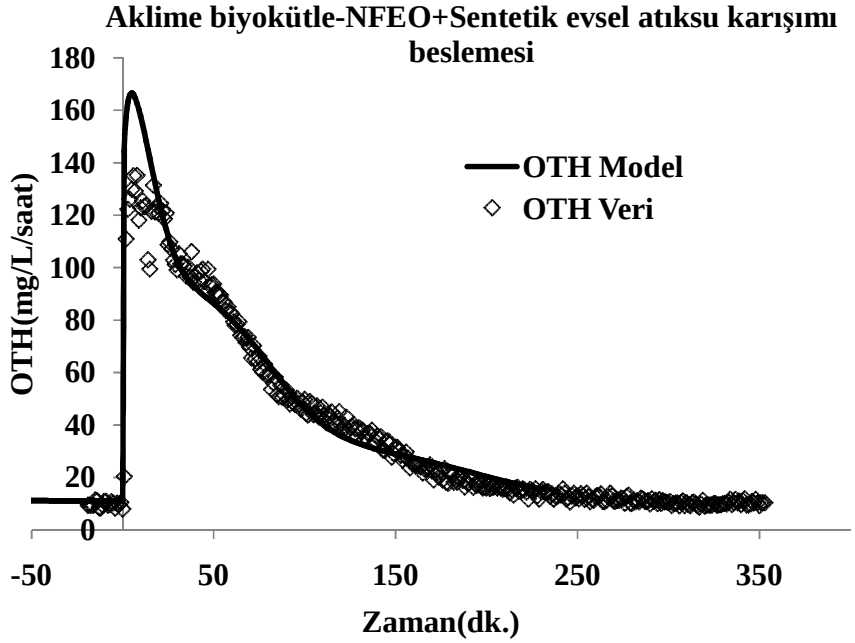




Şekil 5.37. Sentetik atıksu beslendiğinde (a) aklime olmayan biyokütle ve (b) aklime biyokütle ile elde edilen OTH profilleri ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM)



(a)



(b)

Şekil 5.38. Sentetik atıksu ve NFEO karışımı beslendiğinde (a) aklime olmayan biyokütle ve (b) aklime biyokütle ile elde edilen OTH profilleri ve model sonuçları (Başlangıç NFEO = 114 mg/L; Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM)

NFEO'nun biyolojik ayrışabilirliği model kalibrasyonundan türetilen Y_H değeri; 50 mg/L'nin altındaki benzer nonyonik YAM konsantrasyonlarının aktif biyokütleye beslenmesi ile Liwarska-Bizukojc ve diğ., (2008) tarafından yürütülen çalışmada belirtilen 0.44-0.46 g hücre KOİ/g KOİ değer aralığının üzerinde, ancak Henze ve diğ. (2002) benzer şekilde önerdiği gibi yüksek konsantrasyonlarda (>50 mg/L), bazı endüstrilerde, anyonik ve nonyonik YAM'ın (NFEO dahil) bulunduğu atıksularda heterotrof biyokütle için öngörülen tipik Y_H değerleri aralığında ya da yakın değerdedir.

Altı çizilmesi gereken bir diğer önemli bakış açısı da aklime kültürle yapılan biyoayrışabilirlik deneylerinde gözlemlenen sentetik substrat/ NFEO karışımının kalan KOİ seviyesinin 100 mg/L civarında olması durumunun yorumlanmasıdır. Model kalibrasyonu bu kalıntı değeri çözünür inert mikrobiyal ürünler, S_P, olarak kabul eder. Aslında önceki çalışmalar aynı sentetik substrat için 0.06 değerinde bir Y_{SP} (Orhon ve diğ., 2010), değeri hesaplamıştır; bu değer çözünür inert mikrobiyal ürünlerin girişteki biyolojik olarak ayrışabilen KOİ'nin oranını veren bir katsayıdır (S_P/C_{S1}). Aynı Y_{SP} değeri biyokütlenin sentetik substrat ve NFEO tüketiminin de kullanılabilmekle beraber, evsel atıksu ve çoğu endüstriyel atıksuda görülen 0.65 g hücre KOİ/g KOİ'ye indirildiğinde biyolojik olarak ayrışamayan kısım, $S_{I,NFEO}$, kalan KOİ'de gözlemlenen değeri 70 mg/L civarı kabul edilir.

Biyolojik Ayrışabilirlik Kinetiği

Tablo 5.4'de belirtildiği gibi aklime olmamış biyokütle NFEO ve sentetik substrat ile beslendiğinde NFEO'nun hidroliz hızı aklime olmuş biyokütlede gözlenen hidroliz hızından daha yavaştır. Aklime olmamış ve aklime olmuş biyokütleler için sırasıyla hidroliz hızı ($k_{h,NFEO}$) 1.13 ve 1.30 1/gün ve hidrolizin yarı satürasyon hızı ($K_{X,NFEO}$) 0.03 ve 0.02 gKOİ/gKOİ'dir. $k_{h,NFEO}$'deki yaklaşık % 15'lik artış ve $K_{X,NFEO}$'deki % 50'lik artış göstermektedir ki; NFEO'nun hidrolitik enzimlerle parçalanmasının hızı aklimasyon prosesi sonucunda yükseltmektedir. Aklime olmamış biyokütleye NFEO beslemesi durumunda maksimum büyüme hızı ($\mu_{H,NFEO}$) 1.5 1/gün ve aklime olmuş biyokütlede ise artışla 4.3 1/gün bulunmuştur. Aklime olmamış biyokütledeki düşük değerin sebebi büyük ihtimalle NFEO'ün kompleks kimyasal yapısına bağlanabilir, bunun yanı sıra NFEO'nun potansiyel biyoayrışabilir ara ürünleri, örneğin kısa zincirli NFEO ve NFE inhibitör etki gösterebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan NFEO bir benzen halkasına ve 10 etoksilat

grubuna sahiptir. Literatürdeki veriler uzun zincirli etoksilat grubunun ayrışabilirlik hızındaki düşüşe neden olduğunu söylemektedir (Krogh ve diğ. 2003; Mezzanotte ve diğ., 2003).

Benzen halkasının ortho- ya da meta-kırılması karbon zincirinin oksidasyonu ile kırılması için kullanılan birincil metabolizmasından daha fazla biyokimyasal reaksiyonun oluşmasını gerektirmektedir.

NFEO ile aklime edilmiş biyokütlede substrat yarı doygunluk sabiti ($K_{S,NFEO}$) 150'den 25 gKOİ/gKOİ'ye kadar düşmüştür. Aklime olmamış biyokütlede Liwarska-Bizukojc ve diğ. (2008)'nın çalışmasında bulduğu nonyonik YAM'ın substrat yarı doygunluk sabiti (K_S) 120 ve 140 mg KOİ/L değerlerine yakın değerler elde edilirken, seçilen F/M oranında yüksek maksimum büyüme hızları gözlenmiştir. Artan $\mu_{H,NFEO}$ ve azalan $K_{S,NFEO}$ değerleri ile NFEO'ya aklime olmuş biyokütlede büyüme hızında önemli bir artış gözlenmiştir.

İlginç olarak, biyokütlenin NFEO'ya aklime olması sentetik substratın hidroliz hızının 4.8 den 3.8 1/gün değerine düşmesine neden olmuştur. Aklime olmuş biyokütlenin içsel solunum katsayısı aklime olmamış heterotrofik biyokütleye oranla daha düşük elde edilmiştir.

İnhibisyon kinetiği

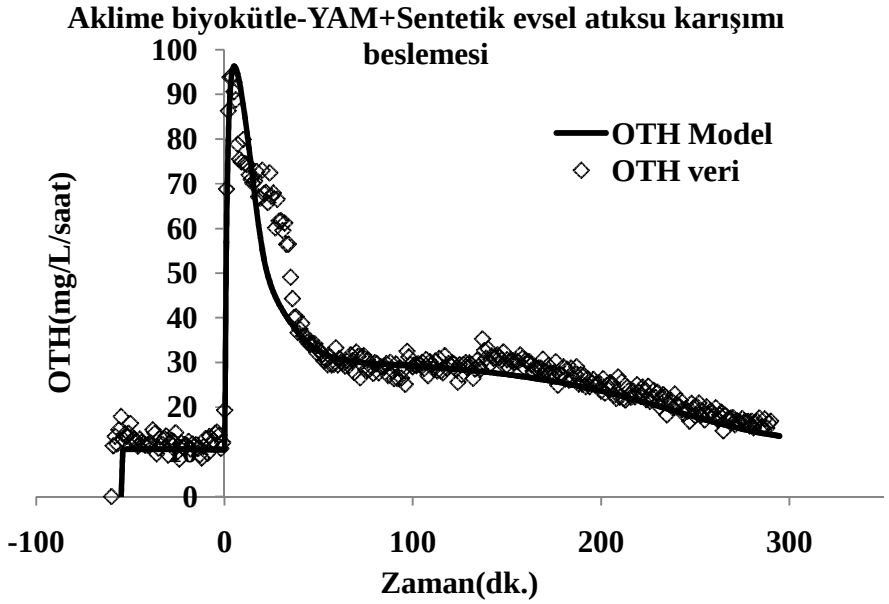
Aklime olmamış biyokütleye NFEO beslemesi yapıldığında sentetik substrat tüketiminde belirgin bir inhibisyon etkisi gözlenmiştir. $K_{I,C}$ ve $K_{I,NC}$ model kalibrasyonundan türetilmiş katsayılardır ve bu katsayılar sırasıyla NFEO beslemesi ile % 20 oranında mikrobiyal büyümede inhibe edici etkiye ve % 30 oranında hidroliz hızında azalmaya neden olmaktadır. Aklime olmuş heterotrofik biyokütlede NFEO'un sentetik substratın hidrolizi ve çoğalma proseslerindeki inhibe edici etkisi dikkate değer oranda azalmaktadır. Aklime olmuş sistemde rekabetsiz inhibisyon katsayı $K_{I,NC}$ değeri 500'den 5000 mg/L'e yükselmiştir, ki bu pratik olarak sentetik substrat karışımının hidrolizindeki inhibisyonun pratik olarak göz ardı edilebilecek değerlere inmesi anlamına gelmektedir. Heterotrofik büyüme üzerinde rekabetli inhibisyon için bulunan benzer sonuçlarda $K_{I,C}$ değeri 150'den 450 mg/L'e yükselmiştir ve bu yükseliş aklime sistemde substrat ilgisinin (afinitesinin) çok daha az engellendiği anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar, NFEO'nun diğer organik karbon kaynakları üzerindeki biyokimyasal proseslerde önemli oranda inhibisyon yaptığını, ancak aklimasyon sonucunda bu inhibisyon etkilerinin önemli ölçüde azalabildiğini göstermiştir.

