

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITABİLİRLİĞİNE
FENTON VE FENTON BENZERİ PROSESLERİN ETKİSİ**

Özden Özgür ÖZCAN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

TEMMUZ 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITABİLİRLİĞİNE
FENTON VE FENTON BENZERİ PROSESLERİN ETKİSİ**

Özden Özgür ÖZCAN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

TEMMUZ 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITABİLİRLİĞİNE
FENTON VE FENTON BENZERİ PROSESLERİN ETKİSİ**

**Özden Özgür ÖZCAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FYL-2019-
4781 nolu proje ile desteklenmiştir.**

TEMMUZ 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITABİLİRLİĞİNE
FENTON VE FENTON BENZERİ PROSESLERİN ETKİSİ**

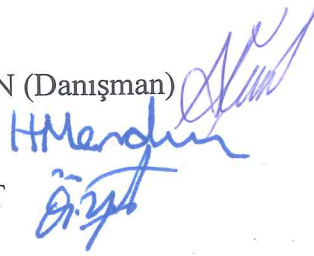
Özden Özgür ÖZCAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 11/06/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oycokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN (Danışman)

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT



ÖZET

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITABİLİRLİĞİNE FENTON VE FENTON BENZERİ PROSESLERİN ETKİSİ

Özden Özgür ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Haziran 2019; 67 sayfa

Halı üretimi Türkiye'nin dış ticareti açısından büyük öneme sahiptir. Halı üretimi sırasında uygun renkleri sağlamak için çeşitli boyaları içeren kimyasal maddeler kullanılır. Bu kimyasal maddelerin mikroorganizmalara toksik etkileri nedeniyle, tekstil endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ile giderimi verimli olmamaktadır. Bu nedenle, arıtma veriminin artırılması için genellikle biyolojik prosesler ile kimyasal veya fiziko-kimyasal yöntemlerin bir kombinasyonunun kullanılması tercih edilir. Hidrojen peroksit ile birlikte demir (II) tuzlarının kullanımıyla uygulanan fenton prosesinin inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için uygun bir proses olduğu önerilmektedir. Fenton prosesinin biyolojik prosesler ile kombinasyonunda prosesin verimi büyük ölçüde fenton prosesi aşamasında uygulanan işletme koşullarına bağlıdır.

Bu kapsamda, bu çalışmanın amacı, halı üretim atıksularının biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak için uygulanması gereken fenton prosesi işletme koşullarının araştırılmasıdır. Deneyler iki değerlikli demir (Fe^{+2}) kullanımıyla fenton prosesi ve üç değerlikli demir (Fe^{+3}) kullanımıyla fenton benzeri proses olmak üzere iki farklı prosesle yürütülmüştür. Proses işletme koşulları olarak reaksiyon süresi, $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve Fe miktarı seçilmiştir. Fenton prosesi için en uygun işletme koşulları olarak belirlenen $0,06 H_2O_2/KOİ$ mol oranı, $3,44 mmol Fe^{+2}$ miktarı ve 30 dakika reaksiyon süresinin uygulanmasıyla %81 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fenton benzeri proses için en uygun olduğu belirlenen 30 dakika reaksiyon süresi, $0,29 H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve $3,85 mmol Fe^{+3}$ miktarının uygulanması ile %55,91 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Aynı miktarda ham, fenton prosesi uygulanmış ve fenton benzeri proses uygulanmış halı üretim atıksuları kullanılarak aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Ham halı üretim atıksuyu için 180. dakika sonunda %40 oranın inhibisyonun gözlenmiştir. Bu inhibisyon oranı halı üretim atıksularına fenton prosesinin uygulanmasıyla %67,9 ve fenton benzeri prosesin uygulanması ile %75,8 oranında azalmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Biyolojik arıtılabilirlik, Fenton prosesi, Fenton benzeri proses, İleri Oksidasyon, Tekstil endüstrisi atıksuları, Toksisite

JÜRİ: Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

ABSTRACT

EFFECT OF FENTON AND FENTON LIKE REACTIONS ON THE BIOLOGICAL TREATABILITY OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATERS

Özden Özgür ÖZCAN

MSc in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

June 2019; 67 pages

The carpet production has a great importance in terms of Turkey's foreign trade. During the carpet production, chemical substances containing various dyes are used to provide suitable colors. Because of toxic effects of these chemicals on microorganisms, high removal efficiencies cannot be obtained in the removal of textile wastewaters by biological processes. Therefore, it is generally preferred to implement a combination of biological processes and chemical or physico-chemical methods for increasing the removal efficiency. The fenton process which is applied with the use of iron (II) salts together with hydrogen peroxide, is suggested as a suitable process for the oxidation of inhibitory or toxic wastewaters. The efficiency of combined process depends a great extent on the operating conditions applied during the fenton stage.

In this context, the aim of this study is to investigate the fenton process operating conditions which can be applied to increase the biological treatability of carpet production wastewaters. The experiments were carried out with two different processes: fenton process using divalent iron (Fe^{+2}) and fenton-like process using trivalent iron (Fe^{+3}). Reaction time, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ molar ratio and amount of Fe were selected as process operating conditions. The optimum operating conditions for the Fenton process were determined as 0.06 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol COD}$, 3,44 mmol Fe^{+2} and reaction time of 30 min. COD removal efficiency was obtained as 81% in the fenton process. For fenton like process, the optimum operating conditions were determined as 0.29 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol COD}$ and 3,85 mmol Fe^{+3} with the 30 min of reaction time. 56% of COD removal efficiency was obtained at these operating conditions.

The active sludge inhibition tests carried out using the same amount of raw carpet production wastewater and wastewater treated with fenton and fenton like processes. The % 40 of inhibition was observed for the raw carpet production wastewater at the end of 180th min of inhibition test. The inhibition ratio of raw carpet production wastewater was decreased 67.8% by fenton process and 75.8% by of fenton-like process.

KEYWORDS: Biodegradability, Fenton process, fenton-like process, Advanced oxidation, textile industry wastewaters, Toxicity

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışmanım Doç.Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a teşekkür eder, minnet ve saygılarımı sunarım.

Tezimin her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen beni bu günlere getiren sevgili aile bireylerim annem Zahide ÖZCAN, babam Arif ÖZCAN, kardeşim Özen Özlem ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmayı FYL-2019-4781 numaralı proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	3
2.1.1. Tekstil endüstrisinde atıksu oluşumu	3
2.1.2. Halı üretiminde kullanılan boyalar	5
2.1.3. Halı üretimi atıksularının yönetimine yönelik yasal mevzuat	6
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı.....	6
2.2.1. Fiziko-kimyasal yöntemler	7
2.2.2. İleri oksidasyon prosesleri	8
2.2.3. Biyolojik yöntemler	10
2.3. Fenton Prosesi	11
2.4. Fenton Benzeri Proses	12
2.5. Fenton ve Fenton benzeri Proses İşletme Koşulları	13
2.5.1. Demir konsantrasyonu	13
2.5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonu	13
2.5.3. pH	14
2.6. Fenton Prosesinin Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Uygulamaları ...	14
2.7. Fenton Prosesinin Biyolojik Prosesler ile Birlikte Uygulanması	17
2.7.1. Fenton prosesinin ardından uygulanacak biyolojik prosese etkileri.....	17
2.7.2. Toksisite testleri.....	18
2.7.3. Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi sonrasında toksisitesinin belirlenmesine yönelik çalışmalar	19
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	21

3.2. Deneysel Tasarım	21
3.2.1. Deneysel tasarım yöntemi.....	21
3.2.2. Deneyler tasarım sonucu oluşturulan modelin değerlendirilmesi	22
3.3. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerin İçin Deneysel Tasarım.....	23
3.3. Fenton ve Fenton Benzeri Proses Deneylerinin Yürütülmesi	25
3.4. Aktif Çamur İnhibisyon Testleri	27
3.5. Analitik Yöntemler.....	29
3.5.1. Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri	29
3.5.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri.....	29
3.5.3. Renk analizi	30
3.5.4. Hidrojen peroksit analizi.....	30
4. BULGULAR.....	31
4.1. Halı Üretim Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu.....	31
4.2. Set 1: Düşük H ₂ O ₂ /KOİ Oranlarında Fenton Deneylerinin Sonuçları	31
4.2.1. KOİ giderimine düşük H ₂ O ₂ /KOİ oranlarında fenton prosesinin etkisi	31
4.2.2. Set 1 KOİ giderimi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması	33
4.2.3. Set 1 MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi	34
4.3. Set 2: Düşük H ₂ O ₂ /KOİ Oranlarında Fenton Benzeri Deneylerin Sonuçları	37
4.3.1. KOİ giderimine düşük H ₂ O ₂ /KOİ oranlarında fenton benzeri prosesin etkisi	37
4.3.2. Set 2 KOİ giderimi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması	38
4.3.3. Set 2 MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi	41
4.4. Yüksek H ₂ O ₂ /KOİ Oranlarında Fenton ve Fenton Benzeri Deneylerin Sonuçları	45
4.4.1. KOİ giderimine yüksek H ₂ O ₂ /KOİ oranlarında fenton prosesinin etkisi	45
4.4.2. KOİ giderimine yüksek H ₂ O ₂ /KOİ oranlarında fenton benzeri prosesin etkisi	46
4.5. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerin Sonuçlarının Değerlendirilmesi	47

4.6. Halı Üretim Atıksularının Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler ile Arıtımın Toksikiteye Etkisi	48
5. SONUÇLAR	51
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğine Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerin Etkisi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

11/06/2019

Özden Özgür ÖZCAN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

dak : dakika

eV : elektronvolt

m : metre

m² : metrekare

m³ : metreküp

mM : milimolar

mg : miligram

nM : nanometre

µm : mikrometre

°C : santigrat

kg : kilogram

KHz : kilohertz

L : litre

Pt-Co : Platinyum kobalt renk birimi

R² : Regresyon katsayısı

sn : saniye

W : watt

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroethan
DAS	: Demir Amonyum Sülfat
EC ₅₀	: Mikroorganizmaların %50'sini İnhibe Eden Konsantrasyon
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
ISO	: Uluslararası Standartlar Organizasyonu
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LOEC	: İnhibisyonun gözlemlendiği en düşük konsantrasyon
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
NOEC	: İnhibisyonun gözlemlenmediği konsantrasyon
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
TOK	: Toplam Organik Karbon
SKKY	: Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği
UV	: Ultra Viyole
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde

Bu tezde ondalık ayırıcı olarak virgül kullanılmıştır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Fenton ve fenton benzeri proses deney düzeneği	26
Şekil 3.2. Aktif çamur inhibisyon test düzeneği	28
Şekil 4.1. Halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları	32
Şekil 4.2. Halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri.....	32
Şekil 4.3. Fenton prosesinin renk ve bulanıklık giderimine etkisi.....	33
Şekil 4.4. Set 1 için fenton deneylerinde Model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları	34
Şekil 4.5. Set 1’de KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); a) $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ CYG; b) $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ KG; c) $H_2O_2/KOİ-süre$ CYG; d) $H_2O_2/KOİ-süre$ KG; e) $Fe^{+2}-süre$ CYG; f) $Fe^{+2}-süre$ KG.	36
Şekil 4.6. Halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları	37
Şekil 4.7. Halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri.....	38
Şekil 4.8. Fenton benzeri prosesinin renk ve bulanıklık giderimine etkisi (a) ham halı üretim atıksuyu ve deneysel tasarıma göre yürütülen deneyler sonucu gözlenen renk; (b) fenton benzeri deneyin optimum koşullarda yürütülmesi sonucu elde edilen renk ..	40
Şekil 4.9. Set 2 fenton benzeri proses için model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları	40
Şekil 4.10. Set 2’de KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CY) ve kontur grafikleri (KG); a) $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ CYG; b) $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ KG; c) $H_2O_2/KOİ-süre$ CYG; d) $H_2O_2/KOİ-süre$ KG; e) $Fe^{+2}-süre$ CYG; f) $Fe^{+2}-süre$ KG.	42
Şekil 4.11. Set 2’de KOİ konsantrasyonunun optimizasyonu sonucu sabit 0,29 $H_2O_2/KOİ$ mol oranında, Fe^{+3} ve sürenin etkilerini gösteren; a) Cevap yüzey grafiği; b) Kontur grafiği	44
Şekil 4.12. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton prosesi uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları	45

Şekil 4.13. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton prosesi uygulanması sonucu elde edilen $KOİ$ giderim verimleri	46
Şekil 4.14. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton benzeri proses uygulanması sonucu ölçülen $KOİ$ konsantrasyonları.....	47
Şekil 4.15. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton benzeri proses uygulanması sonucu elde edilen $KOİ$ giderim verimleri	47
Şekil 4.16. Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen oksijen tüketim hızları.....	49
Şekil 4.17. Ham ve fenton ile fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksularında hesaplanan inhibisyon yüzdeleri.....	50



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002)	4
Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisinin farklı aşamalarında atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjer, 2003).....	4
Çizelge 2.3. Tekstil Boyama işlemlerinde kullanılan boyalar (USEPA, 1997).....	5
Çizelge 2.4. Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004).....	6
Çizelge 2.5. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına fiziksel yöntemlerin etkisi	7
Çizelge 2.6. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına farklı oksitleyicilerin etkisi	10
Çizelge 2.7. Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile giderimi için belirlenen optimum koşullar ve elde edilen verimler.....	15
Çizelge 3.1. Fenton ve fenton benzeri proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri.....	24
Çizelge 3.2. Yüksek H ₂ O ₂ /KOİ mol oranında fenton ve fenton benzeri proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri	25
Çizelge 3.3. Set 1 Deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri.....	25
Çizelge 3.4. Set 2 Deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri.....	26
Çizelge 3.5. Sentetik Atıksu Bileşenleri	28
Çizelge 4.1. Halı üretim atıksularının karakterizasyonu.....	31
Çizelge 4.2. Set 1 Fenton deneyleri modeli ANOVA testi sonuçları	35
Çizelge 4.3. Fenton benzeri prosesin ilk optimizasyon sonuçları.....	39
Çizelge 4.4. Set 2 Fenton Benzeri Proses modeli ANOVA testi sonuçları	41
Çizelge 4.5. Fenton prosesi deney sonuçlarının benzer çalışmalar ile karşılaştırılması.	48

1. GİRİŞ

Halı üretimi endüstrisi, genellikle poliamid elyaflardan üretilen halıların, çoğunlukla asit boyaları kullanılarak boyandığı tekstil alt kategorilerinden biridir. Türkiye'nin dış ticareti açısından büyük öneme sahip olan halı üretimi, Türkiye istatistik kurumu verilerine göre Türkiye'nin ihracatını en çok gerçekleştirdiği 20 ürün arasında yer almaktadır. Halı üretim alt kategorisinin atıksu üretim oranı, diğer tekstil endüstrileri gibi yüksek olmakla birlikte, sentetik elyaf üzerindeki boyaların yüksek sabitlenme oranları nedeniyle bu atıksuların renk ve bulanıklık içeriği nispeten düşüktür. Halı üretimi gibi sentetik boyama işlemlerinin uygulandığı endüstrilerde açığa çıkan nispeten daha az renkli atıksularının arıtımında renk gideriminden ziyade atıksuda bulunan toksik maddelerin giderimi amaçlanmaktadır. Halı üretimi sırasında yaygın olarak kullanılan sentetik asit boyalar asidik bir ortamda yün, naylon veya ipeğe uygulanır. Sentetik boyalar, tekstil endüstrisi dâhil olmak üzere birçok endüstri tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyalar kolayca ayrışamayan bir veya daha fazla benzen halkası içerdiği için, tekstil atıksularındaki bu bileşikler, giderek daha katı deşarj standartlarıyla kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Elyafa sabitlenmeden atıksuya geçen boyalar, arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, atıksuda bulunan toksik boyalar ve yan ürünler insanlar ve diğer canlılar üzerinde mutajenik ve kanserojen etkilere sebep olabilir. Bu nedenle, etkili arıtımın araştırılması tekstil endüstrisindeki en zorlu konulardan biridir.

Biyolojik prosesler düşük kimyasal ilavesi ve az enerji gerektirmeleri nedeniyle diğer yöntemlere kıyasla düşük çevresel etkiye ve maliyete sahip oldukları için atıksu arıtımı için tercih edilen proseslerdir. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında, yüksek organik madde konsantrasyonlarının giderimi için anaerobik biyolojik arıtma tercih edilmektedir. Ancak, tekstil endüstrisinde üretim proseslerinde kullanılan boyalar ve kimyasal maddeler nedeniyle üretilen atıksuların karmaşık yapıya ve yüksek toksisiteye sahip olması nedeniyle, yüksek organik madde içeriğine sahip atıksuların arıtımında çevre dostu ve ekonomik olduğu için tercih edilen biyolojik prosesler tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde yetersiz kalmaktadır. Tekstil atıksuları için iyi bir çözümün, biyolojik arıtmayı diğer teknolojilerle birleştirmek olduğu önerilmektedir. Bu nedenle, etkili bir artım için genellikle biyolojik prosesler ile kimyasal veya fiziko-kimyasal yöntemlerin bir kombinasyonunun kullanılması tercih edilmektedir.

Son yıllarda, birçok çalışmada biyolojik olarak parçalanamayan organik sentetik boyaların atıksudan giderilmesi için gelişmiş oksidasyon işlemlerinin kullanılması ile yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini artırır ve tekstil boyalarının içerdiği parçalanmaya karşı dirençli maddeleri ayrıştırma potansiyeline sahiptir. İleri oksidasyon prosesleri temel olarak hemen hemen tüm organik bileşikler karbondioksit ve inorganik iyonlara oksitleyebilen yüksek oranda reaktif ve seçici olmayan hidroksil radikallerinin üretimini sağlar. İleri oksidasyon prosesleri arasında fenton prosesi geleneksel uygulamalarla karşılaştırıldığında yüksek reaksiyon verimleri ile istenen su kalitesine ulaşılması sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu, hidrojen peroksitten (H_2O_2) hidroksil radikallerinin üretimini içeren bir proses olup, hidrojen peroksit ve demir iyonları arasındaki elektron transferine dayanır. Fenton işleminin avantajları, prosesin uygulanmasının basit olması ve kullanılan reaktiflerin toksik olmamasıdır. Bununla birlikte, özellikle yüksek organik madde konsantrasyonları içeren atıksulara, organik

maddenin tamamını gidermek amacıyla, tek başına fenton işlemi uygulanması yüksek miktarda reaktif (hidrojen peroksit ve demir) maliyetine ve aynı zamanda güvenli bertaraf gerektiren çok miktarda Fenton çamuru oluşmasına neden olmaktadır.

Fenton prosesinin biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma prosesi olarak, organik maddelerin tamamını gidermek yerine mikroorganizmaları inhibe eden toksik maddeleri daha az toksik maddelere oksitlemek amacıyla uygulanması yaklaşımı her iki prosesin dezavantajlarının ortadan kaldırılmasını sağlayabilir. Fenton prosesinin biyolojik arıtma prosesi ile birlikte uygulanmasıyla, fenton prosesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve maliyeti azaltılırken, toksik maddeler oksitlendiği için biyolojik prosese olabilecek inhibisyon etkileri azaltılmış olur. Fenton prosesinin biyolojik prosesler ile kombinasyonunda prosesin verimi büyük ölçüde fenton prosesi aşamasında uygulanan işletme koşullarına bağlıdır. Fenton prosesi için önemli işletme parametreleri $H_2O_2/KOİ$ oranı ve H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarıdır.

Bu doğrultuda, bu tez çalışması kapsamında, halı üretim atıksularının biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak için uygulanması gereken fenton prosesi işletme koşulları araştırılmıştır. Proses işletme koşulları olarak reaksiyon süresi, $H_2O_2/KOİ$ mol oranı Fe miktarı seçilmiştir. Proses cevabı olarak ise fenton ve fenton benzeri proseslerin uygulanması sonucu ölçülen kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu seçilmiştir. Deneyler iki değerlikli demir (Fe^{+2}) kullanımıyla fenton prosesi ve üç değerlikli demir (Fe^{+3}) kullanımıyla fenton benzeri proses olmak üzere iki farklı prosesle yürütülmüştür. Her iki proses içinde deney tasarımları cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarıma göre oluşturularak, deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucu halı üretim atıksularından yüksek verimle KOİ giderimi amacıyla uygulanması gereken fenton ve fenton benzeri proses işletme koşulları belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında da optimum olduğu belirlenen işletme koşullarında fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksuları ile ham halı üretim atıksuları kullanılarak aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon testlerinde, aynı miktarda ham, fenton prosesi uygulanmış ve fenton benzeri proses uygulanmış halı üretim atıksularının biyolojik prosese beslenerek oksijen tüketim hızları ölçülmüştür. Ölçülen oksijen tüketim hızları kontrol deneyi ile karşılaştırılarak aktif çamur inhibisyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece halı üretim atıksularına fenton ve fenton benzeri proses uygulanması KOİ giderim veriminin yanı sıra inhibisyon etkilerini azaltma verimi açısından da değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi dünyanın en büyük ve en eski endüstrilerinden biridir. Dünya Ticaret Örgütü'nün 2013 yılı verilerine göre Türkiye tekstil ihracatında 5. sırada ve hazır giyim ihracatında 6. sırada yer almaktadır. Türk Tekstil Endüstrisi, Avrupa'da ithalat yapan ülkeler arasında ikinci sıradadır (Alkaya ve Demirer 2014). Tekstil sanayi doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya benzer yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içerir (Göknıl vd. 1984). Tekstil endüstrisinde çeşitli kumaşların üretimi için çeşitli işlemlerde farklı tiplerde boya ve kimyasallar kullanıldığı için tekstil endüstrisinin birçok alt kategorisi vardır.

Halı üretimi endüstrisi, genellikle poliamid elyaflarından yapılan halıların, çoğunlukla asit boyaları kullanılarak boyandığı tekstil alt kategorilerinden biridir (EPA 1997). Günümüzde yaygın olarak makinelerle dokunarak ya da tafting (düz zemin kumaşına ipliklerin dikilmesi) yoluyla üretilen ve “havlı tekstil yüzeyleri” olarak tanımlanan halı Türkiye'nin dış ticareti açısından büyük önem taşımaktadır. Türkiye istatistik kurumu verilerine göre “Halılar ve diğer dokumaya elverişli maddelerden yer kaplamaları” Türkiye'nin ihracatını en çok gerçekleştirdiği 20 ürün arasında yer almaktadır (TÜİK 2019). Uluslararası Ticaret Merkezi'nin 2018 yılı verilerine göre ise, “Halı ve diğer tekstil yer kaplamaları” ürünün ihracatından Türkiye yıllık 2.977 milyon dolar ihracat ile Çin'den sonra ikinci en çok ihracat yapan ülke konumundadır (ITC Trademap, 2019). Ülkemizin makine halısı üretiminin önemli bir kısmı Gaziantep'te gerçekleştirilmektedir. Makine halısı üretiminin yoğun olduğu diğer iller ise Kayseri ve İstanbul'dur (TCEB, 2016).

2.1.1. Tekstil endüstrisinde atıksu oluşumu

Türkiye'de, Tekstil endüstrisi en fazla su tüketiminin gerçekleştirildiği ikinci endüstridir (Hepbaşlı ve Özalp 2003). Her bir kg tekstil ürünü için yaklaşık 100–200 L su tüketilmekte ve bu suyun ürün ile kaybı ve buharlaşma miktarı çok az olduğu için, kullanılan tüm suyun atıksu olarak deşarj edildiği kabul edilmektedir (EC 2003; Bechtold vd. 2004). Ürüne bağlı olarak uygulanan farklı üretim proseslerinin hepsinin son adımlarını yıkama, durulama ve kurutma aşamaları oluşturmaktadır. Kullanılan tüm kimyasal maddelerin giderimi amacıyla yoğun olarak uygulanan yıkama adımı nedeniyle tekstil sektöründe su tüketimi oldukça fazladır. Benzer şekilde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikle boyalar nedeniyle yıkama aşaması sonrası açığa çıkan atıksular çevre kirliliği açısından önemlidir.

Genel olarak tekstil endüstrisinde üretim pamuk, ipek ve yün gibi doğal kökenli lifleri ve naylon gibi sentetik kökenli lifleri dönüştürmek için kullanılan çeşitli aşamalardan oluşur. Bu aşamalarda çeşitli dispersiyon ajanları, tuzlar, emülsiyon ediciler ve bazı durumlarda ağır metaller içeren kimyasal banyolar ile işlemler uygulanmaktadır. Tekstil üretiminde en sık kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Kocaer ve Alkan 2002).

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan 2002)

Kimyasal Madde	Bileşim	Kullanım Amacı
Tuzlar	Sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum nitrat	Zeta potansiyelini etkisiz hale getirmek
Asitler	Asetik asit, sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit, sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Karıştırıcı	Etilen diamin tetra asetik asit	Karmaşık yapım ve yavaşlatma
Sürfaktanlar	Anyonik, katyonik, noniyonik	Dispers boya
Oksidasyon ajanları	Hidrojen peroksit, sodyum nitrat	Boyaların çözünmez hale getirilmesi
İndirgeyici ajanlar	Sodyum sülfür, sodyum sülfid	Boyaların çözünebilir hale getirilmesi
Taşıyıcı	Klorür, benzen	Adsorbsiyonu artırmak

Tekstil üretim atıksuları genel olarak, boyarmaddeler nedeniyle yüksek renk konsantrasyonu, asetik asit, deterjanlar ve kompleks yapıcılar gibi yardımcı maddeler nedeniyle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu ve lifler nedeniyle yüksek askıda katı madde (AKM) konsantrasyonuna sahip olmaktadır (Marcucci vd. 2003). Tekstil endüstrisinde çeşitli proses adımları sonucu açığa çıkan atıksuların bileşimi Çizelge 2.2'de özetlenmiştir (Bisschops ve Spanjer 2003).

Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisinin farklı aşamalarında atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjer 2003)

Parametre	Elyaf tipi	Yıkama	Ağartma	Boyama
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	Yün	5000-90000	-	7920
	Pamuk	8000	288-13500	1115-4585
	Sentetik	-	-	620
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ ₅) (mg/L)	Yün	2270-60000	400	400-2000
	Pamuk	100-2900	90-700	970-1460
	Sentetik	500-2800	-	530
Renk (ADMI)	Yün	2000	-	2225
	Pamuk	694	153	1450-4750
	Sentetik	-	-	1750
Askıda katı madde (AKM) (mg/L)	Yün	1000-26200	900	-
	Pamuk	184-17400	130-25000	120-190
	Sentetik	600-3300	-	140

Tekstil sanayinde renklendirme amacıyla kullanılan boya ve kimyasalların büyük bir kısmı, toksik maddeler, inhibitör bileşikler ve biyolojik olarak parçalanmaya dirençli, aromatik halkalar gibi kompleks yapılara sahip organik maddeler içerdiği için uygulanan boya tipine bağlı olarak etkili arıtımın araştırılması tekstil endüstrisindeki en zorlu konulardan biridir (Grekova-Vasileva ve Topalova 2009).

Halı üretim alt kategorisinin atıksu üretim oranı, diğer tekstil endüstrileri gibi yüksektir. Ancak, atıksuların renk ve bulanıklık içeriği, sentetik elyaf üzerindeki

boyaların yüksek sabitleme oranları nedeniyle nispeten düşüktür (Çapar vd. 2004). Bununla birlikte, halılar da dâhil olmak üzere sentetik boyama işlemlerinin ürettiği nispeten daha az renkli atıksularının arıtımında renk gideriminden ziyade atıksuda bulunan toksik maddelerin giderimi amaçlanmaktadır.

2.1.2. Halı üretiminde kullanılan boyalar

Tekstil endüstrisinde, genellikle katran veya yağ bazlı ara maddelerden türetilmiş sentetik boyalar, tekstile renk vermek için kullanılır. Dünyada 100.000'den fazla ticari boya türü bulunmaktadır ve her yıl 10^9 kg boyarmadde üretilmektedir. (Dos Santos vd. 2007). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar yapılarına veya boyama özelliklerine göre sınıflandırılmıştır. Boyama özelliklerine göre boyalar; asit boyalar, bazik boyalar, direk boyalar, dispers boyalar, reaktif boyalar, kükürt boyalar ve kazan boyaları olarak sınıflandırılır. Her boya sınıfı belirli bir elyaf tipine uygundur ve bu nedenle her boya sınıfının sabitleme oranı farklıdır. Genel olarak, kullanılan boyanın yaklaşık % 20-40'ı atıksu içinde kalmaktadır (Wu vd. 1998). Tekstil endüstrisinde farklı elyaf tipleri için kullanılan boyaların özellikleri Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (USEPA 1997).