Tablo 5.4. Simülasyon sonucu elde edilen model katsayıları

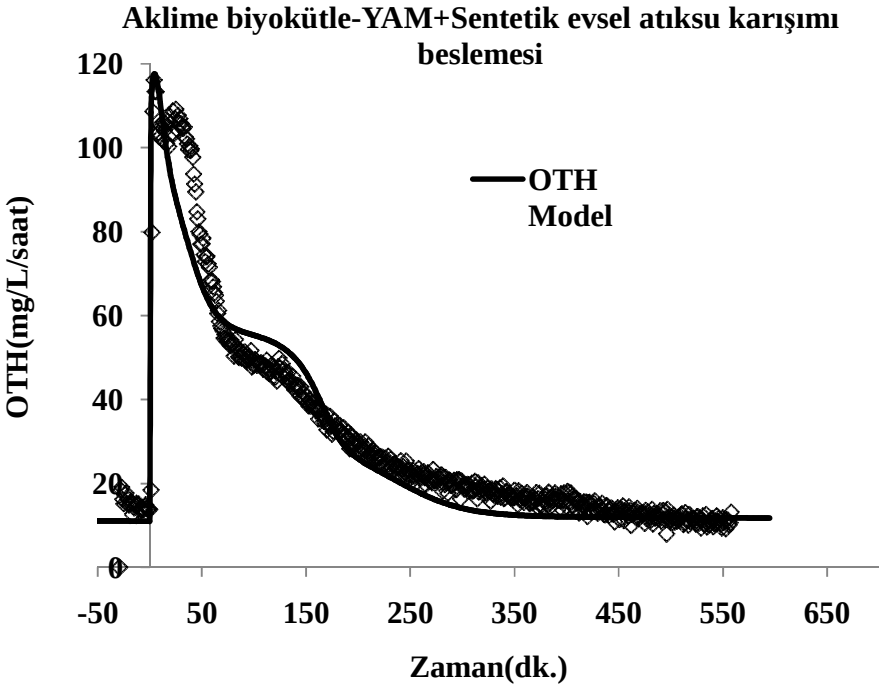
Katsayı	Birim	Aklime Olmamış Biyokütle		Aklime Olmuş Biyokütle	
		SEA	SEA-NFEO	SEA	SEA -NFEO
f_{ES}	gKOİ/gKOİ	0.20	0.20	0.20	0.20
$f_{I,NFEO}$	gKOİ/gKOİ	-	0.24	-	0.24
Y_H	gKOİ/gKOİ	0.70	0.70	0.70	0.70
α	gKOİ/gKOİ	-	0.18	-	0.18
K_{OCL}	1/gün	-	250	-	250
b_H	1/ gün	0.20	0.20	0.18	0.18
k_h	1/ gün	4.8	4.8	3.8	3.8
K_X	gKOİ/gKOİ	0.08	0.08	0.04	0.04
μ_H	1/ gün	4.8	4.8	4.8	4.8
K_S	mgKOİ/L	10	10	10	10
$k_{h,NFEO}$	1/ gün	-	1.13	-	1.30
$K_{X,NFEO}$	gKOİ/gKOİ	-	0.03	-	0.02
$\mu_{H,NFEO}$	1/ gün	-	1.5	-	4.3
$K_{S,NFEO}$	mgKOİ/L	-	150	-	25
$K_{I,NC}$	mgKOİ/L	-	500	-	5000
$K_{I,C}$	mgKOİ/L	-	150	-	450

5.4.3. YAM Karışımı için Elde Edilen OTH Profillerinin Model Kalibrasyonu

NFEO için kullanılan modelin kalibrasyonu aklime biyokütle üzerine YAM karışımının beslenmesi ile gerçekleştirilen 2 farklı respirometrik deneyden elde edilen OTH profilleri kullanılarak YAM karışımı için de yapılmıştır. İlk OTH profili aklime biyokütlenin sentetik atıksu ile beslenmesi sonucu (Şekil 5.39) ikinci OTH profili aynı aklime olmuş biyokütle ile yapılan fakat sentetik substrat ve YAM karışımı ile beslenen profili göstermektedir (Şekil 5.40). Besleme giriş F/M oranı ile aklimasyon reaktörlerindeki ile aynı olacak şekilde yapılmıştır. Besleme çözelti hacimleri 250 mg/L KOİ içerecek şekilde sentetik substrat ve 250 mg/L KOİ eşdeğerine sahip YAM karışımı çözeltisi ile beslenmiştir.



Şekil 5. 39. Sentetik atıksu beslendiğinde elde edilen OTH profili ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM)



Şekil 5.40. Sentetik atıksu ve YAM karışımı beslendiğinde elde edilen OTH profili ve model sonuçları (Toplam KOİ = 500 mg/L; T = 20°C; pH = 6.5-7.5; F/M = 0.2-0.4 g KOİ / g UAKM)

Simülasyonlarda, sentetik atıksu için elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayıların sentetik atıksu-YAM karışımı için yapılan çalışmalarda aynen kullanılmış, yalnızca YAM inhibisyon katsayılarını belirlemek için modelin verilere en iyi uyduğu değerler kullanılmıştır. Elde edilen biyolojik ayrışma ve inhibisyon mekanizmalarının kinetik ve stokiyometrik katsayıları Tablo 5.5'de gösterilmiştir.

YAM karışımı ile elde edilen model sonuçları NFEO için tanımlanmış biyokimyasal mekanizmaların YAM karışımı için de geçerli olduğunu göstermiştir. Model kalibrasyonu sonucu YAM karışımının NFEO'dan daha yavaş ayrıştığını ve aklime biyokütle için sentetik atıksuyun hidrolizi ve çoğalma proseslerinde NFEO'dan daha etkili inhibisyonlara sebep olduğunu göstermiştir. YAM karışımı da NFEO gibi önemli oranda ayrışabilmekte, ancak aklime biyokütle üzerine YAM karışımı beslendiğinde NFEO'dan daha fazla inhibisyon etkisi görülmektedir.

Tablo 5. 5. Simülasyon sonucu elde edilen model katsayıları

Katsayı	**Birim**	**Aklime Olmuş Biyokütle**	
		SEA	**SEA - NFEO**
f_{ES}	gKOİ/gKOİ	0.20	0.20
$f_{I,NFEO}$	gKOİ/gKOİ	-	0.24
Y_H	gKOİ/gKOİ	0.70	0.70
α	gKOİ/gKOİ	-	0.18
K_{OCL}	1/gün	-	180
b_H	1/ gün	0.18	0.18
k_h	1/ gün	1.0	1.0
K_X	gKOİ/gKOİ	0.02	0.02
μ_H	1/ gün	3.8	3.8
K_S	mgKOİ/L	10	10
$k_{h,YAM}$	1/ gün	-	1.5
$K_{X,NFEO}$	gKOİ/gKOİ	-	0.01
$\mu_{H,YAM}$	1/ gün	-	2.3
$K_{S,YAM}$	mgKOİ/L	-	25
$K_{I,NC}$	mgKOİ/L	-	2000
$K_{I,C}$	mgKOİ/L	-	250

6. BÖLÜM: Sonuçların Değerlendirilmesi

6.1. AS ve YAM ile Yapılan Fotokimyasal Ön Arıtılabilirlik Çalışmaları

6.1.1. AS

İncelenen tüm AS'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile giderimi, gerek ana madde, gerekse kolektif çevre parametreleri (KOİ, TOK) açısından oldukça yavaş olarak gerçekleşmiştir. Çalışılan tüm deneysel koşullarda, ana madde ancak fotokimyasal reaksiyonun sonunda, KOİ ve TOK parametreleri giderimi ise sadece uzun arıtım süreleri ve/veya yüksek H_2O_2 konsantrasyonları ile gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, AS'la oldukça yüksek konsantrasyonlarda çalışılmasına, AS'ın UV (λ = 200-350 nm) dalga boylarındaki absorbanslarının H_2O_2'in UV-C ışığını etkin bir şekilde absorplamasını engellemesine bağlanmaktadır. Nitekim, çalışılan fotokimyasal arıtım sistemindeki H_2O_2 tüketiminin, özellikle reaksiyonun başlangıç evrelerinde çok yavaş, buna bağlı olarak tüm parametrelerdeki giderimlerin (özellikle organik karbon miktarındaki azalmanın) çok az olması, hatta olmaması bu sonucu tamamen desteklemektedir. Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C) prosesinin uygulanması H_2O_2 tüketimini çok yüksek oranda artırmış, buna paralel olarak ana madde ve organik madde (KOİ, TOK) giderim verimlerini ve kinetiklerini önemli oranda yükseltmiştir. AS içeren boya üretim atıksularının doğal pH'larını (5-7 aralığında) dikkate alarak AS'ın fotokimyasal ileri oksidasyonu için asidik pH ortamında gerçekleştirilen Foto-Fenton prosesinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştr.

6.1.2. YAM

İncelenen tüm YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu, gerek ana madde, gerekse kolektif çevre parametreleri (KOİ, TOK) açısından çok hızlı ve etkin olarak gerçekleşmiştir. Çalışılan tüm reaksiyon koşullarında ana maddenin (YAM) tamamen giderimi fotokimyasal arıtma süresinin başlarında, KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi ise makul süreler ve H_2O_2 konsantrasyonları dahilinde meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, seçilen YAM'ın UV (200-350 nm) dalga boylarındaki absorbanslarının H_2O_2'in UV-C ışığını absorplamamasına bağlanmaktadır. Bu nedenle, YAM içinFoto-Fenton prosesitüm parametreler bazında elde edilen giderim verimleri ile H_2O_2 tüketimi açısından fazla bir iyileşmeye neden olmamıştır. Sadece H_2O_2/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiuygulanarak yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. YAM içeren tekstil elyaf hazırlama işlemlerinden kaynaklanan atıksularının doğal pH'larını (10-11 aralığında) da dikkate alarak YAM'ın arıtımı için

reaksiyon pH'sından fazla etkilenmediği bilinen H_2O_2/UV-C prosesinin yeterli ve uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

6.2. AS ve YAM'ların Fotokimyasal İleri Oksidasyonunun CYY ile Modelleme ve Optimizasyon Çalışmaları

6.2.1. AS

AS'ın Foto-Fenton prosesi ile arıtımının CYY kullanılarak modellenmesinde bağımsız değişkenlerin çalışma aralıklarının doğru bir şekilde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Çalışılan AS'ın ana madde giderim hızlarının, KOİ ve TOK parametreleri giderim hızlarından mertebe olarak farklılık gösterdiği ön arıtılabilirlik deneyleri ile belirlenmiştir. Giderim hızlarındaki bu farklılık nedeni ile deneysel dizayn kapsamında KOİ ve TOK bağımlı değişkenleri için seçilen reaksiyon süreleri ile ana madde giderimlerinin modellenemeyeceği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle çalışılan AS için ana madde gideriminin daha kısa reaksiyon süreleri seçilerek modellenmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Optimizasyon ve validasyon deneylerinde KOİ kolektif parametresi (giriş KOİ değerleri) esas alınmıştır. Optimizasyon çalışmalarında ise iki ayrı arıtma hedefi belirlenmiştir. Bu hedefler; (i) ana maddenin tamamen, organik maddenin ise kısmen oksidasyonunun yeterli olduğu arıtım; (ii) gerek ana madde, gerekse organik maddenin mümkün mertebede tamamen (maksimum) oksidasyonun istendiği arıtım olarak iki seçenek olarak ele alınmıştır.