Çizelge 2.3. Tekstil Boyama işlemlerinde kullanılan boyalar (USEPA 1997)

Boya Sınıfı	Özellikleri	Yöntem	Elyaf Türü	Sabitleme oranı (%)
Asit	Suda çözünür anyonik bileşikler	Çektirme, tekne sürekli (halı)	Yün, Naylon	80-93
Baz	Suda çözünür zayıf asitli, parlak boyalar	Çektirme ,tekne	Akrilik, Polyester	97-98
Direk	Suda çözünür anyonik bileşikler	Çektirme, tekne, sürekli	Pamuk, suni ipek, selülozik elyaflar	70-95
Dispers	Suda çözünmez	Yüksek sıcaklık çektirme, Sürekli	Polyester, asetat, sentetik elyaflar	80-92
Reaktif	En geniş boya sınıfı, suda çözünür anyonik bileşikler	Çektirme tekne, kesikli, sürekli	Pamuk, Yün, selülozik elyaflar	60-90
Sülfür	Sülfür içeren organik bileşikler	Sürekli	Pamuk, Sselülozik elyaflar	60-70
Kazan	En eski boyalar; karmaşık kimyasal yapıya sahip, suda çözünmez	Çektirme, sürekli	Pamuk, selülozik elyaflar	80-95

Halı boyama işlemi için uygun boya sınıfı, halı yapımında kullanılan elyafın tipine göre değişir. Halı üretiminde doğal lif olarak yün veya sentetik lifler olarak poliamid (nylon), polipropilen, polyester ve akrilik lifler kullanılmaktadır (Çapar vd. 2004). Halı üretimi büyük oranda sentetik lifler kullanılarak gerçekleştirilmekte olup, en yaygın kullanılan lif tipi poliamid liftir. Bu nedenle halı üretimi sırasında yaygın olarak sentetik asit boyalar kullanılmaktadır (EPA 1997; Green 2003).

Asit boyalar suda çözünür anyonik bileşiklerdir. Asidik bir ortamda yün, naylon veya ipeğe uygulanır. Asit boyalar en az bir sülfonik asit grup içerir ve bu gruplar yün,

ipek ve naylon fiberlerdeki bazik amino grupları ile iyonik bağlar oluşturarak, boyanın yüne yüksek oranda sabitlenmesini sağlar. Asit boyalar dâhil birçok sentetik boya, ağır metaller içerir. Bu metaller, boya molekülünün ayrılmaz bir parçasıdır ve boya performansının önemli bir parçasıdır. Dikloro difenil trikloroethan (DDT) ile karşılaştırıldığında asit boyalar en az 100 kat daha zehirlidir (UNEP 1996). Ayrıca, yün boyama için kullanılan sentetik boyaların yüzde yetmişi krom içermektedir (EPA 1997). Asit boyalarındaki diğer yaygın ağır metaller kobalt ve bakırdır (EPA 1997).

2.1.3. Halı üretimi atıksularının yönetimine yönelik yasal mevzuat

Sentetik boyalar, tekstil endüstrisi dâhil olmak üzere birçok endüstri tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyalar kolayca ayrışamayan bir veya daha fazla benzen halkası içerdiği için (Wang vd. 2005), tekstil atıksularındaki bu bileşikler, giderek daha katı deşarj standartlarıyla kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır (Inoue vd. 2006; Sivakumar ve Pandit 2001). Elyafa sabitlenmeden atıksuya geçen boyalar, arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, atıksuda bulunan toksik boyalar ve yan ürünler insanlar ve diğer canlılar üzerinde mutajenik ve kanserojen etkilere sebep olabilir (Pandey vd. 2007). Bu nedenle, tekstil endüstrisi ve alt kategorilerinin alıcı ortama deşarjı yönetmelikler ile sınırlandırılmıştır. Ülkemizde atıksuların deşarj standartlarının yasal olarak düzenlendiği Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) kapsamında Tekstil Endüstrisinin “*Halı Terbiyesi ve Benzerleri*” alt kategorisi için tanımlanmış olan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.4’de verilmiştir (SKKY 2004).

Çizelge 2.4. Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY 2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	mg/L	300	200
Askıda katı madde (AKM)	mg/L	160	120
Amonyum azotu (NH ₄ -N)	mg/L	5	-
Serbest klor	mg/L	0,3	-
Toplam krom	mg/L	2	1
Sülfür (S ⁻²)	mg/L	0,1	-
Sülfüt	mg/L	1	-
Fenol	mg/L	1	0,5
Yağ ve gres	mg/L	10	-
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı

Tekstil endüstrisi atıksuları, proseslerde kullanılan boyalara, yüzey aktif maddelere ve yardımcı maddelere bağlı olarak, yüksek organik madde ve renk konsantrasyonlarına sahip çok çeşitli kirleticileri içermektedir. Alıcı ortama verilen renkli atıksu, su ortamındaki ışık iletimini azaltır ve fotosentetik etkinliği olumsuz yönde etkiler. Ek olarak, bazı su organizmalarında boyaların birikmesi toksik ve kanserojen etkilerin oluşmasına sebep olur. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan ana yöntemler fiziko-kimyasal prosesler, ileri oksidasyon prosesleri ve biyolojik arıtma

prosesleridir. Bu işlemler genel olarak incelendiğinde, biyolojik yöntemler, kimyasal ve fiziko-kimyasal yöntemlere göre ekonomik ve çevre dostu olma açısından avantajlıdır.

2.2.1. Fiziko-kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemler ile arıtılması yıllardır en yaygın uygulanan yöntem olmuştur. Bunun temel nedeni, arıtma veriminin atıksu karakterindeki değişimlerden etkilenmemesinin kullanılan kimyasal ya da uygulanan dozdeki değişiklikler ile sağlanabilmesidir (Khoufi vd. 2006). Ayrıca, fiziksel ve kimyasal etkilerin birlikte uygulandığı fiziko-kimyasal yöntemlerin tekstil endüstrisi atıksularına ve tekstil boyalarına uygulanması sonucu yüksek renk giderim verimleri elde edildiği bildirilmiştir. Tekstil atıksularının arıtılması için uygulanan başlıca fiziko-kimyasal yöntemler koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimidir (Joshi 2004). Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların fizikokimyasal yöntemlerle arıtılması sonucu elde edilebilen arıtma verimleri Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına fiziksel yöntemlerin etkisi

Yöntem	Proses Koşulları/ Kullanılan Maddeler	Giderim verimi (%)		Kaynaklar
		KOI	Renk	
Kimyasal çöktürme	500 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 400 mg/L kireç + 0,35 mg/L katyonik polimer	70	-	Abou-Taleb vd. (2014)
Adsorpsiyon	350 mL elektrolit 0,3% NaCl + 0,125 M HCl	97	-	Joshi vd. (2004)
	2 gr adsorban/25 mL atıksu	-	96-97	Rahman vd. (2016)
	Çimento fırın tozu (CFT) + Kömür filtreleri 0,5 ve 1,0 m ³ /m ² .h	84	97	Mahmoued vd. (2010)
	Polielektrolit, MgCO ₃ , FeSO ₄ 2 mg/L + süzme	86	-	Seif ve Malak (2001)
		95	-	
Membran filtrasyon	Nano filtre	100	100	Gergin vd. (2017)
	Mikrofiltrasyon 5 µm	84	50	Sahinkaya vd. (2008)
	Nanofiltrasyon <2 µm	91	75	
	Nano filtre	50	98	Zylla vd. (2006)
	Nano filtre (TFC-SR2)	-	98,2	Tang vd. (2002)
İyon Değişimi	Polimerik pıhtılaştırıcı (boya sabitleyici madde - Sandofix-WRN), 300 mg/L	92	100	Raghu vd. (2007)

Koagülasyon-flokülasyon prosesinde atıksuyun yük dengesini bozan koagülantlar yardımıyla çözünmüş ve kolloid maddeler çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır. Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), demir triklorür ($FeCl_3$), demir sülfat ($FeSO_4$) ve kireç en yaygın kullanılan koagülantlardır. Asit boyası içeren atıksudan renk giderimine koagülasyon-flokülasyon, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinin etkisinin karşılaştırıldığı bir çalışmada en yüksek giderim verimi sağlayan koagülantın alüminyum

sülfat olduğu belirlenmiştir (Tünay vd. 1996). Benzer şekilde, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve magnezyum klorürün ($MgCl_2$) tekstil atıksularından KOİ giderimine etkisinin araştırıldığı bir diğer çalışmada, en etkili koagülantın $Al_2(SO_4)_3$ olduğu belirlenmiştir (Abou-Taleb vd. 2014). Bu çalışmada, kimyasal çöktürme sırasında 500 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ ile birlikte 400 mg/L kireç ve 0,35 mg/L katyonik polimer kullanımı sonucunda sırasıyla % 69,5; 70,7 ve 96,9 KOİ, AKM ve bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak, kimyasal çöktürme sonucunda ayrı bir arıtma uygulanması gereken kimyasal çamur oluşmaktadır (Anjaneyulu vd. 2005). Ayrıca, bazı suda çözünür boyaların kimyasal çöktürme ile giderimi mümkün olmamaktadır (Yu vd. 2002).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında adsorpsiyon işleminin verimi, boya/adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi faktörlere bağlıdır. (Lin vd. 1995). Adsorpsiyon ile tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en yaygın kullanılan madde aktif karbondur. Yöntemin verimi, kullanılan aktif karbon türüne ve atıksuyun özelliklerine bağlıdır. Aktif karbon ile katyonik, mordan ve asit boyaları verimli bir şekilde giderilebilmektedir. Ancak, aktif karbon dispers, direk, kazan ve reaktif boyaların gideriminde az verim sağlamaktadır (Robinson vd. 2001). Ayrıca, aktif karbonun rejenerasyonu için aşırı karbon kullanımı prosesin yüksek maliyetli olmasına sebep olmaktadır (Robinson vd. 2001).

Membran filtrasyon ile rengin sürekli giderilmesi, konsantre hale getirilmesi ve en önemlisi, atıksudan ayrılması mümkündür. Diğer yöntemlere göre membran filtrasyonun en büyük avantajı, sistemin sıcaklığa, beklenmeyen kimyasal ortamlara ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklı olmasıdır. Çalışmalar, membran filtrasyonu, düşük boya maddesi konsantrasyonuna sahip tekstil endüstrileri atıksularının geri kazanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi vd. 1999). Bununla birlikte, membran filtrasyon ile konsantre atıkların arıtılmasının gerekmesi, yüksek ilk yatırım maliyeti, membran tıkanması nedeniyle rejenerasyon gerekliliği gibi faktörler tekstil atıksularının arıtımında membran teknolojilerinin kullanımı kısıtlamaktadır (Robinson vd. 2001).

İyon değiştirme prosesinde, mevcut iyon değişim bölgeleri doygunluğa ulaşana kadar atıksu reçinelerinden geçirilir. Bu şekilde, atıksu içindeki boyaları içeren hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilir. Yöntemin avantajları, organik çözücüler kullanılarak rejenerasyon ile adsorban kaybı olmaması ve çözünür boyalar etkili bir şekilde giderilmesidir. İyon değiştirme prosesinin en büyük dezavantajı ise rejenerasyon amacıyla pahalı organik çözücülerin kullanımı nedeniyle yöntemin maliyetli olmasıdır (Robinson vd. 2001).

2.2.2. İleri oksidasyon prosesleri

Oksidasyon, en yaygın kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en önemli nedeni, uygulanmasının basit olmasıdır. Kimyasal oksidasyon sonucu, boya molekülündeki aromatik halka kırılır ve atıksudaki boya uzaklaştırılır (Kocaer vd. 2002). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması amacıyla, ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve fenton (demir + hidrojen peroksit) gibi farklı oksitleyici maddeler uygulanmaktadır.

Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi, boyarmaddelerin tipine göre değişmektedir. Ozonlamadan sonra renk banyosunun tekrar kullanılması, tesis için

kimyasal ve su tasarrufu sağlar ve ayrıca atıksu arıtma tesisinin yükü azalır (Perkins vd. 1995). Yüksek derecede oksitleyici olan ozon yüksek kararsızlığı sayesinde tekstil atıksularından yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi maddelerin giderimine yardımcı olur. Uygulanacak ozon dozu, toplam renge ve atıksuyun KOİ içeriğine bağlıdır. Renk içeren atıksuların ozonlamasında hız sınırlayıcı adım, ozonun gaz fazından atıksuya kütle transferidir (Wu vd. 2001). Ozon yönteminin diğer dezavantajları, kısa yarı ömrü ve yüksek maliyetidir (Robinson vd. 2001).

Fenton prosesi +2 değerlikli demir (Fe^{+2}) tuzları ile aktif hale getirilmiş hidrojen peroksit (H_2O_2) ile gerçekleştirilen bir kimyasal oksidasyon prosesidir. Fenton reaktifi ile işlem ön oksidasyon ve flokleşme olmak üzere iki adımda gerçekleşmekte olup, giderim işleminin büyük bir bölümünün oksidasyon aşamasında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Kang vd. 1997). Tekstil atıksularının fenton prosesi ile arıtılmasıyla yüksek renk gideriminin yanı sıra ağır metallerin yumaklaşma aşamasında demir oksitler ile birlikte çökmesi sağlanmaktadır (Sewekow 1993). Fenton prosesinin en önemli dezavantajı ise kimyasal çamur oluşumu nedeniyle çamur arıtımı maliyetine sebep olmasıdır.

Kimyasal oksidasyon proseslerinin verimini arttırmak amacıyla ısı ve elektrik enerjisi desteğiyle oksidasyon prosesleri fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleri olarak uygulanabilmektedir. Tekstil atıksularının giderimi amacıyla farklı oksitleyici maddelerin kullanımıyla yürütülen kimyasal oksidasyon çalışmalarında elde edilen giderim verimleri Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Fotokimyasal yöntemde, oksitleyici maddenin boya moleküllerini parçalama etkisinin artırılması amacıyla oksidasyon prosesi ultraviyole (UV) radyasyon ile birlikte uygulanır. Boya giderim verimi UV radyasyonunun yoğunluğuna, pH'a, boyanın yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır (Robinson vd. 2001). Yürütülen bir çalışmada, pH ve UV radyasyon yoğunluğu yüksek olduğunda, etkili bir renk giderimi elde edildiği ve renk gideriminin veriminin farklı boyalar için en uygun oksitleyici madde miktarının belirlenmesine bağlı olduğu bildirilmiştir (Slokar vd. 1998).

Elektrokimyasal yöntemde, bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve bir güç kaynağından oluşan elektrokimyasal reaktör kullanılır. Katottaki yük reaksiyona giren türlere geçer ve kirleticinin oksidasyon seviyesinde bir azalmaya neden olur. Anotta, yük reaktiften elektroda geçirilerek oksidasyon seviyesi arttırılır. Oksidasyon durumundaki değişiklikler, türlerin kimyasal özelliklerinde ve formlarında değişikliklere neden olur. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı sonucunda, bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerde anot olarak grafit ve çeşitli soy metaller kullanılmaktadır (Chandler vd. 1997). Tekstil boyası içeren atıksuların elektrokimyasal arıtımında titanyum/platin anotun kullanıldığı bir çalışmada 18 dakikalık aktif bir reaksiyon süresi sonunda %80 üzerinde KOİ, BOİ ve renk giderim verimleri elde edilmiştir (Vlyssides vd. 2000). Boyarmaddenin etkili bir şekilde giderilmesi için elektrokimyasal yöntemin uygulanması çok az kimyasal tüketimi olması ve çamur üretiminin olmaması gibi avantajlar sunmaktadır (Pirkarami vd. 2017). Yöntemin en büyük dezavantajı, tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır (Naumczyk vd. 1996) Diğer bir dezavantajı ise kullanılan elektrik maliyetinin diğer yöntemlerde kullanılan kimyasal maddelerin maliyeti ile karşılaştırılabilir seviyede olmasıdır (Türkdemir vd. 2012).

Çizelge 2.6. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına farklı oksitleyicilerin etkisi

Yöntem	Oksitleyici maddeler	Giderim verimi (%)		Kaynaklar
		KOI	Renk	
Fenton	150 mg H ₂ O ₂ /L+ 150 mg FeSO ₄ /L	72	98	İleri ve Karaer (2011)
	1000 mg H ₂ O ₂ /L + 200 mg FeSO ₄ /L	82,9	-	Lin ve Lo (1997)
	5 mg H ₂ O ₂ /L+5 mg Fe ⁺² /L 10 mgH ₂ O ₂ /L+20 mg Fe ⁺² /L	63 92	68 99	Shyh-Fang vd. (2002)
	1000 mg H ₂ O ₂ /L+ 500 mg FeSO ₄ /L	71	-	Dantas vd. (2006)
Ozon	180 mgO ₃ /L	33	71-86	Basak vd. (2015)
	82,3 mgO ₃ /L	60	50-60	Selcuk (2005)
	3770 mgO ₃ /L	65,7	94	Perkowski vd. (1996)
	1610 mgO ₃ /L	70,6	93	
Fotokimyasal Yöntem	100 mgTnO ₂ /L	-	10	Hussein vd. (2014)
	300 mgZn/L	-	90	
	0,3 kg/m ³ (AlCl ₃ .6H ₂ O)	77,5	-	Can vd. (2006)
	0,5kg/m ³ (Al ₂ (SO ₄) ₃)	82,3		
Elektrokimyasal Yöntem	25 mg Fe(OH) ₂ /L	-	90	Bazraf shan vd. (2014)
	100-150 mg Fe(OH) ₂ /L	95	100	Philippe vd. (1998)

2.2.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik prosesler mikroorganizmaların organik kirleticileri çoğalmaları için gerekli olan enerji, karbon ve diğer mineral kaynakları olarak kullanma ve bunun sonucunda atıksudan giderimlerini sağlama yeteneklerine dayanmaktadır. Biyolojik prosesler düşük kimyasal ilavesi ve az enerji gerektirmeleri nedeniyle diğer yöntemlere kıyasla düşük çevresel etkiye ve maliyete sahip oldukları için atıksu arıtımı için tercih edilen proseslerdir. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında, yüksek organik madde konsantrasyonlarının giderimi için anaerobik biyolojik arıtma tercih edilmektedir.

Ancak, tekstil endüstrisi atıksuları, geleneksel biyolojik arıtma proseslerinde mikroorganizmaların inhibe olmasına neden olan çeşitli kimyasal maddeler içermektedir (Sarayu vd. 2011). Atıksuda basit, suda çözünür boyalar bulunduğunda, mikroorganizmalar bu bileşikler biyolojik olarak parçalayamaz, ancak atıksuyun rengini gidermek için boyanın bir kısmını emer (Nawaz vd. 2014). Azo boya gibi sentetik boya türlerinin, aerobik koşullar altında mikrobiyal bozulmaya karşı dayanıklı olmasının nedeni, boya malzemelerinin, kimyasal ve ışığın neden olduğu oksidatif etkiler nedeniyle renkleri solmayacak şekilde sentezlenmeleridir (Chequer vd. 2013). Boyarmaddelerin aerobik biyolojik bozunmasını zorlaştıran bir başka faktör de, yüksek moleküler ağırlıklarından dolayı biyolojik hücre zarından geçmelerinin zor olmasıdır (Willmott vd. 1998). Azo, diazo ve reaktif boyarmaddeler içeren bir tekstil atıksuyunun biyolojik proseslerle renginin giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada, izole edilen aerobik saf bakteri kültürlerinin atıksudaki azo boya ve reaktif boyaların ortalama % 10'unu adsorbe ettiği ve boyaların geri kalan kısmının biyolojik arıtmadan herhangi bir değişiklik olmadan çıktığı belirlenmiştir (Nigam vd. 1996).

Tekstil endüstrisinde üretim proseslerinde kullanılan boyalar ve kimyasal maddeler nedeniyle üretilen atıksuların karmaşık yapıya ve yüksek toksisiteye sahip olması nedeniyle, yüksek organik madde içeriğine sahip atıksuların arıtımında çevre dostu ve ekonomik olduğu için tercih edilen biyolojik prosesler tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde yetersiz kalmaktadır. Tekstil atıksuları için iyi bir çözümün, biyolojik arıtmayı diğer teknolojilerle birleştirmek olduğu önerilmektedir (Jonstrup vd. 2011; Solis vd. 2012). Bu nedenle, etkili bir artım için genellikle biyolojik prosesler ile kimyasal veya fiziko-kimyasal yöntemlerin bir kombinasyonunun kullanılması tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon, membran filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon ve bu işlemlerin kombinasyonlarını içeren çeşitli yöntemler, tekstil atıksularından reaktif boyaların giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılmıştır (Saad vd. 2017) Bununla birlikte, adsorpsiyon ve membran yaklaşımları, boya moleküllerinin parçalanmasını sağlamaz, sadece su fazından katı faza geçmesini sağlar (Khataee vd. 2016). Son yıllarda, birçok çalışmada biyolojik olarak parçalanamayan organik sentetik boyaların sulu çözeltilerden arıtılması için gelişmiş oksidasyon işlemlerinin kullanılması ile yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini artırır ve tekstil boyalarının içerdiği parçalanmaya karşı dirençli maddeleri ayrıştırma potansiyeline sahiptir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) arasında fenton prosesi geleneksel uygulamalar ile karşılaştırıldığında yüksek reaksiyon verimleri ile istenilen su kalitesine ulaşılmasını sağlamaktadır. (Pignatello vd. 2006).

Lucas vd. (2007) tarafından yürütülen çalışmada fenton prosesinin ardından *C. oleophila* mayası ile biyolojik arıtma uygulanmasıyla reaktif siyah boyasının %95 oranında giderilebileceğini belirlenmiştir. Sadece fenton uygulanması ile aynı boya giderimi seviyesine ulaşmak için 5 kat daha fazla H_2O_2 ve Fe^{+2} gerektiği ve kombine prosesin maliyet açısından oldukça yararlı olduğu bildirilmiştir.

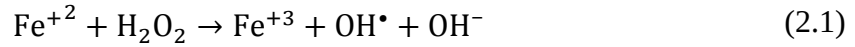
2.3. Fenton Prosesi

Fenton prosesi, atıksuların oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta giderimi için uygun bir İOP olarak kabul edilmektedir (Jaafarzadeh vd. 2018). Bu işlem ile asidik koşullar altında farklı reaktif oksijen türleri, özellikle hidroksil radikalleri üretir (Fenton, 1894). Seçici olmayan aktiviteleri ve yüksek oksidasyon kapasiteleri nedeniyle hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$), hemen hemen her türlü kalıcı kirletici maddeyi bozabilir ve oksitleyebilir.

Fenton prosesinin etkinliği ilk olarak 1894 yılında H.J.H Fenton tarafından gözlemlenmiştir (Barbusinski 2009). Ancak, sistemin mekanizması 1930'lara kadar açıklanamamıştır. Daha sonra H_2O_2 ve metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidasyonu amacıyla kullanılmış ve "*Fenton Reaktif*" olarak adlandırılmıştır (Kaplan 2007).

Fenton reaktifinin oksidasyon gücü, Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin asidik ortamda reaksiyonu sonucu oluşan serbest radikallerin kirleticileri gidermek için C-H bağlarını parçalamasına bağlıdır (Oturam ve Aaron 2014). Fenton prosesinde eklenen az miktardaki Fe^{+2} katalizör görevi gerçekleştirirken, hidroksil radikallerinin sürekli üretilmesi için yüksek oranda H_2O_2 'ye ihtiyaç duyulmaktadır. Fenton prosesi, Fe^{+2} katalizörlüğünde H_2O_2 'nin

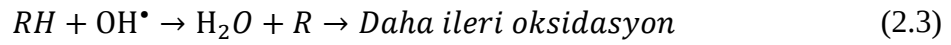
ayrışması ve hidroksil radikallerinin Eşitlik (2.1)'de görülen reaksiyonla ile oluşması ile başlar:



Radikallerin oluşumu, sulu çözeltilerde kompleks bir reaksiyon zinciri şeklindedir Eşitlik (2.2):



Elde edilen Fe^{+3} iyonları ayrıca hidrojen peroksidi katalize ederek su oluşumu sağlar. Hidroksil radikalleri protonları uzaklaştırır ve organik maddeleri okside eder ve çok iyi reaktif organik radikalleri üretir (Eşitlik (2.3)).

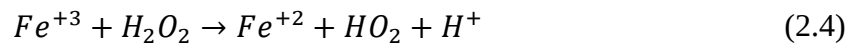


Yüksek derecede reaktif olan organik radikaller her tür maddeyi oksitlemektedir. Yüksek pH değerlerinde, iki değerlikli demir (Fe^{+2}) demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) şeklinde çökeler ve hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli düşer, bunun sonucu boya giderim verimleri de azalır.

Fenton prosesi uygulanırken seçilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranına bağlı olarak oksidasyonun yanı sıra koagülasyonda baskın giderim mekanizması olabilir. Dahası, Fe^{+2} konsantrasyonunun H_2O_2 konsantrasyonundan fazla olması durumunda, koagülasyon prosesi kirlетici gideriminden sorumlu tek proses olabilir. Kang vd. (2002) tarafından yürütölen çalışmada KOİ gideriminin koagülasyon reaksiyonlarıyla, renk giderimini ise oksidasyon reaksiyonlarıyla gerçekleştığı rapor edilmiştir.

2.4. Fenton Benzeri Proses

Özellikle yüksek boya konsantrasyonlarında tek başına Fenton işlemi uygulanması, yüksek miktarda reaktif (hidrojen peroksit ve demir) maliyetine ve aynı zamanda güvenli bertaraf gerektiren çok miktarda kimyasal çamur oluşmasına neden olmaktadır (Jaafarzadeh vd. 2018). Son yıllarda yürütölen çalışmalar Fe^{+2} yerine Fe^{+3} kullanımının mümkün olduğunu ve dahası bazı atıksuların gideriminde Fe^{+3} 'ün daha verimli olduğunu ortaya koymuştur. Fe^{+2} yerine Fe^{+3} tarafından katalize edilen oksidasyon prosesi “*Fenton Benzeri Proses*” olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte, Fe^{+2} veya Fe^{+3} reaksiyonlarda katalizör görevi gördüğü ve bu reaksiyonlar bir döngü olarak gerçekleştığı için teorik olarak bu iki prosesin verimi aynıdır (Deng ve Englehardt 2006). Fe^{+3} 'ün hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu Fe^{+2} ve hidroperoksil ($\text{HO}_2^\bullet$) radikalleri oluşur (Eşitlik (2.4)):



Oluşan hidroperoksil radikalleri organik maddeleri parçalanmasına katkı sağlamakla birlikte bu giderim hidroksil radikalleri kadar etkili olmamaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Eşitlik (2.4) ile üretilen Fe^{+2} 'nin hidrojen peroksit ile Eşitlik (2.1)'de görölen reaksiyona girmesiyle ($\text{OH}^\bullet$) üretilmektedir. Oluşan $\text{HO}_2^\bullet$ ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri atıksuda bulunan kirlетicilerin oksitlenmesini sağlarken, Eşitlik

(2.2)'de görülen reaksiyon ile Fe^{+2} tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile fenton reaksiyonları döngü halinde gerçekleştiği için fenton ve fenton benzeri arasındaki ayırım oldukça zordur (Pignatello vd. 2006). Fenton ve Fenton benzeri prosesler arasındaki temel fark, hidroksil radikal üretiminin hızıdır. Fenton oksidasyonu (Eşitlik 2.1) başlangıcında $OH^{\bullet}$ radikali oluşum hızı, fenton benzeri oksidasyondaki (Eşitlik 2.4) $OH^{\bullet}$ radikali oluşum hızından daha yüksektir (Pignatello vd. 2006). Diğer yandan, Fe^{+3} kullanımı maliyeti Fe^{+2} maliyetinden daha azdır.

2.5. Fenton ve Fenton benzeri Proses İşletme Koşulları

Fenton ve fenton benzeri prosesler ile elde edilebilecek kirletici oksitleme verimi kullanılan demir (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH'a bağlı olduğu için bu parametreler prosesin başlıca işletme parametreleri olarak kabul edilmektedir (Bressan vd. 2004).

2.5.1. Demir konsantrasyonu

Başlangıç demir konsantrasyonunun artması ile kirletici oksitleme verimi artmaktadır (Lin ve Lo 1997). Ancak, kullanılan demir miktarının artmasıyla üretilen kimyasal çamur miktarı da artacağı için kirletici türüne bağlı olarak en uygun demir konsantrasyonunun belirlenmesi önemlidir (Azbar vd. 2004). Genel olarak, fenton prosesi ile yüksek kirletici giderim verimleri elde etmek için hidrojen peroksit mol miktarının demir mol miktarından (H_2O_2/Fe mol oranı) 10 ila 50 kat fazla olması gerektiği bildirilmiştir (Bressan vd. 2004). Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile giderimine yönelik çalışmalarda H_2O_2/Fe mol oranı için 2 ile 41 arasında değişen farklı değerler en uygun değerler olarak rapor edilmiştir (Azbar vd. 2004; Meriç vd. 2005; Blanco vd. 2012; Torrades ve Garica-Montana 2014; Solmaz vd. 2006; Ramesh vd. 2017; Gil Pavas vd. 2017).

2.5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Atıksudan kirleticilerin giderimi amacıyla fenton ve fenton benzeri proseslerin uygulandığı çalışmalarda hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonunun artmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı bildirilmiştir (Dukkancı vd. 2010; Buthiyappan 2019). Ancak, belirli bir konsantrasyonun üzerinde H_2O_2 eklenmesinin fenton prosesi için inhibe edici olan serbest radikallerin oluşumuna sebep olacağı bildirilmiştir (Brillas ve Martínez-Huitle 2015). Ayrıca, hidrojen peroksitin varlığı organizmaların birçoğuna zararlıdır ve Fenton oksidasyonu biyolojik proseslere ön işlem olarak kullanıldığı zaman biyolojik arıtma verimini önemli ölçüde etkiler (Ito vd. 1998). Bu nedenlerden dolayı fenton prosesi uygulanırken kullanılacak H_2O_2 konsantrasyonunun minimize edilmesi önerilmektedir (Gil Pavas vd. 2017).

Uygulanacak H_2O_2 konsantrasyonu atıksuyun KOİ konsantrasyonuna göre belirlenir. Stokiyometrik olarak 1 gr KOİ'nin giderimi için 2,125 g H_2O_2 gerekir. Bu nedenle, hidrojen peroksit ile atıksuyun tamamen arıtımı için $H_2O_2/KOİ$ oranının 2,125'den fazla uygulanması önerilmektedir. Ancak, fenton prosesinde demir ilavesi katalizör görevi gördüğü için daha düşük $H_2O_2/KOİ$ oranlarında yüksek kirletici giderim verimleri elde edilebilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile giderimine yönelik olarak yürütülen çalışmalarda, yüksek KOİ giderim verimleri elde

etmek için en uygun $H_2O_2/KOİ$ oranları 0,1 ile 2,35 arasında değişen oranlar olarak belirlenmiştir (Azbar vd. 2004; Meriç vd. 2005; Blanco vd. 2012; Torrades ve Garica-Montana 2014; Solmaz vd. 2006; Ramesh vd. 2017; Gil Pavas vd. 2017).

2.5.3. pH

4'den yüksek pH değerlerinde demir suda çözünmeyen kompleksler oluşturduğu için katalizör kapasitesi azalmakta ve bunun sonucunda fenton prosesinin verimi azalmaktadır (Papoutsakis vd. 2015). Bu nedenle, fenton prosesi asidik pH'larda gerçekleştirilmektedir. Ancak pH'ın çok fazla düşük olması durumuna, demirin hidrojen peroksit ile yavaş reaksiyona giren demir komplekslerine dönüştüğü, hidrojen peroksitin ise hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek tükendiği bildirilmiştir (Kwon vd. 1999; Xu vd. 2009; Kavitha ve Palanivelu 2005). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına yönelik çalışmalarda fenton prosesi uygulamalarında büyük çoğunlukla pH 3 olarak seçilmiştir (Blanco vd. 2012; Torrades ve Garica-Montana 2014; Solmaz vd. 2006; Gil Pavas vd. 2017). Farklı olarak, polyester ve asetat boyama çıkışı atıksuları ile koagülasyon uygulanmış tekstil atıksularının arıtımına yönelik çalışmalarda pH 5 olarak seçilmiştir (Azbar vd. 2004; Ramesh vd. 2017).

2.6. Fenton Prosesinin Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Uygulamaları

Fenton prosesi ile doğrudan tekstil atıksularının veya seçilen model boyaların arıtımı için uygun işletme koşullarının araştırılmasına yönelik çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Gerçek tekstil atıksuları ile yürütülen fenton çalışmaları ile elde edilen sonuçlar Çizelge 2.7'de özetlenmiştir.

Azbar vd. (2004) tarafından yürütülen çalışmada alüminyum sülfat ve demir uygulanarak gerçekleştirilen koagülasyon prosesleri ile ozon, UV desteki hidrojen peroksit ve fenton uygulanarak gerçekleştirilen oksidasyon proseslerinin polyester ve asetat boyama çıkış atıksularından KOİ ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda renk ve KOİ giderim verimi açısından en verimli prosesin fenton prosesi olduğu rapor edilmiştir. 930 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip polyester ve asetat boyama çıkış atıksularına 0,10-0,61 arasında değişen farklı $H_2O_2/KOİ$ mol oranları ve 2-72 arasında değişen farklı H_2O_2/Fe^{+2} mol oranları uygulanması sonucunda, en uygun fenton prosesi işletme koşulları 0,30 $H_2O_2/KOİ$ ve 36,45 H_2O_2/Fe^{+2} mol oranları, 90 dakika reaksiyon süresi ve pH 5 olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması ile % 96 KOİ ve % 94 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Meriç vd. (2005) tarafından pamuklu kumaş üretiminin gerçekleştirildiği ve reaktif boyaların kullanıldığı bir tekstil endüstrisinin atıksularından KOİ ve renk giderimi için en uygun prosesin belirlenmesine yönelik çalışmada koagülasyon, fenton ve ozonlama prosesleri karşılaştırılmıştır. Yürütülen deneyler sonucunda KOİ ve renk giderimi için en uygun prosesin fenton prosesi olduğu belirlenmiştir. Fenton deneyleri 0,62-1,24 arasında değişen farklı $H_2O_2/KOİ$ mol oranları ve 18-145 arasında değişen farklı H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarında uygulanmıştır. En uygun olduğu belirlenen 0,83 $H_2O_2/KOİ$ ve 32,4 H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarında 40 °C'de pH 3,5 uygulanarak 20 dakika süreyle yürütülen fenton deneyi sonucunda %59 KOİ ve %89 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2.7. Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile giderimi için belirlenen optimum koşullar ve elde edilen verimler

Tekstil endüstrisi Atıksuyu özellikleri	pH	Süre	$H_2O_2/KOİ$ (mol/mol)	H_2O_2/Fe (mol/mol)	Giderim verimleri (%)		Kaynaklar
					KOİ	Renk	
Poliester ve asetat boyama çıkışı, 930 mgKOİ/L	5	90	0,30	36,45	96	94	Azbar vd. (2004)
Ham atıksu, 910 mgKOİ/L	3,5	20	0,83	32,40	59	89	Meriç vd. (2005)
Biyolojik arıtma uygulanmış atıksu, 160 mgKOİ/L	3	20	1,18	2,23	78	95	Solmaz vd. (2006)
Ham atıksu, 2100 mgKOİ/L	3	50	0,74	12,54	70	96	Blanco vd. (2012)
Ham atıksu, 1705 mgKOİ/L	3	120	1,38	41,06	63	-	Torrades ve Garica-Montana (2014)
Biyolojik arıtma uygulanmış atıksu, 380 mgKOİ/L	5	300	1,86	22,33	75	93	Ramesh vd. (2017)
Koagülasyon uygulanmış atıksu, 450 mgKOİ/L	3	90	1,39	19,60	74	-	Gil Pavas vd. (2017)

Solmaz vd. (2006) tarafından yürütülen çalışmada, biyolojik arıtma uygulanmış tekstil atıksularından renk ve KOİ giderim veriminde fenton ve fenton benzeri proseslerin verimi karşılaştırılmıştır. pH 3’de, 30 dakika süreyle sabit 200 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunun uygulandığı deneylerde 100-500 mg/L arasında değişen $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ katalizör olarak kullanılmıştır. Bu deneylerde en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği 400 mg/L $FeSO_4$ ve 200 mg/L $FeCl_3$ konsantrasyonlarında 100-500 mg/L arasında değişen H_2O_2 konsantrasyonlarında deneyler yürütülerek her iki proses içinde uygun H_2O_2 konsantrasyonu belirlenmiştir. Fenton reaksiyonu için en uygun H_2O_2 konsantrasyonu 200 mg/L, fenton benzeri proses için en uygun H_2O_2 konsantrasyonu ise 400 mg/L olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak fenton reaksiyonunda $H_2O_2/KOİ$ mol oranı 1,18 ve H_2O_2/Fe^{+2} mol oranı 2,23 olarak uygulandığında %78 KOİ ve %95 renk giderim verimi elde edilmiştir. Diğer yandan fenton benzeri proses için en uygun koşullar olarak belirlenen 2,35 $H_2O_2/KOİ$ ve 9,54 H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarında %64 KOİ ve %71 renk giderim verimi elde edildiği için fenton prosesinin tekstil atıksularını arıtmak için daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Blanco vd. (2012) tarafından yürütülen çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile arıtımı için uygun işletme koşulları araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, 2100 mgKOİ/L konsantrasyona sahip tekstil atıksularına $H_2O_2/KOİ$ mol oranları 1,5 olarak uygulanırken H_2O_2/Fe^{+2} mol oranının 10, 15, 25 ve 50 olarak uygulanmasının toplam organik karbon (TOK) kirletici giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Yaklaşık 400 dakika süreyle pH 3 uygulanarak yürütülen deneylerde

yüksek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranının uygulanması durumunda ortamda çok fazla H_2O_2 kaldığı belirlenmiş ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranının 25 ve 50 olarak uygulanması sonucu ortamda aynı miktarda H_2O_2 kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranı 25 olması durumunda uygulanan 216 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonu diğer deneylerde sabit tutulmuştur. İzleyen deneylerde farklı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranlarının TOK giderim verimlerine etkisini belirlemek amacıyla sabit 216 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı 0,74; 1,5 ve 2,22 olarak uygulanarak deneyler yürütülmüştür. En yüksek TOK giderim verimi 0,74 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ ve 12,5 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranlarının uygulandığı deneyde elde edilmiştir. Son olarak sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla uygun olduğu belirlenen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranlarında fenton deneyleri 25, 30 ve 35 °C'de yürütülmüştür. Çalışmanın son aşamasında sıcaklığın fenton prosesi hızını arttırdığı, ancak nihai giderim verimine önemli bir etkisi olmadığı belirlendiği için optimum sıcaklığın 25 °C olduğu kabul edilmiştir. Yürütülen tüm deneylerde yaklaşık 50. dakikanın sonunda TOK gideriminin büyük oranda tamamlandığı gözlenmiştir.

Torrades ve Garica-Montana (2014) tarafından yürütülen çalışmada poliamid ve polyester liflerinin asit ve disperse boyalar ile boyandığı tekstil fabrikasından temin edilen tekstil atıksularının fenton prosesi ile giderimi için uygun işletme koşullarının araştırılması amacıyla cevap yüzey yönteminin (CYY) çeşitli proses değişkenlerinin belirli bir cevaba etkisini araştırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan türü olan merkezi kompozit tasarım (MKT) uygulanmıştır. Bu amaçla proses değişkenleri olarak sıcaklık ile H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları bağımsız değişkenler, KOİ ise proses cevabı olarak seçilmiştir. Deneysel tasarımı oluştururken sıcaklık, H_2O_2 ve Fe^{+2} için minimum ve maksimum seviyeler sırasıyla 20-60 °C, 55,1-99,1 mM H_2O_2 ve 0,895-2,68 mM Fe^{+2} olarak seçilmiştir. pH 3'de 120 dakika süreyle yürütülen fenton deneyleri sonucunda elde edilen verilerin analizi sonucunda KOİ giderim verimi üzerinde en etkili parametrenin Fe^{+2} olduğu belirlenmiştir. İkinci dereceden model ile 0,985 regresyon katsayısı ile modellenen çalışmalar sonucunda en yüksek KOİ giderim verimi 20 °C'de, 1,79 mM Fe^{+2} ve 73,5 Mm H_2O_2 konsantrasyonu uygulanmasıyla %63 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aynı deneylerin foto-fenton olarak UV desteği ile uygulanması sonucu KOİ giderim verimi %76,3'e çıkmıştır. En uygun olduğu belirlenen bu koşullar 1,38 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ ve 41 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranlarına karşılık gelmektedir.

Ramesh vd. (2017) tarafından yürütülen çalışmada tekstil atıksularına biyolojik arıtma uygulandıktan sonra fenton prosesi ile KOİ ve renk giderimi sağlamak için uygun işletme koşulları araştırılmıştır. 380 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip atıksulara 25-75 mg/L ve 125-750 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda sırasıyla FeSO_4 ve H_2O_2 uygulanarak pH 5'de yürütülen fenton deneyleri sonucunda en uygun FeSO_4 ve H_2O_2 konsantrasyonlarının uygulanan en yüksek konsantrasyonlar olduğu belirlenmiştir. En uygun olduğu belirlenen ve 1,9 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ ve 22,3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ mol oranlarına karşılık gelen koşullarda %75 KOİ ve %94 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Gil Pavas vd. (2017) tarafından yürütülen çalışmada, farklı tip boyaları içeren bir tekstil fabrikası atıksularına alüminyum sülfat ile koagülasyon uygulanmasının ardından yüksek KOİ ve renk giderim verimlerinin elde edilebileceği fenton prosesi işletme koşulları araştırılmıştır. Cevap yüzey yöntemi çeşitlerinde Box-Behnken tasarımı ile oluşturulan deney planında bağımsız değişkenler olarak pH ile H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları seçilmiştir. pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları için minimum ve maksimum değişken seviyeleri sırasıyla 3-6, 0,25-1,25 mM H_2O_2 ve 9,8-98 mM Fe^{+2}

olarak seçilmiştir. Deney sonuçları ikinci derece polinom model ve 0,9454 regresyon katsayısı ile modellenmiştir. Koagülasyonun ardından 450 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip tekstil atıksularından fenton prosesi ile KOİ ve renk giderimi için en uygun işletme koşulları 90 dakika süreyle pH:3'de 1 mM Fe^{+2} ve 19,6 mM H_2O_2 konsantrasyonları olarak belirlenmiştir. 1,39 $H_2O_2/KOİ$ ve 19,6 H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarına karşılık gelen ve %74 KOİ giderim verimi elde edilen koşullarda ayrıca $BOİ_5/KOİ$ oranının 0,212'den 0,68'e çıktığı belirlenmiştir.

2.7. Fenton Prosesinin Biyolojik Prosesler ile Birlikte Uygulanması

2.7.1. Fenton prosesinin ardından uygulanacak biyolojik prosese etkileri

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonlarda biyolojik olarak giderilemeyen ve toksik özelliğe sahip olan kirleticiler içermektedirler. Bu nedenle, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında fenton ve diğer ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmektedir. Ancak, ileri oksidasyon proseslerinin yüksek kimyasal madde maliyeti ve aşırı kimyasal çamur oluşumu gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle, fenton prosesi ile kirleticileri tamamen gidermekten ziyade sadece biyolojik olarak ayrışabilir ve toksik olmayan formlara dönüştürülmesinin hedeflenmesi maliyet açısından uygun bir yaklaşımdır (Ledacowicz ve Solecka 2000). Formu değiştirilen kirleticiler fenton prosesinin ardından uygulanacak, fenton prosesine kıyasla ekonomik olan, biyolojik prosesler ile tamamen giderilebilir. Fenton prosesi biyolojik arıtma ile kombine olarak uygulanırken birkaç hususa dikkat edilmesi önerilmektedir (Huang vd. 2017):

(1) Toksik etkiye sahip kirleticilerin giderimi: kombine fenton prosesi ve biyolojik arıtma prosesi ile arıtma uygulanması amaçlandığında, fenton prosesi ile arıtılmış atıksuların kirletici konsantrasyonlarının biyolojik arıtma proseslerinden sorumlu mikroorganizmaları inhibe etmeyecek seviyelere indirilmesi gereklidir.

(2) Uygun kimyasal oksitleyici dozu: Aşırı oksitleyici kullanımı atıksudaki organik maddenin büyük oranda giderilmesine ve bunun sonucunda sonraki biyolojik arıtma prosesinde mikroorganizmalar için kullanılabilir karbon kaynağı kalmamasına neden olur.

(3) pH: Fenton prosesinin yüksek verimle gerçekleşmesi için pH 3 olarak ayarlanır ve ardından H_2O_2 aktivitesinin durdurulması için pH 12 üzerine çıkarılır. Bu pH değerleri mikroorganizmaların inhibe olmasına sebep olur. Bu nedenle, fenton prosesinin ardından biyolojik proses uygulanırken atıksuyun pH'ının ayarlanması büyük önem arz etmektedir.

(4) Biyolojik arıtma uygulanacak atıksudaki besin maddeleri konsantrasyonu: Mikroorganizmalar çoğalmak için karbonun yanı sıra azot ve fosfora da ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle, fenton prosesi uygulanan endüstriyel atıksuda yeterli miktarda azot ve fosfor yok ise, bu besin maddeleri biyolojik arıtma sırasında ortama eklenmelidir.

Fenton prosesi ile arıtılan atıksuların biyolojik arıtma sırasında mikroorganizma aktivitesi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla toksisite testleri ve biyolojik arıtılabilirlik testleri yürütülmektedir (Huang vd. 2017). Bu testlerin uygulanması ile farklı fenton prosesi işletme koşullarında arıtılmış atıksuların biyolojik aktiviteye etkisi kolayca ortaya koyulabilmektedir.

2.7.2. Toksisite testleri

Toksisite testleri akut toksisite ve kronik toksisite testleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Akut toksisite testleri belirli bir toksik maddenin genellikle yüksek konsantrasyonuna kısa süreli maruz kalma sonucu mikroorganizmalarda gerçekleşen toksik etkiyi ölçmeyi amaçlamaktadır. Kronik toksisite testleri ise toksik maddenin nispeten düşük konsantrasyonuna sürekli maruz kalma sonucu gerçekleşecek toksik etkileri belirlemek amacıyla yürütülmektedir. Biyolojik arıtma prosesleri için yürütülen kronik toksisite testlerinde genellikle, mikroorganizmaların toksik maddeye aklime olması amacıyla düşük toksik madde konsantrasyonlarından başlanarak biyolojik arıtılabilirlik arttıkça toksik madde konsantrasyonu artırılmaktadır. Böylece, uzun süren aklimasyon periyodu sonucunda mikroorganizmaların gideremeyeceği en yüksek toksik madde konsantrasyonu belirlenmektedir.

Akut toksisite testlerinde ise test metoduna bağlı olarak 24-96 saat arası belirli bir süre içerisinde mikroorganizmaların %50'sini inhibe eden konsantrasyon (EC_{50}) belirlenmesi amaçlanmaktadır. Akut toksisite testleri ile EC_{50} değerinin belirlenmesinin yanı sıra mikroorganizmaların inhibe olmadan giderebileceği toksik madde konsantrasyonu da belirlenebilmektedir. Bu amaçla, mikroorganizmalar toksik maddenin çeşitli konsantrasyonlarına maruz bırakılarak hiçbir etkinin gözlemlenmediği konsantrasyon (NOEC) ve etkinin gözlemlendiği en düşük konsantrasyon (LOEC) belirlenir (Landis vd. 1999).

Fenton prosesinin toksisite giderimine etkisini belirlemeye yönelik çalışmalarda akut toksisite analizleri genellikle *D. magna*, *Vibrio fischeri* (Fernandez-Alba vd. 2002; Emery vd. 2005), *Pseudomonas* (Lange vd. 2006) ve *Escherichia coli* (Chatzitakis vd. 2008) gibi mikroorganizmalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, çeşitli çalışmalarda, biyolojik olarak parçalanabilirliği belirlemek amacıyla basit olarak, aerobik koşullar altında biyolojik olarak parçalanabilir organik madde oranını gösteren, BOI_5/KOI oranının artışı değerlendirilmiştir.

Bir tatlı su kabuklu organizması olan *Daphnia magna* ile yürütülen akut toksisite testi kimyasal maddelerin toksisitesinin araştırılması ve endüstriyel atıksuların izlenmesi için yaygın olarak uygulanmaktadır (Persoone vd. 2009). Bu teste inhibisyon etkileri *D. magna*'nın hareketliliği veya canlı hücre sayısındaki azalmaya dayalı olarak EC_{50} değerlerinin hesaplanmasıyla belirlenmektedir. Doğal olarak ışıldayan deniz bakterisi *Vibrio fischeri*'nin kullanıldığı Microtox testinde ise toksik maddelerin varlığında *V. fischeri*'nin ışıldaması azalır ve buna bağlı olarak toksiste ölçülür (Ren 2004). Microtox testi yüksek hassasiyet, ve tekrarlanabilirlik avantajlarına sahip olduğu için olağandışı atıksu deşarjlarını tespit etmek, biyolojik arıtma prosesinin verimine toksik maddelerin etkisi belirlemek ve alıcı ortamlara atıksu deşarjının etkilerini araştırmak amacıyla uygulanmaktadır (Hao vd. 1996). Gutierrez vd. (2002) tarafından yürütülen çalışmada, Microtox testinin toksik maddelere karşı daha yüksek duyarlılığa sahip olduğu ancak toksik maddenin aktif çamur üzerindeki etkilerini belirleme de aktif çamur solunum inhibisyon testine kıyasla daha az verimli olduğu belirlenmiştir.

Bu testlere ek olarak, oksijen ihtiyacı aerobik mikroorganizmaların aktivitesini gösterdiği için, respirometrik analizler akut toksisitenin ölçülmesinde etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Huang vd. 2017). Aerobik biyolojik arıtma proseslerinin

performansının değerlendirilmesi için kullanılan oksijen tüketim hızı (OTH) ölçümü belirli bir toksik maddenin oksijen tüketim hızında sebep olduğu azalmalar belirlenerek bir toksisite testi olarak uygulanabilir. Aktif çamur solunum inhibisyon testleri, farklı mikroorganizmalar ile yürütülen toksisite testleriyle karşılaştırıldığında biyolojik arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizmaların aktivitesini değerlendirmek için daha doğrudan bir yöntemdir. Farklı aktif çamur respirometrik teknikleri geliştirilmiştir.

Aktif çamur solunum inhibisyon testinin amacı biyolojik giderim testlerinde kullanılabilecek inhibitör etkisi göstermeyen konsantrasyonları belirlemek ve aerobik mikrobiyal arıtma tesislerini olumsuz etkileyecek maddeleri hızlı bir şekilde belirlemektir (ISO 8192 2007). Bu yöntemde, belirli şartlarda bir maddenin farklı konsantrasyonlarının mikroorganizmaların solunum hızına etkisi ölçülür. Aerobik mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızı genellikle saatte çamurun miligramına düşen mg O_2 ($\text{mgO}_2/\text{L.saat}$) olarak ifade edilir. Test maddesinin belli bir konsantrasyondaki inhibitör etkisini hesaplamak için ölçülen solunum hızı ile kontrol deneyinde ölçülen solunum hızı karşılaştırılır.

2.7.3. Tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi sonrasında toksisitesinin belirlenmesine yönelik çalışmalar

Meriç vd. (2005) tarafından pamuklu kumaş üretiminin gerçekleştirildiği ve reaktif boyaların kullanıldığı bir tekstil endüstrisinden temin edilen atıksulara koagülasyon, fenton ve ozonlama proseslerinin uygulanmasının toksisiteye etkisi araştırılmıştır. Toksisite testlerinin *D. magna* kullanılarak yürütüldüğü çalışmada, toksisite giderimi açısından en uygun prosesin fenton prosesi olduğu belirlenmiştir.

Alaton ve Teksoy (2007) tarafından yürütülen çalışmada, tekstil endüstrisinde poliamid kumaşların boyanması amacıyla yaygın olarak kullanılan asit boya banyolarını temsilen hazırlanan sentetik asit boya banyosu atıksularına belirlenen en uygun koşullarda fenton prosesi uygulandıktan sonra arıtılan atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğini belirlemek amacıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından tanımlanan ISO 8192 aktif çamur inhibisyon testi prosedürüne uygun olarak yürütülen inhibisyon deneylerinde ham ve fenton prosesi ile arıtılmış sentetik boya banyosu atıksularının farklı konsantrasyonları kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlar uygulanırken, sentetik atıksu ilavesiyle test ortamında sabit KOİ konsantrasyonu sağlanmıştır. 30 dakika süreyle yürütülen aktif çamur inhibisyon testleri sonucunda arıtılmamış sentetik asit boya banyosu atıksuları için EC_{50} değeri 311 mgKOİ/L olarak belirlenmiştir. Fenton prosesi için optimum olduğu belirlenen ve %23 KOİ giderim verimi elde edilen pH 3 değerinde 90 dakika reaksiyon süresiyle 10 mM Fe^{+2} ve 30 mM H_2O_2 konsantrasyonları ile yürütülen fenton prosesinin ardından aktif çamur inhibisyon testleri uygulandığında ise inhibisyon etkilerinin tamamen giderildiği belirlenmiştir.

Rodrigues vd. (2009) tarafından yürütülen çalışmada tekstil atıksularını temsil edecek şekilde hazırlanan sentetik atıksu ile fenton prosesi ve ardından aerobik biyolojik arıtma uygulanmasıyla %97,3 renk ve %96,1 BOİ₅ giderim verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada, fenton prosesi uygulanmaksızın sadece aerobik biyolojik arıtma uygulanmasıyla %36 renk ve %64 BOİ₅ giderim verimlerine ulaşılabilmektedir. Wei vd. (2015) tarafından yürütülen çalışmada, akrilik elyaf atıksularına fenton prosesi

uygulanmasıyla BOI_5/KOI oranı 0,35'den 0,69'a yükselmiştir. Ayrıca *Vibrio fisheri* toksiste testi uygulanarak toksisitenin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir.

Fernandes vd. (2018) tarafından yürütülen çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo boyalardan disperse kırmızı 343'ün fenton ve fenton benzeri proses ile giderimi optimize edildikten sonra arıtılmış atıksuların akut toksisitesi belirlenmiştir. Fenton ve fenton benzeri proseslerin optimizasyonu amacıyla yürütülen çalışmalarda, KOI ve renk giderim veriminin yanısıra toksik etkilerine azaltılmasına pH ve süre ile Fe ve H_2O_2 konsantrasyonları olmak üzere 4 bağımsız değişkenin etkisi incelenmiştir. Bu bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum değerleri pH için 3-4, süre için 5-55 dakika, Fe^{+2} ve Fe^{+3} için 0,1-0,4 mM ve H_2O_2 için 0,5-4,5 mM olarak seçilmiştir. Farklı işletme koşullarında uygulanan fenton deneylerinin ardından bir mikro kabuklu olan *Artemia salina* kullanılarak 24 saat süreyle yürütülen akut toksisite testlerinde EC_{50} değerleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda uygulanan tüm koşullarda renk gideriminin tamamen gerçekleştiği belirlenirken, *Artemia salina*'nın inhibisyon yüzdeleri %0-45 arasında değişmiştir. Bu farklılığın renk giderimi sonucu toksik ürünlerin oluşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Fenton prosesinde reaksiyon süresinin artırılması sonucu toksisitenin arttığı ve bunun uzun reaksiyon sürelerinde daha fazla toksik yan ürün oluşumundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Benzer şekilde H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması sonucunda daha fazla yan ürün oluştuğu için toksisitenin arttığı belirtilmiştir. Fenton benzeri proste ise inhibisyon oranı reaksiyon süresinden etkilenmemiştir. Bunun nedeninin farklı demir türleri kullanılması sonucu farklı yan ürünlerin oluşumu ve bu yan ürünlerin mikroorganizmaları farklı şekilde etkilemesi olduğu bildirilmiştir. Arıtım uygulanmamış disperse kırmızı boya için 24 saatlik inhibisyon testi sonucunda LC_{50} değeri 551,2 mg/L olarak belirlenirken, optimum olduğu belirlenen pH 4 değerinde 16,1 dakika süreyle 0,33 mM Fe^{+2} ve 4,50 mM H_2O_2 (H_2O_2/Fe^{+2} :13,6) konsantrasyonları uygulanarak yürütülen fenton deneyleri sonucunda toksisite oranı %25'e inmiştir. Fenton benzeri proses için optimum olduğu belirlenen pH 3,82 değerinde 9,2 dakika süreyle 0,25 mM Fe^{+3} ve 0,54 mM H_2O_2 (H_2O_2/Fe^{+3} : 2,16) konsantrasyonları uygulanarak yürütülen deneyler sonucunda ise toksisite oranı %5'e inmiştir. Bu sonuçlara göre inhibisyon etkileri bakımından fenton benzeri prosesin fenton prosesinden daha verimli olduğu bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda tekstil endüstrisinin alt kategorilerinden biri olan halı üretimi sırasında oluşan atıksular kullanılmıştır. Atıksular Gaziantep'te faaliyet gösteren bir halı üretim fabrikasından temin edilmiştir. Fabrikada, boyama atıksuları ayrımı yapılmaksızın tüm atıksular birlikte toplandığı için boyalardan kaynaklanan renk diğer atıksu akımları ile seyrelmektedir. Temin edilen atıksuyun başlangıç KOİ konsantrasyonları Uluslararası Standartlar Organizasyonu tarafından tanımlanan yöntemle göre belirlenmiştir (ISO 6060, 1986). Ham tekstil atıksuyunun renk, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonlarının analizleri ise Standart Metotlarda tanımlanan şekilde yapılmıştır (APHA, 2012). Ham atıksu karakterizasyonunun ardından fenton ve fenton benzeri proseslere ait deneyler uygulanana kadar buzdolabında +4°C'de saklanmıştır.