CYY kullanılarak oluşturulan ampirik polinomal denklemler, HA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında organik karbon (KOİ, TOK), KA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında ise gerek ana madde gerekse organik karbon giderimlerinin tahmininde oldukça başarılı ve tutarlı sonuçlar vermiştir.

Foto-Fenton prosesi için belirlenen bağımsız değişkenlerin (Reaksiyon süresi (X_1-t_r); Giriş KOİ değeri (X_2-$KOİ_o$); H_2O_2 konsantrasyonu (X_3-H_2O_2); Fe^{2+} konsantrasyonu (X_4-Fe^{2+})), çalışılan AS'ın (HA, KA ve PB) tamamen oksidasyonunda (TOK giderimi), oksidasyon kademesinin değişimine göre (KOİ giderimi) daha etkili ve önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır.

HA, KA ve PB'nin Foto-Fenton prosesi ile fotokatalitik arıtımında, organik madde (KOİ ve TOK) giderim verimlerini en fazla olumsuz yönde etkileyen bağımsız değişken "giriş KOİ" olarak bulunmuştur. Artan giriş KOİ değeri, organik madde giderim verimini önemli oranda

azaltmıştır. Bu etki, ileri oksidasyon prosesleri için daha önce de deneysel olarak gözlenmiş, beklenen ve bilinen bir etkidir.

HA ve KA'nın organik madde giderim verimlerini (KOİ ve TOK) olumlu (pozitif) yönde etkileyen parametreler ise önem sırasına göre "başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu", "reaksiyon süresi" ve "Fe^{2+} konsantrasyonu" olarak belirlenmiştir. Oksidan konsantrasyonunun organik madde gideriminde daha fazla belirleyici olması nedeniyle bu da anlaşılır bir etki olarak nitelendirilmiştir.

HA'nın arıtımı için elde edilen deneysel sonuçlar ve model öngörüleri birbirleriyle olan uyumları açısından karşılaştırıldığında, ana madde giderimleri için model tahminlerindeki uyumun çok yüksek olmadığı, KOİ ve TOK parametreleri ile tanımlanan organik madde giderimlerinde ise oldukça iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. Ana madde gideriminde görülen uyumsuzluk, HA'nın stabil olmayan, reaksiyon koşullarına çok duyarlı, kompleks yapıcı özelliği olan moleküler yapısından kaynaklanmaktadır.

KA model kirleticisi ile yürütülen Foto-Fenton ileri oksidasyon deneylerinde ise ana madde ve organik karbon giderimi bazında elde edilen sonuçlar ile model tahminlerinin çok uyumlu olduğu gözlenmiştir.KA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda oluşturulan model denklemleri, JA'nın Foto-Fenton prosesi ile arıtımında ana madde gideriminin tahmininde oldukça başarılıyken, KOİ ve TOK giderimlerini yeterli hassasiyette tarif edememektedir. Bunun başlıca nedeni olarak, KOİ ve TOK parametrelerinin tüm organik kirleticilerin karbon içeriğini kapsayan, çok genel kirlilik parametreleri olmaları gösterilebilir.

PB için oluşturulan model denklemleri gerek ana madde, gerekse organik madde giderimlerini yüksek uyum ile tarif etmektedirler. PB'nin Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu optimize edildiğinde, % 100 ana madde ve % 100'e varan organik madde (KOİ, TOK) giderimleri oldukça kısa arıtma sürelerinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, PB'nin diğer AS'a göre daha basit olan ve sadece bir benzen halkası içeren yapısına bağlanmıştır.

6.2.2. YAM

AS'a benzer şekilde YAM'ın H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde ve organik karbon giderimlerinin CYY kullanılarak modellenmesi ve optimizasyonunda bağımsız değişken aralıklarının uygun olarak seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle YAM'ın fotokimyasal arıtımının modellenmesinde ana madde giderimi için reaksiyon süresi

bağımsız değişkeni için seçilen aralık, organik karbon giderimi için seçilen aralık değerlerine göre farklılık göstermektedir. Bu farklılık daha kısa reaksiyon sürelerinin seçimi olarak karşımıza çıkmıştır. Tüm YAM, için CYY'nin öngördüğü model sonuçları ve deneysel veriler büyük oranda örtüşmektedir. YAM için oluşturulan modeller, H_2O_2/UV-C prosesi ile arıtımlarında elde edilen giderim verimlerini yeterli derecede tanımlamıştır.

CYY ile YAM'ın modellenmesi ve optimizasyonunda ana madde ve organik karbon içeriğinin (KOİ, TOK) giderimini en fazla etkileyen bağımsız değişken olarak "reaksiyon süresi (t_r-X_1)" karşımıza çıkmaktadır. Reaksiyon süresinin uzatılması ile KOİ ve TOK giderim verimleri olumlu yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte KOİ ve TOK giderimleri ayrı ayrı incelendiğinde tüm YAM için reaksiyon süresi bağımsız değişkeninin, ana maddenin tamamen oksidasyonunda (TOK giderimi), oksidasyon kademesinin değişimine göre (KOİ giderimi) daha etkili ve önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

KOİ ve TOK giderimlerinde giderim verimlerini en fazla ve ayrıca olumsuz yönde etkileyen parametre "giriş KOİ"olarak saptanmıştır ($KOİ_o$-X_2). Proje kapsamında çalışılan tüm YAM'da giriş KOİ değeri, KOİ ve TOK giderimlerini aynı mertebede olumsuz yönde etkilemiştir. Bunun sebebi olarak seçilen YAM'ın basit ve kolayca parçalanabilen, KOİ ve TOK parametre giderimlerinin aynı düzeylerde yüksek ve hızlı olarak gerçekleşmesi verilebilmektedir.Ana madde giderimlerinin incelenmesi için oluşturulan regresyon modellerinde ise benzer şekilde "giriş KOİ", tüm YAM için ana madde giderimlerini olumsuz yönde etkilemiştir.

"Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu" ise YAM'ın organik madde gideriminde farklı mertebelerde, fakat olumlu etkiler göstermiştir. Bununla birlikte genel olarak başlangıç H_2O_2 konsantrasyonundaki artış, KOİ ve TOK giderimlerini olumlu yönde etkilemiştir.

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun ana madde giderimi üzerine etkisi ise KOİ ve TOK giderimleri üzerine gördüğümüz olumlu etkiden farklı olarak daha ziyade negatif olarak belirlenmiştir. Ana madde gideriminin modellenmesi için çalışılan bağımsız değişken aralıklarında artan H_2O_2 konsantrasyonu yüksek oksidan miktarlarına gerek duymaksızın çok kolay ayrışan ana madde (YAM) giderimini olumsuz etkilemiş, giderim verimlerini düşürmüştür.

6.3. AS ve YAM'in Arıtılmamış ve Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılmış Numunelerinde Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri ile Toksisitelerinin Belirlenmesi

Projenin bu bölümünde AS ve YAM arıtılmamış numunelerinin toksisitelerinin belirlenmesi ve bu kirleticilerin Foto-Fenton (AS için) ve H_2O_2/UV-C (YAM için) prosesleri ile tam ve kısmi oksidasyonunda, reaksiyon sırasında oluşabilecek ara ve/veya son ürünlerin aktif çamur sistemlerine toksik etkisinin olup olmadığının araştırılması hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında biyolojik olarak zor ayrışan AS'ın heterotrofik biyokütle üzerinde düşük mertebelerde (% 20) inhibisyona neden olduğu belirlenmiştir. Proje kapsamında incelenen YAM'ın arıtılmamış numuneleri (NFEO, DOS ve ETHT) için yürütülen toksisite çalışmalarında ise bu maddelerin heterotrofik biyokütle üzerine toksik etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Çalışılan YAM için en yüksek toksisiteye sahip olandan en düşüğe doğru toksisite sıralaması yapılması durumunda ETHT (katyonik)>DOS (anyonik) >NFEO (noniyonik) sıralaması elde edilmektedir. Bu sonuçlar da bilimsel literatür ile uyumludur.

İncelenen AS ve YAM model kirleticilerinin fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile arıtımları sırasında oluşan ara ürünlerin toksisitelerinin belirlenmesi için, oluşturulanmodellerin farklı giriş KOİ değerlerinde tam ve kısmen oksidasyon hedefleri için belirlenen optimum koşulları kullanılmış ve farklı reaksiyon sürelerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında çalışılan tüm arıtılmamış AS numunelerinde tespit edilen düşük inhibisyon değerlerinin, bütün giriş KOİ değerleri için fotokimyasal arıtma süresi sonunda giderildiği veya aynı seviyelerde kaldığı ve ileri oksidasyon ara ve/veya son ürünlerinin toksik etkilerinin olmadığı söylenebilmektedir. Benzer şekilde, arıtılmış YAM numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneylerinden YAM'ın heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma sırasında ana madde giderimine paralel olarak azaldığı hatta tamamen giderildiği, ileri oksidasyon ara ve/veya son ürünlerininde herhangi bir toksik etkinin oluşmadığı bulunmuştur.