3.2. Deneysel Tasarım

3.2.1. Deneysel tasarım yöntemi

Fenton ve fenton benzeri prosesler gibi kimyasal arıtma proseslerinde kimyasal madde dozunun yanı sıra sıcaklık, pH gibi çeşitli parametreler prosesin verimini etkilemektedir. Atıksuların kimyasal veya fiziko-kimyasal arıtımı için uygulanan proseslerde uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım oluşturulması, uygulanan prosesi etkileyen proses faktörleri ile proses cevabı olarak seçilen parametreler arasındaki ilişkileri belirlemeye olanak sağlamaktadır. Deneysel tasarım yapılmaksızın yürütülen deneylerde, prosese bir faktörün etkisi incelenirken diğer faktörlerin sabit tutulması gerekmektedir. Böyle bir yöntem çok zaman almakta, yüksek çalışma maliyetine yol açan çok sayıda deney gerektirmekte ve seçilen parametreler arasındaki etkileşimi ortaya koymamaktadır.

Deneysel tasarım uygulanmasının amacı toplanan verilerden elde edilen bilgiyi en az sayıda deney ile elde etmek için deneyler planlamak ve yürütmektir. Günümüzde, deneysel tasarım tüm ilgili proses faktörlerinin bir dizi planlı deneyde eşzamanlı olarak uygulamak ve ardından sonuçları istatistiksel modeller kullanarak birbirine bağlayarak yorumlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Gabrielsson vd. 2002). Deneysel tasarım seçilen proses faktörünün etkilerinin anlamlılık düzeyinin ve istatistiksel öneminin değerlendirilmesine ve faktörler arasındaki etkileşim etkilerinin değerlendirilmesine izin veren matematiksel modellerin oluşturulmasını sağlar (Ferreira vd. 2007). Çok değişkenli deneysel tasarım yöntemleri arasında cevap yüzey yöntemi (CYY) çevresel ve kimyasal deneylerin tasarımı, modellenmesi ve optimizasyonu amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Karimifard ve Moghaddam 2018).

CYY'nin amacı, sistem için optimum çalışma koşullarını belirlemektir (Zhang vd. 2016). CYY, temel olarak, deneylerin tasarlanması, parametrelerin etkileşimlerinin dikkate alınarak modellerin geliştirilmesi ve süreç optimizasyonu için yararlı olan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerden oluşan bir yöntemdir (Behbahani vd. 2011; Khedmati vd. 2017; Haghshenas vd. 2015). CYY, tasarlanan deney setinden elde edilen deneysel sonuçların matematiksel modeller (doğrusal, kare, polinom fonksiyonlar ve

diğerleri) ile tanımlanması ve istatistiksel tekniklerle elde edilen modelin doğrulanmasına dayanır (Witek-Krowiak vd. 2014).

CYY kullanılarak fiziko-kimyasal işlemlerin simülasyonu ve optimizasyonu, (1) bağımsız proses faktörlerinin ve istenen proses cevabının seçilmesi, (2) deney tasarımının oluşturulması, (3) deneylerin yürütülmesi (4) deney sonuçlarının matematiksel model ile modellenmesi, (5) modelin grafikler ve varyans analizi kullanarak doğrulanması ve (6) optimal koşulların belirlenmesi olmak üzere altı ardışık adımda gerçekleştirilir (Karimifard ve Moghaddam 2018).

Deney tasarımı oluştururken, uygun bir tasarım stratejisinin seçilmesi, bir cevap yüzeyi oluşturmak ve öngörülen modelin kesinliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Sakkas vd. 2010). Boyar maddelerin fiziko-kimyasal olarak uzaklaştırılmasında uygulanan ana tasarım stratejileri, tam faktöriyel tasarım, merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarımı ve Doehlert tasarımıdır. Merkezi kompozit tasarım (MKT), çevresel süreçlerde ikinci dereceden cevap yüzey modeli oluşturulması için en çok kullanılan tasarım yöntemidir (Karimifard ve Moghaddam 2018). MKT, önemli ölçüde daha az deneysel çalışma yürütülmesiyle, üç seviyeli tam faktöriyel tasarım ile eşit miktarda bilgi sağlar. Ek olarak MKT, seçilen süreci etkileyen proses faktörlerinin doğrusal ve karesel etkileşim etkilerinin faydalı bir şekilde tahmin edilmesini sağlar. MKT üç tip nokta gerektirir: merkez noktaları, eksenel noktalar ve faktör tasarımından gelen küp noktaları. Böylece, gereken toplam deney sayısı Eşitlik (3.1)'de görülen Denklem ile belirlenebilir:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad k < 5 \quad (3.1)$$

Burada; N toplam deney sayısını, k seçilen proses değişkeni sayısını ve n_0 merkez noktada yapılması planlanan deney sayısını ifade etmektedir.

3.2.2. Deneyler tasarım sonucu oluşturulan modelin değerlendirilmesi

Uygun tasarım stratejisini seçtikten ve proses faktörleri için sınır değerleri belirledikten sonra, bilgisayar yazılımları yardımıyla deneysel tasarım oluşturulur ve deneyler yürütülür. Daha sonra, elde edilen sonuçlar için matematiksel bir model oluşturularak proses analiz edilir. Bu matematiksel modelin anlamlı olması için deneysel sonuçlara uyması gerekir. Elde edilen matematik modelin deneysel verilere uygun hale getirilmesi deneysel verilerin kodlanması ve regresyon analizleri ile gerçekleştirilir (Karimifard ve Moghaddam 2018). CYY gibi matematiksel modellerde, faktörlerin gerçek değerleri yerine -1 , 0 ve $+1$ gibi kodlanmış değerleri analiz edilir (Witek-Krowiak vd. 2014). Ardından, kodlanan veriler en az kare prosedürleri kullanarak modele yerleştirilir. Yaygın modeller ve deneysel tasarımlar için bu tür fonksiyonlar istatistiksel bilgisayar yazılımlarının çoğunda bulunmaktadır.

Regresyon analizi adımı, yaygın olarak regresyon katsayısının (R^2) modelin tek belirleyici değeri olarak kullanılması yaygındır. Bununla birlikte, özellikler faktörlerin sayısı arttığında, R^2 değeri tek başına, katsayı tahminlerinin eğilimini belirleyemez ve bir regresyon modelinin yeterli olup olmadığını göstermez. Bu gibi sorunların üstesinden gelmek için, düzeltilmiş R^2 (R^2_d) ve tahmin edilen R^2 (R^2_t) katsayılarının da değerlendirilmesi gerekir. Düzeltilmiş R^2 , modeldeki farklı faktörlere

göre ayarlanmış, değiştirilmiş bir R^2 türüdür. Düzeltilmiş R^2 , farklı sayıda faktör içeren regresyon modellerinin açıklayıcı gücünü karşılaştırır. Düzeltilmiş R^2 değeri genellikle R^2 'den daha düşüktür. Modelin uygunluğu R^2 ve düzeltilmiş R^2 katsayılarının birbirine yakın olması ile değerlendirilir.

Tahmin edilen R^2 ise, bir regresyon modelinin yeni sonuçlar için verilen cevapları ne kadar iyi tahmin edebileceğini göstermektedir. Modelin öngörücü kalitesini farklı koşullar için değerlendirmenin yanı sıra, tahmin edilen R^2 'nin önemli bir yararı, araştırmacıların bir modele uyum vermelerini engellemektir. Düzeltilmiş R^2 'ye benzer şekilde, tahmin edilen R^2 , tipik olarak R^2 'den daha düşüktür, ancak, eğer tahmin edilen R^2 , R^2 'den çok daha düşükse, modelde çok fazla faktör olabilir. Bu nedenle, bir regresyon modelini doğrulamak için, elde edilen R^2 , düzeltilmiş R^2 ve tahmin edilen R^2 değerlerini bildirmek büyük önem taşır.

Varyans analizi, çok parametrelili modellerdeki “istatistiksel olarak anlamlı” parametreleri tanımlamak için kullanılan bir matematiksel fonksiyonlar ve istatistiksel yöntemler topluluğudur. Bir proses faktörünün tesadüfen oluşma olasılığı düşük olduğu belirlendiğinde o faktör “istatistiksel olarak anlamlı” kabul edilir. Bu nedenle, varyans analizinin temel amacı, önemli faktörleri tanımlamak ve bunlardan hangisinin en önemli faktör olduğunu belirlemektir. Dahası, sadece uyumun doğruluğu hakkında bilgi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda parametrelerin önemini de gösterir.

Model incelenirken, F-değeri katsayısı, ortalama karenin ve artık ortalama kareye bölünmesi ile hesaplanır. F-değerine göre elde edilen en önemli değerlerden biri hesaplanmış olasılık veya P-değeridir. P-değeri, belirli bir olayın ortaya çıkma olasılığını temsil eden istatistiksel bir hipotez testinde marjinal önem düzeyi olarak tanımlanabilir. Genellikle, bir faktörün P değeri <0.05 ise, o faktör önemli bir faktör olarak kabul edilir.

3.3. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerin İçin Deneysel Tasarım

Yukarıda özetlenen bilgiler doğrultusunda CYY MKT kullanılarak deneylerin planlanması amacıyla, çalışmaların ilk aşamasında proses değişkenleri ve bu değişkenlerin sınır değerleri belirlenmiştir. Fenton prosesi ve fenton benzeri proste, prosesin verimi büyük ölçüde pH, reaksiyon süresi ve kullanılan reaktiflerin (demir ve hidrojen peroksit) miktarına bağlıdır. Literatür verilerinin incelenmesi sonucunda fenton prosesi için uygun pH aralığının 3-3,5 arası olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, fenton ve fenton benzeri proses deneylerinde pH 3-3,5 arasında uygulanmıştır. Demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonlarının artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde bu giderim hızı oldukça azdır. Ayrıca, fazla demir kullanımı çıkışta çözünmüş katı madde miktarının artmasına sebep olabilir (Gürtekin ve Sekerdağ 2008). Prosesin uygulanacağı atıksuya özgü olarak en uygun demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonlarının belirlenmesi hem maliyet hem de proses verimi açısından önemlidir. Fenton prosesinde uygulanacak hidrojen peroksit konsantrasyonu atıksuyun KOİ değerine bağlı olarak belirlenir. Tekstil endüstrisi atıksuları ile yürütülen fenton deneylerinde yüksek verim elde etmek için uygun $H_2O_2/KOİ$ mol oranları için 0,1 ila 1,86 arasında değişen değerler elde edilmiştir (Azbar vd. 2004; Meriç vd. 2005; Blanco vd. 2012; Torrades ve Garica-Montana 2014; Solmaz vd. 2006; Ramesh vd. 2017; Gil Pavas vd. 2017). Tekstil endüstrisi atıksuları ile yürütülen fenton deneylerinde bir diğer önemli proses parametresi olan H_2O_2/Fe mol oranı için optimum değerler ise farklı çalışmalarda

2-22 mol/mol arasında bulunmuştur (Azbar vd. 2004; Meriç vd. 2005; Blanco vd. 2012; Torrades ve Garica-Montana 2014; Solmaz vd. 2006; Ramesh vd. 2017; Gil Pavas vd. 2017).

Bu çalışma kapsamında fenton deneyleri biyolojik arıtım öncesi bir ön arıtma prosesi olarak uygulandığı için aşırı H_2O_2 masrafından kaçınmak ve ayrıca mikrobiyal aktiviteyi etkileyecek yan ürünlerin oluşmasını minimize etmek için $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ilk aşamada düşük değerlerde seçilmiştir. Deneysel tasarımda, $H_2O_2/KOİ$ ile H_2O_2/Fe mol oranlarının her ikisinin de değişken olarak seçilmesi durumunda kullanılacak demir miktarı sabit kalmaktadır. Bu nedenle, deneysel tasarımda H_2O_2/Fe mol oranı sabit değer kabul edilerek hesaplanan Fe mol miktarı proses değişkeni olarak seçilmiştir. Böylece, deneysel tasarım amacıyla, $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve Fe mol miktarı bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. İlk aşamada yürütülen deneylerde reaksiyon süresi de proses değişkeni olarak ele alınarak her iki proses için de en uygun reaksiyon süresi belirlenmiştir. Bu doğrultuda, düşük $H_2O_2/KOİ$ mol oranları içerecek şekilde tasarlanan ilk set deneysel çalışmalar için proses değişkenlerinin seçilen seviyeleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Fenton ve fenton benzeri proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri

Değişken No	Bağımsız Değişken	Fenton Prosesi		Fenton Benzeri Proses	
		düşük seviye	yüksek seviye	düşük seviye	yüksek seviye
A	$H_2O_2/KOİ$ mol oranı	0,06	0,3	0,15	0,45
B	Fe (mmol)	0,69	3,44	0,69	2,06
C	Reaksiyon süresi (dak)	30	90	10	30

Proses tasarımında proses cevabı olarak ise KOİ konsantrasyonu seçilmiştir. İlk set deneylerde H_2O_2/Fe^{+2} mol oranı fenton prosesinde 3 mol/mol’e karşılık gelmektedir. Fenton benzeri proste ise H_2O_2/Fe^{+3} mol oranı 7,5 mol/mol olarak uygulanmıştır. Bu oranlar literatürde her iki prosesinde etkisini karşılaştırıldığı tek çalışmada belirlenen oranlara göre seçilmiştir. Solmaz vd. (2006) tarafından yürütülen fenton ve fenton benzeri proseslerin optimize edilerek karşılaştırıldığı çalışmada biyolojik arıtma uygulanmış tekstil endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile giderimi için optimum H_2O_2/Fe^{+2} mol oranı 2,2, aynı atıksuların fenton prosesi ile giderimi için ise en uygun H_2O_2/Fe^{+3} mol oranı 9,5 olarak belirlenmiştir.

İlk set deneylerin yürütülmesinin ardından her iki proses içinde en uygun reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Mikrobiyal aktiviteyi etkileyecek yan ürünlerin oluşmasını minimize etmek için düşük $H_2O_2/KOİ$ mol oranı seçilerek uygulanan ilk deney setlerinin ardından ikinci set deneyler nispeten yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranları uygulanacak şekilde deneysel tasarım oluşturulmuştur. 2. Set deneyler için proses değişkenlerinin seçilen seviyeleri Çizelge 3.2’de görülmektedir. 2. Set deneylerde fenton ve fenton benzeri proseslerin her ikisine de benzer koşullar uygulanmıştır.

Belirlenen proses değişkenleri ve bu proses değişkenlerin düşük ve yüksek seviyeleri deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş olan Design Expert® istatistiksel paket programının deneme sürümüne aktarılmıştır (Design Expert 2011). Set 1 deneylerinde 3 bağımsız değişken için $2^3+(2 \times 3)+2$ olmak üzere toplam 16’şar adet

fenton ve fenton benzeri proses deneyi yürütülmüştür. Design Expert® program tarafından CYY kapsamında Çizelge 3.3’de görülen deneylerin yürütülmesi önerilmiştir.

Çizelge 3.2. Yüksek H₂O₂/KOİ mol oranında fenton ve fenton benzeri proses deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri

Değişken No	Bağımsız Değişken	düşük seviye	yüksek seviye
A	H ₂ O ₂ /KOİ mol oranı	0,5	1,5
B	Fe (mmol)	2,15	6,45

Çizelge 3.3. Set 1 Deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri

Deney No	Fenton Prosesi Bağımsız Değişkenler			Fenton Benzeri Proses Bağımsız Değişkenler		
	H ₂ O ₂ /KOİ mol oranı	Fe (mmol)	Reaksiyon süresi	H ₂ O ₂ /KOİ mol oranı	Fe (mmol)	Reaksiyon süresi
1	0,06	0,69	90	0,45	2,06	30
2	0,06	0,69	30	0,45	2,06	10
3	0,06	3,44	30	0,45	1,375	20
4	0,06	2,06	60	0,45	0,69	10
5	0,06	3,44	90	0,45	0,69	30
6	0,18	2,06	60	0,3	2,06	20
7	0,18	0,69	60	0,3	1,375	20
8	0,18	2,06	90	0,3	1,375	30
9	0,18	3,44	60	0,3	1,375	20
10	0,18	2,06	60	0,3	1,375	10
11	0,18	2,06	30	0,3	0,69	20
12	0,3	0,69	90	0,15	2,06	10
13	0,3	0,69	30	0,15	2,06	30
14	0,3	3,44	90	0,15	1,375	20
15	0,3	2,06	60	0,15	0,69	30
16	0,3	3,44	30	0,15	0,69	10

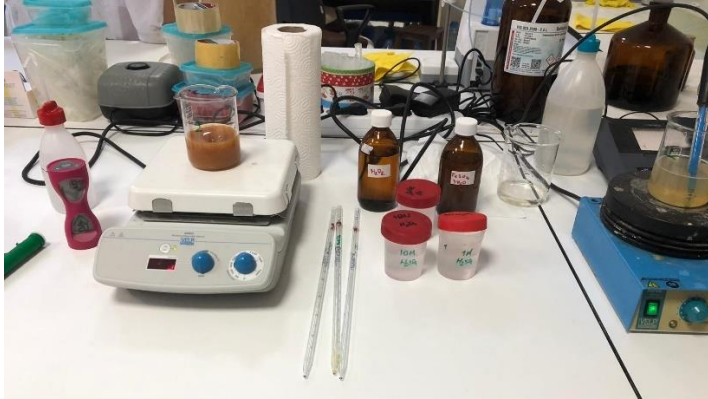
Set 2 deneylerinde ise 2 bağımsız değişken için $2^2 + (2 \times 2) + 2$ olmak üzere toplam 10’ar adet fenton ve fenton benzeri proses deneyi yürütülmüştür. Design Expert® program tarafından CYY kapsamında Çizelge 3.4’de görülen deneylerin yürütülmesi önerilmiştir.

3.3. Fenton ve Fenton Benzeri Proses Deneylerinin Yürütülmesi

Fenton deneyleri 100 mL tekstil atıksuyuna deneysel tasarıma göre belirlenen miktarda demir ve hidrojen peroksitin eklenmesinin ardından pH’nın 10 M ve 1M sülfürik asit (H₂SO₄) ile 6 M sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak $3,20 \pm 0,2$ ’e ayarlanması ile yürütülmüştür (Şekil 3.1). Deneyler sırasında farklı miktarlarda H₂O₂ ve Fe kullanıldığı için her bir deneyde toplam hacim olarak seçilen 115 ml hacme ulaşmak için eksik kalan miktar distile su eklenerek tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında (20-25 °C) yürütülen deneylerde reaksiyon süresi boyunca karıştırma uygulanmıştır.

Çizelge 3.4. Set 2 Deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler	
	H ₂ O ₂ /KOİ mol oranı	Fe (mmol)
1	1,5	6,45
2	1,5	4,3
3	1,5	2,15
4	1	6,45
5	1	4,3
6	1	4,3
7	1	2,15
8	0,5	6,45
9	0,5	4,3
10	0,5	2,15



Şekil 3.1. Fenton ve fenton benzeri proses deney düzeneği

Deney tasarımına göre uygulanması gereken reaksiyon süresinin tamamlanmasının ardından, demirin çökmesini sağlamak ve hidrojen peroksidin aktivitesini durdurmak için 6 M NaOH eklenerek pH 12 üzerine çıkarılmıştır (Buthiyappan vd. 2016). Ardından, numuneler 2 saat süreyle numuneler çökmeye bırakılmıştır. Çökme sürecini ardından numunelerin üst sıvı fazından numuneler alınıp santrifüj uygulanmıştır. Santrifüjün ardından numunelerin KOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. Ayrıca, deneylerde ne kadar H₂O₂ kullanıldığını ve kalan H₂O₂'nin ölçülen KOİ konsantrasyonlarına katkılarını hesaplamak için her deneyin sonunda numunelerin H₂O₂ konsantrasyonları ölçülmüştür.

Fenton ve fenton benzeri deneylerde deneysel tasarım tarafından önerilen H₂O₂/KOİ mol oranının sağlanması amacıyla eklenmesi gereken H₂O₂ miktarının hesaplanması için ilk olarak tekstil endüstrisi atıksuyunun 100 mL numunede bulunan mol sayısı KOİ cinsinden Eşitlik 3.2'de görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$KOİ_{mmol} = \frac{C_0}{32mg/mmol} \times V_0 \quad (3.2)$$

Ardından, deney tasarımına göre uygulanması gereken $H_2O_2/KOİ$ mol oranına göre eklenmesi gereken H_2O_2 mol oranı Eşitlik 3.3’de görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$H_2O_{2mmol} = \left(\frac{H_2O_2}{KOİ} \right) \times KOİ_{mmol} \quad (3.3)$$

Fenton ve fenton benzeri proseslerde eklenmesi gereken H_2O_2 konsantrasyonu Eşitlik 3.4’de görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$C_{H_2O_2} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{H_2O_{2mmol} \times M_{A,H_2O_2}(mg/mmol)}{V_0} \quad (3.4)$$

Deneysel çalışmalarda hedeflenen H_2O_2/Fe oranlarını sağlamak için uygulanması gereken Fe mol miktarı Eşitlik 3.5’de görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$Fe_{mmol} = \frac{\left(\frac{H_2O_2}{Fe} \right)}{H_2O_{2mmol}} \quad (3.5)$$

Hesaplanan Fe mol miktarından eklenecek Fe konsantrasyonu ise Eşitlik 3.6’da görülen formül ile hesaplanmıştır:

$$C_{Fe} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{M_{A,Fe}(mg/mmol) \times Fe_{mmol}}{V_0} \quad (3.6)$$

Bu eşitliklerde, C_0 ham tekstil atıksularının $KOİ$ konsantrasyonunu ($mgKOİ/L$), V_0 deneylerde kullanılan ham tekstil atıksuyu hacmini (L), $M_{H_2O_2}$ ve M_{Fe} ise sırasıyla H_2O_2 ve Fe ’nin moleküler ağırlıklarını (gr/mol) ifade etmektedir.

Deneysel çalışmaların tamamlanmasının ardından, farklı proses değişkenleri uygulanarak yürütülen fenton ve fenton benzeri proses deneyleri ile elde edilen proses cevabı ($KOİ$ konsantrasyonu), Design Expert® programına girilmiş ve girilen veriler kullanılarak proses cevabı için önerilen modelin istatistiksel olarak uygunluğu ANOVA testleri ile değerlendirilmiştir. Değerlendirmenin ardından optimum olduğu belirlenen koşullarda doğrulama deneyleri yapılarak fenton ve fenton benzeri proseslerde yüksek $KOİ$ giderim verimleri elde etmek için uygulanması gereken proses işletme koşulları belirlenmiştir.

3.4. Aktif Çamur İnhibisyon Testleri

Aktif çamur inhibisyon testlerinde kullanılmak üzere aktif çamurun aklime edilmesi amacıyla bir aerobik reaktör kurulmuştur. Reaktöre gerekli havayı ve karıştırmayı sağlayacak havalandırma düzeneği yerleştirilmiş ve aşı çamuru dinlenmiş su ile birleştirilerek reaktöre eklenmiştir. Aktif çamur reaktörü doldur boşalt prensibine dayalı olarak işletilmiş olup, bu amaçla, günlük olarak belirli miktar çamur atımı gerçekleştirildikten sonra, reaktör bağlı olduğu havalandırıcıdan ayrılarak çamurun dibe

çökmesi beklenmiştir. Çökme gerçekleşikten sonra reaktör içerisindeki su boşaltılmıştır. Ardından, reaktöre dinlenmiş su ve istenen KOİ konsantrasyonuna sahip miktarda sentetik atıksu eklenerek biyokütle beslenmiştir. Aktif çamur inhibisyon test prosedüründe testlerde kullanılacak aktif çamurun 1500 mg KOİ/L konsantrasyonunda sentetik atıksu ile aklime edilmesi gerektiği belirtilmektedir (ISO 8192, 2007). Bu nedenle, aktif çamurun aklimesyonu amacıyla, biyokütle ilk hafta 500 mg KOİ/L, ikinci hafta 1000 mg KOİ/L ve üçüncü haftadan itibaren 1500 mg KOİ/L konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sentetik atıksu çözeltisi Çizelge 3.5’de görülen maddeleri belirten miktarlarda içerecek şekilde hazırlanmıştır (ISO 8192, 2007).

Çizelge 3.5. Sentetik atıksu bileşenleri

Sentetik Atıksu Bileşenleri (30.000 mg KOI/L)	Miktar (gr)
Pepton	16,0
Et ekstraktı (veya bir sebze özü)	11,0
Üre	3,0
Sodyum klorür (NaCl)	0,7
Kalsiyum klorür dihidrat (CaCl ₂ .2H ₂ O)	0,4
Magnezyum sülfat heptahidrat (MgSO ₄ .7H ₂ O)	0,2
Susuz potasyum monohidrojen fosfat (K ₂ HPO ₄)	2,8

Reaktörden günlük aktif çamur numunesi alınarak askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri yapılmıştır (APHA, 2012). AKM ve UAKM konsantrasyonlarına göre, reaktörün günlük olarak beslenmesi ile yaklaşık bir ay sonunda aktif çamur inhibisyon testlerinde kullanılacak aşı çamuru elde edilmiştir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinin yürütülmesi amacıyla 1000 ml'lik 4 adet beher D1-D6 olarak numaralandırmıştır. Beherler için paralel ve eşit hava verilecek şekilde havalandırma düzeneği kurulmuştur. Beherlere hesaplanan miktarda aşı çamuru ve su koyulmuş, havalandırıcılar yerleştirilerek aşı çamurları 10 dakika havalandırılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Aktif çamur inhibisyon deney düzeneği

3 dakika zaman aralıkları ile 1. Behere sentetik atıksu, 2. Behere sentetik atıksu ile birlikte ham tekstil atıksuyu ve diğer beherlere sentetik atıksu ile birlikte optimum olduğu belirlenen koşullarda fenton veya fenton benzeri prosesler uygulanmış tekstil atıksuları eklenerek inhibisyon testlerine başlanmıştır. Testlerin başlatılmasının ardından

30, 60 ve 180. Dakikalarda her bir beherdeki numune sırasıyla erlene alınmıştır. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak erlen oksijen problu ölçüm hücresine yerleştirilmiştir (Şekil 3.2). Manyetik karıştırıcı çalıştırılmış ve 10 sn. aralıklarla 60 sn. boyunca çözünmüş oksijen konsantrasyonu kaydedilmiştir. Süre sonunda ölçüm bitince erlen içerisindeki numune tekrar behere boşaltılarak havalandırmaya devam edilmiştir. Her bir numune için farklı zamanlarda ölçülen çözünmüş oksijen konsantrasyonlarına göre farklı zamanlardaki oksijen tüketim hızları hesaplanmıştır. Oksijen tüketim hızı Eşitlik (3.) kullanılarak kaydedilen oksijen azalma grafiğinin doğrusal bölümünden hesaplanmıştır:

$$R = \frac{(O_1 - O_2)}{\Delta t} \times \frac{60sn}{1dak} \times \frac{60dak}{1sa} \quad (3.7)$$

Burada; R oksijen tüketim hızı (mg/L.sa), O_1 seçilen doğrusal fazın başlangıcındaki oksijen konsantrasyonunu (mg/L); O_2 seçilen doğrusal fazın sonundaki oksijen konsantrasyonunu (mg/L) ve Δt iki ölçüm arasındaki zaman aralığını (sn) ifade etmektedir.

Ham ve farklı koşullarda fenton veya fenton benzeri proses uygulanmış tekstil atıksularının oksijen tüketimi inhibisyon yüzdesi I_T , Eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$I_T = \frac{(R_1 - R_N)}{R_1} \times 100 \quad (3.8)$$

Burada; R_1 tekstil atıksuyu eklenmeyen kontrol numunesi (D1) için hesaplanan oksijen tüketim hızını (mg/L/sa) ve R_N tekstil atıksuyu eklenen numune için hesaplanan oksijen tüketim hızını (mg/L/sa) ifade etmektedir.

3.5. Analitik Yöntemler

3.5.1. Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri

Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri Standart Metotlarda tanımlanan şekilde yapılmıştır (APHA, 2012). Bu amaçla, belirli bir miktarda numune 0,45 μ m gözenekli filtre kâğıdından süzölmüş ve 103-105 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 2 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan filtre kâğıdı sabit tartıma gelmesi için desikatörde bekletildikten sonra filtre kâğıdının etüvde bekletilmeden önceki ağırlığından, etüv sonrası ağırlığı çıkartılarak AKM konsantrasyonu hesaplanmıştır (APHA, 2012). Askıda katı madde analizinin ardından filtre kâğıdı 550 °C'ye ayarlanmış fırında 30 dakika yakılmış ve bu sürenin ardından filtre kâğıdı sabit tartıma gelmesi için desikatörde bekletmiştir. Filtre kâğıdının etüv sonrası ağırlığından, fırında yakma sonrası ağırlığı çıkartılarak UAKM konsantrasyonu hesaplanmıştır (APHA, 2012).

3.5.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri

KOİ konsantrasyonları Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından önerilen yönteme göre ölçülmüştür (ISO 6060, 1986). Bu yönteme göre, 250 ml'lik erlenler 10 ml tekstil atıksuyu numuneleri koyulmasının ardından erlenlere 5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 15 Ml gümüş sülfat-sülfürik asit çözeltisi eklenmiştir.

Erlenler geri soğutucu altında 2 saat süreyle kaynatıldıktan sonra soğumaları beklenmiştir. Soğuyan numunelere 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilmiş ve standart demir (II) amonyum sülfat (DAS) çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kiremit kırmızısı rengine dönene kadar titrasyon yapılmıştır. Numuneler ve şahit için sarf edilen DAS miktarlarına göre numunelerin KOİ konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.5.3. Renk analizi

Renk terimi suyun gerçek rengi yani suyun bulanıklığı giderildikten sonraki rengi anlamındadır. Görünen renk terimi sadece çözeltideki maddelerden dolayı oluşan rengi değil ayrıca askıda katı maddelerden dolayı oluşan rengi de içerir. Renk analizleri Standart Metotlarda tanımlanan Pt-Co yöntemine (SM 2120) göre yapılmıştır (APHA, 2012). Pt-Co metodu, renk ölçümünde standartlaşmış yaygın kullanılan bir metottur. Kloroplatinat iyonunun sebep olduğu 1 mg platin/L renk birimidir. Özel durumlarda dalga boylarını eşlemek için kobalttan platine kadar oranlar farklılık gösterebilir. Renk ölçümlerinde Pt-Co standardı ile kalibrasyon eğrisi oluşturmuştur. Farklı koşullarda fenton ve fenton benzeri proses uygulanmış tekstil atıksularının renk konsantrasyonları Pt-Co cinsinden Spektrofotometrede 465 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

3.5.4. Hidrojen peroksit analizi

Bu yöntemde, numune alüminyum klorür ve sodyum hidroksit çözeltisi ile ön işlem uygulanarak berraklaştırılır ve hidrojen peroksit, sarı pertitanik asit kompleksi oluşturmak üzere asit çözeltisindeki potasyum titanyum oksalat ile reaksiyona sokulur. Oluşan peroksotitanyum kompleksi hidrojen peroksit'e özgü olduğu için, numunede bulunan diğer oksidanlar analize girişim yapmamaktadır (Sellers 1980). Bu yöntem, atıksularda hidrojen peroksidin 0,1-50 mg/L aralığında belirlenmesi için uygundur. Bu yöntemde göre, 20 mL numuneye sırasıyla 1 ml sülfürik asit (1+17), 1 ml potasyum titanyum oksalat çözeltisi ve 3 ml distile su eklendikten sonra numune iyice karıştırılmıştır. Renk gelişimi için 5 dakika beklendikten sonra, numunenin hidrojen peroksit konsantrasyonu 410 nm'ye ayarlanmış spektrofotometrede ölçülmüştür.

4. BULGULAR

4.1. Halı Üretim Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu

Halı üretim fabrikasından temin edilen ham atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Halı üretim atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon
AKM (mg/L)	155 ± 5
UAKM (mg/L)	115 ± 15
KOİ (mg/l)	9409,91 ± 17
Renk (Pt-Co)	7879,60 ± 11
pH	5,80 ± 0,5

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere, halı üretimi sonucu açığa çıkan atıksular düşük AKM ve UAKM konsantrasyonlarına sahip iken, atıksuyun KOİ konsantrasyonu ve renginin sırasıyla 9409,91 mgKOİ/L ve 7879,60 Pt-Co olarak oldukça yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Fenton ve fenton benzeri deneylerde deney tasarımına göre gerekli miktarda demir ve hidrojen peroksit eklendikten sonra deney başlangıcında sabit atıksu hacmi sağlamak için tüm deneylerde toplam eklenen reaktif miktarı distile su ile 15 mL’ye tamamlanmış ve böylece deneyler 115 mL hacimde yürütülmüştür. Benzer şekilde, proseslerde uygulanan koşulların ham halı üretim atıksuyunun KOİ konsantrasyonuna etkisini belirlemek amacıyla, iki tekrarlı olarak kontrol deneyi yapılmıştır. Bu amaçla, ham halı üretim atıksuyuna hiçbir reaktif eklenmeden, sadece 15 mL distile su eklenerek pH deneylerde uygulanan pH aralığına ayarlanarak 30 dakika karıştırma uygulanmıştır. Ardından tüm deneyler tamamlandığında uygulanan şekilde ham atıksuyun pH’ı 12 üzerine çıkarılmıştır. Bu kontrol deneylerinin ardından ham halı üretim atıksuyunun KOİ konsantrasyonu ölçülmüştür. Kontrol deneyinde ham üretim atıksuyunun ortalama KOİ konsantrasyonu 8742,11 mgKOİ/L olarak ölçülmüştür. Bu değerin 15 mL distile su ilavesiyle seyrelmeyi dikkate alınca ham halı üretim atıksuyunun KOİ konsantrasyonu ile uyumlu olduğu hesaplanmıştır. Bu doğrultuda, deneylerde elde KOİ giderim verimleri hesaplanırken kontrol deneyinde ölçülen 8742,11 mg/L KOİ konsantrasyonu esas alınmıştır.

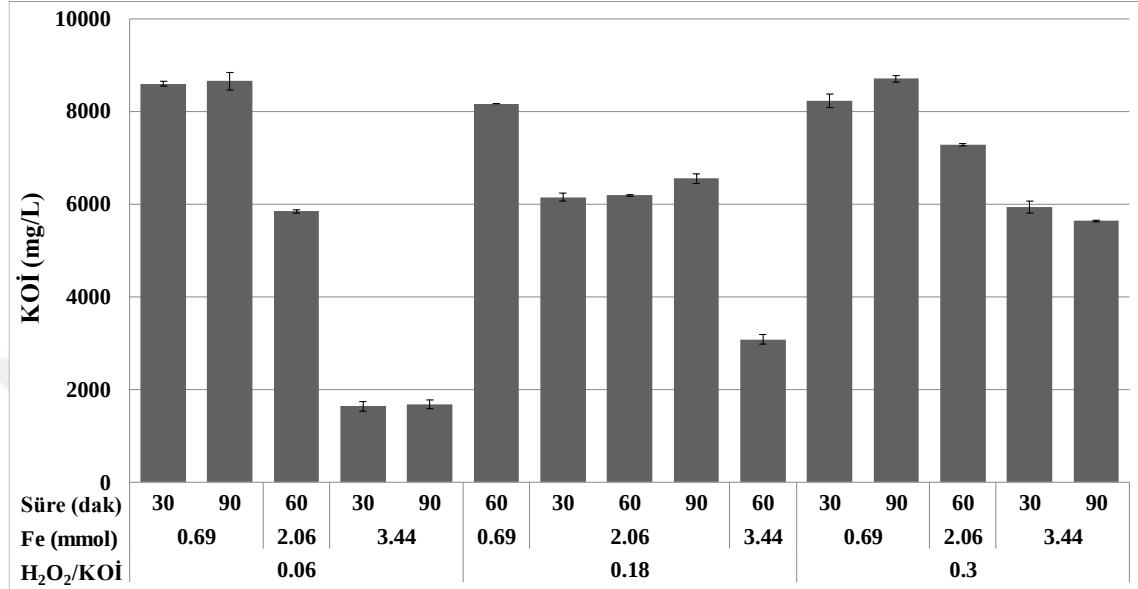
4.2. Set 1: Düşük H₂O₂/KOİ Oranlarında Fenton Deneylerinin Sonuçları

4.2.1. KOİ giderimine düşük H₂O₂/KOİ oranlarında fenton prosesinin etkisi

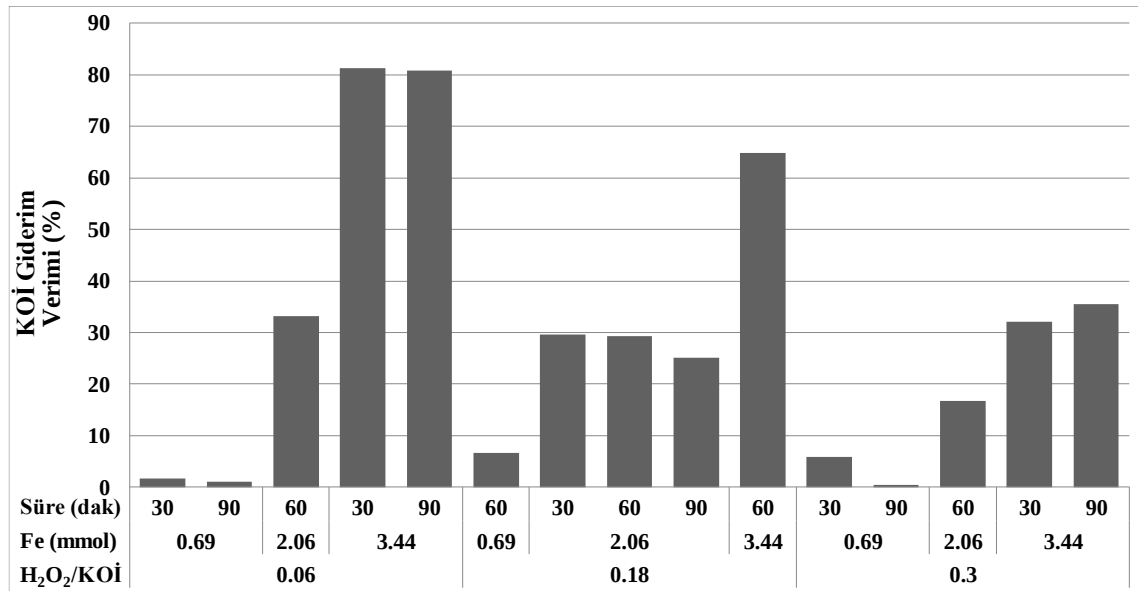
CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre Set 1 fenton deneylerinin yürütülmesi ve iki saat süreyle çöktürme uygulanmasının ardından fenton prosesi uygulanmış halı üretim atıksularında ölçülen KOİ konsantrasyonları Şekil 4.1’de, ham halı üretim atıksuyuna kıyasla KOİ giderim verimleri Şekil 4.2’de görülmektedir.

En düşük KOİ konsantrasyonları seçilen en düşük H₂O₂/KOİ mol oranı olan 0,06 mol H₂O₂/mol KOİ ve seçilen en yüksek Fe miktarı olan 3,44 mmol Fe⁺² uygulanmasıyla 30 ve 90 dakika sürelerde yürütülen fenton deneyleri sonucunda sırasıyla 1632,60 mgKOİ/L ve 1674,60 mgKOİ/L olarak belirlenmiştir. 30 dakika süreyle yürütülen fenton

deneyinde KOİ giderim verimi %81,33 olarak hesaplanırken, aynı koşullarda fenton deneyinin 90 dakika süreyle yürütülmesi sonucu KOİ giderim verimi %80,84 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç doğrultusunda, Set 1 fenton deneyleri ile ulaşılan en önemli sonuç reaksiyon süresinin 30 ve 90 dakika olarak uygulanmasının KOİ giderimine etkisinin olmamasıdır.



Şekil 4.1. Halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları



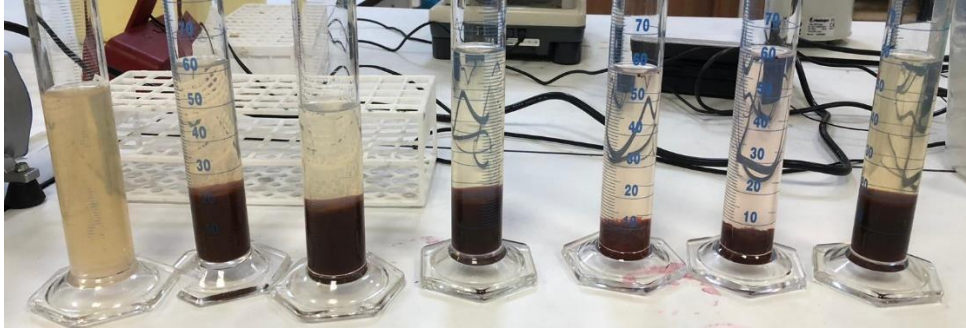
Şekil 4.2. Halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri

En yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği 3,44 mmol Fe⁺² ile birlikte 0,06 H₂O₂/KOİ mol oranı uygulanarak yürütülen deney ile aynı Fe⁺² miktarında daha yüksek

H₂O₂/KOİ mol oranlarında yürütülen deneyler karşılaştırıldığında, H₂O₂/KOİ mol oranlarının arttırılması sonucu KOİ giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir.

En düşük KOİ gideriminin hesaplandığı, en yüksek KOİ konsantrasyonları ise fenton deneylerinin H₂O₂/KOİ mol oranı ve reaksiyon süresinden bağımsız olarak en düşük miktarda Fe uygulanan deneylerde elde edilmiştir. 0,3 H₂O₂/KOİ mol oranı, 90 dakika reaksiyon süresi ve 0,69 mmol Fe⁺² uygulanarak yürütülen fenton deneyinde KOİ konsantrasyonu 8703,5 mgKOİ/L olarak ölçülürken, 0,06 H₂O₂/KOİ mol oranı ve 0,69 mmol Fe⁺² uygulanarak 90 dakika reaksiyon sürelerinde yürütülen fenton deneyinde KOİ konsantrasyonu 8595,7 mgKOİ/L olarak ölçülmüştür.

Ham halı üretim atıksuları oldukça bulanık olduğu için renk ölçümü yapılırken yüksek oranda seyreltme uygulanması gerekmiştir. Ancak, yüksek oranda seyreltme deney hatalarını da beraberinde getirdiği için uygulanması tercih edilmemiştir. Bu nedenle, fenton deneyleri sonucu elde edilen renk giderim verimleri görsel mukayese ile belirlenmiştir. Şekil 4.3’de fenton deneylerinin ardından 2 saat süreyle uygulanan çöktürme sonucunda gözlenen renklere bir örnek verilmiştir.



Şekil 4.3. Fenton prosesinin renk ve bulanıklık giderimine etkisi

Halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasının renk giderimi üzerinde olumlu etkisi olduğu ve en yüksek KOİ giderim verimlerinin elde edildiği 0,06 H₂O₂/KOİ mol oranı ve 3,44 mmol Fe⁺² uygulanarak 30 ve 90 dakika süreyle yürütülen fenton deneylerinde rengin ve bulanıklığın tamamen giderildiği belirlenmiştir.

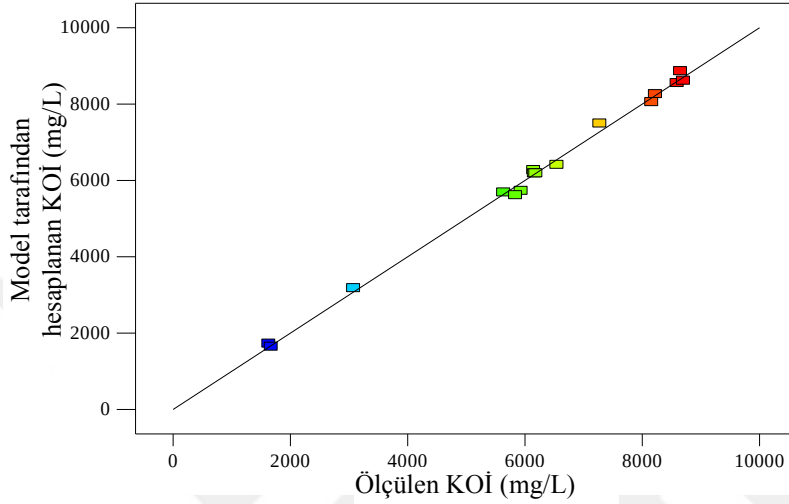
4.2.2. Set 1 KOİ giderimi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması

Fenton prosesi ile arıtılan halı üretim atıksularında ölçülen KOİ konsantrasyonlarına ait veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. İstatistik analizler sonucunda KOİ giderimi regresyon katsayısı (R²) 0,9967, düzeltilmiş regresyon katsayısı (R²_d) 0,9917 ve tahmin edilen regresyon katsayısı (R²_i) 0,9577 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Design Expert programı tarafından önerilen ikinci derece modele ait kodlu ve gerçek değerli model eşitlikleri sırasıyla 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

$$\text{KOİ (mg/l)} = +6186,61 + (938,03 \times A) - (2438,26 \times B) + (67,77 \times C) + (1073,06 \times A \times B) + (10,14 \times A \times C) - (98,98 \times B \times C) + (365,98 \times A^2) - (572,04 \times B^2) + (153,07 \times C^2) \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{KOİ (mg/l)} = & +10601,80025 - (14931,18215 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}) - (1550,30666 \times \text{Fe}) - \\ & (13,70242 \times \text{Süre}) + (6503,36561 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} \times \text{Fe}) + (2,81755 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} \times \text{Süre}) - \\ & (2,39955 \times \text{Fe} \times \text{Süre}) + (25415,49888 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}^2) - (302,56862 \times \text{Fe}^2 + (0,17008 \times \text{Süre}^2)) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2)'de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Set 1 fenton deneylerinde model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları

Fenton prosesi uygulanmasının ardından ölçülen KOİ konsantrasyonlarına ait deneyler sonucu elde edilen değerler ve model ile hesaplanan teorik değerler Şekil 4.4'den görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

4.2.3. Set 1 MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi

Halı üretim atıksularından yüksek verimle KOİ gidermek için uygulanması gereken fenton prosesi işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla oluşturulan model ve bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametrelerinin proses cevabı olarak seçilen KOİ konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton prosesi ile KOİ gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Önerilen model (4.2) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

Model tarafından $p < 0,05$ bulunan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkisi olan parametreler olduğu kabul edilmektedir. İkinci derece model içerisinde yer alan $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı ve Fe^{+2} miktarı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A ve B) sahip oldukları düşük p değerleri ($p < 0,05$) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, reaksiyon süresini ifade eden C değişkenine ait p değeri 0,3456 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, modele

göre tek başına reaksiyon süresinin KOİ giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Set 1 Fenton deneyleri modeli ANOVA testi sonuçları

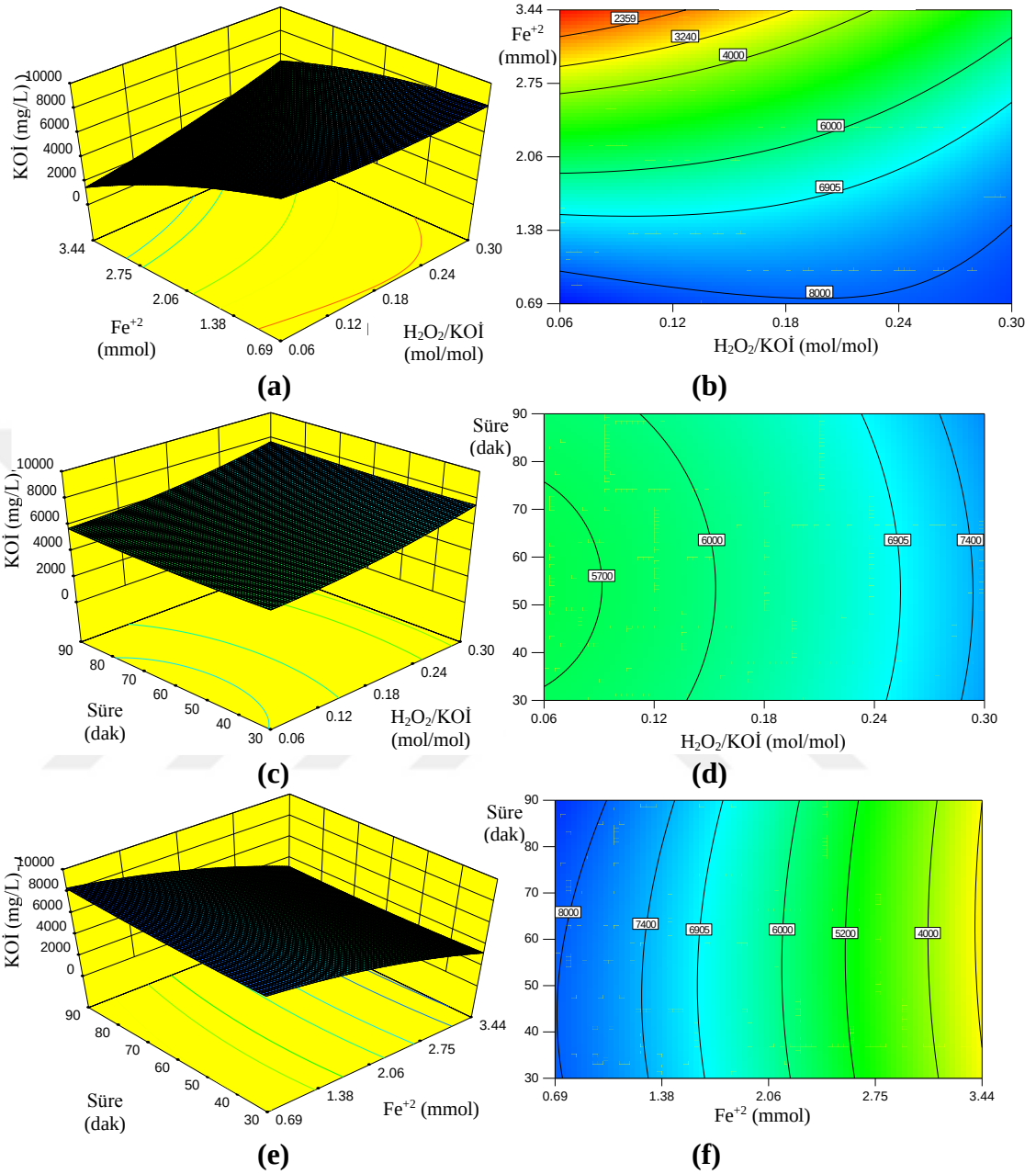
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	$7,856 \times 10^7$	$8,729 \times 10^6$	199,00	< 0,0001
A-H ₂ O ₂ /KOİ	$8,799 \times 10^6$	$8,799 \times 10^6$	200,59	< 0,0001
B-Fe ⁺²	$5,945 \times 10^7$	$5,945 \times 10^7$	1355,31	< 0,0001
C-Süre	45932,04	45932,04	1,05	0,3456
AB	$9,212 \times 10^6$	$9,212 \times 10^6$	210,00	< 0,0001
AC	823,07	823,07	0,019	0,8955
BC	78378,64	78378,64	1,79	0,2298
A ²	$3,531 \times 10^5$	$3,531 \times 10^5$	8,05	0,0297
B ²	$8,627 \times 10^5$	$8,627 \times 10^5$	19,67	0,0044
C ²	61771,75	61771,75	1,41	0,2802
Model uyumsuzluğu	$2,629 \times 10^5$	52582,61	188,05	0,0553

Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan H₂O₂/KOİ-Fe⁺² (AB) ile H₂O₂/KOİ ve Fe⁺²'nin üçüncü dereceden etkileri (A² ve B²) düşük p değerleri (p<0,05) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Ancak, H₂O₂/KOİ-süre ve Fe⁺²-süre parametrelerinin birbiriyle etkileşimini ifade eden AC ve BC etkileri model açısından önemsiz bulunmuştur. Benzer şekilde, model tarafından reaksiyon süresinin üçüncü dereceden etkisinin (C²) önemsiz olduğu önerilmektedir. Modele ait regresyon katsayısı (R²) 0,9967 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %99,67'sinin önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş-R² (0,9917) değerinin R² değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

Cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna proses değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.5(a)'da cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 60 dakika reaksiyon süresinde, H₂O₂/KOİ mol oranı ile birlikte Fe⁺² miktarının etkisini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Düşük Fe⁺² uygulandığında H₂O₂/KOİ mol oranından bağımsız olarak yüksek KOİ konsantrasyonları elde edilebileceği, yaklaşık 27,5 mmol ve üzeri Fe⁺² uygulanması durumunda ise H₂O₂/KOİ mol oranının azalması ile KOİ konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.5(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 60 dakika reaksiyon süresinde düşük KOİ konsantrasyonu elde etmek için fenton prosesinin seçilen en düşük H₂O₂/KOİ mol oranı civarında ve seçilen en yüksek Fe⁺² seviyesinde yürütülmesi gerektiği görülmektedir.

Şekil 4.5(c)'de cevap değişkeni KOİ konsantrasyonunun, sabit 2,06 mmol Fe⁺² uygulanırken, H₂O₂/KOİ mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiği verilmiştir. Sabit reaksiyon süresinde, H₂O₂/KOİ mol oranının azaltılmasıyla KOİ konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Diğer yandan, sabit H₂O₂/KOİ mol oranında reaksiyon süresinin arttırılması veya azaltılmasının KOİ konsantrasyonuna bir etkisi olmadığı görülmektedir. Şekil 4.5(d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; düşük KOİ

konsantrasyonunun, sabit 2,06 mmol Fe^{+2} uygulanırken, reaksiyon süresinden bağımsız olarak düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanması ile elde edilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.5. Set 1’de KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CYG) ve kontur grafikleri (KG); **a)** $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}-\text{Fe}^{+2}$ CYG; **b)** $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}-\text{Fe}^{+2}$ KG; **c)** $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}-\text{süre}$ CYG; **d)** $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}-\text{süre}$ KG; **e)** $\text{Fe}^{+2}-\text{süre}$ CYG; **f)** $\text{Fe}^{+2}-\text{süre}$ KG

Şekil 4.5(e)’de verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 0,18 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanırken, Fe^{+2} ve reaksiyon süresinin etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, sabit reaksiyon süresinde Fe^{+2} miktarının artırılmasının KOİ konsantrasyonunun azalmasını sağladığı, ancak sabit Fe^{+2} miktarı uygulanırken reaksiyon süresinin değiştirilmesinin KOİ giderimini etkilemediği görülmektedir. Şekil 4.5(f)’de verilen kontur grafiğine göre, sabit 0,18 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanırken, reaksiyon

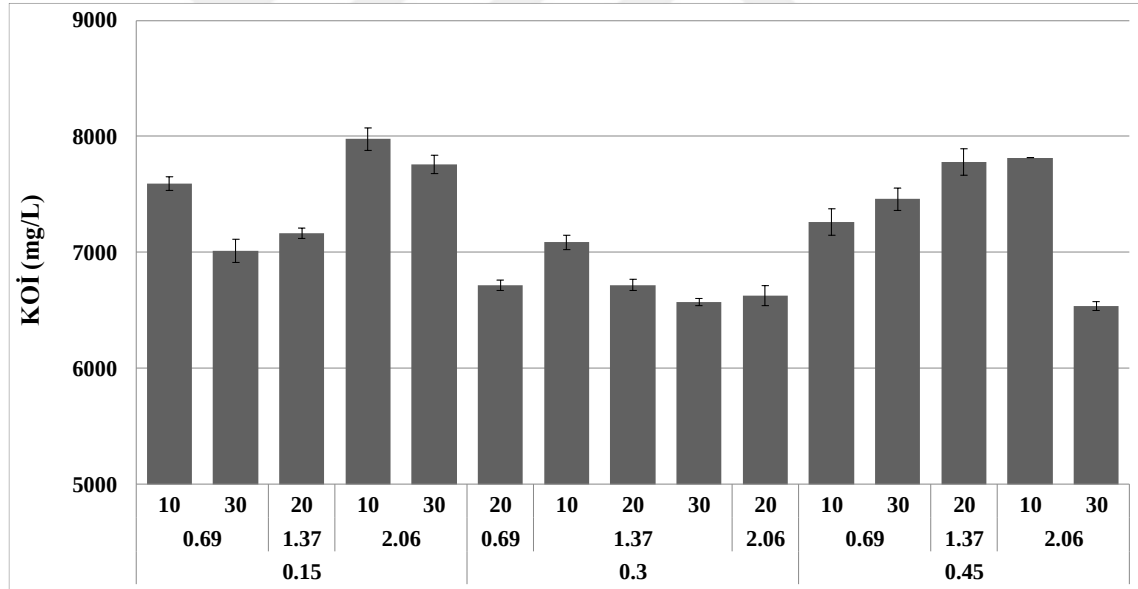
süresinin yaklaşık olarak 40-90 dakika arasında ve Fe^{+2} miktarının 3,44 mmol uygulanması durumunda en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılabilmektedir. Şekil 4.5 (e ve f)'ye göre Fe^{+2} miktarının artırılması genel olarak KOİ konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır.

Set 1 fenton deneyleri sonucunda en yüksek KOİ giderim verimleri proses değişkenlerinin seçilen sınır değerleri olan en yüksek Fe^{+2} miktarı ve en düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının uygulanmasıyla elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda model tarafından da bu değerler optimum işletme koşulları olarak önerilmiştir. Bu nedenle, halı üretim atıksularından yüksek verimle KOİ gidermek amacıyla fenton prosesi uygulanması için optimum işletme koşulları 30 dakika reaksiyon süresi, 3,44 mmol Fe^{+2} ve 0,06 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı olarak belirlenmiştir.