6.4. AS ve YAM ile Yürütülen Aklimasyon ve Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerin Sonuçları

Proje çerçevesinde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde AS ve YAM'ın arıtım verimlerini belirlemek ve inhibisyon özelliklerini tespit etmek üzere biyokütlenin aklimasyonu için beş farklı reaktör kurulmuş ve bu reaktörler yaklaşık yedi ay süre ile işletilmiştir. Aklimasyon süresi ve biyolojik arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.4.1. Aklimasyon Süreci

6.4.1.1. AS (HA ve AS karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci)

Aklimasyon süreci boyunca HA ve AS karışımı reaktörlerindeki UAKM miktarı kararlı bir şekilde artış göstermiş, reaktörlerden belirli bir oranda aktif çamur atılabilmiştir. Bu sayede HA ve AS karışım reaktörlerinde çamur yaşı yaklaşık olarak 20 güne ayarlanabilmiştir. KOİ giderimleri incelendiğinde ise artan AS miktarı ile çıkış KOİ değerlerinin de aynı oranda arttığı gözlenmiştir. HA ve AS karışımı için aklimasyon süreci sonunda biyokütlenin reaktöre eklenen AS'yi hiç gideremediği (giderim % 5 civarında) sonucuna varılmıştır.

6.4.1.2. YAM (NFEO ve YAM karışımı biyoreaktörlerinin aklimasyon süreci)

Reaktörlerin aklimasyon süreci boyunca kararlı halde işletilebilmesi için artan UAKM konsantrasyonları uyarınca çamur atılması düşünülmüş, ancak neredeyse tüm aklimasyon süreci boyunca biyokütlenin azaldığı gözlenerek, NFEO ve YAM karışımı ile beslenen reaktörlere zaman zaman kontrol reaktöründen çamur eklenmiş ve dolayısı ile bu reaktörlerden çamur atılması mümkün olmamıştır. Aklimasyon süreci sonunda biyokütlenin reaktöre eklenen YAM'ı % 55 oranında giderebildiği, NFEO için ise KOİ gideriminin yaklaşık % 35 seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir.

6.4.2. Biyolojik Ayrışabilirlik

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları için AS'a örnek olarak HA model kirleticisi, YAM'a örnek olarak ise NFEO model kirleticisi ile yürütülmüştür. Söz konusu kirleticilerin sentetik evsel atıksu ile eşit oranda karışımları, aklime olmuş aktif çamur sistemlerinde giderim profilleri 24 saatlik deneylerle incelenmiştir.

6.4.2.1. AS (HA ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları)

HA içeren biyoreaktörde gerçekleştirilen ana madde ölçümlerinden 24 saatlik biyolojik arıtmanın sonunda HA'nın sadece az bir miktarda (% 16 oranında) giderildiği bulunmuştur. Bununla birlikte, KOİ ve TOK parametrelerinde yüksek giderim verimlerinin gözlenememesinin sebebi olarak HA'nın biyolojik olarak ayrışamaması gösterilebilir.

6.4.2.2. YAM (NFEO ile Yürütülen Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları)

Biyoreaktörde, NFEO'nun reaksiyonu ilk bir saati içeridinde %90 oranında giderildiği gözlenirken, KOİ ve TOK değerlerindeki azalma için biraz daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. KOİ değerindeki azalmanın karakteristiği TOK değerindeki azalmaya

benzemektedir. 24 saat yürütülen biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sonunda reaktörde ölçülen KOİ konsantrasyonu 176 mg/L olarak bulunmuştur.

6.4.3. Respirometrik Analizler

6.4.3.1. AS

HA ve AS karışımları ile yürütülen respirometrik deneyler sonucu, bu bileşiklerin biyokimyasal mekanizmalar ile ayrışmasının mümkün olmadığını, ancak buna rağmen sentetik substratın ayrışması üzerinde de herhangi bir inhibisyon etkisinin olmadığını göstermiştir. Aklimasyonun HA ve AS karışımlarının biyolojik ayrışabilirliği üzerinde etkisi olmadığı belirlenmiştir.

6.4.3.2. YAM

NFEO ve YAM karışımları ile yürütülen respirometrik deneylerde gerek NFEO'nun gerekse YAM karışımlarının aklime olmuş sistemlerde biyolojik olarak ayrıştırılabildiği ancak bu bileşiklerin diğer karbon kaynaklarının ayrışması sırasında hidroliz ve çoğalma proseslerini inhibe ettiği belirlenmiştir. YAM karışımının yarattığı inhibisyonun NFEO dan daha etkili olduğu, ayrıca NFEO'nun aklime olmayan biyokütle üzerindeki inhibisyonunun aklime biyokütle üzerindekinden daha fazla olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

ADAMS C. D., Kuzhikannil J. J., Effects of UV/H_2O_2 peroxidation on the aerobic bidegradability of quaternary amine surfactants, *Water Research*, 34, 668-672, (2000).

AHEL M., Giger W., Partitioning of alkylphenols and akylphenol polyexothylates between water and organic solvents, *Chemosphere*, 26, 1471-1478, (1993).

ALEBOYEH A., Daneshvar N., Kasiri M.B., Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 827-832, (2008).

ALONSO M.C., Tirapu L., Ginebreda A., Barcelo D., Monitoring and toxicity of sülfonated derivatives of benzeneand naphthalene in municipal sewage treatment plants, *Environmental Pollution*, 137, 253-262, (2005).

ANBAR M., Neta P., Tables of bimolecular rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds, *The International journal of applied radiation and isotopes,* 16, 227-242, (1965).

ANDERSON M. J., Whitcomb P. J., *RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments,* Productivity Pres, New York, (2005).

ANDREOZZI, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59. (1999).

APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington DC, (1998).

ARAMBASIC M. B., Bjelic S., Gordona S., Acute toxicity of heavy metal (copper, lead, zinc), phenol and sodium on allium cepa L., lepidium sativum land daphnia magna St. comparative investigations and the practical applications, *Water Research*, 29, 497-503, (1999).

ARSLAN-ALATON I., Gurses F., Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 165-175, (2004).

ARSLAN-ALATON I., Caglayan A. E., Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), 131-140, (2006).

ARSLAN-ALATON I., Kabdasli I., Teksoy S., Effect of Fenton's treatment on the biodegradability of chromium-complex azo dyes, *Water Science and Technology*, 55(12), 107-12, (2007).

ARSLAN-ALATON I., Gursoy B.H., Schmidt J.E., Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes and Pigments*, 78(2), 117-130, (2008).

ARSLAN-ALATON I., Türeli G., Olmez-Hanci T., Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response

surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142-153, (2009a).

ARSLAN-ALATON, I., Akin A., Olmez-Hanci T., An optimization and modeling approach for H_2O_2/UV-C oxidation of a commercial nonionic textile surfactant using central composite design, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,. 85, 493-501, (2009b).

ARSLAN-ALATON, I., Ayten N. Olmez-Hanci T., Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition, *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 208-217, (2010).

BAŞ D., Boyacı I.H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, 78, 836-845, (2007a).

BAŞ D., Boyacı I.H., Modeling and optimization II: comparison of estimation capabilities of response surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction, *Journal of Food Engineering*, 78, 846-854, (2007b)

BOX G.E.P., Wilson K.B., On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *Journal of the Royal Statistical Society,* B13, 1-45, (1951).

BROWNAWELL, B. J., Chen H., Zhang W., Westall J. C., Sorption of Nonionic Surfactants on Sediment Materials, Department of Chemistry, Oregon State University, *Environmental Science* & *Technology*, 31(6), 1735-1741, (1997).

BROZE G., *Handbook of Detergents*. Marcel Dekker Inc., New York, (1999).

BUXTON G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross, A. B., Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886, (1988).

CALDERARA V., Jekel M., Zaror C., Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions, *Water Science and Technology*. 44, 7-13, (2001).

CCOT, *Calgon Carbon Oxidation Technologies*, The AOT Handbook, Markham, Ontario, Canada, (1995).

CHUNG K. T., Cerniglia C. E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Society of Toxicology,* 277, 201-220, (1992).

Cleaner Production Program (CPP), *Textile chemicals sector,* In: Final Env. Report., Pp. 297-304, (2002).

COM (2001) On the implementation of the Community Strategy for Endocrine Disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706). Brussels, 14.06.2001. COM 262 final, (2001).

DALZELL D. J. B., Alte S., Aspichueta E., de la Sota A., Etxebarria J., Gutierrez M., Hoffmann, C. C., Sales D., Obst U., Christofi N., A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge, *Chemosphere*, 47, 535-545, (2002).

DENEER, J. W., Sinnige T. L. W., Seinen J. L., Hermens M., The joint acute toxicity to Daphnia magna of industrial organic chemicals at low concentrations, *Aquatic Toxicology*, 12-1, 33-38, (1998).

EPA, *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*, Office of Research and development Washington D.C., (1998).

BUXTON G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data,*17, 1027-1284, (1988).

GENÇ N., Solunum parametrelerinin organik atık arıtımında kullanım amaçları, *Istanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6-11, 1-16, (2007).

GLAZE D.G., Frost J. D. Jr., Zoghbi H. Y., Percy A. K., Rett's syndrome: characterization of respiratory patterns and sleep, *Annals of Neurology*, 21(4), 377-382, (1987).

GONZÁLEZ O., Carme S., Santiago E., Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 459-464, (2007).

GONZÁLEZ S., Petrovic ,M., Barcelo D., Advanced liquid chromatogrphy-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment, *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 116-124, (2007).

GUIDA M., Meric S., Fiorillo S., Iaccarino M., Mellusa G., Ciofi B., Pagano G., Tossicita dei Reflui Urbani Sottoposti a Chiari-floculazione a trattemento biologioco: determinazione mediante saggi su ricci di mare e daphnia-magna, *atti del convegno nazionale di ecotossicologia*, Torino, 45-48, (2000).

GUTIÉRREZ, M., Etxebarria J., Fuentes L., Evalution of waste water toxicity: comparetive study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Water Research*, 36, 919-924, (2002).

HENZE, M., C. P. L. Grady Jr., Gujer W., Marais G. R., Matsuo T., Activated sludge model no. 1. Scientific and Technical Report No. 1. IAWPRC, London, UK, (1987).

HENZE, M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E., *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2002).

HMSO, 1981, Analysis of surfactants in waters, wastewaters and sludges, Methods for the examination of waters and associated materials, Her Majesty's Stationery Office, London, ISBN 0 11 751605 8 (1981).

ISO 6060, Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand. ISO, Geneva, (1986).

ISO 8192, Water quality-Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, ISO copyright Office Case postale 56 CH-1211, Geneva, (2007).

IM, S. H., Jeong Y. H., Ryoo J. J., Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS. *Analytica Chimica Acta,* 619, 129-136, (2008).