4.3. Set 2: Düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ Oranlarında Fenton Benzeri Deneylerin Sonuçları

4.3.1. KOİ giderimine düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ oranlarında fenton benzeri prosesin etkisi

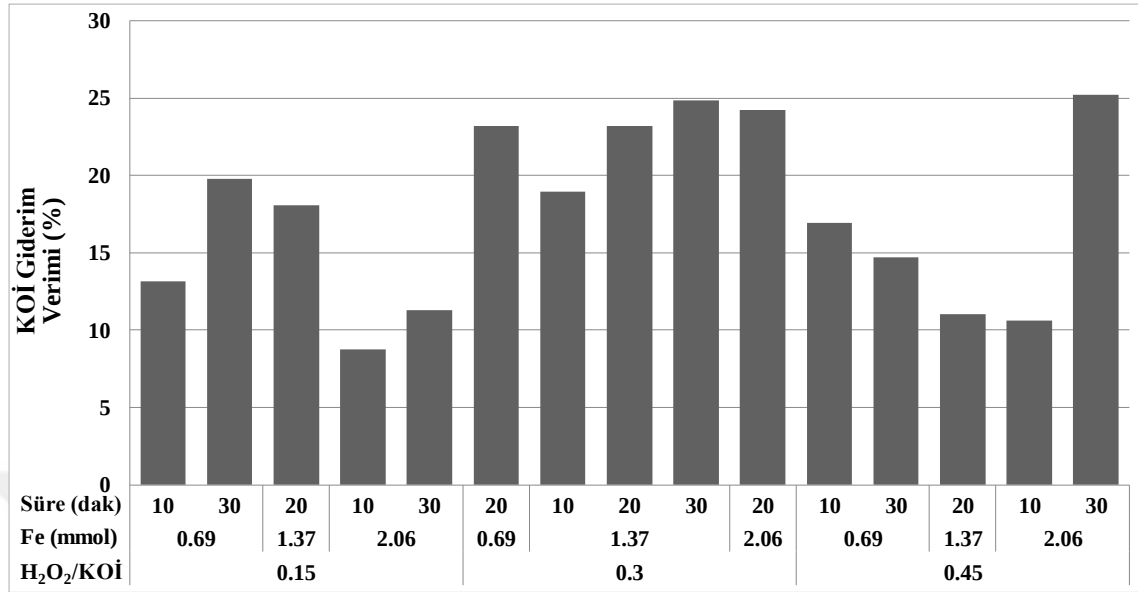
Halı üretim atıksularından fenton benzeri proses ile KOİ giderimi için uygulanması gereken işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım ile belirlenen koşullarda yürütülen fenton benzeri proses deneyleri sonucunda ölçülen KOİ konsantrasyonları Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları

Halı üretim atıksularına Set 2 kapsamında fenton benzeri prosesin uygulanması sonucunda en düşük KOİ konsantrasyonu en yüksek Fe^{+3} miktarı olan 2,06 mmol Fe^{+3} ve en yüksek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı olan 0,45 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol KOİ}$ uygulanması ile 30 dakika süreyle yürütülen deneylerde 6537,90 mgKOİ/L olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda elde edilen KOİ giderim verimi %25,21 olmuştur. Aynı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı ve Fe^{+3} miktarında 10 dakika süreyle yürütülen fenton benzeri proses deneylerinde ise KOİ giderim veriminin %10,6 olarak elde edilmesi fenton benzeri proses için 10 dakika

reaksiyon süresinin KOİ giderimi için yetersiz kaldığını göstermektedir. Ölçülen KOİ konsantrasyonlarına göre hesaplanan KOİ giderim verimleri ise Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri

En düşük KOİ giderimi ise, 0,15 H₂O₂/KOİ mol oranı, 2,06 mmol Fe⁺³ uygulanarak 10 dakika süreyle yürütülen fenton benzeri proses deneyinde %8,75 olarak belirlenmiştir. Aynı H₂O₂/KOİ mol oranı ve Fe⁺³ miktarında reaksiyon süresinin 30 dakika olarak uygulanması sonucunda KOİ giderim verimi %11,29’a çıkmıştır.

Fenton benzeri proses ile elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi, fenton prosesi ile elde edilen KOİ giderim verimi ile karşılaştırıldığında fenton prosesinin halı üretim atıksularından KOİ giderimi için daha verimli bir proses olduğu gözlenmiştir. Ancak, fenton prosesinde daha yüksek demir konsantrasyonları kullanılmış ve yüksek Fe miktarı uygulanmasının KOİ giderimi için faydalı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, iki proses arasında karşılaştırma yapabilmek için benzer demir konsantrasyonları ile deneyler yürütülmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle fenton benzeri proses için optimizasyon yapılırken, Fe⁺³ konsantrasyonunun artırılmasına yönelik istatistiksel değerlendirme yapılmıştır.

4.3.2. Set 2 KOİ giderimi için cevap yüzey yöntemi MKT modelinin oluşturulması

Halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasıyla yüksek KOİ giderim verimi elde etmek için MKT deney tasarımının önerdiği deneylerin yürütülmesi sonucunda ölçülen KOİ konsantrasyonlarına ait veriler Design Expert[®] paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. İstatistik analizler sonucunda KOİ konsantrasyonu R² 0,9733, R²_d 0,9199 ve R²_t 0,8659 olan üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmıştır. Oluşturulan modele göre optimizasyon yapılırken, deneylerde uygulanan 2,06 mmol Fe⁺³’den daha yüksek Fe miktarının etkisini belirlemek için Fe⁺³ mmol miktarı sınır değeri 4 olarak seçilmiştir. Bu optimizasyon yaklaşımında, yüksek KOİ giderim verimi elde edilebilmek için fenton benzeri proses deneylerinin iki farklı

koşulda yürütülebileceği belirlenmiştir. Belirlenen farklı proses işletme koşullarında model tarafından bu deneylerin yapılması sonucu elde edileceği hesaplanan ve fenton benzeri deneyler sonunda elde edilen amonyum konsantrasyonları Çizelge 4.3’de görülmektedir. Çizelge 4.3’de görülen en uygun olduğu belirlenen işletme koşullarında model ile hesaplanan ve fenton benzeri deneylerin yürütülmesinin ardından ölçülen KOİ konsantrasyonları uyumlu olmamıştır. Bu nedenle, ilk optimizasyon kapsamında yürütülen fenton benzeri proses deneylerinin sonuçları programa aktarılarak optimizasyon çalışması tekrarlanmıştır. Uygulanan tüm fenton benzeri deneylerin sonuçlarını içeren ikinci optimizasyon çalışması sonucunda modelin uyumsuzluğunu gidermek için yapılan terim azaltma adımları uygulanarak, KOİ konsantrasyonu regresyon katsayısı (R^2) 0,9974, düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_d) 0,9883 ve tahmin edilen regresyon katsayısı (R^2_t) 0,8711 olan üçüncü dereceden (kübik) model ile modellenmiştir.

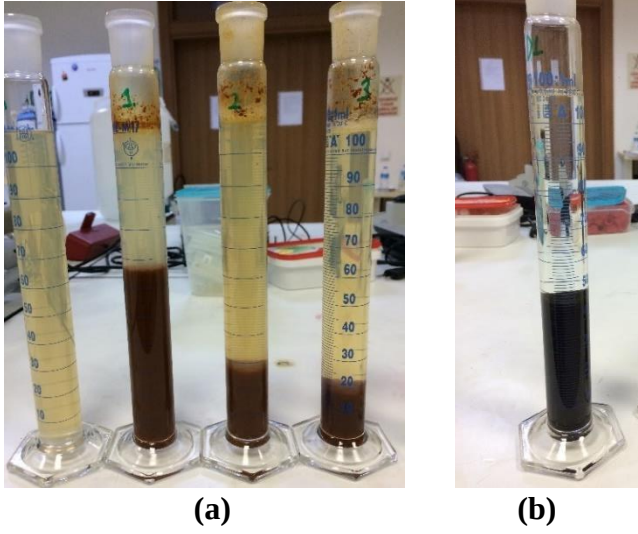
Çizelge 4.3. Fenton benzeri prosesin ilk optimizasyon sonuçları

Bağımsız Değişkenler			Proses Cevabı: KOİ (mg/l)	
A: H ₂ O ₂ /KOİ	B: Fe (mmol)	C:Süre (dak)	Model ile hesaplanan	Deney sonucu
0,21	3,44	30	3384,01	4416,98
0,26	3,64	30	2012,85	4844,82

İkinci modelleme çalışmasına göre fenton benzeri proses ile yüksek KOİ giderim verimi sağlamak için deneylerin 0,29 H₂O₂/KOİ mol oranı ve 3,85 mmol Fe⁺³ uygulanarak 30 dakika süreyle yürütülmesi gerektiği belirlenmiştir. Model tarafından önerilen işletme koşullarında KOİ konsantrasyonunun 3783,66 mgKOİ/l olması ön görülmüş olup, fenton benzeri prosesin belirlenen koşullarda uygulanması ile yürütülen doğrulama deneyleri sonucunda KOİ konsantrasyonu 3854,10 mgKOİ/l olarak ölçülmüştür. Model ile hesaplanan ve deney sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları uyumlu olduğu için oluşturulan modelin halı üretim atıksularından fenton benzeri proses ile KOİ giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, uygulanan optimum koşullar renk giderimi açısından değerlendirildiğinde, fenton benzeri prosesin bu işletme koşullarında yürütülmesiyle halı üretim atıksularındaki rengin neredeyse tamamen giderildiği belirlenmiştir (Şekil 4.8). Design Expert programı tarafından önerilen üçüncü derece modele ait kodlu değerli model eşitliği Eşitlik (4.3)’de ve gerçek değerli model eşitliği Eşitlik (4.5)’de verilmiştir.

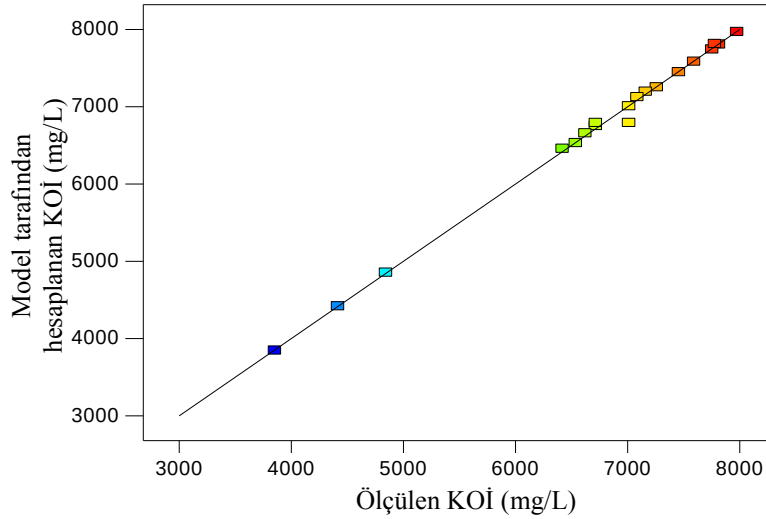
$$\begin{aligned} \text{KOİ (mg/l)} = & +6791,59 + (308,46 \times A) - (46,66 \times B) - (334,19 \times C) - (185,47 \times A \times B) - \\ & (34,48 \times A \times C) - (140,16 \times B \times C) + (712,98 \times A^2) - (87,14 \times B^2) - (227,81 \times A \times B \times C) - \\ & (2753,06 \times A^2 \times B) + (966,87 \times A^2 \times C) - (466,25 \times A \times C^2) - (868,08 \times B^2 \times C) + (2894,35 \times \\ & B \times C^2) \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{KOİ (mg/l)} = & 13922,94750 - (56102,65631 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}) - (2569,79833 \times \text{Fe}) - \\ & (33,69904 \times \text{Süre}) + (29755,10567 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} \times \text{Fe}) + (1027,63368 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} \times \text{Süre}) - \\ & (211,77501 \times \text{Fe} \times \text{Süre}) + (66971,16066 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}^2) + (818,96011 \times \text{Fe}^2) - (139,53378 \times \\ & \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} \times \text{Fe} \times \text{Süre}) - (46579,61508 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}^2 \times \text{Fe}) + (1357,53283 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}^2 \times \text{Süre}) - \\ & (41,34378 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} \times \text{Süre}^2) - (54,10118 \times \text{Fe}^2 \times \text{Süre}) + (9,44545 \times \text{Fe} \times \text{Süre}^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$



Şekil 4.8. Fenton benzeri prosesinin renk ve bulanıklık giderimine etkisi; **a)** Ham halı üretim atıksuyu ve deneysel tasarıma göre yürütülen deneyler sonucu gözlenen renk; **b)** Fenton benzeri deneyin optimum koşullarda yürütülmesi sonucu elde edilen renk

Eşitlik 4.4’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Set 2 fenton benzeri proses için model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları

KOİ konsantrasyonuna ait model ile hesaplanan teorik ve deneyler sonucu elde edilen gözlenen değerler Şekil 4.9’dan görüleceği üzere lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

4.3.3. Set 2 MKT model sonuçlarının değerlendirilmesi

Halı üretim atıksularından yüksek verimle KOİ giderimi sağlamak için uygun fenton benzeri proses işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla oluşturulan model ve bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametrelerinin proses cevabı olarak seçilen KOİ konsantrasyonuna etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fenton benzeri proses ile halı üretim atıksularından KOİ gideriminin modellenmesi için oluşturulan modele ait ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

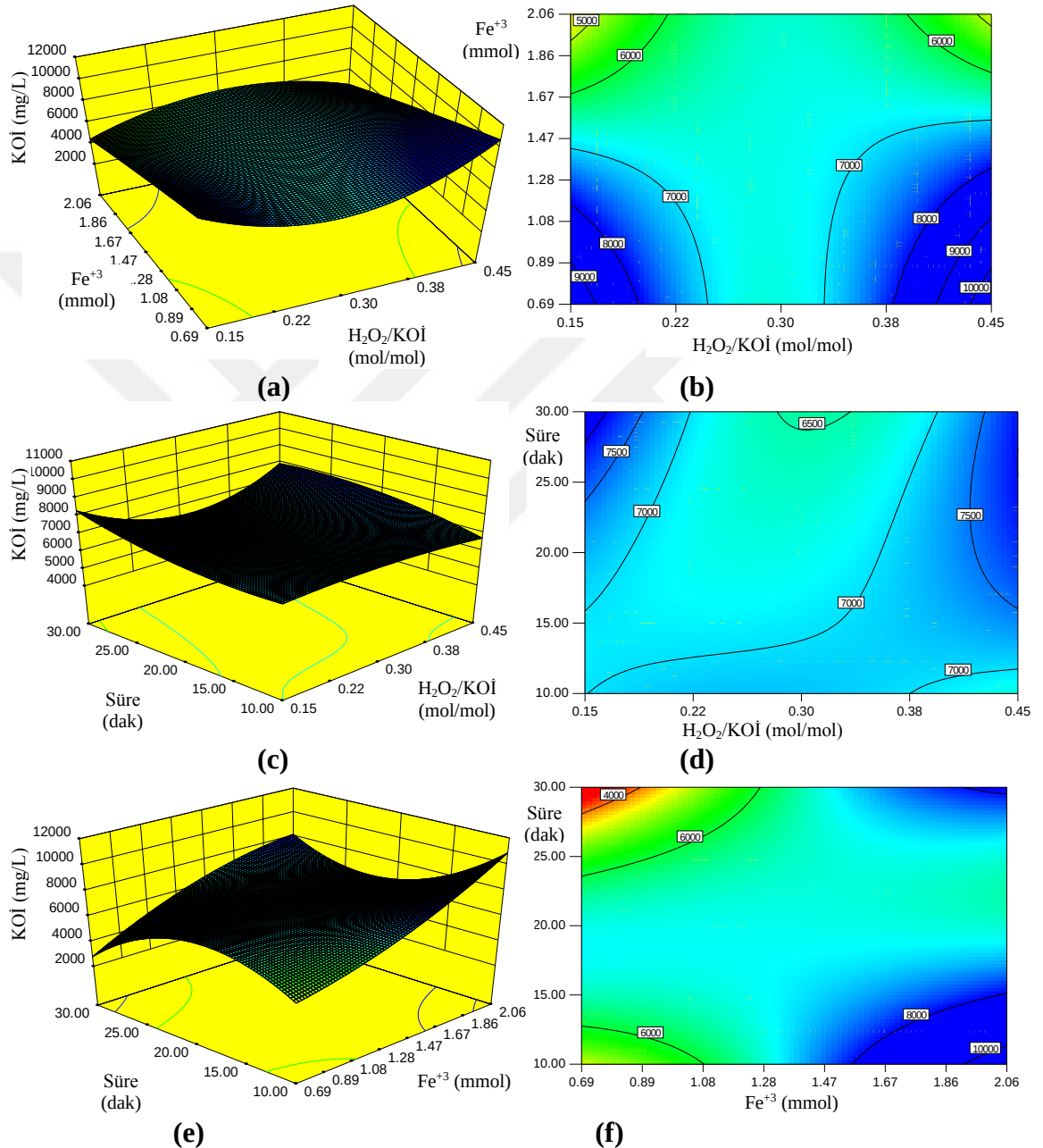
Çizelge 4.4. Set 2 Fenton Benzeri Proses modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	$2,417 \times 10^7$	$1,726 \times 10^6$	109,21	0,0002
A-H ₂ O ₂ /COD	$1,903 \times 10^5$	$1,903 \times 10^5$	12,04	0,0256
B-Fe	4354,79	4354,79	0,28	0,6274
C-Süre	$2,238 \times 10^5$	$2,238 \times 10^5$	14,16	0,0197
AB	$2,900 \times 10^5$	$2,900 \times 10^5$	18,35	0,0128
AC	9559,93	9559,93	0,60	0,4802
BC	$1,586 \times 10^6$	$1,586 \times 10^5$	10,03	0,0339
A ²	$1,491 \times 10^6$	$1,491 \times 10^6$	94,33	0,0006
B ²	22276,59	22276,59	1,41	0,3009
ABC	$4,375 \times 10^5$	$4,375 \times 10^5$	27,68	0,0063
A ² B	$1,097 \times 10^6$	$1,097 \times 10^6$	69,39	0,0011
A ² C	$5,971 \times 10^5$	$5,971 \times 10^5$	37,77	0,0036
AC ²	$3,482 \times 10^5$	$3,482 \times 10^5$	22,03	0,0094
B ² C	$8,103 \times 10^5$	$8,103 \times 10^5$	51,26	0,0020
BC ²	$1,084 \times 10^6$	$1,084 \times 10^6$	68,59	0,0012
Model uyumsuzluğu	19222,89	6407,63	0,15	0,9210

Design Expert programı, istatistiksel analiz sonucunda fenton benzeri proses uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonunun üçüncü derece (kübik) model ile tanımlanmasını önermiştir. Önerilen model (4.4) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda model için elde edilen düşük p değeri ($<0,0001$) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Modele ait regresyon katsayısı (R^2) 0,9974 olarak hesaplanması, toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %99,74’ünün önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca düzeltilmiş R^2 (0,9883) değerinin R^2 değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

Üçüncü derece model içerisinde yer alan H₂O₂/KOİ mol oranı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A ve C) sahip oldukları düşük p değerleri ($p<0,05$) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak, Fe⁺³ miktarını ifade eden B değişkenine ait p değerleri 0,05’den yüksek hesaplandığı için Fe⁺³ miktarının tek başına süresinin KOİ giderimi açısından istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Parametrelerin birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan H₂O₂/KOİ-Fe⁺² (AB) ve Fe⁺²-süre (BC) etkileri istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunurken, H₂O₂/KOİ ve sürenin birbirleriyle etkileşimi ile oluşan etkiyi ifade eden AC teriminin istatistiksel açıdan önemsiz model terimi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, H₂O₂/KOİ mol

oranın ikinci dereceden etkisi (B^2) istatistiksel açıdan önemli model terimi olduğu bulunmuştur. Üçüncü derece etkileşimler incelendiğinde; $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ -süre (ABC), $(H_2O_2/KOİ)^2-Fe^{+2}$ (A^2B), $(H_2O_2/KOİ)^2$ -süre (A^2C), $H_2O_2/KOİ$ -(süre) ^{2} (AC^2), $(Fe^{+2})^2$ -süre (B^2C) ve Fe^{+2} -(süre) ^{2} (BC^2) etkileşimleri sonucu ortaya çıkan üçüncü derece etkiler düşük p değerleri ($p < 0,05$) nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna proses değişkenlerinin etkisini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



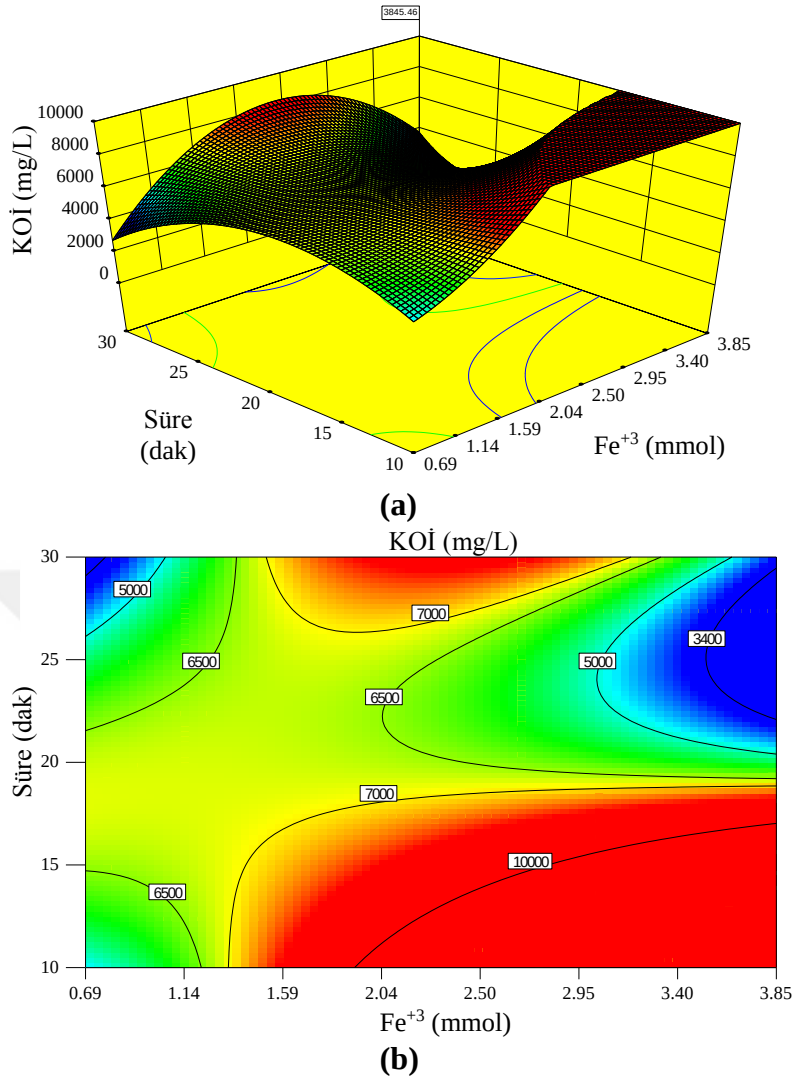
Şekil 4.10. Set 2’de KOİ giderimine proses değişkenlerinin etkilerini gösteren cevap yüzey (CY) ve kontur grafikleri (KG); **a)** $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ CYG; **b)** $H_2O_2/KOİ-Fe^{+2}$ KG; **c)** $H_2O_2/KOİ$ -süre CYG; **d)** $H_2O_2/KOİ$ -süre KG; **e)** Fe^{+2} -süre CYG; **f)** Fe^{+2} -süre KG

Şekil 4.10(a)'da verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 20 dakika reaksiyon süresi koşullarında, Fe^{+3} miktarı ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, Fe^{+3} miktarının yaklaşık 0,69-1,47 mmol arasında uygulanması durumunda, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı 0,15'den 0,30'a çıkarıldığında KOİ konsantrasyonunun azaldığı, ancak $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı 0,30'dan daha yüksek uygulandığında KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Bu durumun tersine, Fe^{+3} miktarının yaklaşık 1,47 mmol'den daha fazla uygulanması durumunda, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının 0,15'den 0,30'a arttırılması ölçülen KOİ konsantrasyonlarının artmasına sebep olurken, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının 0,30'dan daha yüksek değerlerde uygulanması sonucunda KOİ giderim verimi artmaktadır. Şekil 4.10(b)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 20 dakika reaksiyon süresi koşullarında, düşük KOİ konsantrasyonu elde etmek için seçilen en yüksek Fe^{+3} miktarı olan 2,06 mmol ile birlikte 0,15'den düşük veya 0,45'den yüksek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının uygulanması gerektiği görülmektedir.

Şekil 4.10(c)'de verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonun, sabit 1,38 mmol Fe^{+3} uygulanırken, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı ve reaksiyon süresi ile değişimini açıklayan CY grafiğine göre, sabit reaksiyon süresinde, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranının yaklaşık 0,30'a kadar arttırılması KOİ giderim veriminin artmasını sağlarken, daha yüksek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranlarının uygulanması çıkış KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Diğer yandan, sabit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanırken, reaksiyon süresinin değiştirilmesi KOİ giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Şekil 4.10(d)'de verilen kontur grafiği incelendiğinde; sabit 1,38 mmol Fe^{+3} uygulanırken, 30 dakika reaksiyon süresi ve 0,30 civarı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanmasıyla en düşük KOİ konsantrasyonu elde edilebileceği görülmektedir.

Şekil 4.10(e)'de verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 0,3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, Fe^{+3} ve reaksiyon süresinin etkisini açıklayan CY grafiği incelendiğinde, sabit 10-15 dakika arası veya 30 dakika reaksiyon süresi uygulanırken, Fe^{+3} miktarının 2,06'ya kadar arttırılması sonucu KOİ konsantrasyonu artmaktadır. Sabit yaklaşık 18-22 dakika arası reaksiyon süresi uygulanırken, Fe^{+3} miktarının 2,06'ya kadar arttırılması ise KOİ konsantrasyonunu değiştirmemektedir. Sabit Fe^{+3} miktarı uygulanırken reaksiyon süresinin değiştirilmesi düşük ve yüksek Fe^{+3} miktarlarında farklı etkiye sahiptir. Fe^{+3} miktarı yaklaşık 0,69-1,08 mmol arasında reaksiyon süresinin 10 dakikadan 20 dakikaya kadar arttırılması KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olurken, reaksiyon süresinin 20 dakikadan 30 dakikaya arttırılması KOİ giderim veriminin önemli ölçüde artmasını sağlamaktadır. Tersine Fe^{+3} yaklaşık 1,67-2,06 mmol uygulanırken, reaksiyon süresinin 10 dakikadan 20 dakikaya kadar arttırılması KOİ gideriminin artmasını sağlarken, reaksiyon süresinin 20 dakikadan 30 dakikaya arttırılması KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.10(f)'de verilen kontur grafiğine göre, sabit 0,3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, en düşük KOİ konsantrasyonu 4000 mgKOİ/L olarak, fenton benzeri prosesin 0,69 mmol Fe^{+3} ile 30 dakika reaksiyon süresinde yürütülmesi ile elde edilebilmektedir.

Şekil 4.10(e ve f)'den elde edilen sonuçlar, diğer deney bulguları ile uyum göstermemektedir. Bu nedenle, sabit 0,29 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, Fe^{+3} ve reaksiyon süresinin etkilerinin model ile optimizasyon sonucu elde edilen ve 3,85 mmol'e kadar Fe^{+3} miktarlarını içeren cevap yüzey ve kontur grafikleri ile tekrar değerlendirilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Set 2’de KOİ konsantrasyonunun optimizasyonu sonucu sabit 0,29 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, Fe^{+3} ve sürenin etkilerini gösteren; **a)** Cevap yüzey grafiği; **b)** Kontur grafiği

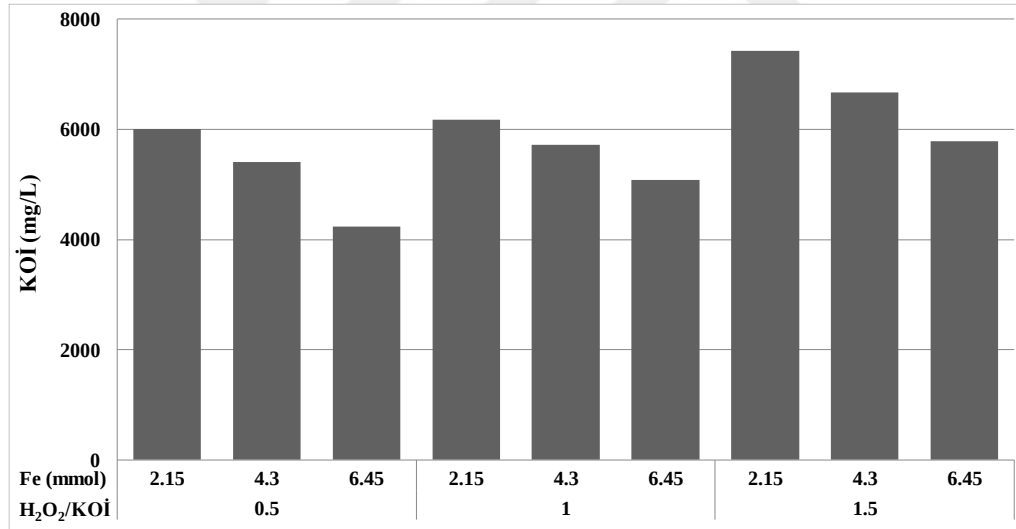
Şekil 4.11(a)’da verilen cevap değişkeni KOİ konsantrasyonuna, sabit 0,29 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, Fe^{+3} ve reaksiyon sürenin etkilerini gösteren cevap yüzey grafiği incelendiğinde Şekil 4.10(e)’den elde edilen bilgilere ek olarak, sabit 20 dakika üzerindeki reaksiyon sürelerinde Fe^{+3} miktarının yaklaşık 2,50 mmol’dan 3,85 mmol’e çıkarılması KOİ konsantrasyonunun azalmasını sağlamaktadır. Yaklaşık 10-18 dakika arası düşük reaksiyon sürelerinde ise, Fe^{+3} miktarının yaklaşık 2,50 mmol ve üzerinde uygulanması hiçbir KOİ giderim verimi gerçekleştirmemesine yol açmaktadır. Şekil 4.11(b)’de görülen kontur grafiğine göre, sabit 0,29 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranında, en düşük olduğu gözlenen 3400 mgKOİ/L konsantrasyonlarına ulaşmak için fenton benzeri prosesin yaklaşık 3,60-3,85 mmol Fe^{+3} ile yaklaşık 22 dakikanın üzerinde reaksiyon süreleri uygulanarak yürütülmesi gerekmektedir.

4.4. Yüksek H₂O₂/KOİ Oranlarında Fenton ve Fenton Benzeri Deneylerin Sonuçları

Fenton ve fenton benzeri prosesler ile düşük H₂O₂/KOİ mol oranlarında yürütülen deneyler sonucunda, halı üretim atıksularında KOİ giderimi için her iki prosesinde yüksek demir konsantrasyonu ve düşük H₂O₂ konsantrasyonu uygulanarak en az 30 dakika süreyle yürütülmesi gerektiği belirlenmiştir. Ancak, fenton prosesi uygulanırken seçilen H₂O₂/Fe⁺² oranına bağlı olarak oksidasyonun yanı sıra koagülasyonunda baskın giderim mekanizması olabileceği bildirilmiştir (Kang vd. 2002). Bu nedenle, tez çalışması kapsamında yürütülen deneylerde seçilen düşük H₂O₂ konsantrasyonları nedeniyle oksidasyon mekanizmasının gerçekleşmemiş ve KOİ giderimini sadece koagülasyon sonucu gerçekleşmiş olabileceği kuşkusuna ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, sabit 30 dakika reaksiyon süresinde, ilk setlere göre nispeten yüksek olan 0,5-1,5 arası H₂O₂/KOİ mol oranları ve 2,15-6,45 demir konsantrasyonları uygulanarak fenton ve fenton benzeri proses deneyleri yürütülmüştür.

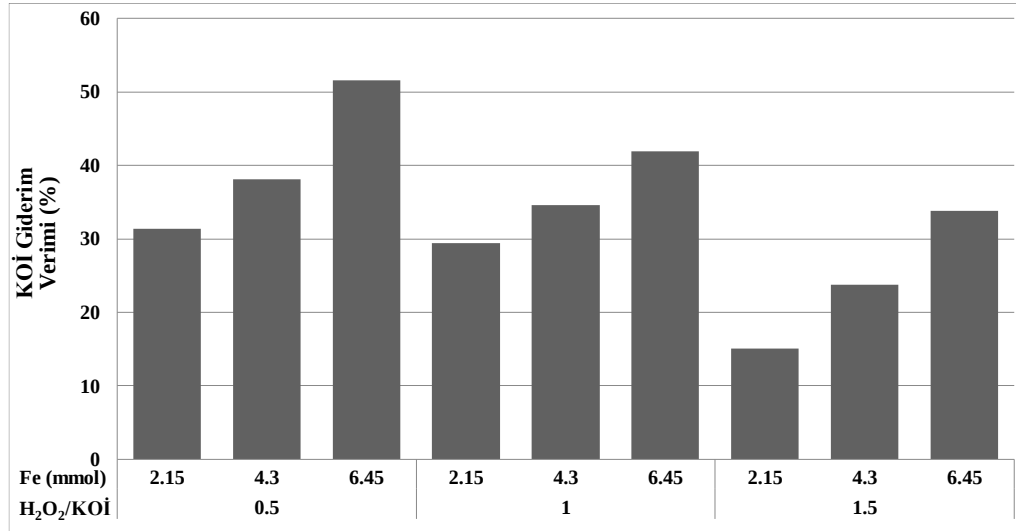
4.4.1. KOİ giderimine yüksek H₂O₂/KOİ oranlarında fenton prosesinin etkisi

Set 3 kapsamında CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre halı üretim atıksularına fenton prosesi uygulanmasının ardından ölçülen KOİ konsantrasyonları Şekil 4.12’de, elde edilen KOİ giderim verimleri de Şekil 4.13’de görülmektedir.



Şekil 4.12. Halı üretim atıksularına yüksek H₂O₂/KOİ mol oranlarında fenton prosesi uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları

Şekil 4.12’den görüleceği üzere fenton prosesi yüksek H₂O₂/KOİ mol oranlarında yürütülmesi sonucu en düşük KOİ konsantrasyonu, 4232 mgKOİ/L olarak, seçilen en düşük H₂O₂/KOİ mol oranı olan 0,5 mol/mol oranı ve seçilen en yüksek Fe⁺² miktarı olan 6,45 mmol Fe⁺² uygulanarak yürütülen fenton deneyinde elde edilmiştir. Aynı H₂O₂/KOİ mol oranında Fe⁺² miktarının azaltılması daha yüksek KOİ konsantrasyonları elde edilmesine sebep olmuştur. Aynı Fe⁺² miktarı uygulanırken, daha yüksek H₂O₂/KOİ mol oranları ile yürütülen fenton deneyleri sonucunda da benzer şekilde yüksek KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir.



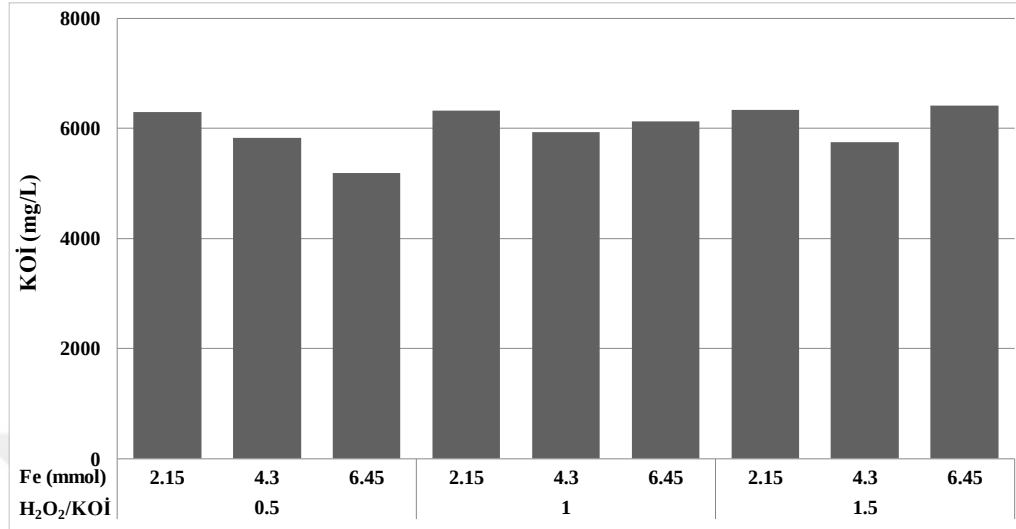
Şekil 4.13. Halı üretim atıksularına yüksek H₂O₂/KOİ mol oranlarında fenton prosesi uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri

En uygun olduğu belirlenen 0,5 H₂O₂/KOİ mol oranında, 6,45 mmol Fe⁺² uygulanarak yürütülen fenton deneyi sonucunda KOİ giderim verimi %51,59 olarak hesaplanmıştır. En düşük KOİ giderim verimi ise en yüksek seçilen 1,5 H₂O₂/KOİ mol oranında, seçilen en düşük miktar olan 2,15 mmol Fe⁺² kullanımı sonucunda %15 olarak elde edilmiştir. En yüksek H₂O₂/KOİ mol oranında, en yüksek Fe⁺² miktarı olan 6,45 mmol'un uygulanması ile KOİ giderim verimi en fazla %33,80'e çıkmıştır. Bu sonuçlar, set 1 kapsamında yürütülen fenton deneylerinde optimum olduğu belirlenen koşullarda elde edilen %80 civarı KOİ giderim verimleri ile karşılaştırıldığında, halı üretim atıksularına fenton prosenin düşük H₂O₂/KOİ mol oranında uygulanmasının daha yüksek KOİ giderimi verimleri sağladığı sonucuna varılmıştır. Set 3 kapsamında yürütülen fenton deneyleri sonucunda düşük KOİ giderim verimleri elde edildiği için set 3 deney sonuçlarının CYY, MKT kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmesinin gerekli olmadığına karar verilmiştir.

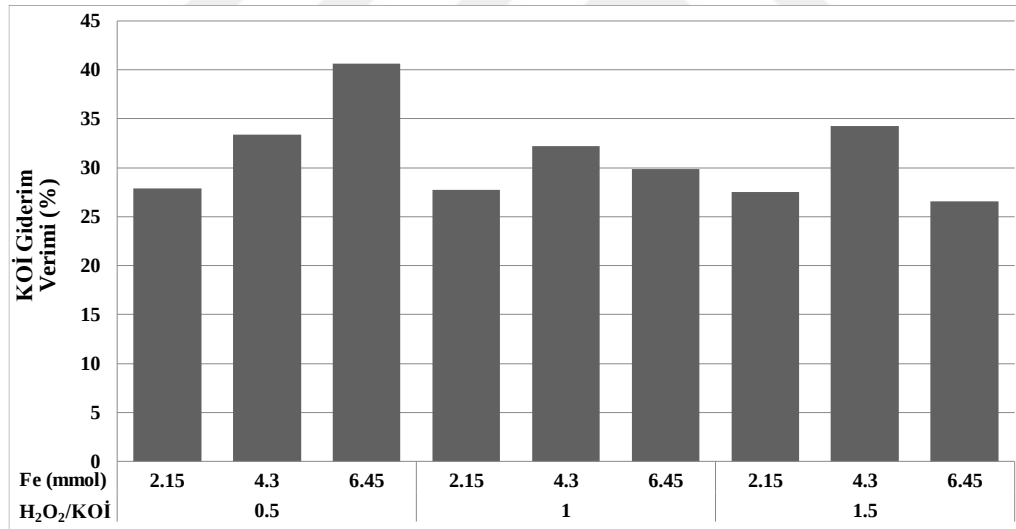
4.4.2. KOİ giderimine yüksek H₂O₂/KOİ oranlarında fenton benzeri prosesin etkisi

Set 4 kapsamında CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulanmasının ardından ölçülen KOİ konsantrasyonları Şekil 4.14'te, elde edilen KOİ giderim verimleri de Şekil 4.15'de görülmektedir. Şekil 4.14'den görüleceği üzere yürütülen fenton benzeri deneyler sonucunda en düşük KOİ konsantrasyonu set 3 fenton deneylerine benzer şekilde, seçilen en düşük H₂O₂/KOİ mol oranı olan 0,5 mol/mol oranında, seçilen en yüksek Fe⁺³ miktarı olan 6,45 mmol Fe⁺³ uygulanarak yürütülen fenton benzeri deneylerde 5188 mgKOİ/L olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda KOİ giderim veriminin %40,66 olduğu hesaplanmıştır. En düşük KOİ giderim verimi ise en yüksek Fe⁺³ miktarı ile en yüksek H₂O₂/KOİ mol oranı uygulanarak yürütülen fenton benzeri deneylerde %26,55 olarak elde edilmiştir. Yüksek H₂O₂/KOİ mol oranlarında yürütülen fenton benzeri proses deneyleri sonucu elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu olan 5188 mgKOİ/L, Set 2 fenton benzeri deneyler sonucunda yapılan optimizasyon ile belirlenen işletme koşullarında elde edilen 3854 mg/L KOİ konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında yüksek

bir konsantrasyondur. Bu yüzden, fenton prosesinde olduğu gibi, halı üretim atıksularına fenton benzeri proses uygulayarak yüksek KOİ giderimi elde etmek için düşük $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarının uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton benzeri proses uygulanması sonucu ölçülen KOİ konsantrasyonları



Şekil 4.15. Halı üretim atıksularına yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranlarında fenton benzeri proses uygulanması sonucu elde edilen KOİ giderim verimleri

4.5. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Halı üretim atıksularından fenton prosesi ile KOİ giderimi sağlamak için en uygun işletme koşulları 0,06 $H_2O_2/KOİ$ mol oranı, 3,44 mmol Fe^{+2} miktarı ve 30 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması ile ham halı üretim atıksularında ölçülen 8742,11 mg/L KOİ konsantrasyonu 1632,60 mgKOİ/L'ye indirilerek %81,33 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aynı halı üretim atıksularına en uygun olduğu belirlenen işletme koşulları olan 0,29 $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve 3,85 mmol

Fe^{+3} uygulanarak 30 dakika süreyle yürütülen fenton deneyleri sonucunda ise KOİ konsantrasyonu 3783,66 mgKOİ/l olarak ölçülmüştür. Optimum olduğu belirlenen koşullarda fenton benzeri prosesin uygulanması sonucu KOİ giderim verimi %55,91 olarak hesaplanmıştır. Fenton ve fenton benzeri prosesler için belirlenen en uygun işletme koşullarının uygulanmasının ardından halı üretim atıksularının renkleri de ölçülmüştür. Renk ölçümü sonucunda her iki proses ile %95'in üzerinde renk giderimi elde edildiği belirlenmiştir. Halı üretim atıksularının fenton prosesi ile giderimini optimizasyonu ile elde edilen bu sonuçlar, literatürde gerçek tekstil endüstrisi atıksuları ile yürütülen çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Fenton prosesi deney sonuçlarının benzer çalışmalar ile karşılaştırılması

Tekstil endüstrisi Atıksuyu özellikleri	pH	Süre	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ (mol/mol)	Fe (mmol)	Giderim verimleri (%)		Kaynaklar
					KOİ	Renk	
Polyester ve asetat boyama çıkışı, 930 mgKOİ/L	5	90	0,30	0,2	96	94	Azbar vd. (2004)
Ham atıksu, 910 mgKOİ/L	3.5	20	0,83	0,7	59	89	Meriç vd. (2005)
Biyolojik arıtma uygulanmış atıksu, 160 mgKOİ/L	3	20	1,18	2,6	78	95	Solmaz vd. (2006)
Ham atıksu, 2100 mgKOİ/L	3	50	0,74	3,9	70	96	Blanco vd. (2012)
Ham atıksu, 1705 mgKOİ/L	3	120	1,38	1,8	63	-	Torrades ve Garica-Montana (2014)
Biyolojik arıtma uygulanmış atıksu, 380 mgKOİ/L	5	300	1,86	1,0	75	93	Ramesh vd. (2017)
Koagülasyon uygulanmış atıksu, 450 mgKOİ/L	3	90	1,39	1,0	74	-	Gil Pavas vd. (2017)
Halı üretim atıksuyu, 8742 mgKOİ/L	3	30	0,06	3,44	81	95	Bu çalışma

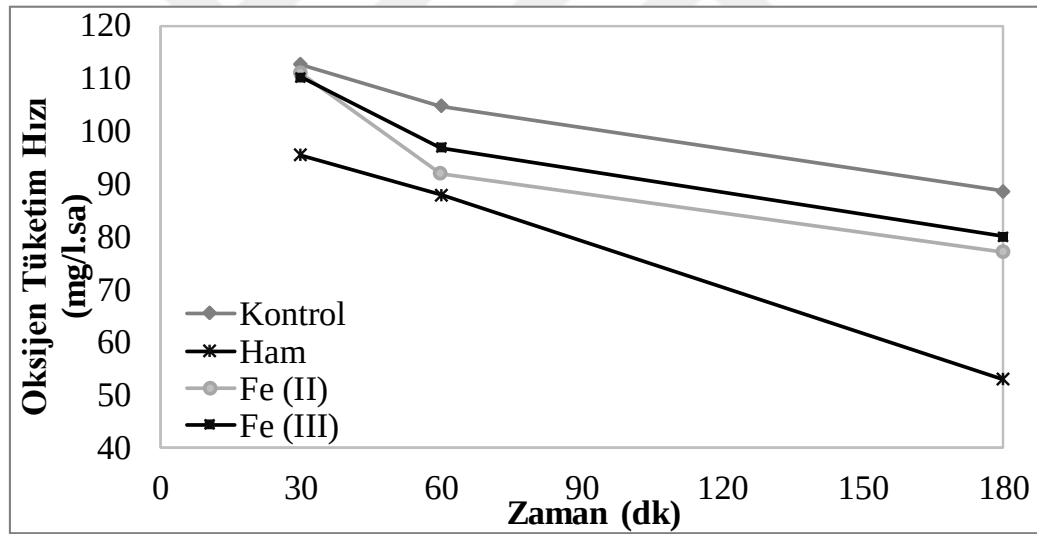
Fenton prosesinin uygulanması sonucu elde edilen bulgular daha önce yürütülen benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada diğer çalışmalara oranla yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip olan halı üretim atıksularına çok daha düşük $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ mol oranı uygulanarak yüksek KOİ ve renk giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir.

4.6. Halı Üretim Atıksularının Fenton ve Fenton Benzeri Prosesler ile Arıtımın Toksisiteye Etkisi

Halı üretim atıksularına fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmasıyla yüksek renk ve KOİ giderim verimleri elde edilmiş olmakla birlikte, fenton prosesi sonucu ulaşılan 1632,60 mg/L ve fenton benzeri proses sonucu ulaşılan 3783,66 mg/l KOİ

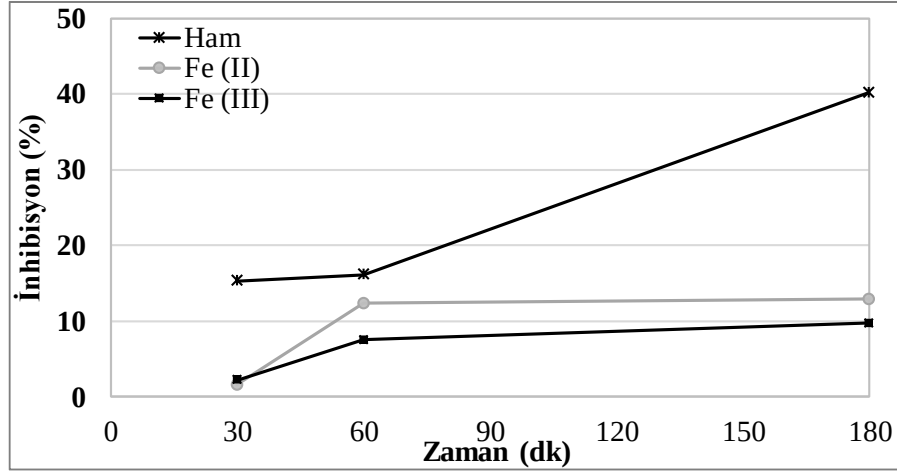
konsantrasyonları alıcı ortama deşarj limitlerinin çok üzerindedir. Bu nedenle, fenton ve fenton benzeri proseslerin uygulanmasının ardından halı üretim atıksularının aerobik biyolojik arıtılabilirliğini araştırmak amacıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür.

Aktif çamur inhibisyon test yöntemine göre, kontrol deneyinde aşı çamuruna, mikroorganizmaların hâlihazırda aklime edildiği sentetik atıksu 480 mg/L KOİ konsantrasyonu içerecek şekilde eklenmektedir (ISO 8192, 2007). Aktif çamur inhibisyon testleri kapsamında, ham halı üretim atıksularının inhibisyon etkisini belirlemek amacıyla, atıksuya beslenecek KOİ konsantrasyonunun yarısının sentetik atıksudan, diğer yarısının da ham atıksudan oluşması planlanmıştır. Bu amaçla, halı üretim atıksuyu konsantrasyonunu 240 mgKOİ/L olarak sağlamak için eklenmesi gereken ham atıksu miktarı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda konsantrasyonu 9409,90 mgKOİ/L olan ham halı üretim atıksuyundan 26 mL kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Fenton ve fenton benzeri prosesler ile arıtılmış halı üretim atıksularının inhibisyon etkilerini belirlemek amacıyla yürütülen aktif çamur inhibisyon testlerinde ise, kullanılan halı üretim atıksuyunun hacminin sabit tutulmasına karar verilmiştir. Böylece, aynı miktarda ham, fenton prosesi uygulanmış ve fenton benzeri proses uygulanmış halı üretim atıksularıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. İnhibisyon testleri sonucunda ölçülen oksijen tüketim hızları Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16. Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen oksijen tüketim hızları

Şekil 4.16'dan görüleceği üzere kontrol deneyinde 30. dakikada ölçülen oksijen tüketim hızı ile fenton ve fenton benzeri proseslerin uygulanmasının ardından halı üretim atıksularında ölçülen oksijen tüketim hızları oldukça yakın bulunmuştur. Diğer yandan, ham halı üretim atıksuyu 30. dakika itibariyle aktif çamurun inhibe olmasına sebep olmuştur. Bu inhibisyon etkisi 180. dakikaya kadar artarak devam etmiştir. Aktif çamur inhibisyon testlerinde ölçülen çözünmüş oksijen konsantrasyonlarına göre hesaplanan yüzde inhibisyon değerleri Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17. Ham ve fenton ile fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksularında hesaplanan inhibisyon yüzdeleri

Ham halı üretim atıksuyu ile yürütülen inhibisyon testleri sonucunda 30. dakika mikroorganizmaların %15'inin inhibe olduğu ve 180 dakika sonunda inhibisyonun %40'a yükseldiği belirlenmiştir. Halı üretim atıksularının fenton prosesi ile belirlenen optimum işletme koşullarında arıtımı sonucu ise 30. dakikada %2 inhibisyon gözlenirken, 180. dakikada inhibisyon %13'e ulaşmıştır. Halı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile optimum koşullarda arıtımı sonucunda ise 30. ve 180. dakikalarda sırasıyla %2 ve %10 inhibisyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen bu inhibisyon yüzdelerine göre, ham tekstil üretim atıksularında 180. dakika itibarıyla gözlenen %40 inhibisyonda fenton prosesinin uygulanmasıyla %67,9, fenton benzeri prosesin uygulanması ile ise %75,8 azalma sağlanabileceği belirlenmiştir. İnhibisyon testi sonuçları fenton ve fenton benzeri proseslerin bir ön arıtım prosesi olarak biyolojik arıtma öncesi uygulanması ile biyolojik arıtmada yüksek verimler elde edilebileceğini göstermektedir.

Genel olarak üç değerlikli demir (Fe^{+3}) kimyasal çöktürme prosesinde ağır metallerin çöktürülmesi için tercih edilen kimyasal maddelerden biridir. Ağır metaller Fe^{+3} ile suda çözünürlüğü düşük olan bileşikler oluşturarak çöktürülmektedir. Bu genel bilgiye göre, Fe^{+3} ile yürütülen fenton benzeri proste ağır metallerin çöktürülmesi sonucunda daha yüksek toksisite giderim veriminin sağlandığı sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR

Tekstil endüstrisinde kullanılan boya ve kimyasalların büyük bir kısmı, toksik maddeler, inhibitör bileşikler ve biyolojik olarak parçalanmaya dirençli, aromatik halkalar gibi kompleks yapılara sahip organik maddeler içerir. Halı üretimi gibi sentetik boyama işlemlerinin uygulandığı endüstrilerde açığa çıkan az renkli atıksularının arıtımında renk gideriminden ziyade atıksuda bulunan toksik maddelerin giderimi amaçlanmaktadır. Halı üretimi sırasında yaygın olarak kullanılan sentetik asit boyalar kolayca ayrışamayan bir veya daha fazla benzen halkası içerdiği için, tekstil atıksularındaki bu bileşikler, giderek daha katı deşarj standartlarıyla kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Elyafa sabitlenmeden atıksuya geçen boyalar, arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, atıksuda bulunan toksik boyalar ve yan ürünler, alıcı ortamda çözünmüş oksijenin tükenmesine ve su ortamında yaşayan organizmalar için ölümcül koşullara sebep olur.

Çevre dostu ve ekonomik olduğu için tercih edilen biyolojik prosesler, sentetik boyaların yüksek stabilitesi, düşük biyolojik bozunabilirliği, yüksek toksisitesi ve boya yapısında büyük miktarda aromatik halka bulunması nedeniyle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, etkili bir artım için genellikle biyolojik ve fizikokimyasal yöntemlerin bir kombinasyonu gereklidir. Fenton prosesinin biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma prosesi olarak, organik maddelerin tamamını gidermek yerine mikroorganizmaları inhibe eden toksik maddeleri daha az toksik maddelere oksitlemek amacıyla uygulanması bir çözüm sunabilir. Bu tür bir uygulama ile fenton prosesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve maliyeti azaltılırken, toksik maddeler oksitlendiği için biyolojik prosese olabilecek inhibisyon etkileri azaltılmış olur. Fenton prosesinin biyolojik prosesler ile kombinasyonunda prosesin verimi büyük ölçüde fenton prosesi aşamasında uygulanan işletme koşullarına bağlıdır. Fenton prosesi için önemli işletme parametreleri H_2O_2/KOI oranı ve H_2O_2/Fe^{+2} mol oranlarıdır.

Bu doğrultuda, bu tez çalışması kapsamında, halı üretim atıksularının biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak için uygulanması gereken fenton prosesi işletme koşulları araştırılmıştır. Deneyler iki değerlikli demir (Fe^{+2}) kullanımıyla fenton prosesi ve üç değerlikli demir (Fe^{+3}) kullanımıyla fenton benzeri proses olmak üzere iki farklı prosesle yürütülmüştür. Her iki proses içinde deney tasarımları cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarıma göre oluşturularak, deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucu halı üretim atıksularından yüksek verimle KOİ giderimi amacıyla uygulanması gereken fenton ve fenton benzeri proses işletme koşulları belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında da optimum olduğu belirlenen işletme koşullarında fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmış halı üretim atıksuları ile ham halı üretim atıksuları kullanılarak aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür.

Fenton deneyleri 0,06-0,3 arası H_2O_2/KOI mol oranları, 0,69-3,44 mmol arası Fe^{+2} miktarları ve 30-90 dakika arasında reaksiyon süreleri uygulanarak yürütülmüştür. Fenton deneyleri sonucunda en uygun işletme koşulları 0,06 H_2O_2/KOI mol oranı, 3,44 mmol Fe^{+2} miktarı ve 30 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması ile ham halı üretim atıksularında 8742,11 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 1632,60 mgKOİ/L'ye indirilerek %81 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. İstatistik analizler sonucunda Fenton prosesi ile KOİ giderimi regresyon katsayısı (R^2) 0,9967,

düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9917 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,9577 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Model sonuçlarının incelenmesiyle, reaksiyon süresinin tek başına proses verimine bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Fenton benzeri proses deneyleri 0,15-0,45 arası $H_2O_2/KOİ$ mol oranları, 0,69-2,06 mmol arası Fe^{+2} miktarları ve 10-30 dakika arasında reaksiyon süreleri uygulanarak yürütülmüştür. Fenton benzeri deneyler sonucunda halı üretim atıksularından en yüksek KOİ giderim verimi en yüksek Fe^{+3} miktarı olan 2,06 mmol Fe^{+3} ve en yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranı olan 0,45 mol/mol uygulanması ile 30 dakika süreyle yürütülen deneylerde 6537,90 mgKOİ/L olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda elde edilen KOİ giderim verimi %25,21 olmuştur. Fenton benzeri deneylerde uygulanan Fe^{+3} konsantrasyonunun artırılmasının KOİ giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla, proses optimizasyonu yapılırken, Fe^{+3} konsantrasyonunun artırılmasına yönelik istatistiksel değerlendirme yapılmıştır. Fenton benzeri proses deney sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda, KOİ konsantrasyonu regresyon katsayısı (R^2) 0,9974, düzeltilmiş regresyon katsayısı 0,9883 ve tahmin edilen regresyon katsayısı 0,8711 olan üçüncü dereceden (kübik) model ile modellenmiştir. Optimizasyon çalışması sonucunda halı üretim atıksularından fenton benzeri proses ile en yüksek KOİ giderimi elde etmek için 30 dakika reaksiyon süresinde 0,29 $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve 3,85 mmol Fe^{+3} miktarının uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu koşullarda yürütülen fenton benzeri proses sonucunda KOİ konsantrasyonu 3783,66 mgKOİ/l olarak ölçülmüş ve KOİ giderim verimi %55,91 olarak hesaplanmıştır.