IŞIK, M., Sponza D.T., Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobicconditions, *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 39(4), 1107-1127, (2004).

JANDERA, P., Buncekova S., Halama M., Novotna K., Nepras M., Naphthalene sulphonic acids-new test compounds for characterization of the columns for reversed-phase chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1059, 61-72, (2004).

JIANFENG, F., Yaqian Z., Quili W., Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 499-505, (2007).

KARAHAN, O., Inhibition effect of linear alkylbenzene sulphonates on the biodegradation mechanisms of activated sludge. *Bioresource Technology*, 101, 92-97, (2010).

KORMANN, C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R., Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2, ZnO and desert sand. *Environmental Science & Technology*. 22, 798-806, (1988).

KÖRBAHTI, B. K., Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 277-286, (2007).

KROGH K. A., Halling-Sorensen B., Mogensen B. B., Vejrup K.V., Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review, *Chemosphere* 50 871-901, (2003).

LANGE, F.T., Knepper T.P., Sacher F., Brauch H.J., Karrenbrock F., Roerden O., Lindner K., Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Management* . 19, 77-79, (1998).

LARA-MARTIN, P. A., Gomez-Parra A., Köchling T., Sanz JL., Amils R., Gonzales-Mazo E., Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments. *Environmental Science Technology*, 41, 3573-3579, (2007).

LEDACOWICZ, S., Solecka M., Zylla R., Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*, 89, 175-184, (2001).

LEGRINI, O., Oliveros E., Braun, A.M., Photochemical processes for water-treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698, (1993).

LEVINE, L.H., Judkins J.E. Garland J.L., Determination of anionic surfactants during wastewater recycling process by ion pair chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography* A, 874, 207-215, (2000).

LIU, H. L., Chiou Y. R., Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO_2 photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 112, 173-179, (2005).

LIWARSKA-BIZUKOJC, E., Bizukojc M., Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs, *Proc. Biochem*., 40, 2067-2072, (2005).

LIWARSKA-BIZUKOJC, E., Scheumann R., Drews A., Bracklow U., Kraumeb M., Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic biodegradation of organic matter in industrial wastewater, *Water Research*, 42(4-5), 923-930, (2008).

MEZZANOTTE, V., Castiglioni F., Todeschini R., Pavan M. Study on anaerobic and aerobic degradation of different nonionic surfactants, *Bioresource Technology*, 87, 87-91, (2003).

MONTGOMERY, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley&Sons, New York, (2009).

MYERS, R.H., Montgomery D.C., *Responce Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley&Sons, New York, (1995).

MYERS, R. H., Montgomery D.C., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (2002).

MYERS, R.H., Montgomery D.C., Anderson-Cook, C.M., *Response Surface Methodology* 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, (2009).

NAIR, M., Saari-Nordhaus R., Recent developments in surfactant analysis by ion chromatography, *Journal of Chromatography* A, 804, 233-239, (1998).

NICOLE I., De Laat J., Dore M., Duguet JP., Bonnel C., Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux : Measure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene, *Water Research*, 24, 157-168, (1990).

NORRJAHAN, M., Pratap-Reddy M., Durga-Kumari V., Lavedrine B., Boule P., Subrahmanyan M., Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO_2 thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 179-187, (2003).

O'CONNOR, J.T., *Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual,* Association of Environmental Engineering Professors, USA, (1972).

OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development Guidelines for the Testing of Chemicals / Section 2: Effects on Biotic Systems Test No. 209: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test, Fransa, (1984).

OLIVER, J., H., Shin C. J., Lin C. F., Jeng F., T., Chen Z. C., Use of microtox tests for screening industrial wastewater toxicity, *Water Science and Technology*, 34-10, 43-50, (1996).

OPPENLÄNDER T., *Photochemical purification of water and air,* Wiley-VCH, Verlag, (2003).

ORHON, D., Karahan-Gül Ö., Artan N., Aktif çamur sistemlerinde oksijen gereksiniminin biyokimyasal esasları ve modellenmesi, *ITÜ Dergisi, Mühendislik*, 1(1), 95-108, (2002).

ORHON, D., Cokgor E.U., Insel G., Karahan O., Katipoglu T., Validity of Monod kinetics at different sludge ages - Peptone biodegradation under aerobic conditions. *Bioresource Technology*, 100(23), 5678-5686, (2009a).

ORHON, D., Babuna F. G., Karahan O., *Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge*, IWA Publishing, London, (2009b).

ORHON, D., Ubay Cokgor E., Katipoğlu T., Insel G., Karahan Ö. Fate of 2,6-dihydrobenzoic acid and its inhibitory impact on the biodegradation of peptone under aerobic conditions, *Bioresource Technology*, 101(8), 2665-2671, (2010).

PALFI, T., Takacs E., Wojnarovits L., Degradation of H-acid and its derivative in aqueous solution by ionizing radiation, *Water Research*, 41, 2533-2540, (2007).

PANIZZA, M., Zolezzi, M., Nicolella, C., Biological and electrochemical oxidation of naphthalene sulfonates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 225-232, (2006).

PARSONS, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, (2004).

PARVEZ, S., Chandra V., Suparna M., A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (Vibrio fischeri) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environment International*, 32-2, 265-268, (2006).

PEI-JEN, C., Erik J. R., Seth W. K., David E. H., Karl G. L., Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H_2O_2 oxidation, *Science Total Environment*, 376(1-3), 18-26, (2007).

PIGNATELLO, J., Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951, (1992).

POOLE, A., J., Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, 38, 3461-3463, (2004).

REICHERT, P., Ruchti J., Simon W., AQUASIM 2.0, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland, (1998).

RENNER, R., European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environmental Science and Technology*. 31, A316-A320, (1997).

REN, S., Frymierb P.D., Toxicity of metals and organic chemicals evaluated with bioluminescence assays, *Chemosphere*, 58, 543-550, (2005).

REN, S., Frymierb P.D., The use of a genetically engineered pseudomonas species (shk1) as a bioluminescent reporter for heavy metal toxicity screening in wastewater treatment plant ınfluent, *Environment Research*, 75(1), 21-29, (2003).

RIVAS, F.J., Carbajo M., Beltran F., Gimeno O., Frades J., Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 407-414, (2008).

SAFARZADEH-AMIRI, A., Bolton, J.R., Cater S.R:, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, Water Research, 31,787-798, (1997).

SANCHEZ-POLO, M., Rivera-Utrilla J., Zaror C. A., Advanced oxidation with ozone of 1,3,6,-naphthalene sulfonic acid in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 148-154, (2002).

SARASA, J., Roche M. P., Ormad M., P., Gimeno E., Puig A., Ovelleiro J. L., Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, 32, 2721-2727, (1998).

SCOTT, M. J., Jones M. N., The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1508, 235-251, (2000).

SPONZA, D.T., Işık M., Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology*., 31(2) 102-110, (2002).

STASINAKIS, A. S., Petalas A.V., Mamais D., Thomaidis N.S., Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals, *Bioresource Technology*, 99(9), 3458-3467, (2008).

STORM, T., Reemtsma T., Jekel M., Use of volatile amines as ion-pairing agents for the high-performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of aromatic sulfonates in industrial wastewater, *Journal of Chromatgraphy* A, 854, 175-185, (1999).

SKKY, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, 25687, (2004).

TAN, N. C. G., van Leeuwen A., van Voorthuizen E. M., Slenders P., Prenafeta-Boldŭ F. X., Temmink H., Lettinga G., Field J., Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, 16, 527-537, (2005).

TANG, W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, 17, 1373-8, (1996).

UBAY ÇOKGÖR E., Yildiz G., Sözen S., Orhon Derin Şekerleme Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 12(3), 29-34, (2002).

UBAY ÇOKGÖR, E., Arslan-Alaton İ., Karahan O., Dogruel S. and Orhon D. Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent, *Journal of Hazardous Materials.*, B116, 159-166, (2004).

YANG, M., Hu J., Ito K., Characteristics of Fe^{2+}/H_2O_2/UV Oxidation Process, *Environmental Technology*, 19, 183-191, (1998).

YING G.G., Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, *Environment International*. 32, 417-431, (2006).

WALLING, C., Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131. (1975).

WATERS, J., Kupfer W., Determination of cationic surfacts in the presence of anionic surfactants in biodegradation test liquors, *Analytica Chimica Acta*, 85, 241-251, (1976).

WENZEL, A., Müller J., Ternes T. Study On Endocrine Disrupters In Drinking Water, Final Report**,** ENV.D.1/ETU/2000/0083, (2000)

ZERBINATI, O., Vincenti M., Pittavino S., Gennaro M. C., Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment, *Chemosphere*, 35, 2295-2305, (1997).

http://www.chemweek.com/?gclid=CKWP1q6RpJcCFQsh3godwCSmDA.

http://www.indiastat.com/india/ShowData.asp?secid=11391&ptid=107700&level=3.

http://www.aiaionline.org/WTO.html.

http://ezinearticles.com/?Dyestuff-Industry-In-India-And-China&id=370606.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 108Y051

Proje Başlığı:

Endüstriyel Yüzey Aktiflerin, Aril Sülfonatların ve Bunların İleri Oksidasyon Ürünlerinin Toksisitelerinin Respirometrik Araçlarla Tayin Edilmesi

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. İdil Arslan-Alaton

Araştırmacılar: Doç. Dr. Tuğba Ölmez-Hancı
Yrd. Doç. Dr. Özlem Karahan
Zeynep Kartal (bursiyer)
Gülcan Başar (bursiyer)

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, Istanbul

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

Bu proje kapsamında TÜBİTAK dışında herhangi bir kurumdan destek alınmamıştır.

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:

15/07/2008-15/07/2010

Öz (en çok 70 kelime)

Proje kapsamında, seçilen model kirleticilerin (dört adet aril sülfonat; H-, K-, J-asit ve Parabaz; üç adet yüzey aktif madde; nonil fenol etoksilat, dioktil sülfosuksinat, kuaternize amonyum etoksilat) Foto-Fenton ve H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Seçilen prosesler Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Model kirleticilerin ve oksidasyon ara ve son ürünlerinin toksisiteleri aktif çamur inhibisyon testi ile belirlenmiştir. Respirometrik analizler ile model kirleticilerin biyolojik aktif çamur sistemleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler:

Aril Sülfonatlar; Yüzey Aktif Maddeler; Foto-Fenton İleri Oksidasyon Prosesi; H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesleri; Cevap Yüzey Yöntemi; Optimizasyon; Toksisite; Respirometrik Analiz, Biyolojik Aktif Çamur Sistemleri

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? **Evet** ☐ **Gerekli Değil** ☒
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Uluslararası Makaleler:

Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Gursoy, B.H., Tureli, G., 2009. H_2O_2/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products. Chemosphere, 76, 587-594.

Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., 2010. H_2O_2/UV-C treatment of the economically important naphthalene sulfonate J-acid: Process optimization, kinetic evaluation and activated sludge inhibition. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 13, 27-35.

Arslan-Alaton, I., Akın, A., Olmez-Hanci, T., 2010. An optimization and modeling approach for H_2O_2/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85, 493-501.

Arslan-Alaton, I., Ayten, N., Olmez-Hanci T., 2010. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. Applied Catalysis B: Environmental, 96, 208-217.

Karahan, O., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Orhon, D., 2010. Modeling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures. Bioresource Technology (***basım aşamasında***).

Tureli, G., Gursoy, B.H., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., 2010. H_2O_2/UV-C and Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C treatment of a commercial naphthalene sulphonate (H-acid). Desalination and Water Treatment (***basım aşamasında***).

Melihen, A., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Kabdaşlı, I., 2010. Degradation of a cationic textile surfactant formulation with the Photo-Fenton and H_2O_2/UV-C processes. Fresenius Environmental Bulletin (***basım aşamasında***).

Ayten, N., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., 2010. Application of Photo-Fenton-like oxidation for the degradation and detoxification of commercial naphthalene sulphonates: A case study with H-acid model pollutant. Desalination and Water Treatment (***basım aşamasında***).

Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Basar, G., 2010. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H_2O_2/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. Journal of Hazardous Materials (***değerlendirme aşamasında***).

Arslan-Alaton, I., Yalabik, A.B., Olmez-Hanci, T., 2010. Development of experimental design models to predict Photo-Fenton oxidation of the commercially important naphthalene sulfonate K-acid and its organic carbon content. Chemical Engineering Journal (***değerlendirme aşamasında***).

Uluslararası Bildiriler:

Gursoy, B.H., Tureli, G., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Photochemical advanced oxidation of textile surfactant solutions using H_2O_2/UV-C and Photo-Fenton processes: A case study with nonyl phenol ethoxylate. 11^{th} International Conference on Environmental Science and Technology, Eylül 2009, Rhodes island, Greece

Tureli, G., Gursoy, B.H., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., H_2O_2/UV-C and Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C treatment of a commercial aryl sulphonate (H-acid). 11^{th} International Conference on Environmental Science and Technology, Eylül 2009, Rhodes island, Greece

Melihen, A., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Kabdaşlı, I., Degradation of a cationic textile surfactant formulation with the Photo-Fenton and H_2O_2/UV-C processes. 15th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Ekim 7-9, 2009, Bari, Italy.

Ayten, N., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Application of Photo-Fenton oxidation for the degradation and detoxification of commercial naphthalene sulphonates: A case study with H-acid model pollutant. International Workshop on Urbanization, Land Use, Land Degradation, and Environment (Ule'2009), Eylül 28-Ekim 01, 2009, Denizli.

Ulusal Bildiriler:

Gürsoy, B.H., Türeli, G., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tekstil yüzey aktif maddelerinden nonil fenol etoksilatın H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu (ÇEVKOS 6), 28-29 Mayıs 2009, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Tureli, G., Gursoy, B.H., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., 2009. Azo boya hammaddesinin (H-asit) H_2O_2/UV-C ve Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C prosesleri ile ileri oksidasyonu, ÇEVKOS 6, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, 28-29 Mayıs 2009, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Başar, G., Kartal, Z., Akın, A., Gürsoy, B. H., Ölmez Hancı, T., Arslan Alaton, İ., yüzey aktif maddelerin H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonu. EKK 2010, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu,16-18 Haziran 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Ayten, N., Arslan Alaton, İ., Ölmez Hancı, T., H-asitin foto-Fenton-benzeri prosesi ile ileri oksidasyonu ve oksidasyon ürünlerinin tokisitelerinin incelenmesi. EKK 2010, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 16-18 Haziran 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Yalabık A. B., Arslan Alaton, İ., Ölmez Hancı, T., K-asitin foto-Fenton ileri oksidasyonunun modellenmesi, optimizasyonu ve aktif çamur inhibisyonuna etkilerinin incelenmesi. EKK 2010, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 16-18 Haziran 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kartal, Z., Başar, G., Türeli, G., Ölmez Hancı, T., Arslan Alaton, İ., Ticari öneme sahip aril sülfonatların foto-Fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonu. EKK 2010, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 16-18 Haziran 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kitap içinde Bölümler:

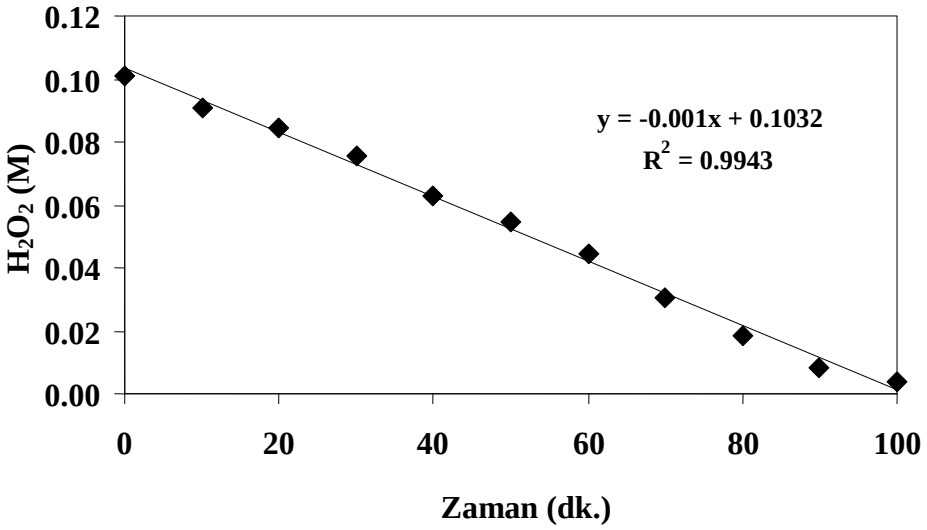
Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., 2009. Biological, chemical and photochemical treatment of commercially important naphthalene sulphonates. In: *Xenobiotics in the Urban Water Cycle*, Despo Fatta-Kassinos, Kai Bester, Klaus Kümmerer (Eds.), Springer, Milton Keynes, pp. 412-430, New York.

Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Hung, Y-T., 2010. Treatment of commercial surfactants with chemical and photochemical Advanced Oxidation Processes. In: *Handbook of Environmental and Waste Management Volume I: Air and Water Pollution Control*, Yung-Tse Hung, Lawrence K. Wang, Nazih K. Shammas (Eds.), World Scientific Publishing, Singapore (***basım aşamasında***).

EK-1

Yüksek Başlangıç Konsantrasyonundaki H_2O_2 için H_2O_2/UV-C Reaksiyonu ($H_2O_{2\ o}$ = 100 mM)

Şekil Ek-1.1'de 100 mM başlangıç konsantrasyonundaki H_2O_2 çözeltisinin UV-C ile fotolizinde zamana karşı H_2O_2 azalması gösterilmektedir.



Şekil Ek-1.1. 100 mM başlangıç konsantrasyonundaki H_2O_2'nin UV-C fotolizi ile bozunması

Şekil Ek-1.1'den anlaşılacağı üzere başlangıç konsantrasyonu 100 mM olan çözeltideki H_2O_2 azalması 0. derece kinetik modele uygunluk göstermektedir. 0. derece hız sabiti, grafiğin eğiminden 0.001 M/dk. olarak bulunmuştur.

k= 0.001 M/dk. = 1.667×10^{-5} M/s

Eğer $[H_2O_2] >>$ ise UV-C fotolizi ile bozunma hızı aşağıda verilen denklemle gösterilebilir.

$d[H_2O_2]/dt = I_o \times \Phi \times H_2O_2$ (EK-1.1)

H_2O_2'in 254 nm'de fotolizi için quantum verimi = Φ_{254} = 1.04 mol H_2O_2 / mol foton

$I_o = (1.667 \times 10^{-5}$ M/s)/(1.04 mol H_2O_2 / mol foton) = 1.603×10^{-5} einstein/L s

Bir fotonun 254 nm'deki enerjisi ise aşağıdaki gibidir.

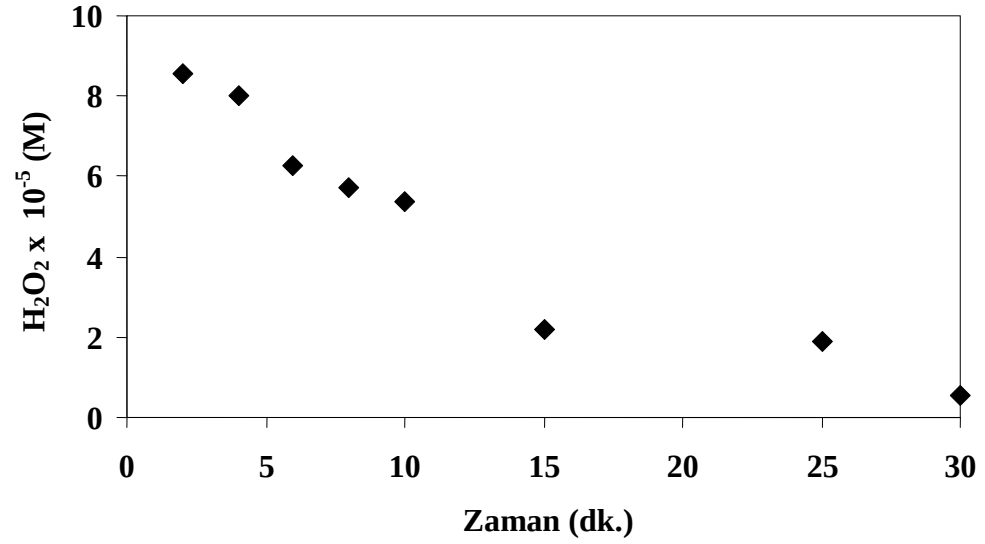
$E_{foton} = h \times c/\lambda = 7.83 \times 10^{-19}$ J/foton $\times$ 6.022×10^{23} foton/mol foton (EK-1.2)

$= 4.7 \times 10^5$ J/ mol foton = 4.7×10^5 J/ einstein

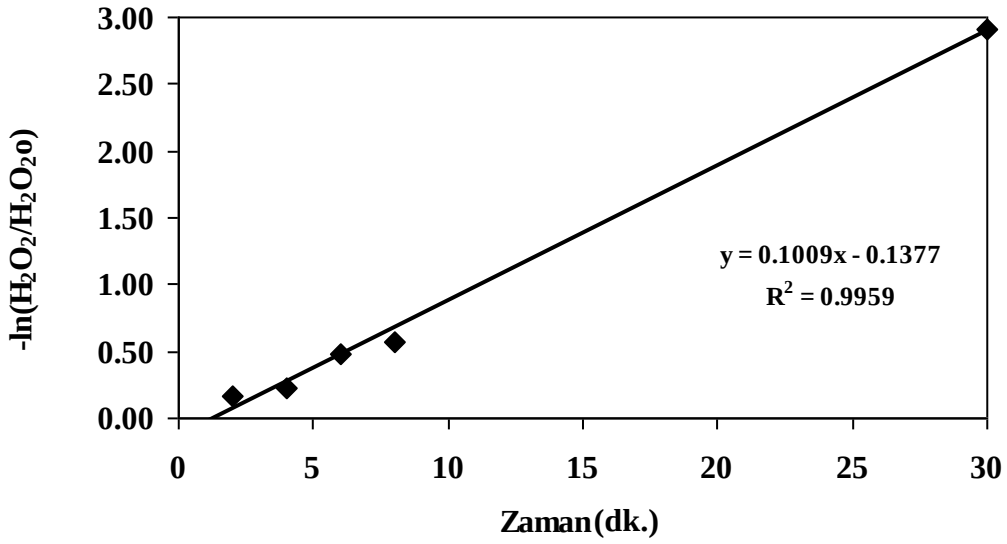
Işık akısı aşağıdaki gibi bulunmuştur;

I_o = 1.603 × 10^{-5} einstein/(L × s) × 4.7 × 10^5 J/ einstein = 7.534 W/L

Düşük Başlangıç Konsantrasyonundaki H_2O_2 için H_2O_2/UV-C Reaksiyonu ($H_2O_{2\,o}$ = 0.1 mM)



Şekil Ek-1.2. 0.1 mM başlangıç konsantrasyonundaki H_2O_2'nin UV-C fotolizi ile bozunması



Şekil Ek-1.3. 0.1 mM başlangıç konsantrasyonundaki H_2O_2'nin UV-C fotolizi ile 1. dereceden bozunma kinetiği

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonun düşük olduğu durumlarda H_2O_2 azalması 1. derece kinetik modele uygunluk göstermektedir (Şekil Ek-1.3.). 1. derece hız sabiti, grafiğin eğiminden 0.1009 $dk.^{-1}$ = 0.00168 s^{-1} olarak bulunmuştur;

$$k_{H2O2} = -d\ln[H_2O_2]/dt = I_o \times \Phi_{254} \times \varepsilon_{H2O2} \times d \qquad \text{(EK-1.3)}$$

d = efektif ışık yolu (cm)

ε_{H2O2} = H_2O_2'in 254 nm'deki molar ekstinksiyon katsayısı = 19.6 L/mol H_2O_2 × cm

Buradan efektif ışık yolu aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$d\ (cm) = k_{H2O2} / (\Phi_{254} \times I_o \times \varepsilon_{H2O2}) \qquad \text{(EK-1.4)}$$

$$d\ (cm) = 0.00168\ s^{-1} / (1.04\ mol\ H_2O_2 / mol\ foton \times 1.603 \times 10^{-5}\ mol\ foton/(L \times s) \times 19.6\ L/(mol\ H_2O_2 \times cm))$$

Burada d = <u>5.14 cm</u> olarak bulunur.

EK-2

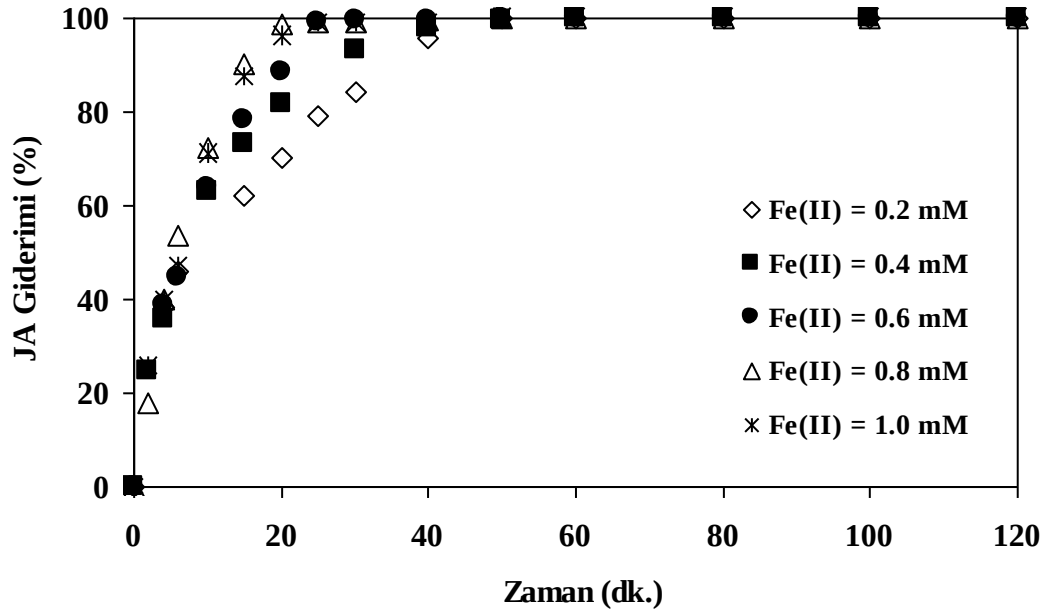
Tablo Ek-2.1. KA'nın Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu için model terimlerinin ANOVA değerleri

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KA Giderimi (%)					
X_1	1214.1	1	1214.1	112.18	<0.0001
X_2	986.63	1	986.63	91.16	<0.0001
X_3	104.58	1	104.58	9.66	0.01
X_4	326.34	1	326.34	30.15	0.0002
X_1X_2	7.7	1	7.7	0.71	0.4169
X_1X_3	1.27	1	1.27	0.12	0.7388
X_1X_4	15.8	1	15.8	1.46	0.2523
X_2X_3	0.95	1	0.95	0.088	0.7725
X_2X_4	15.41	1	15.41	1.42	0.2579
X_3X_4	$6.25x10^{-4}$	1	$6.25x10^{-4}$	$5.77x10^{-5}$	0.9941
$(X_1)^2$	60.49	1	60.49	5.59	0.0375
$(X_2)^2$	0.17	1	0.17	0.015	0.9033
$(X_3)^2$	2.96	1	2.96	0.27	0.6115
$(X_4)^2$	20.61	1	20.61	1.9	0.195
KOİ Giderimi (%)					
X_1	893.04	1	893.04	12.22	0.005
X_2	3322.91	1	3322.91	45.46	<0.0001
X_3	2064.62	1	2064.62	28.24	0.0002
X_4	408.38	1	408.38	5.59	0.0376
X_1X_2	144	1	144	1.97	0.188
X_1X_3	28.09	1	28.09	0.38	0.5479
X_1X_4	144	1	144	1.97	0.188
X_2X_3	333.06	1	333.06	4.56	0.0561
X_2X_4	8.12	1	8.12	0.11	0.7451
X_3X_4	0.42	1	0.42	$5.78x10^{-3}$	0.9408
$(X_1)^2$	286.3	1	286.3	3.92	0.0734
$(X_2)^2$	18.79	1	18.79	0.26	0.6222
$(X_3)^2$	831.01	1	831.01	11.37	0.0062
$(X_4)^2$	0.39	1	0.39	$5.373x10^{-3}$	0.9429
TOK Giderimi (%)					
X_1	2044.26	1	2044.26	13.54	0.0036
X_2	8306.76	1	8306.76	55.03	<0.0001
X_3	3702.65	1	3702.65	24.53	0.0004
X_4	446.34	1	446.34	2.96	0.1135
X_1X_2	383.86	1	383.86	2.41	0.14488
X_1X_3	112.89	1	112.89	0.75	0.4056
X_1X_4	193.91	1	193.91	1.28	0.2811
X_2X_3	1546.46	1	1546.46	10.25	0.0084
X_2X_4	47.27	1	47.27	0.31	0.587
X_3X_4	27.3	1	27.3	0.18	0.6788
$(X_1)^2$	584.85	1	584.85	3.87	0.0747
$(X_2)^2$	135.73	1	135.73	0.9	0.3634
$(X_3)^2$	203.39	1	203.39	1.35	0.2703
$(X_4)^2$	12.95	1	12.95	0.086	0.775

EK-3

JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda Fe^{2+} konsantrasyonunun JA, KOİ ve TOK giderim kinetikleri üzerine etkisi aşağıda incelenmiştir.

Deneyler sonucu elde edilen zamana karşı % JA giderimleri Şekil EK-3.1'de gösterilmektedir. JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde giderimleri 1. dereceden hız kinetiğine uymakta ($dC/dt = k \times C$) olup, Tablo EK-3.1'de farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen reaksiyon hız sabitleri (k_{JA}) ve JA giderimleri (%) sunulmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus ise, JA'nın çözünürlüğünün diğer AS'ye göre daha düşük olması nedeniyle (maks. 300 mg/L), daha düşük giriş KOİ değerleriyle çalışılmıştır.



Şekil EK-3.1. JA'nın farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda elde edilen JA giderimleri (%). Deneysel koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_2 = 30 mM; pH = 3.0

Tablo EK-3.1. Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda ana madde giderimi için elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve % giderim verimleri. Deneysel koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_2 = 30 mM; pH = 3.0

Fe^{2+} (mM)	**k_{JA} ($dk.^{-1}$)**	**JA Giderim Verimi (%) (t_r=15 dk.)**	**JA Giderim Verimi (%) (t_r=30 dk.)**
0.2	0.0615	62.0	84.2
0.4	0.0916	73.2	93.4
0.6	0.1063	78.5	99.4
0.8	0.1567	90.0	99.2
1.0	0.1352	87.5	99.2

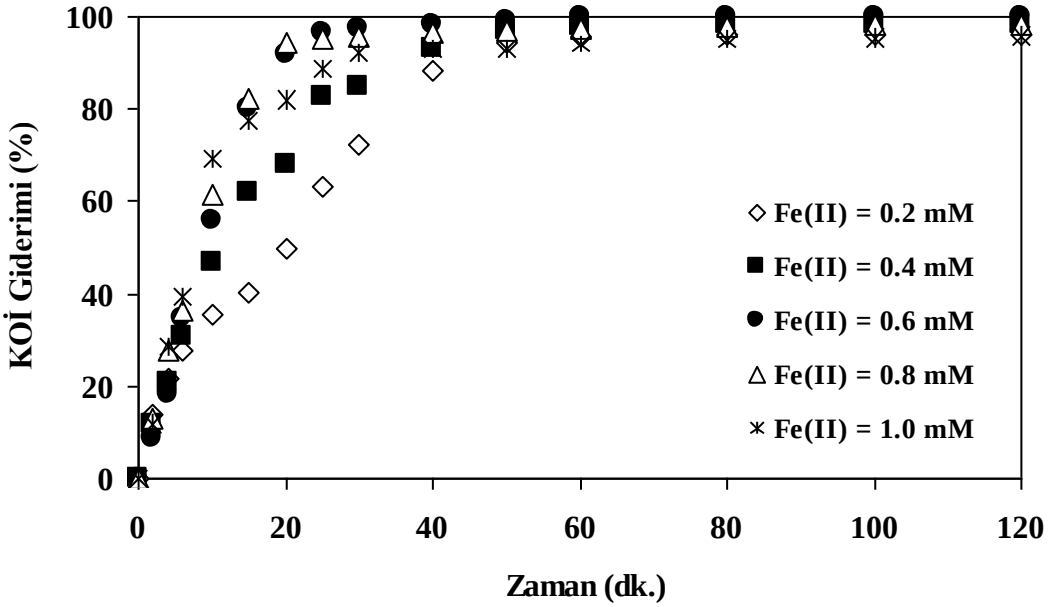
Şekil EK-3.1 ve Tablo EK-3.1 incelendiğinde giderim verimleri ve hız sabitlerinin artan H_2O_2 konsantrasyonuyla birlikte belli bir noktaya kadar (Fe^{2+} = 0.8 mM) arttığı görülmektedir. Başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu 1.0 mM'a çıkarıldığında ise giderim hızında hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, ortamda bulunan aşırı Fe^{2+}'nin $HO^{\bullet}$ radikali tutma ve kirletici ile $HO^{\bullet}$ radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilir (Tang ve Huang, 1996).

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad k_{Fe2+,OH} = 3.0 \times 10^{8}\ M^{-1}s^{-1} \qquad \text{(EK-3.1)}$$

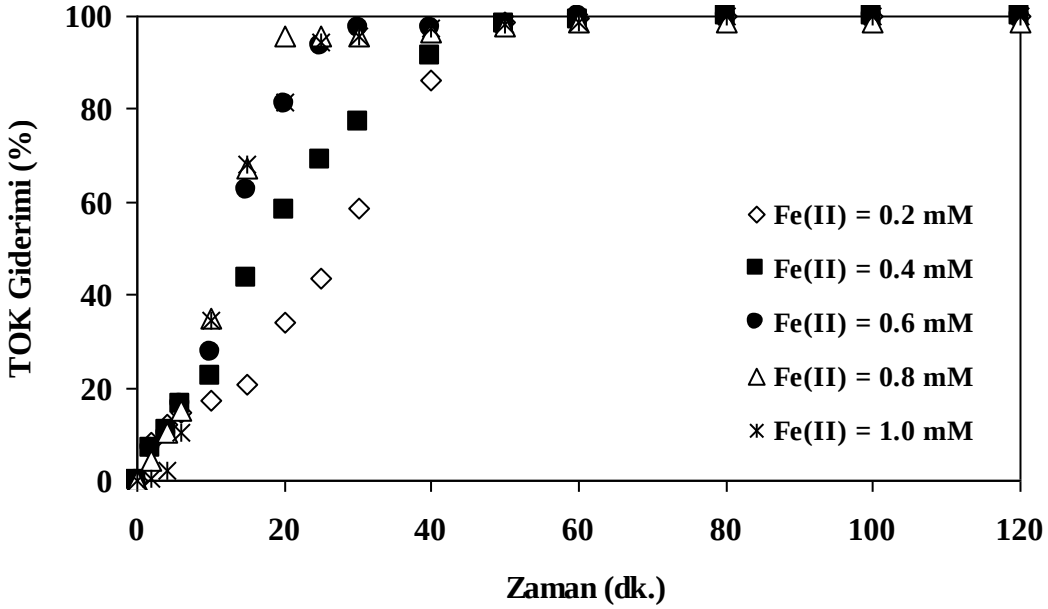
JA için elde edilen hız sabitleri, 0.6 mM Fe^{2+}'den sonra bir sıçrama yaparak 0.8 mM Fe^{2+} konsantrasyonu için yaklaşık 1.5 katına yükselmiştir. En hızlı JA giderimi ise 0.8 mM Fe^{2+} için 0.1567 $dk.^{-1}$ bulunmuş olup, bu başlangıç konsantrasyonunda yürütülen deneyde 15 dk. ve 30 dk. sonunda elde edilen ana madde giderimleri sırasıyla %90 ve 99'dur.

JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda % organik karbon (KOİ, TOK) gideriminin modellenmesi

JA'nın Foto-Fenton prosesi arıtılabilirliği, ana maddenin yanı sıra KOİ ve TOK parametreleri bazında (organik karbon giderimi açısından) da incelenmiştir. 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda ve 0.2-1.0 mM Fe^{2+} konsantrasyonlarında yürütülen Foto-Fenton oksidasyonu deneylerinde elde edilen KOİ ve TOK giderimleri (%) Şekil EK-3.2 ve EK-3.3'te gösterilmektedir. Ayrıca Tablo EK-3.2'de hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ($k_{KOİ}$, k_{TOK}) sunulmaktadır. Tüm deneysel koşullar için KOİ giderimleri 1. dereceden hız kinetiğine ($dC/dt_o = k_{KOİ} \times C$), TOK giderimleri ise 0. dereceden hız kinetiğine ($dC/dt = k_{TOK}$) uygunluk göstermektedir.



Şekil EK-3.2. JA'nın farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda elde edilen KOİ giderimleri (%). Deneysel koşullar: Deneysel koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_2 = 30 mM; pH = 3.0



Şekil EK-3.3. JA'nın farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda elde edilen TOK giderimleri (%). Deneysel koşullar: Deneysel koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_2 = 30 mM; pH = 3.0

Tablo EK-3.2. Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarında JA'nın Foto-Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunda KOİ ve TOK parametreleri için elde edilen hız sabitleri ve giderim verimleri (%). Deneysel koşullar: JA_o = 310 mg/L; $KOİ_o$ = 370 mg/L; TOK_o = 144 mg/L; H_2O_2 = 30 mM; pH = 3.0

Fe^{2+} (mM)	**$k_{KOİ}$ ($dk.^{-1}$)**	**k_{TOK} (mg L^{-1} dk^{-1})**	**KOİ Giderim Verimi (%) (t_r=30 dk.)**	**TOK Giderim Verimi (%) (t_r=30 dk.)**
0.2	0.0493	2.1478	72.3	58.7
0.4	0.0662	3.8056	84.8	77.4
0.6	0.0992	5.6242	97.6	97.4
0.8	0.1219	7.5184	95.8	95.6
1.0	0.0888	6.8968	92.0	95.8

Şekil EK-3.2'de görüldüğü üzere KOİ giderim hızları ve verimleri artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile önce artış göstermiş, kritik bir Fe^{2+} konsantrasyonundan sonra (0.8 mM) ise hafif bir azalma meydana gelmiştir. Aynı durum TOK parametresi için de gözlenmiştir (Şekil EK-3.3). Dolayısıyla ana madde gideriminde olduğu gibi KOİ ve TOK giderimlerinde de ortamdaki aşırı Fe^{2+}'in $HO^{\bullet}$ radikallerini tutması söz konusudur (Denklem EK-3.1). En yüksek hız katsayısı KOİ giderimi için 0.1219 $dk.^{-1}$, TOK giderimi için ise 7.5184 mg L^{-1} dk^{-1} olarak bulunmuştur (Tablo EK-3.2). 0.8 mM Fe^{2+} ile gerçekleştirilen bu deneyde 30 dk.'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen KOİ ve TOK giderimleri (%) sırasıyla % 95.8 ve % 95.6'dır. Başka bir ifade ile, en hızlı organik madde giderim hızları 0.8 mM Fe^{2+} için elde edilmiştir.

EK-4

Tablo Ek-4.1. ETHT'nin H_2O_2/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu için model terimlerinin ANOVA değerleri

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
ETHT Giderimi (%)					
X_1	485.1	1	485.1	24.81	0.0025
X_2	135.14	1	135.14	6.91	0.0391
X_3	237.93	1	237.93	12.17	0.013
X_1X_2	15.96	1	15.96	0.82	0.4011
X_1X_3	21.45	1	21.45	1.1	0.3352
X_2X_3	0.15	1	0.15	0.007736	0.9328
$(X_1)^2$	29.7	1	29.7	1.52	0.2639
$(X_2)^2$	14.82	1	14.82	0.76	0.4174
$(X_3)^2$	25	1	25	1.28	0.3013
KOİ Giderimi (%)					
X_1	3183.78	1	3183.78	111.5	< 0.0001
X_2	1894.43	1	1894.43	66.34	0.0002
X_3	940.96	1	940.96	32.95	0.0012
X_1X_2	8.61	1	8.61	0.3	0.6027
X_1X_3	59.95	1	59.95	2.1	0.1975
X_2X_3	168.36	1	168.36	5.9	0.0513
$(X_1)^2$	166.41	1	166.41	5.83	0.0523
$(X_2)^2$	11.9	1	11.9	0.42	0.5424
$(X_3)^2$	353.44	1	353.44	12.38	0.0125
TOK Giderimi (%)					
X_1	5959.84	1	5959.84	213.23	< 0.0001
X_2	2405.9	1	2405.9	86.08	< 0.0001
X_3	995.4	1	995.4	35.61	0.001
X_1X_2	64.98	1	64.98	2.32	0.1782
X_1X_3	163.8	1	163.8	5.86	0.0518
X_2X_3	194.05	1	194.05	6.94	0.0388
$(X_1)^2$	104.04	1	104.04	3.72	0.1019
$(X_2)^2$	5.52	1	5.52	0.2	0.6723
$(X_3)^2$	670.81	1	670.81	24	0.0027