Fenton ve fenton benzeri deneylerinin daha yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranı uygulanarak yürütülmesinin KOİ giderimine etkisini araştırmak amacıyla, her iki proses deneyleri sabit 30 dakika reaksiyon süresinde 0,5-1,5 arası $H_2O_2/KOİ$ mol oranları ve 2,15-6,45 mmol arasında Fe miktarları uygulanarak tekrarlanmıştır. Yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranı uygulanarak yürütülen fenton deneyleri sonucunda, en yüksek KOİ giderim verimi 0,5 $H_2O_2/KOİ$ mol oranı ve 6,45 mmol Fe^{+2} uygulanmasıyla %51,6 olarak elde edilmiştir. Fenton benzeri deneylerde ise, aynı koşulların en uygun işletme koşulları olduğu ve en yüksek KOİ giderim veriminin %40,66 olduğu belirlenmiştir. Düşük $H_2O_2/KOİ$ mol oranları uygulanarak elde edilen KOİ giderim verimleri ile yüksek $H_2O_2/KOİ$ mol oranı uygulanarak elde edilen KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında, halı üretim atıksularına fenton ve fenton benzeri proseslerin düşük $H_2O_2/KOİ$ mol oranında uygulanmasının daha yüksek KOİ giderim verimleri sağladığı sonucuna varılmıştır.

Halı üretim atıksularından KOİ giderimi için fenton ve fenton benzeri proses deneylerinin yürütülmesi ve her iki proses içinde optimum işletme koşullarının belirlenmesinin ardından, biyolojik proses ile arıtma uygulanması durumunda mikroorganizmalara olabilecek inhibisyon etkilerini belirlemek amacıyla aktif çamur inhibisyon testleri yürütülmüştür. Aktif çamur inhibisyon testlerinde, aynı miktarda ham, fenton prosesi uygulanmış ve fenton benzeri proses uygulanmış halı üretim atıksularının biyolojik prosese beslenerek oksijen tüketim hızları ölçülmüştür. Ölçülen oksijen tüketim hızları kontrol deneyi ile karşılaştırılarak aktif çamur inhibisyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

Ham halı üretim atıksuyu ile yürütülen inhibisyon testleri sonucunda 30. dakika mikroorganizmaların %15'inin inhibe olduğu ve inhibisyonun 180. dakika sonunda %40'a yükseldiği belirlenmiştir. Halı üretim atıksularının fenton prosesi ile belirlenen

optimum işletme koşullarında arıtımı sonucu ise 30. dakikada %2 inhibisyon gözlenirken, 180. dakikada inhibisyon %13'e ulaşmıştır. Halı üretim atıksularının fenton benzeri proses ile optimum koşullarda arıtımı sonucunda ise 30. ve 180. dakikalarda sırasıyla %2 ve %10 inhibisyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen bu inhibisyon yüzdelerine göre, ham tekstil üretim atıksularında 180. dakika itibarıyla gözlenen %40 inhibisyonda fenton prosesinin uygulanmasıyla %67,9, fenton benzeri prosesin uygulanması ile ise %75,8 azalma sağlanabileceği belirlenmiştir. Fenton benzeri proses ile nispeten daha yüksek toksisite giderimi sağlamanın Fe^{+3} ile ağır metallerin çözünürlüğü düşük bileşikler oluşturarak çökelmeleri ile açıklanmıştır.

Sonuç olarak, halı üretim atıksularına fenton ve fenton benzeri prosesler uygulanmasıyla yüksek renk ve KOİ giderim verimleri elde edilmiş olmakla birlikte, fenton prosesi sonucu ulaşılan 1632,60 mg/L ve fenton benzeri proses sonucu ulaşılan 3783,66 mg/l KOİ konsantrasyonları alıcı ortama deşarj limitlerinin çok üzerindedir. Bu nedenle, bu proseslerin biyolojik prosesler ile birlikte uygulanması uygun bir yaklaşımdır. Inhibisyon testi sonuçları fenton ve fenton benzeri proseslerin her ikisinde bir ön arıtım prosesi olarak biyolojik arıtma öncesi uygulanması ile biyolojik arıtmada yüksek verimler elde edilebileceğini göstermektedir. KOİ giderim verimi açısından fenton prosesinin daha verimli olduğu belirlenmiş olmakla birlikte, inhibisyon testleri fenton benzeri prosesin inhibisyon etkilerini azaltmakta daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, proses seçimi için uzun süreli biyolojik arıtma uygulanarak elde edilebilecek KOİ giderim verimlerinin belirlenmesi ve ayrıca maliyet analizlerinin yapılması önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Alaton, İ.A., Teksoy, S. 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, 73, 31-39.
- Alkaya, E., Demirer, G.N. 2014. Sustainable Textile Production: A Case Study from a Woven Fabric Manufacturing Mill in Turkey. *J. Clean. Prod.*, 65: 595-603.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., Samuel Suman Raj, D. 2005. Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4: 245-273.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21. Baskı). Eaton, A.D. Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E., eds, Washington, DC, ABD.
- APHA, WEF, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22a ed. American Public Health Association, Washington.
- Aslan, N., Çiftçi, F., Yan, D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Sep. Purif. Technol.*, 59(1): 9-16.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioğlu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for cod and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55: 35-43
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Engineering*, 2: 557-572.
- Barbusinski, K. 2009. Fenton reaction – Controversy concerning the chemistry. *Ecol. Chem. Eng.* 16: 347-358.
- Basak, S., Ozgun, D., Ozdemir, S. & Cinar, O. 2015. The inhibition effect of ozonation in textile wastewater. *World J. Environ. Research*, 5(1): 122-129.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. 1996. Microbial Decolorization Of Textile-Dyecontaining Effluents: A Review. *Bioresource Technol.*, 58(3): 217-227.
- Bauner, R., Fallman, H. 1997. The photo-Fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermediates*, 23: 341-354.

- Bazraf Shan, E., & Mahvi, A. H. 2014. Textile Wastewater Treatment By Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *Iran. J. Health Sciences*, 2(1): 16-29.
- Bechtold, T., Burtscher, E., Hung Y-T. 2004. Treatment of textile wastes. In: Wang LK, Hung Y-T, Lo HH, Yapijakis C (eds) Handbook of industrial and hazardous wastes treatment, 2nd edn. Marcel Dekker Inc, New York, pp 379–414.
- Behbahani, M., Alavi Moghaddam, M.R., Arami, M. 2011. Techno economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology. *Desalination*, 271: 209–218.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I. 2001. The role of hydroxyl radicals fort he decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 35(5): 1338-1343.
- Bisschops, I., Spanjers, H. 2003. Literature review on textile wastewater characterization. *Environ. Technol.*, 24: 1399-1411.
- Blanco, J, Torrades, F, De la Varga, M & García-Montaña, J. 2012. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination*, 286, pp. 394 -399.
- Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L.; Straub, M.; Wörner, M., Braun, A. M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.*, 102: 5542-5550.
- Bressan, M., Liberatore, L., D’alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., Ranalli, G. 2004. Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters. *J Agric Food Chem.*, 52(5): 1228-1233.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. *An Update. Rev. Appl. Catal. B Environ*, 166-167: 603-643.
- Buthiyappan, A., Raman, A.A.A. 2019. Energy intensified integrated advanced oxidation technology for the treatment of recalcitrant industrial wastewater. *J. Clean. Prod.*, 206: 1025-1040
- Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobya, M. 2003. Decolorizationof reactive dye solutions by electrocoagulation usingaluminum electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 3391–3396.
- Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M. 2006. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, 62: 181–187.

- Chandler, G.K., Genders, J.D., Pletcher, D. 1997. Electrodes based on noble metals—essential components for electrochemical technology. *Platinum Met. Rev.*, 41(2): 54–63
- Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Skalviadis, T., Poullos, I. 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.*, 42: 386–394.
- Chequer, F.M.D., de Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V.B., de Oliveira, D.P. 2013. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Advances in Treating Textile Effluent* Edited by Peter Hauser. London, UK. pp. 151-176.
- Cihanoğlu, A., Gündüz G., Dükkancı, M. 2015. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. B*, 165: 687-699.
- Çapar, G., Yetiş, Ü., Yılmaz, L. 2014. Halı boyama atıksularının membran prosesler ile arıtımı. *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 14: 9-15.
- Dantas, T.L.P., Mendonca, V.P., Jose, H.J. Rodrigues, A.E. & Moreira. 2006. R.E.P.M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chem. Eng. J.*, 118, pp. 77-82.
- Design Expert 2011. Version 8.0.7.1. Stat-Ease, inc., MN, USA
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, 40(20): 3683-3694.
- Dos Santos, A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic technology. *Bioresource Technology*, 98: 2369-2385.
- Duesterberg, C.K., Mylon S.E., Waite, T.D. 2008. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent. *Environ Sci Technol.*, 42: 8522-8527
- Dükkancı, M., Gündüz, G., Yılmaz, S., Yaman, Y.C., Prihod'ko, R.V., Stolyarova, I.V. 2010. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of rhodamine 6G in aqueous solution, *Appl. Catal. B*, 95: 270–278.
- Dükkancı, M., Vinatoru, M., Mason, T. J. 2014. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light. *Ultrason. Sonochem.*, 21(2): 846-853.

- EC 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.
- Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. 2009. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 170: 666-672.
- Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H., Abd El Bary, H.M.H. 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 174: 352-358.
- Emery, R.J., Papadaki, M., Freitas dos Santos, L.M., Mantzavinos, D. 2005. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ. Int.*, 31: 207–211.
- EPA, 1997. Environmental Protection Agency, Washington DC. Office of Enforcement and Compliance Assurance. Profile of the Textile Industry, EPA Office of Compliance Assurance. Washington DC.
- Eisenhauner, H.R., 1964. Oxidation of phenolic wastes, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 36: 1116-1128.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y., Lu, G.Q. 2003. Discoloration and mineralization of reactive red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Res.*, 37 (15): 3776-3784.
- Fernández-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J., Malato, S. 2002. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res.*, 36: 4255–4262.
- Fernandes, N.C., Brito, L.B., Costa, G.G., Taveira, S.F., Cunha-Filho, M.S.S., Oliveira, G.A.R., Marreto, R.N. 2018. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. *Chem. Biol. Interact.*, 291: 47–54
- Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandão, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., dos Santos, W.N.L. 2007. Box- Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta.*, 597: 179–186.
- Gabrielsson, J., Lindberg, N.-O., Lundstedt, T. 2002. Multivariate methods in pharmaceutical applications. *J. Chemom.*, 16: 141–160.

- Gergin, M. N. 2017. Recovering Of Textile Waste Water With Membrane Filtration MethodsKSU. *Univers. J. Eng. Sci.*, 20(3).
- GilPavas, E., Dobrosz-Gomez, I., Gomez-Garcia, M.A. 2017. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Australas. J. Environ. Manag.*, 191: 189-197.
- Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A.S., Bhowmick, R. M. 2004. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatileorganic compounds: a comparative study. *Water Res.*, 38: 4247–4261.
- Gökkuş, Ö., Çiner, F. 2010. Investigation Of Color And COD Removal By Using Fenton Oxidation Process Of Dispersed Yellow 119 And Dispersed Red 167 Wastewater. *Gazi University J. Fac. Eng. Architecture*, 25: 49-55.
- Göknıl, H., Toröz, İ., Cimşit, Y. 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, Tekstil Endüstrisi, . T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- Green, H.M. 2003. The effects of carpet dye on the Bagmati River. Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 69 s.
- Grekova-Vasileva, M., Topalova, Y. 2009. Enzyme activities and shifts in microbial populations associated with activated sludge treatment of textile effluents. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 23: 1136–1142.
- Gutierrez, M., Etxebarria, J., Fuentes, L.de las. 2002. Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Res.*, 36: 919-924.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N. 2008. An Advanced Oxidation Process: Fenton Process. *Pamukkale University J. Eng. Sci.*, 14: 229-236.
- Güven, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 s.
- Haghshenas, H.F., Khodaii, A., Khedmati, M., Tapkin, S. 2015. A mathematical model for predicting stripping potential of hot mix asphalt. *Constr. Build. Mater.*, 75: 488–495.
- Hao, O.J., Jen, S.C., Fang, L.C., Tien, J.F., and Chyuan, C.Z. 1996. Use of Microtox tests for screening industrial wastewater toxicity. *Water Sci. Technology*, 34: 43-50.

- Hayat, H., Mahmood Q., Pervez A., Bhatti Z.A., Baig S.A. 2015. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment, *Sep. and Pur. Techn.*, 154: 149–153.
- Hepbasli, A., Ozalp, N. 2003. Development of energy efficiency and management implementation in the Turkish industrial sector. *Energy Convers. Manag.*, 44(2): 231-249.
- Hu, Ch., Ting, S.-W., Chan, K.-Y., Huang, W. 2012. Reaction pathways derived from DFT for understanding catalytic decomposition of formic acid into hydrogen on noble metals. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37: 15956-15865.
- Huang, D., Hu, C., Zeng G., Cheng, M., Xu, P., Gong, X., Wang, R., Xue, W. 2017. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Sci. Total Environ.*, 574: 1599–1610.
- Hussein, Hs., Sabry, R., Hassan, N., Morsi, MS., Sharrawy, HH. 2014. Removal of Reactive Blue 19 from Textile Wastewater Using Iron Electrodes, *Research Journal of Pharmaceutical. Bio. Chem. Sci.*, 5(3): 2091- 2105.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., Sakakibara, M. 2006. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.*, 13 (4): 313-320.
- ISO 6060 1986. Water quality-determination of the chemical oxygen demand. International Standards Organization, Switzerland
- ISO 8192, 2007 Water quality -Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge. International Standards Organization, Switzerland.
- ITC Trademap, 2019.
https://www.trademap.org/Country_SelProduct_TS.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c57%7c%7c%7c2%7c1%7c1%7c2%7c2%7c1%7c2%7c1%7c
- Ito, T. A., Cacioppo, J. T., & Lang, P. J. 1998. Eliciting affect using the International Affective Picture System: Bivariate evaluation and ambivalence. *J. Pers. Soc. Psychol.*, 24: 855- 879.
- Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A., Gil, A. 2009. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*.43: 1313-1322.
- İleri, S., Karaer, F. 2011. Tekstil İşletmesi Atıksularında Fenton Prosesi İle Akut Toksisite Giderimi. *Uludağ University J. The Faculty of Eng.*, 16 (2): 1-10.
- İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, Ş. 2000. İstatistiğe Giriş. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 6. baskı, İzmir, Türkiye.

- Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M., Barzega, G. 2018. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azodye and real textile wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 256: 462–470.
- Jonstrup, M., Punzi, M., Mattiasson, B. 2011. Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes, *J. Photoch. Photobio. A.*, 224 (1): 55-61.
- Jorfi, S., Jaafarzadeh, N., Ghanbari, F., Ahmadi M. 2018. COD Removal from High Salinity Petrochemical Wastewater. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 32 (2): 229–238.
- Joseph, J. Pignatello, Oliveros, E., MacKay, M. 2006. Fenton Tepkimesi ve İlgili Kimyaya Dayalı Organik Kirleticilerin Tahribatı İçin İleri Oksidasyon Prosesleri, Çevre Bilimi ve Teknolojisindeki Kritik Yorumlar, 36: 1, 1-84
- Joshi, M., Bansal, R., 2004. Colour Removal Textile Effluents, *Indian J. Fibre Text. Research*, 29: 239-259.
- Kamag, 2013. Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi, Final Raporu (TÜBİTAK-108G167). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Kamag, 2013. Boyar madde içeren atıksu arıtma tesislerinin İşletilmesine yönelik el kitabı, 109G083 nolu TÜBİTAK kamag projesi el kitabı.
- Kang, S.F., Chang, H.M. 1997. Coagulation of Textille Secondary Effluents with Fenton's Reagent, *Water Sci. Technol.*, 36(12): 215-222.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000 Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, 34: 2786-2790.
- Kang, S.F., Liao, C.H., Chen, M.C. 2002. Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46: 923-928.
- Karimifard, S., Moghaddam, M. R. A. 2018. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater. *Sci. Total Environ.*, 640–641: 772–797
- Kaplan, F. 2007. Fragmentation Of Toxic Phenolic Compounds İn Olive Land Water Using Electro-Fenton Methods Using Different Carbon Electrodes. Master Thesis, Cukurova University, İnstitute Of Science, ADANA.
- Kasapoğlu, Ö.A. 2007. Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 191 s.
- Kavitha, V., Palanivelu, K. 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39: 3062–3072.

- Khataee, A., Rad, T.S., Vahid, B., Khorram, S. 2016b. Preparation of zeolite nanorods by corona discharge plasma for degradation of phenazopyridine by heterogeneous sono-Fenton like process. *Ultrason. Sonochem.*, 33: 37-44
- Khedmati, M., Khodaii, A., Haghshenas, H.F. 2017. A study on moisture susceptibility of stone matrix warm mix asphalt. *Constr. Build. Mater.*, 144: 42–49
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-fenton reaction and anaerobic digestion, *Wat. Res.*, 40: 2007-2016.
- Kocaer, F.O., Alkan, U. 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri , *Uludağ Üniv. Müh.Mim.Fak.Dergisi*, Cilt 7, No 1, 47-55.
- Koç, B., Ertekin, F.K. 2010. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları *Gıda* 35(1): 63-70.
- Kul, S. 2004. Cevap Yüzey Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 89 s.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Srsan, L. 2006. Azo dye degradation using Fenton Type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 181: 195-202.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon J. 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 33(9): 2110-2118.
- Landis, W.G., Ho Yu, M. 1999. Environmental Toxicology, Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems, Second Edition, Chapter-3 An Introduction to Toxicity Testing, Lewis Publishers, CRC Pres LLC .
- Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M.M., von Sonntag, J., Hannich, C.B. 2006. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere*, 65: 17–23.
- Ledacowicz, S, Solecka, M. 2000. Impact of advanced oxidation processes on the biodegradation kinetics of industrial wastewater. *Water Sci Technol.*, ;41: 157-64.
- Lin, S.H., Peng, C.F. 1995. Treatment Of Textile Wastewater By Fenton's Reagent. *J. Environ. Sci. Health A*, 30: 89-101.
- Lin, S.H., Lo, C.C. 1997. Fenton process for reatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, 31: 2050-2055.
- Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral, C., Peres, J.A. 2007. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Res.*, 41: 1103–1109.

- Ma, Y.S., Huang, S.T., Lin, J.G. 2000. Degradation of 4- nitrophenol using the Fenton process. *Water Sci. Technol.*, 42: 155–160.
- Mahmoued, E. K. 2010. Cement kiln dust and coal filters treatment of textile industrial effluents. *Desalination*, 255: 175 – 178
- Marcucci, M., Ciabatti, I., Matteucci, A., Vernaglione, G. 2003. Membrane technologies applied to textile wastewater treatment, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 984, pp. 53-64.
- Mason, R. L., Gunst, R. F., Hess, J.J. 2003. *Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science*, John Wiley and Sons Inc. An International Thomason Publishing, Europe, London.
- Mendez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Petrier, C., Esplugas S., Gimenez, J., Pulgarin, C. 2009. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processe. *Water Research*, 43(16): 3984-91.
- Meriç, S., Kaptan, D., Ölmez, T. 2004. Colour and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton’s oxidation process, *Chemosphere*, 54: 435–441.
- Meriç, S., Selçuk, H., Belgiorno, V. 2005. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton’s oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Res.*, 39: 1147–1153
- Mesquita, I., Matos, L.C., Duarte, F., Maldonado-Hodar, F.J., Mendes, A., Madeira, L.M. 2012. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 237-238: 30-7.
- Montgomery, C.D. 2005. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, 6 Edition, USA.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C. 1995. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiment*. John Wiley & Sons. Inc.
- Naumczyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F. 1996. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Sci Technol* 34: 17-24.
- Nassar, K, Abou-Taleb, E.M. 2014. Effect of Selected Fabric Construction Elements on Wicking Rates of PET Fabrics. *J Textile Sci Eng* 4: 158. doi: 10.4172/2165-8064.1000158.

- Nawaz, M. S., & Ahsan, M. 2014. Comparison Of Physico-Chemical, Advanced Oxidation And Biological Techniques For The Textile Wastewater Treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 53(3): 717-722.
- Noordin, M.Y., Venkatesh, V.C., Sharif, S., Elting, S., Abdullah, A. 2004. Application of Response Surface Methodology in Describing the Performance of Coated Carbide Tools When Turning AISI 1045 steel. *J. Mater. Process. Technol.*, 145: 46-58.
- Orhunbilge, N. 2002. Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi, İstanbul, İ.Ü. Basım ve Yayınevi Müdürlüğü.
- Oturan, M.A., Aaron, J.J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. *A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44: 2577–2641.
- Ozdemir, C., Kodan, M.K., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E. 2011. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process, *Clean – Soil, Air, Water*, 39: 60–67.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59: 73-84.
- Pandit, A. B., Sivakumar, M. 2001. Ultrasound Enhanced Degradation of Rhodamine B: Optimization with power density. *Ultrason. Sonochem.* 8: 233-244.
- Papoutsakis, S., Miralles-Cuevas, S., Gondrexon, N., Baup, S., Malato, S., Pulgarin, C. 2015. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: an initial approach. *Ultrason. Sonochem.* 22, 527-534.
- Parsonss, S. 2004. Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment. The International Water Association (IWA), London.
- Perez, M., Torrades, F., Hortal, J.A., Domenech, X., Peral, J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and foto-fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental.* (1): 63-74.
- Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz S. 1996. Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment. *Ozone: Science & Engineering*, 18: 73-85.
- Persoone, G., Baudo, R., Cotman, M., Blaise, C., Thompson, K.Cl., Moreira-Santos, M., Vollat, B., Törökne, A., Han, T. 2009. Review on the acute Daphnia magna toxicity test – Evaluation of the sensitivity and the precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs. *Knowl. Manag. Aquat. Ec.*, 393: 01-29.

- Philippe, C. Vandevivere, Bianchi, R., Verstraete, W. 1998. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: *Review of Emerging Technologies J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 289-302.
- Pirkarami, A., Olya, M. E. 2017. Removal Of Dye From Industrial Wastewater With An Emphasis On Improving Economic Efficiency And Degradation Mechanism. *J. Saudi Chem. Soc.*, 21: 179-186.
- Raghu, S., & Basha, C. A. 2007. Chemical or electrochemical techniques. *J. Hazard. Mater.*, 149: 324-330.
- Rahman, F. 2016. The treatment of industrial effluents for the discharge of textile dyes using by techniques and adsorbents. *J. Text. Sci. Eng.*, 6: 242.
- Ramesh, K., Balakrishnan, M., Vigneshkumar, B., Manju, A., Dhanakumar, S., Palanivel, M., Kalaiselvi, K. 2017. Removal of colour and chemical oxygen demand from textile effluent by Fenton oxidation method. *Current Science*, 113: 2112-2119.
- Ren, S. 2004. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Environ. Int.*, 30: 1151-1164.
- Rivas, J., Beltran, F. J., Frades, J., Buxeda, P. 2001. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35(2): 387-96.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternatives. *Bioresour. Technol.*, 77: 247–255.
- Rodrigues, C.S., Madeira, L.M., Boaventura, R.A. 2009. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 172: 1551–1559.
- Rodrigues, C.S.D., Madeira, L.M., Boaventura, R.A.R. 2014. Decontamination of an industrial cotton dyeing wastewater by chemical and biological processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(6): 2412-2421.
- Rozzi, A., Antonelli, M., & Arcari, M. 1999. Membrane Treatment Of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse. *Water Science And Technology*.
- Saad, M. 2017. Synthesis of polyaniline nanoparticles and their application for the removal of crystal violet dye by ultrasonicated adsorption process based on response surface methodology. *Ultrason Sonochem*, 34: 600-608.
- Sahinkaya, E., Uzal, N., Yetis, U., Dilek, F.B. 2008. Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. *J. Hazard. Mater.*, 153, pp. 1142-1148.

- Sakkas, V.A., Islam, M.A., Stalikas, C., Albanis, T.A. 2010. Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* 175, pp. 33–44.
- Sarayu, K. 2011. S.Sandhya Current Technologies For Biological treatment Of Textile Wastewater–A review Applied Biochemistry And biotechnology part A: Enzyme Engineering And biotechnology.
- Segura, Y., Molina, R., Martinez, F., Melero, J.A. 2009. Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. *Ultrason Sonochem* 16, pp. 417-424.
- Seif, H., Malak, M. 2001. Textile wastewater treatment. Sixth International Water Technology Conference, IWTC, Alexandria, Mısır.
- Selcuk, H. 2005. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, 64, pp. 217-222.
- Sewekow, U. 1993. Treatment Of Reactive Dye Effluents With Hydrogen Peroxide/Iron (II) Sulphate. *Melliand Textilberichte International Textile Reports*, 74, E68-E68.
- Shyh-Fang, K., Chih-Hsaing, L., Mon-Chun, C. 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere* 46, pp. 923-928
- SKKY, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. 25687 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. 1998. Methods Of Decoloration Of Textile Wastewaters. *Dyes And Pigments*. 37(4), pp. 335-356.
- Solmaz, S.K.A., Birgul, A., Ustun, G.E., Yonar, T. 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color Technol.*, 122: 102-109.
- Solis, M., Solis, A., Perez, H.I., Manjarrez, N., Flores, M. 2012. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.*, 47(12): 1723-1748.
- Sun, J.H., Sun, S.P., Wang, G.L., Qiao, L.P. 2007. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes Pigm.*, 74: 647-652.
- Strickland, A.F., & Perkins, W. S. 1995. Decolorization Of Continuous Dyeing Wastewater By Ozonation. *Text. Chemist And Colorist*, 27(5): 11-15.
- Şahan, T. 2008. Atıksularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.

- Tang, C., Chen, V. 2002. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, Desalination. 143, pp 11-20.
- Thailand Convention & Exhibition Bureau, 2016. Sektör raporları, Halı Sektörü. Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı. Ankara, Türkiye.
- Torrades, F., García-Montano, J. 2014. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions, Dyes and Pigments, 100, pp. 184–189.
- TÜİK, 2019. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=30655>.
- Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G., Orhon, D. 1996. Color Removal From Textile Wastewaters. *Water Sci. Technol.*, 34(11): 9-16.
- Türkdemir, D. 2012 Electrochemical Treatment Of Actual Textile Indigo Dye Effluent Original Research. *Pol.J.Envir. Stud.*, 21: 1185-1190.
- UNEP, 1996. Environmental Impact Assessment: Issues, Trends and Practice. Nairobi: UNEP.
- U.S. EPA, 1997. Exposure Factors Handbook, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, EPA/600/P-95/002Fa ± c.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A. A. 2000. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Manage.*, 20: 569-574
- Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., Delmas, H. 2013. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1: 1214-1222.
- Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., Wu, J. 2005. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrason. Sonochem.*, 12: 331-337.
- Wang, J.P., Chen, Y.Z., Ge, X.W., Yu, H.Q. 2007. Optimization of Coagulation-Flocculation Process for a Paper-Recycling Wastewater Treatment Using Response Surface Methodology. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 302(1-3): 204-210.
- Wei, J., Song, Y., Meng, X., Pic, J.S. 2015. Combination of Fenton oxidation and sequencing atchmembrane bioreactor for treatment of dry-spun acrylic fiber wastewater. *Environ. Earth Sci.*, 73: 4911–4921.
- Whang, J., Wan, W. 2009. Experimental Design Methods for Fermentative Hydrogen Production: a Review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(1): 235-244.

- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. 1998. The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *JSDC*, 114: 38-41.
- Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., Pokomeda, K. 2014. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresour. Technol.*, 160: 150–160.
- Wu, J., Eitman, M.A., Law, S.E. 1998. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater. *J. Environ. Eng.*, 12/3: 272-277.
- Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., Wang, L. 2001a. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Research*, 35: 3927-3933.
- Xu, H.Y., Prasad, M., Liu, Y., Schorl, D. 2009. A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration. *J. Hazard. Mater.*, 165: 1186–1192.
- Yip, A. C.K., Lam, F. L. Y., Hu X. 2005. A novel heterogeneous acid-activated clay supported copper catalyst for the photobleaching and degradation of textile organic pollutant using photo-Fenton-like reaction, *Chem. Commun.*, 41(25): 3218-20.
- Yu, Y., Zhuang, Y., Li, Y., Qiu, M. 2002. Effect of Dye Structure on the Interaction between Organic Flocculant PAN-DCD and Dye. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 1589-1596.
- Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco S., Casas J.A., Rodriguez J.J. 2011. Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50: 866-870.
- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z. 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review. *J. Mol. Liq.*, 214: 175–191.
- Zylla, R., Sojka-Ledakowicz, J., Stelmach, E., Ledakowicz, S. 2006. Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatment. *Desalination*, 198, pp. 316-325.

ÖZGEÇMİŞ

ÖZDEN ÖZGÜR ÖZCAN
ozdenozgurozcan@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2017- 2019	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2012-2017	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya