PROCİON BLUE H-EXL BOYAR MADDESİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ÖN ARITIMI SONRASI MİKROALGLER İLE ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

Betül ÜNLÜ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PROCİON BLUE H-EXL BOYAR MADDESİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ÖN ARITIMI SONRASI MİKROALGLER İLE ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

Betül ÜNLÜ
0000-0002-8250-1022

Prof. Dr. Ayşe ELMACI
(Danışman)
Dr. Ülker Diler KERİŞ ŞEN
(İkinci Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PROCİON BLUE H-EXL BOYAR MADDESİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ÖN ARITIMI SONRASI MİKROALGLER İLE ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

Betül ÜNLÜ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe ELMACI
İkinci Danışman: Dr. Ülker Diler KERİŞ ŞEN

Tüm dünyada ve ülkemizde endüstriyel faaliyetler sonucu deşarj edilen atık sular önemli çevre problemlerini beraberinde getirmektedir. Bu durum sucul ortamdaki canlılar için büyük bir tehdit unsuru haline gelmektedir. Var olan su kaynaklarının korunması ve sürdürülebililiği için çeşitli çalışmalar yürütülmektedir.

Bu çalışmada, Procion Blue H-EXL boyar maddesi ile hazırlanan sentetik tekstil atık suyundan renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi için beş farklı ileri oksidasyon prosesi incelenmiştir. Ön arıtım için kullanılan bu prosesler; Fenton, Fenton-benzeri, H_2O_2/UV, Foto-Fenton, Foto-Fenton-benzeri yöntemlerdir. Ön arıtımı gerçekleştirilen sentetik atık sulara mikroalgal arıtım yöntemleri uygulanarak, arıtım sonrası katma değeri yüksek mikroalgal biyokütle elde edilmesi amaçlanmıştır.

Renk ve KOİ giderimi için ön arıtım yöntemleri karşılaştırıldığında; en yüksek giderim verimleri Foto-Fenton-benzeri prosesle elde edilmiştir. UVC ışığı altında 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ ve2,2 mM H_2O_2 kullanılarak iki saat süren deney sonunda renk ve KOİ giderimleri sırasıyla %96 ve %50 olarak elde edilmiştir. Aynı deneysel koşullar altında giderim verimleri Foto-Fenton-benzeri prosese göre nispeten daha düşük olan Foto-Fenton prosesinde 0,075 g/L $FeSO_4$ ve 2,2 mM H_2O_2 dozlarında en yüksek renk ve KOİ giderimi %95 ve %45 olarak elde edilmiştir.

Mikroalgal arıtım, BG11 besi ortamına göre pH ayarlanarak ve ayarlanmadan, ön arıtıma tabi tutulmuş her iki çözeltide ayrı ayrı kullanılmıştır. Foto-Fenton prosesi ile ön arıtılan atıksuda mikroalglerin spesifik büyüme hızı 0,33 gün^{-1} olarak belirlenirken, Foto-Fenton benzeri proses ile yapılan çalışmada ise herhangi bir büyüme gözlenmemiştir. Ayrıca çalışmamızda BG11 ortamında yetiştirilen mikroalglerin spesifik büyüme hızı 0,24 gün^{-1} olarak elde edilmiştir ki bu oran ön arıtım görmüş suda gözlenenden nispeten daha düşüktür.

Tez çalışması boyunca uygulanan "bütünleşik sistem"in katma değeri yüksek mikroalgal biyokütle yetiştiriciliğinde uygulanabilir bir sistem olarak ele alınabileceği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri, mikroalgal arıtım, boyar madde

2022, viii + 57 sayfa.

ABSTRACT

MSc

İNVESTİGATİON OF PRETREATMENT OF PROCİON BLUE H-EXL DYE BY ADVANCED OXİDATİON PROCESS AND TREATMEN BY MİCROALGAE AFTER PRETREATMENT

Betül ÜNLÜ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe ELMACI
Co-Advisor: Dr. Ülker Diler KERİŞ ŞEN

Industrial wastewater discharges cause significant environmental problems in worldwide as well as in our country. This also pose major threats to the flora and fauna live in water. Currently, various scientific and industrial studies have been carried out to protect the existing water resources.

In this study, advanced oxidation processes such as Fenton, Fenton-like, H_2O_2/UV, photo-Fenton, and photo-Fenton like were investigated in the pretreatment of color and COD from a synthetically prepared Procion Blue H-EXL dye solution. Following the pretreatment, microalgae were cultivated in the pretreated wastewater to obtain valuable biomass and to implement environmentally friendly advanced treatment methods.

The highest color and COD removal efficiency were obtained by Photo-Fenton -like process as 96% and 50%, respectively by using 0.075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 2,2 mM H_2O_2 after treated two hours under UVC light. In the Photo-Fenton process, the highest color and COD removal efficiency was obtained using 0,075 g/L $FeSO_4$, 2,2mM H_2O_2 under the same experimental condition as 95% and 44%, respectively, which is relatively lower than the Photo-Fenton-like process.

Microalgal treatment was used in both pretreated solutions separately, with and without adjusting the pH according to the BG11 medium. The specific growth rate of microalgae was determined as 0,33 day^{-1} in the pretreated wastewater by Photo-Fenton process, whereas no growth was observed in the investigated period when pre-treated with Photo-Fenton-like process. In addition, in our study the specific growth rate of microalgae was cultivated in BG11 medium is obtained 0,24 day^{-1} which was relatively lower than the one observed in the pretreated water.

As a result of the study, it has been shown that the “integrated system” proposed in this study is a viable alternative method for wastewater treatment and production of valuable biomass.

Key words: Advanced oxidation processes, microalgal treatment, dyestuff

2022, viii + 57 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca tecrübe ve bilgi birikimini sonuna kadar paylaşan, yardımlarını, sabrını ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli ikinci danışman hocam Dr. Ülker Diler KERİŞ ŞEN'e teşekkürü borç bilir, saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ayşe ELMACI'ya ve lisans eğitimi sürecimden itibaren beni yönlendiren kıymetli hocam Prof. Dr. Taner YONAR'a,

Deneysel çalışmalar boyunca maddi manevi destek olan Gebze Teknik Üniversitesi'nden sayın hocam Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL'e ve Gebze Teknik Üniversitesi'ndeki kıymetli çalışma arkadaşlarım Sinem Vural YURTSEVER'e, Rabia ASLAN'a ve Arş. Gör. Halil Nurullah ORUÇ'a

Lisans sürecinden beri en yakınımda olan Kübra YILMAZ'a ve Gülbiye DEMİRCİ'ye

Bu günüme kadar her an yanımda olan, sevgi ve merhametlerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme, beni kızları gibi görüp destekleyen sevgili kayınvalidem ve kayınpederime, moral ve motivasyonumu her zaman yüksek tutan sevgili eşim Eyüp ÜNLÜ'ye sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Betül ÜNLÜ
28/07/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ…….. 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 3
2.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri 4
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri 4
2.3.1. Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/ H_2O_2) 5
2.3.2. H_2O_2/UV oksidasyon yöntemi 6
2.3.3. Foto-Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/ H_2O_2 / UV) 6
2.3.4. Ozonlama 7
2.4. Mikroalgal arıtım yöntemi 8
2.5. Kaynak Taraması 9
3. MATERYAL ve YÖNTEM 12
3.1. Materyal 12
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan boya ve özellikleri 12
3.1.2. Atıksu karakterizasyonu 13
3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar 13
3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan fotokimyasal reaktör 13
3.2. Yöntem 15
3.2.1. Fenton prosesi 15
3.2.2. Fenton-Benzeri proses 16
3.2.3. H_2O_2/UV prosesi 17
3.2.4. Foto-Fenton prosesi 17
3.2.5. Foto-Fenton-Benzeri prosesi 18
3.2.6. Mikroalg deney düzeneği 18
3.2.7. KOİ analizi 21
3.2.8. AKM analizi 21
3.2.9. Kalıntı peroksit tayini 21
3.2.10. Hidrojen peroksidin enzimatik hidrolizi 22
3.2.11. pH ve sıcaklık analizleri 24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 25
4.1. Fenton Prosesi 25
4.2. Fenton-Benzeri Proses 29
4.3. H_2O_2/UV Prosesi 33
4.4. Foto-Fenton Prosesi 36
4.5. Foto-Fenton-Benzeri Proses 40
4.6. Mikroalgal Arıtım 44
5. SONUÇ…… 49
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
°C	Santigrat derece
C	Karbon
CO_2	Karbondioksit
dk	Dakika
g/L	Gram/Litre
Fe	Demir
$FeSO_4$	Demir Sülfat
$Fe(NO_3)_3$	Demir (III) Nitrat
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
L	Litre
mg/L	Miligram/Litre
M	Molarite
mM	Milimolar
ml	Mililitre
N	Normalite
nm	Nanometre
O_3	Ozon
$OH^{\bullet}$	Hidroksil Radikali
µm	Mikrometre
µl	Mikrolitre

Kısaltmalar	**Açıklama**
AKM	Askıda Katı Madde
BG11	Blue Green 11
DOM	Doğal Organik Madde
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3. 1.	Procion Blue H-EXL kimyasal yapısı (Vilaseca ve ark.,2014)…….....	12
Şekil 3. 2.	Procion Blue H-EXL'in spektrofotometre ile renk taraması görüntüsü.....	12
Şekil 3. 3.	Boya konsantrasyonunun kolerasyon grafiği…….....	13
Şekil 3. 4.	UV reaktör fotoğrafı…….....	14
Şekil 3. 5.	UV reaktör teknik çizimi….....	15
Şekil 3. 6.	Mikroalg korelasyon grafiği.....	20
Şekil 3. 7.	Mikroalg deney düzeneği fotoğrafı……..	21
Şekil 3. 8.	Michaelis Menten-Lineweaver Burk eşitliği grafiği…….	23
Şekil 4. 1.	Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$)……..	26
Şekil 4. 2.	Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$)……..……....	26
Şekil 4. 3.	Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….	27
Şekil 4. 4.	Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……	28
Şekil 4. 5.	Fenton prosesinde pH'nın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……..	29
Şekil 4. 6.	Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$)……..	30
Şekil 4. 7.	Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$)……..……..	30
Şekil 4. 8.	Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….....	31
Şekil 4. 9.	Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….	32
Şekil 4. 10.	Fenton-benzeri proseste pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……..	33
Şekil 4. 11.	H_2O_2/UV prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2)…….	34
Şekil 4. 12.	H_2O_2/UV prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2) …….	34
Şekil 4. 13.	H_2O_2/UV prosesinde pH'ın zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2)…	35
Şekil 4. 14.	Foto-Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……..…….	36
Şekil 4. 15.	Foto-Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….	37
Şekil 4. 16.	Foto-Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……	38
Şekil 4. 17.	Foto-Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….……	39
Şekil 4. 18.	Foto-Fenton prosesinde pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….	40
Şekil 4. 19.	Foto-Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)…….	41
Şekil 4. 20.	Foto-Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……..	41

Şekil 4. 21. Foto-Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,075g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……. 42
Şekil 4. 22. Foto-Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,075g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……... 43
Şekil 4. 23. Foto-Fenton-benzeri proseste pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)……. 44
Şekil 4. 24. Set 1, set 1-pH ve kontrol 1'e ait mikroalgal büyümenin zamana bağlı değişimi…….. 46
Şekil 4. 25. Set 2, set 2-pH ve kontrol 2'e ait mikroalgal büyümenin zamana bağlı değişimi…….. 48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1.	Boyarmaddelerin sınıflandırılması (Başer ve İnanıcı, 1990)……..	3
Çizelge 3. 1.	Fenton Prosesi için uygulanan doz miktarları ……	16
Çizelge 3. 2.	Fenton-Benzeri prosesi için uygulanan doz miktarları… ……...	16
Çizelge 3. 3.	Foto-Fenton prosesi için uygulanan doz miktarları…….	17
Çizelge 3. 4.	Foto-Fenton-Benzeri prosesi için uygulanan doz miktarları……..…	18
Çizelge 3. 5.	BG11 sentetik kültür ortamı içeriği…….	19
Çizelge 3. 6.	Değişen substrat konsatrasyonlarına karşı ilk tüketim hızları, 1/[S] ve 1/[v] değerleri…….	24
Çizelge 4.1.	Kullanılan atık suların deneysel çalışmalardaki kodları, orijinal ve ayarlanan pH değerleri……	45

1. GİRİŞ

Her canlı hücre hayati fonksiyonlarını yerine getirebilmek için suya ihtiyaç duymaktadır. Dünya her ne kadar sularla kaplı olsa da içme/kullanım suyu kaynaklarının gün geçtikçe azalması, küresel iklim değişikliği ile gelecekte kurak bir dünyaya neden olacaktır. Bu çerçevede var olan su kaynaklarının bilinçsizce tüketimin önüne geçilmesi için yapılması gereken çalışmalar, sürdürülebilir çevre kavramının önemini gözler önüne sermektedir. Sürdürülebilir çevre denildiğinde pek çok yorum yapılsa da temel olarak dünyadaki doğal kaynaklar, her canlı türünün yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmelerine imkan sağlayacak ölçülerde olması ve gelecek nesillere aktarılabilmesi için gereklidir.

Sanayileşmenin gelişmesiyle birlikte artan endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklar; deniz, toprak, göl, atmosfer gibi canlıların yaşam ortamlarına verilmektedir. Bu ortamların kirlenmesi, özellikle sucul ortamlardaki canlılar için büyük bir tehdit unsuru haline gelmektedir (Karaer ve ark., 1998). Bu yüzden tüm dünyada ve ülkemizde endüstriyel faaliyetler sonucu deşarj edilen atık sular ciddi problemleri beraberinde getirmektedir. Yüksek atık su miktarları ile içerisinde parçalanması zor veya mümkün olmayan kirleticileri barındıran tekstil endüstrisi, bu endüstriler arasında önemli bir yere sahiptir (Karaoğlu, 2007; Tony, 2020).

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların arıtımında, atık suyun karakterine ve hacmine bağlı olarak biyolojik arıtım, kimyasal arıtım, ileri oksidasyon yöntemleri veya membran teknolojileri seçilebilmektedir (Tony, 2020). Tekstil endüstrisinde yaygın olarak biyolojik arıtım kullanılmakta olsa da atık su muhtevasındaki renk, biyolojik arıtım yöntemleriyle giderilmesi oldukça zor bir parametre olarak ele alınmaktadır (Forgacs ve ark., 2004). Bu bağlamda literatürde atık sularda tekstil boyalarının neden olduğu rengin giderilmesinde ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanılabilir olduğuna dair çeşitli araştırmaların yapıldığı bilinmektedir (Birgül, 2006).

İleri oksidasyon prosesleri tekstil endüstrisi kaynaklı atık suda bulunan renk ve kirlilik parametrelerini önemli ölçüde azaltabilmektedir (Birgül, 2006). Bu proseslerin genel çalışma prensibi olarak hidroksil radikallerinin ($OH^{\bullet}$) oluşumuna dayanarak kirletici

organik maddelerin zararsız son ürünlere dönüşümünü gerçekleştiren prosesler olduğu belirtilmektedir (Arslan ve ark., 2000).

Bu yöntemlerin yanı sıra mikroalg ile yapılan atık su arıtımının çevreci ve uygulanabilir olmasıyla birlikte atık su arıtımı sonrası katma değeri yüksek ürün elde edilmesi, yapılan çalışmalara olan talebi arttırmıştır. Karasal bitkilere göre daha yüksek yağ ve karbonhidrat biriktirebilen ve yüksek fotosentetik verime sahip olan mikroalglerin biyoyakıt üretimi için kullanılabilirliği üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmüştür (Sydney ve ark., 2011; Soydemir ve ark., 2016)

Bu tez kapsamında ülkemizde ve dünyada, hem taşıdığı kirlilik yükü hem de muhtevasındaki biyolojik parçalanmaya dirençli maddeler nedeniyle arıtılması zor olarak kabul edilen boya sanayi atık sularının arıtılmasında yenilikçi bütünleşik bir sistemin geliştirilmesini amaçlamıştır. Bu doğrultuda, boya sanayi atık sularının, klasik arıtma teknolojilerinden farklı olarak Fenton, Fenton-benzeri, foto-katalitik fenton oksidasyon prosesleri sonrası mikroalgal arıtım yöntemleriyle arıtımını amaç edinmiştir. Bu sayede çevresel açıdan problem olarak kabul edilen atık suların ileri düzey arıtımının sağlanması diğer taraftan katma değeri yüksek mikroalgal biyokütle elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tekstil boya sanayisinde kullanılan boyar maddeler renkli partiküller, doymamış aromatik bileşenler içermekte ve genellikle yoğun, çözünebilir ve dayanaklı yapılarda bulunmaktadır (Suyamboo ve ark., 2012).

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Çizelge 2. 1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması (Başer ve İnanıcı, 1990)

Çözünürlüklerine göre	Boyama özelliklerine göre	Kimyasal özelliklerine göre
Suda çözünen	Asit boyarmaddeleri	Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
Suda çözünmeyen	Bazik boyarmaddeler	Kükürt boyarmaddeleri
	Direkt boyarmaddeler	Polimetin boyarmaddeleri
	Mordan boyarmaddeleri	Arilmetin boyarmaddeleri
	Reaktif boyarmaddeleri	Aza[18]Anulen boyarmaddeleri
	Küpe boyarmaddeleri	Karbonil boyarmaddeleri
	İnkişaf boyarmaddeleri	Azo boyarmaddeleri
	Pigment boyarmaddeler	
	Dispersiyon boyarmaddeleri	
	Metal kompleks boyarmaddeleri	

Reaktif boyarmaddelerin selüloz ile kimyasal reaksiyonu sonucu kovelent bağ oluşmaktadırlar (Karaoğlu, 2007). Bu kovalent bağın gücünden dolayı reaktif boyaların tekstil malzemelerine uygulandığı ve parçalanmasının zor olduğu belirtilmektedir (Soltani ve ark., 2013; Verma ve ark., 2012). Reaktif azo boyalar sıklıkla kullanılan sentetik organik boyalardır. Tekstil endüstrisinde en önemli yere sahip olan reaktif azo boyaların bazıları toksik olup su arıtımı prosesleriyle giderimi oldukça zor olmaktadır. Arıtılmadan deşarj edilen atık sular canlıların sağlığı üzerinde zararlı bir etkiye sahip

olmakla birlikte çevre sorunlarına neden olmaktadır (Soltani ve ark., 2013; Verma ve ark., 2012).

2.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde, kumaşın boyama öncesi hazırlanması ve boyama işlemleri için su tüketim miktarı çok fazla olup bir ton kumaşın boyanması işleminde yaklaşık 10 ton su, atık su özelliğine gelmekte ve atık su arıtma tesislerine gönderilmektedir (Tony, 2020). Tekstil atık sularının giderimi için çeşitli yöntemler mevcut olup bu yöntemler; fiziksel arıtım, biyolojik arıtım, kimyasal arıtımdır (Abo ve ark., 1988).

Bu arıtım yöntemlerinden olan biyolojik arıtma proseslerinin, atık suda KOİ, bulanıklık gibi parametrelerin gideriminde etkili olduğu halde renk gideriminde etkisiz kaldığı belirtilmektedir (Lin ve Chen, 1997). Diğer bir yandan tekstil atık sularının arıtımında, atık suyun ihtiyacına göre kullanılacak olan kimyasal dozunun ayarlanabilmesi, kolayca uygulanabilir olmasından dolayı genellikle kimyasal arıtım yöntemleri tercih edilmektedir (Socha, 1991).

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, atıksu içeriğindeki kirleticilerin karbondioksite, suya ve inorganiklere mineralizasyonunu ve/veya en azından bunların zararsız ürünlere dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Bu proseslerin temel amacı yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ($E°=2.8V$) hidroksil radikal üreterek kalıcı organik bileşiklerinin parçalanmasını sağlamaktır (Chan ve ark., 2012). İOP'nin çok yönlülüğü, $OH\cdot$ radikallerinin üretimi için farklı olası yollar sunmaları ve böylece spesifik arıtım gereksinimlerine daha iyi uyum sağlamaları bu proseslerin tercih edilmesini sağlamaktadır (Andreozzi ve ark., 1999). Kalıcı organik kirleticilerin çoğu, kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve kolay parçalanamamaktadır. İOP'ler ise bu bileşenlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini sağlamak için kullanılabilmektedir (Andreozzi ve ark., 1999).

İleri oksidasyon prosesleri tekstil endüstrisi atık sularında renk, KOİ ve toplam organik karbon (TOK) gideriminde kullanılmaktadır (Lin ve ark., 2000; Chen ve ark., 2003). Bu proseslerden bazıları devam eden bölümde detaylandırılıştır.

2.3.1. Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/ H_2O_2)

Fenton reaksiyonu, asidik bir ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir iyonlarının (Fe^{2+}) karışımını kullanan homojen bir katalitik oksidasyon işlemidir (Tantak ve ark., 2006; Sun ve ark., 2009). Fenton reaksiyonu, 3 ile 3.5 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Bu pH değerlerinde serbest hidroksil radikallerinin oluşumu aktive olmaktadır (Fu ve ark., 2010).

Fenton reaksiyonunda, demirli tuzlar aşağıdaki gibi hidroksil radikallerini oluşturmak için hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir (denklem 2.1);

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + HO^{\cdot} + HO^{-} \qquad k = 76{,}5\ L\ mol^{-1}s^{-1} \tag{2.1}$$

Daha sonra Fe (III), tekrar demir iyonu ve daha fazla radikal oluşturmak için H_2O_2 reaksiyonla indirgenebilir. Bu ikinci işlem Fenton-benzeri olarak adlandırılır, Fe^0, Fe^{3+} gibi farklı demir katalizlerinin kullanıldığı proseslerdir (Papadopoulos ve ark., 2007; Papic ve ark., 2009; Fu ve ark., 2010).

Fenton-benzeri prosesler, Fenton reaksiyonundan daha yavaştır ve Fe (II) rejenerasyonunun yerini katalitik bir mekanizmaya bırakmasına izin verir (denklem 2.2-denklem 2.4)(Tantak ve ark., 2006):

$$Fe(III) + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^{+} \qquad K_{eq} = 3{,}1 \times 10^{-3} \tag{2.2}$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\cdot} + Fe(II) \quad k = 2{,}7 \times 10^{-3}\ s^{-1} \tag{2.3}$$

$$Fe(III) + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe(II) + O_2 + H^{+} \quad k < 2\,x\,10^{3}\ L\ mol^{-1}s^{-1} \tag{2.4}$$

Fenton prosesinin temel avantajları, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve UV ışığının nüfuzuna bağımlı olmaksızın reaktör tasarımının yapılabilmesidir.

Bunların yanı sıra prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Yonar, 2005).

2.3.2. H_2O_2/UV oksidasyon yöntemi

Bu proses, 280 nm'den daha düşük dalga boylarına sahip UV ışıması altında H_2O_2'nin iki hidroksil radikali oluşturmak üzere fotolize edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Legrini ve ark., 1993; Sevimli ve ark., 2002).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH\bullet \quad (\lambda = 254\ \text{nm}) \tag{2.5}$$

UV / H_2O_2 prosesi, çamur üretiminin olmaması, işletim kolaylığı ve düşük yatırım maliyetleri gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Chang ve ark., 2010). Ancak kullanılan kimyasal miktarı bu sistemin en büyük dezavantajı olarak görülmekte olup ayrıca UV nüfuzu için askıda katı madde (AKM) giderimi gerekliliği, UV lambanın quartz ceket içinde atık suya daldırılması gerekliliği ve sistemin soğutma ihtiyacı gibi dezavantajları vardır (Cırık, 2013).

2.3.3. Foto-Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/ H_2O_2 / UV)

Fenton prosesinin UV ışığının varlığında gerçekleşmesine Foto-Fenton denilmektedir (Ertugay, 2012). Foto-Fenton işleminde, geleneksel Fenton yöntemine kıyasla daha fazla hidroksil radikali üretilmektedir (Gogate ve ark., 2004).

Foto-Fenton prosesinde fotokimyasal reaksiyon yoluyla yeni $OH^{\bullet}$ radikallerinin üretilmesiyle Fe (II) rejenerasyonu bir foto indirgeme sürecini takip eder (Denklem 2.6 ve denklem 2.7):

$$Fe(III) + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+ \tag{2.6}$$

$$FeOH^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe(II) + HO_2^{\bullet} \quad \lambda \leq 410\ \text{nm} \tag{2.7}$$

Bu prosesler yüksek reaksiyon verimine ulaşmaktadır ve reaksiyon süreleri kısadır. İşletilmeleri/sürdürülmeleri kolaydır. Çözünen ve çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi gibi avantajlara sahip olması nedeni ile kirletici uzaklaştırma yöntemi olarak tercih edilmektedir (Papadopoulos ve ark., 2007; Papic ve ark.,2009; Cırık, 2013). Ancak sürekli pH kontrolü gerektirmesi ve çamur oluşumu dezavantaj oluşturabilmektedir (Houas ve ark., 2001).

2.3.4. Ozonlama

Yüksek oksidasyon potansiyeline (E°=2.07V) sahip Ozon (O_3)'un , uygulanma kolaylığı nedeniyle atık sulardaki doğal organik maddelerin (DOM) biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak amacıyla pek çok kez kullanıldığı raporlanmıştır (Schröder, 1996; Monje-Ramirez ve Velasquez, 2004; Amaral-Silva ve ark., 2016). Ozonun düşük pH değerlerinde doğrudan, yüksek pH'larda ise oluşturduğu $OH^{\bullet}$ vasıtasıyla dirençli organik maddelerin sahip olduğu C=C bağlarını bozdukları ve daha küçük ve kolay parçalanabilen bileşiklere dönüştürdükleri bildirilmiştir (Bailey, 1957).

$$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O + O_2 \qquad E° = 2{,}07\ V \qquad \text{(Rice 1997)} \tag{2.8}$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + \ H_2O_2 \tag{2.9}$$

Ozon tek başına, UV ışığı ve katalizör destekli, ultrases veya aktif karbon ile kombinasyon halinde tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı amacıyla uygulandığı birçok çalışma literatürde yer almaktadır (Sundrarajan ve ark., 2007; Hassaan ve ark, 2016; Hassaan ve ark, 2017).

Glaze ve ark. (1987) yürüttükleri çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla reaksiyonu sonucunda $OH^{\bullet}$ radikalinin oluşumunu gözlemlediklerini belirtmektedirler. Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2 \tag{2.10}$$

Zhou ve ark. (2002), O_3/UV prosesinde, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile hidroksil radikallerinin meydana geldiğini belirtmektedirler. Ozon moleküllerinin absorbsiyonu 253,7 nm dalga boyunda, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kılıf içinde orta basınçlı cıva lambalar kullanılmaktadır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler (Yalılı-Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2 \qquad (2.11)$$

2.4. Mikroalgal arıtım yöntemi

Algler en eski yaşam formlarından biri olarak kabul edilmektedir. İlkel bitkiler olan alglerin kökleri, gövdeleri ve yaprakları yoktur. Algler kullandıkları karbon kaynağına göre inorganik karbonu kullananlar otorotrofik, organik karbonu kullananlar heterotrofik organik ve/veya inorganik karbonu ortamda bulunma durumuna göre kullananlar ise miksotrofik olarak adlandırılırlar (Braun, 1974; Lee, 1980; Falkowski ve ark., 1997). Alg bünyesinde lipit, karbonhidrat, protein ve pigment gibi farklı biyomoleküller bulunmakta olup, biyomolekül sentezinin mikroalg türü ve yetiştirilme koşullarına bağlı olarak değiştiği ve bazı mikroalg türleri lipit sentezlerken bazılarının karbonhidrat sentezini arttırdığı bilinmektedir (Huang ve ark., 2010; Park, 2015; Keriş-Şen, 2016).

Mikroalgal biyokütlelerin, dünya enerji kaynaklarına katkıda bulunması ve enerji talebi arttıkça CO_2 emisyonlarını kontrol etmek amacıyla kullanılabilir olduğu raporlanmıştır (Arizona Department of Environmental Quality, 1995). Ayrıca alglerin bu faydalarının yanı sıra gıda, yakıt, gübre üretiminde ve atık su arıtımında kullanılabilir oldukları belirtilmektedir (Goldman ve ark., 1971). Bazı alg türleri, toplam biyokütlelerinin %60'ına kadar hücre içi lipidi toplamaktadır, bu da yanma ısısını ve enerji değerini arttırmaktadır (Goldman ve ark., 1971). Tüm bunlarla birlikte mikroalgler karasal bitkilerden on kat daha iyi verimlilikte güneş enerjisini kullanarak CO_2'i kullanmakta olup ve dünyadaki fotosentez kaynağının %50'sini oluşturmaktadır (Goldman ve ark., 1971; Brennan ve ark., 2010).

Üçüncü nesil biyoyakıt kaynağı olarak ele alınan mikroalgal biyokütlenin yetiştirilmesindeki en büyük problem karbon dışında ihtiyaç duyduğu azot ve fosfor tabanlı bileşiklerin teminidir. Bu noktada atık su muhtevasında bulunan azot ve fosforun kullanılmasıyla mikroalgal biyokütle üretiminin yapılması mümkündür ki bu sayede eş zamanlı olarak atık su arıtımı da sağlanabilmektedir (Rawat ve ark., 2011; Sydney ve ark., 2011; Aitken ve ark., 2012; Soydemir ve ark., 2016).

2.5. Kaynak Taraması

Galindo ve ark. (1998), H_2O_2/UV işleminin asit ortamda (pH ≈3-4) renk bozulması açısından daha etkili olduğunu belgelemişlerdir. Alkali pH'da renk giderimi verimsiz olup H_2O_2'nin hidroksil radikalleri üretmek yerine oksijen ve suya dönüşmesine neden olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle $OH^{\bullet}$ içindeki anlık konsantrasyon beklenenden daha düşüktür. Çalışmada ayrıca, sıcaklığın renk değişimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı da bildirilmiştir.

Azbar ve ark. (2004) çalışmasında, polyester ve elyaf boyama atık suyu arıtımında, $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ kullandığı çeşitli ileri oksidasyon (O_3, O_3/UV, H_2O_2/UV, O_3/H_2O_2/UV, Fe^{2+}/H_2O_2) süreçleri ve kimyasal işlem yöntemlerinin bir karşılaştırması yapılmıştır. KOİ ve renk giderimi %90 olan Fe^{2+}/H_2O_2 prosesinin, polyester ve elyaf boyama atık suyu için ekonomik olduğu belirtilmiştir.

Shu ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada UV/H_2O_2 ile Acid Black 1 boyar maddesinin parçalanabilirliğini incelemişlerdir. UV dozunun, H_2O_2 dozunun ve başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderme verimi üzerinde etkili olduğu ve 21 dakikalık reaksiyon sonunda %90 renk giderim verimi elde edildiği raporlanmıştır.

Solmaz ve ark. (2006), biyolojik olarak ön arıtılmış tekstil atık suyundan KOİ ve rengin giderilmesi için koagülasyon, Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/H_2O_2) ve ozonlama performansını karşılaştırmıştır. $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ değişen dozlarda kullanılmış ve değişen renk giderme etkinliği ölçülmüştür. Fenton prosesi için, KOİ ve renk giderme verimleri sırasıyla % 78 ve %95, Fenton benzeri proses için sırasıyla % 64 ve % 71 elde edildiği raporlanmıştır. Ozonlama, % 43 KOİ ve % 97 renk giderimi ile sonuçlanırken, aynı

dozda ozonlama öncesi atık suya 5 mg/L H_2O_2 ilave edilmesiyle % 54 KOİ ve %99 renk giderimi elde edilmiştir.

Lucas ve Peres (2006), çalışmasında 253,7 nm dalgaboyunda ışıma yapan UV lambanın kullanıldığı bir çalışmada foto-Fenton ve Fenton sistemde Reactive Black 5 boyar maddesinin parçalanabilirliği incelenmiştir. 240 dakikalık reaksiyon süresinde tek başına UV %79,7 renk giderim verimi sağladığı raporlanmıştır. Fenton prosesinde 30 dakika içinde %97,5'lik renk giderim verimi elde edilirken Foto-Fenton sistemde bu verim aynı sürede %98,1 olmuştur.

Muruganandham ve ark. (2006), Reaktif azo boyar maddesi Reactive Yellow 14'ün farklı İOP ile giderimi araştırılmıştır. H_2O_2 ve Fe^{2+} dozlarının renk giderim verimini etkilediği belirtilmiştir. Proseslere göre renk giderme verimi, en yüksekten en düşüğe doğru $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > H_2O_2/Fe^{2+} > UV/H_2O_2$ şeklinde elde edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Alaton (2007), tekstil hazırlama, boyama ve bitim işlemlerinden açığa çıkan atıksudaki maddeleri Ozon ve H_2O_2/UV-C prosesleri ile giderimi üzerine çalışmıştır. H_2O_2/UV-C prosesi ile 120 dakikalık sürede, pH 9 ve 30 mM H_2O_2 konsantrasyonunda %50 KOİ ve %40 TOK giderimi elde edilmiştir.

Dokuzoğlu ve ark. (2008), Remozal Black 5 boyasının UV/H_2O_2 ve Fenton prosesleri ile karşılaştırmalı giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmada her iki proseste de renk giderimde tam giderimin sağlandığı görülmüştür. TOK giderimine bakıldığında ise 60 dakikalık reaksiyon süresinde UV/H_2O_2 ile % 53,9, Fenton prosesinde % 61 TOK giderimi elde edilmiştir. Maksimum değerlere yeterince yakın arıtma sağlayacak en ekonomik şartların; UV/ H_2O_2 prosesi için % 52.5 giderim veriminin elde edildiği 60 dakikalık uygulama ve 500 mg/l H_2O_2 olduğu, diğer taraftan Fenton prosesi için % 60 giderim veriminin elde edildiği 150 mg/l FeSO4 ve 75 mg/l H_2O_2 olduğu belirtilmiştir.

Elmorsi ve ark. (2009), yapmış oldukları çalışmada Mordan kırmızısı 73 (MR73) azo boyasının sudaki renk giderilmesinde, UV/ H_2O_2 ve foto-Fenton proseslerini araştırmışlardır. 254 nm dalga boyunda yürütülen çalışmada pH, H_2O_2 ve boya konsantrasyonu parametrelerinin değişimi incelenmiştir. MR73 boyasının KOİ giderimi 3 saatlik periyodun sonunda H_2O_2/UV prosesi ile %65, foto-Fenton prosesi ile %85 olduğu raporlanmıştır UV/ H_2O_2 deneysel çalışmaları sonucunda, 47 dakikada tam renk gideriminin elde edildiğini raporlamıştır. Foto-Fenton reaksiyonunda 15 dakikada %99

renk giderimi gözlemlenmiştir. MR73 boyasının KOİ giderimi 3 saatlik periyodun sonunda H_2O_2/UV prosesi ile %65, foto-Fenton prosesi ile %85 olduğu raporlanmıştır.

Sydney ve ark. (2011), evsel atık su arıtma tesisi ikincil arıtım suyu kullanılarak fotobiyoreaktörlerde yetiştirilen üç mikroalg türünün (*LEM-IM 11, Botryococcus braunii* ve *Chlorella vulgaris*) incelendiği bir çalışmada, bu türlerin azot fosfor giderimleri, lipit bileşimleri ve biyoyakıt verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda *Botryococcus braunii* türünün %79,63 azot ve %100 fosfor giderimi sağladığı raporlanmıştır. Biyokütle ağırlığı bazında %36 lipit içeriği ve yüksek karbon alımı ile (144,91 $mg_{CO2}/g_{biyokütle}$-L-gün) sonuçlandığı bildirilmiştir.

Wu ve ark. (2012), mikroalglerle yaptıkları çalışmada, farklı azot ve fosfor kaynaklarına (38,4 mg/L NH_4^+-N, 3,1 mg/L NO_3^- - N, 16,2 mg/L organik N and 44,7 mg/L PO_4^{-3} - P) sahip olan endüstriyel atık suda, mikroalgin (*Chlamydomonas sp.* TAI-2). biyokütle büyüme hızı, nütrient giderim verimi, lipit üretimi ve lipit içeriği incelemiştir. Sürekli aydınlanma ve %5 CO_2 ilavesi şartlarında mikroalg tarafından azot ve fosfor giderim veriminin %100 NH_4^+-N, %100 NO_3^--N ve %33 PO_4^{-3}-P olduğu belirlenmiştir. *Chlamydomonas* hücrelerinin büyüme hızları 5 gün sonrasında sabit ve maksimum 1,5 g/L, maksimum lipit üretimi ise 10. günde 0,28 g/L olarak gözlemlenmiştir.

Torrades ve García-Montaño (2014), gerçek boya atık suyunun arıtımı için, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin verimliliği üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmalarda, pH 3, sıcaklık 25 °C, UV/ H_2O_2 konsantrasyonu 73,5 mM, Fe^{2+} konsantrasyonu 1,79 mM olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda reaksiyon süresi 120 dk'dır. Foto-Fenton prosesi için UV-A lamba kullanılmıştır. Yürütülen çalışmada Fenton ve foto-Fenton deneyleri için KOİ giderimi sırasıyla %62,9 ve %76,3 olarak bulunduğu belirtilmiştir.

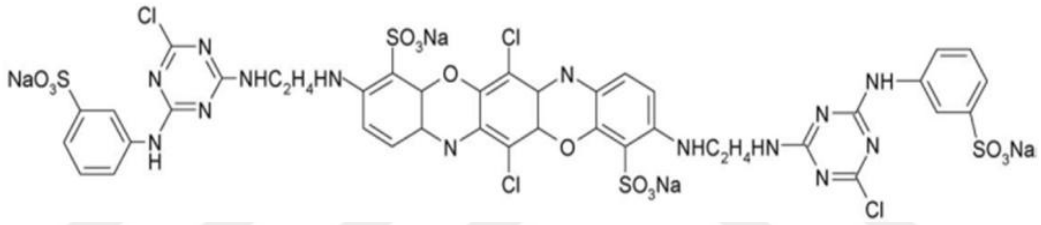
Sreeja ve Sosamony (2016), sentetik tekstil atık sularının arıtımı için homojen ve heterojen foto-Fenton prosesi üzerine yürüttükleri çalışmada KOİ ve boya renk giderimini incelemişlerdir. Her iki foto-fenton işlemleri için etkin giderim verimi elde edilen koşullar, pH 3, 10 mg Fe^{2+}/L, 150 mM H_2O_2, 16 W UV olarak belirlenmiştir. Homojen foto-Fenton prosesinde KOİ ve renk giderimi sırasıyla %47 ve %82, heterojen foto-Fenton prosesinde ise KOİ ve renk giderimi sırasıyla % 62 ve %85 olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

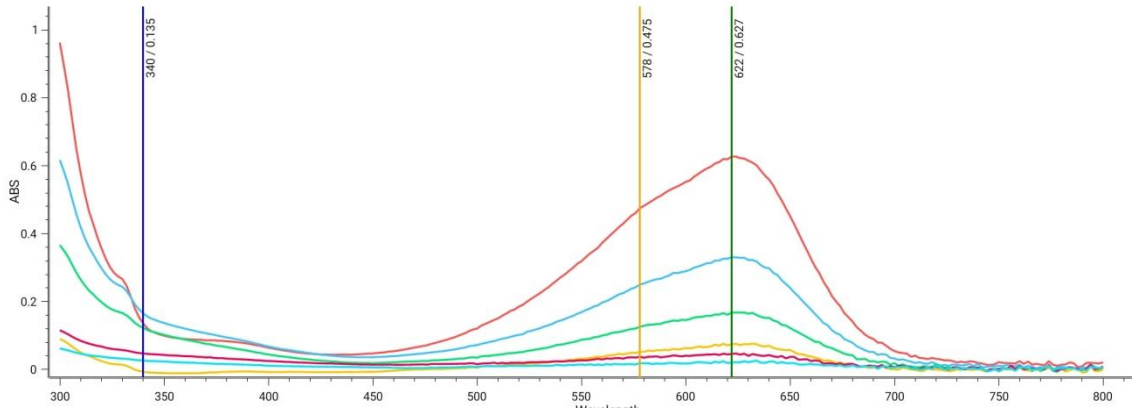
3.1. Materyal

3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan boya ve özellikleri

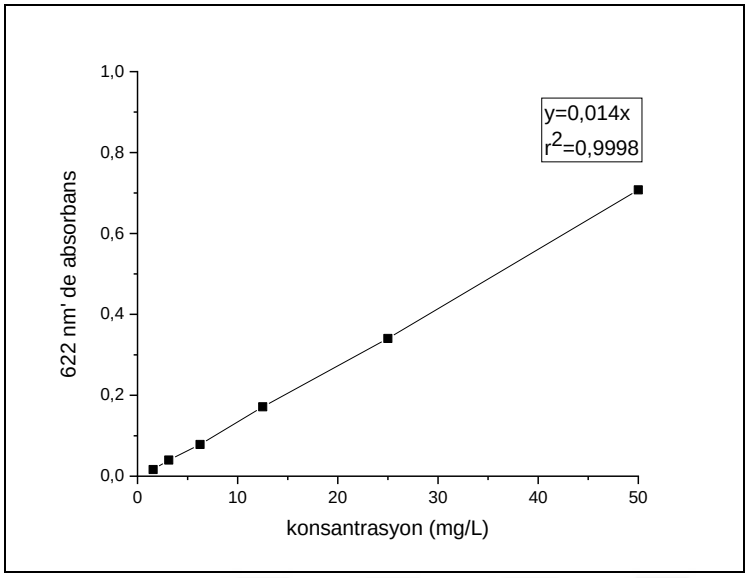
Tekstil sanayinde kumaş boyamada kullanılan azo reaktif boyalarından Procion Blue H-EXL (Dystar marka) boyası bu çalışmada model kirletici olarak seçilmiştir (Şekil 3.1). Boyanın dalga boyuna bağlı değişimi Thermo Scientific/Genesys 150 UV- Visible Spectrophotometer kullanılarak yapılmış olup, 300-800 nm dalga boyunda yapılan taramada en yüksek absorbans değerine 622 nm'de ulaşılmıştır (Şekil 3.2). Boya konsantrasyonuna bağlı değişen absorbans değerleri okunarak, kolerasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.3).



Şekil 3. 1. Procion Blue H-EXL kimyasal yapısı (Vilaseca ve ark., 2014)



Şekil 3. 2. Procion Blue H-EXL'in spektrofotometre ile renk taraması görüntüsü



Şekil 3. 3. Boya konsantrasyonunun korelasyon grafiği

3.1.2. Atıksu karakterizasyonu

Procion Blue H-EXL 100 mg/L olarak saf su ile hazırlanmış olup her deneysel çalışma öncesinde bekletilmeden hazırlanarak sentetik atık su olarak kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda 500 ml sentetik atık su hacmi sabit tutulmuştur. Çözeltinin başlangıç pH 7,09, sıcaklık 25 °C ve KOİ değeri 122 mg/L'dir.

3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda % 35 w/w H_2O_2 (Merck) kullanılmıştır. Oksidasyon sonrasında kalıntı H_2O_2'i gidermek üzere PREMNOX HP 1000 katalaz enzimi kullanılmıştır. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için $FeSO_4$ (Merck), Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri prosesleri için $Fe(NO_3)_3$ (Merck) kullanılmıştır. KOİ analizlerinde $K_2Cr_2O_2$ (Merck), H_2SO_4 (Merck), Ag_2SO_4 (Merck), $Fe(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) kullanılmıştır. Bold-Basal Medium için $NaNO_3$ (Merck), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fluka), NaCl (Sigma), K_2HPO_4 (Merck), K_2HPO_4 (Merck), $CaCl_2.2H_2O$ (Fluka) kullanılmıştır.

3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan fotokimyasal reaktör

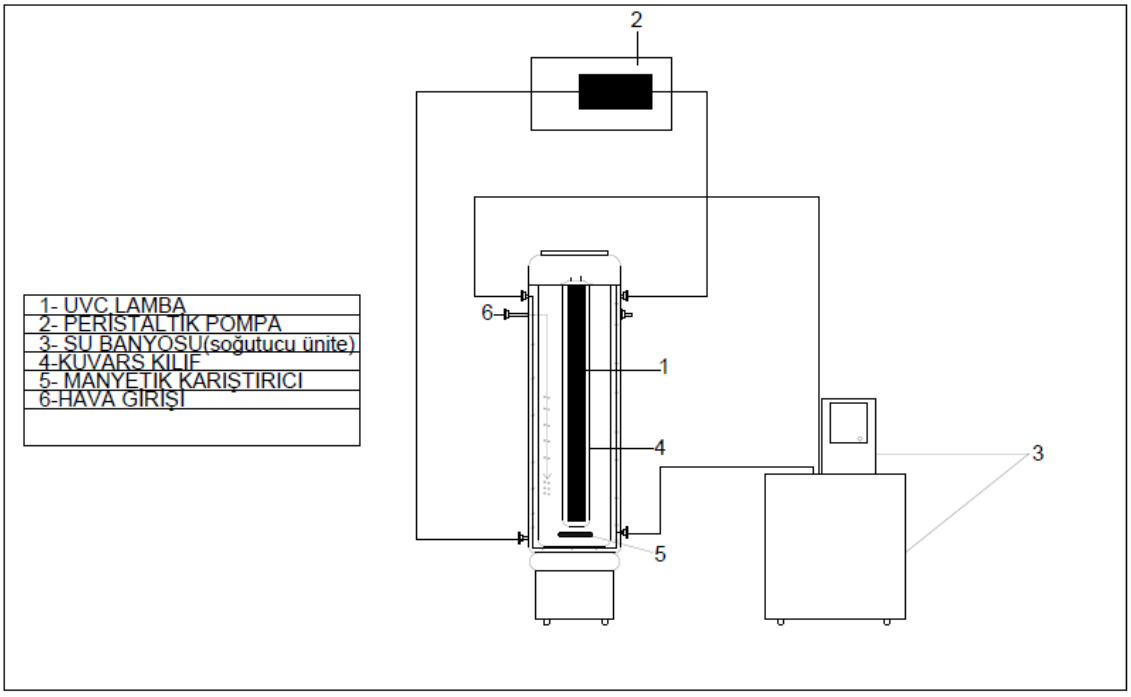
H_2O_2/UV, Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri denemelerinde Şekil 3.4'te verilen fotokimyasal oksidasyon reaktörü modifiye edilerek kullanılmıştır. Reaktörün gövdesi

paslanmaz çelik malzemedir, iç çapı 9,8 cm boyu ise 41 cm'dir. UV reaktörün içerisinde saf kuartz kılıf bulunmaktadır; Reaktörün net hacmi 2,8 L'dir. Kuartz kılıf içerisinde 254 nm dalga boyuna sahip UV/C lamba kullanılmıştır.

Sistemin sıcaklığını sabit tutabilmek için Daihan Scientific su banyosu kullanılmıştır. Su banyosu sıcaklığı 19 °C (±0,5)'ye ayarlanmıştır. Çift cidarlı olan reaktörde su banyosundan gelen su dış cidardan geçirilerek numune ile temas ettirilmemiştir. Bu sayede reaksiyon süresince sıcaklık 25°C (±0,5)' de sabit tutulmuştur. Reaktörün içerisinde çözeltinin karışımı reaktör tabanına yerleştirilen manyetik karıştırıcı ve ceket içerisinde yer alan manyetik balık ile sağlanmıştır. Ayrıca Watson Marlow markalı peristaltik pompa ile çözelti geri döngülü olarak reaktöre beslenerek olası ölü noktaların önüne geçilmesi sağlanmıştır. Oksidasyonda yeterli hava sağlanması için sisteme harici olarak 3 L/dk hava beslemesi yapılmıştır.



Şekil 3. 4. UV reaktör fotoğrafı



Şekil 3. 5. UV reaktör teknik çizimi

3.2. Yöntem

Boyanın kimyasal yapısından da görüldüğü üzere çoklu çift bağ yapısı içermektedir. Bu çift bağlardan birinin dahi kırılması boyanın renksizleşmesine ve/veya renk farklılığına neden olmaktadır. Ancak, çözelti muhtevasında hala pek çok organik bileşik ve kırılmamış çift bağ bulunması söz konusudur. Bu bağların kırılması ve kirleticilerin parçalanabilmesi için Fenton, Fenton-benzeri, H_2O_2/UV, Foto-Fenton, Foto-Fenton-benzeri İOP'leri uygulanmıştır.

3.2.1. Fenton prosesi

Boya konsantrasyonu 100 mg/L ve hacmi 500 ml olarak hazırlanan sentetik atık su fotoreaktöre alınarak deney düzeneği hazırlanmıştır. Prosese eklenen $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Her 30 dk'da numune alınarak deneysel çalışma 120. dk'da deneysel çalışma sonlandırılmıştır. Alınan numunelerde pH, sıcaklık (°C), renk, kalıntı peroksit ve KOİ parametreleri incelenmiştir. Deney süresi boyunca karıştırıcı çalıştırılmıştır.

Çizelge 3. 1. Fenton Prosesi için uygulanan doz miktarları

$FeSO_4$ (g/L)	H_2O_2 (mM)
0,05	-
0,05	1,1
0,05	2,2
0,075	-
0,075	1,1
0,075	2,2

3.2.2. Fenton-Benzeri proses

100 mg/L, 500 ml olarak hazırlanan sentetik atık su fotoreaktöre alınarak deney düzeneği hazırlanmıştır. Prosese eklenen $Fe(NO_3)_3$ ve H_2O_2 dozları Çizelde 3.2'de verilmiştir. Deneysel çalışma 120 dk sürmüştür. Bu çalışma boyunca 30 dk periyotlarla numune alınmıştır. Alınan numunelerde pH, sıcaklık (°C), renk, kalıntı peroksit ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 3. 2. Fenton-Benzeri prosesi için uygulanan doz miktarları

$Fe(NO_3)_3$ (g/L)	H_2O_2 (mM)
0,05	-
0,05	1,1
0,05	2,2
0,075	-
0,075	1,1
0,075	2,2

3.2.3. H_2O_2/UV prosesi

Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olacak şekilde 500 ml Procion Blue H-EXL boyası ve saf su kullanılarak hazırlanan atık su fotoreaktöre alınarak deney düzeneği hazırlanmıştır. H_2O_2 dozları 5,5 mM, 2,2 mM ve 1,1 mM ayrı denemeler olacak şekilde fotoreaktördeki atık suya eklendikten sonra UV-C lamba açılarak proses başlatılmıştır. UV lamba açıldıktan sonra 30 dk aralıklarla numune alınarak deneysel çalışma 120. dk'da sonlandırılmıştır. Alınan numunelerde pH, sıcaklık (°C), renk, kalıntı peroksit ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Her bir deney çift tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Foto-Fenton prosesi

Boya konsantrasyonu ve hacmi sırasıyla 100 mg/L, 500 ml olup bir önceki deney setinde olduğu gibi sentetik atık su fotoreaktöre alınarak deney düzeneği hazırlanmıştır. Prosese eklenen $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozları Çizelde 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Foto-Fenton prosesi için uygulanan doz miktarları

$FeSO_4$ (g/L)	H_2O_2 (mM)
0,05	-
0,05	1,1
0,05	2,2
0,075	1,1
0,075	2,2
0,1	2,2

Her bir deneme için dozlar eklenip UV-C lamba açılarak proses başlatılmıştır. Proseste 30 dk aralıklarla numune alınarak 120. dk'da deney sonlandırılmıştır. Alınan numunelerden pH, sıcaklık (°C), renk, kalıntı peroksit ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

3.2.5. Foto-Fenton-Benzeri prosesi

Boya konsantrasyonu ve hacmi sırasıyla 100 mg/L, 500 ml olan sentetik atık su fotoreaktöre alınarak deney düzeneği hazırlanmıştır. Prosese eklenen $Fe(NO_3)_3$ ve H_2O_2 dozları Çizelde 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3. 4. Foto-Fenton-Benzeri prosesi için uygulanan doz miktarları

$Fe(NO_3)_3$ (g/L)	H_2O_2 (mM)
0,05	-
0,05	1,1
0,05	2,2
0,075	1,1
0,075	2,2
0,1	2,2

Her bir deneme için dozlar eklenip UV-C lamba açılarak proses başlatılmıştır. 120 dk süren deneysel çalışmada 30 dk aralıklarla numune alınmıştır. Alınan numunelerden pH, sıcaklık (°C), renk, kalıntı peroksit ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

3.2.6. Mikroalg deney düzeneği

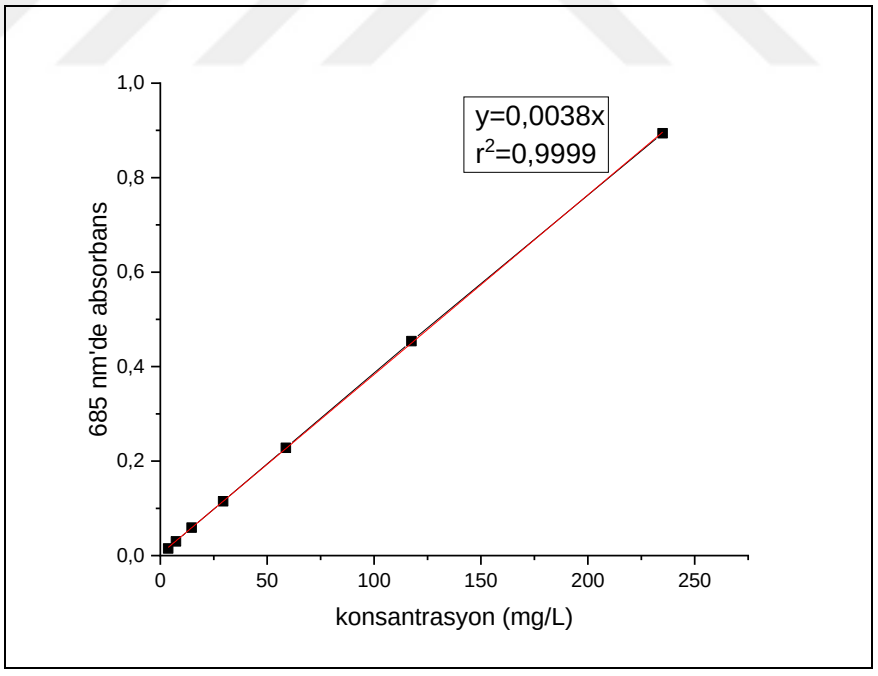
Daha önce doğal su ortamlarından toplanan ve içerisinde mikroalg bulunan su örnekleri laboratuarda, sürekli aydınlatma altında, 20 ± 2 °C sabit sıcaklıkta pH 7-7,5 aralığında, Blue Green 11 (BG11) besi ortamına alınıp, aklimasyonu sağlanarak on beş gün beklenmiştir. Bu süre boyunca sisteme difüzörler ile hava verilmiştir. Bu sayede mikroalglerin kendiliğinden çökmeleri engellenmiştir. BG11 sentetik kültür ortamının içeriği Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3. 5. BG11 sentetik kültür ortamı içeriği

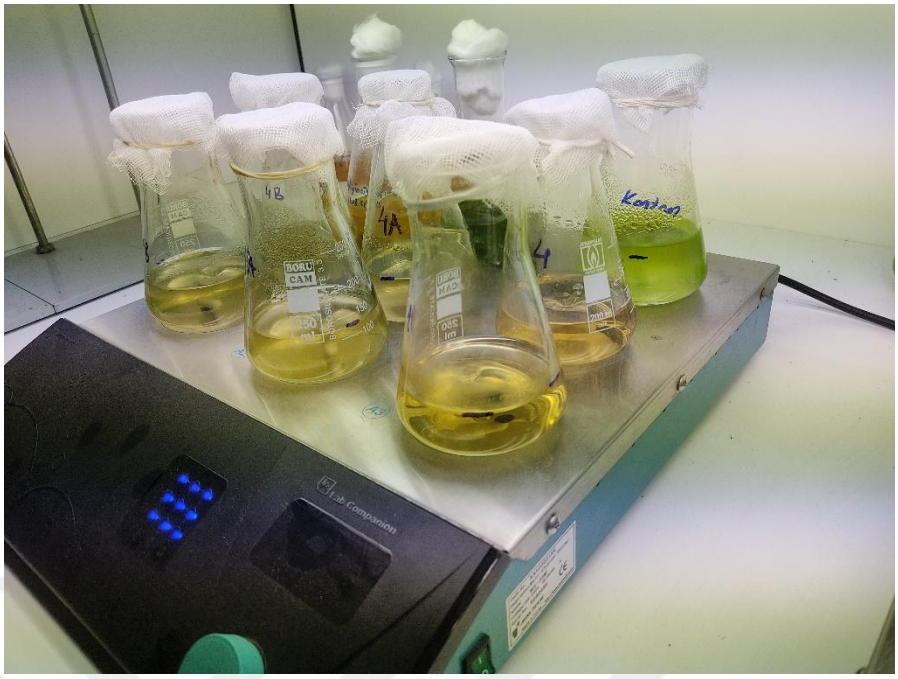
Besin kategorisi	Kimyasal	Konsantrasyon(mg/L)
Temel Besin Maddeleri	Sodyum nitrat ($NaNO_3$)	1500
	Dipotasyum fosfat ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$)	40
	Magnezyum sülfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	75
	Kalsiyum klorür ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	36
	Sitrik asit ($C_6H_8O_7$)	6
	Demir amonyum sitrat ($(NH_4)_5Fe(C_6H_4O_7)_2$)	6
	Disodyum EDTA (Na_2EDTA)	1
	Sodyum karbonat ($NaCO_3$)	20
İz elementler	Borik asit (H_3BO_3)	2,86
	Magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 4H_2O$)	1,81
	Çinko sülfat ($ZnSO_4.7H_2O$)	0,222
	Sodyum molibdat ($Na_2MoO_4.2H_2O$)	0,390
	Bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$)	0,079
	Kobalt (II) nitrat ($Co(NO_3)_2.6H_2O$)	0,0494

Ön arıtımı yapılan sentetik atık sularla olan denemelerdeki atık sulardan toplam hacim 150 ml ve içerisinde %10 aşı mikroalg kültürü olacak şekilde ekim yapılmış ve aklimasyona alınmıştır. Mikroalglerin çoğalmaları optik yoğunluk ve askıda katı madde analizleri (AKM) ile takip edilmiştir. İlk olarak mikroalgal biyokütle içeren çözeltinin

dalga boyu taraması yapılarak en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 685 nm olarak tespit edilmiştir. Bu amaçla, mikroalgal biyokütle içeren çözeltiden alınan 50 mL örnek, darası alınan 0,45µm gözenek çapındaki selüloz nitrat filtreden süzülmüş ve filtre kâğıdı 105°C' de 2 saat süreyle kurutulmuştur. Desikatöre alınan filtre sabit tartıma gelene kadar bekletildikten sonra tekrar tartılmıştır. İlk tartım ve son tartım arasındaki fark ile çözelti içerisindeki mikroalgal biyokütle ağırlık olarak tespit edilmiştir. Aynı mikroalg çözeltisi kademeli olarak saf su ile seyreltilmiş ve önceden belirlenen 685 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Bu sayede absorbans ile konsantrasyon arasındaki kolerasyona dayalı değişim belirlenmiştir (Şekil 3.6). Biyokütlenin üreme takibi optik yoğunluk analizi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm süreç boyunca erlenlerin içerisindeki numuneler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, gün ışığı spektrumuna sahip olan flouresan lambalar (85 W Philips Master TL-D-90 Graphica ve 18 W Osram Lumiux de Luxe) kullanılarak havuz yüzeyinde 150 µmol foton/m^2·sn fotosentetik aktif radyasyon (FAR) yoğunluğu sağlanmıştır. Havuzlardaki ışık yoğunluğunun ölçümünde FAR metre (Licor, LI193-SA) kullanılmıştır.



Şekil 3. 6. Mikroalg korelasyon grafiği



Şekil 3. 7. Mikroalg deney düzeneği fotoğrafı

3.2.7. KOİ analizi

KOİ analizi Standart Metot 5220-C-COD-Closed Reflux, Titrimetric Method'a göre yapılmıştır (APHA 2005,20. Editional)

3.2.8. AKM analizi

AKM analizi Standart Metot 2540 D. Total Suspended Solids Dried'e göre yapılmıştır. (APHA 2005, 20. Editional)

3.2.9. Kalıntı peroksit tayini

Kalıntı peroksit tayini için, literatürde standartlaşmış bir yöntem bulunmamakla birlikte bu çalışmada, Furman ve Wallace (1929) metodu, deneysel çalışmalarda kullanılan ve kalıntı olarak ölçülecek en yüksek H_2O_2 konsantrasyonu göz önüne alınarak modifiye edilmiş, metodun tekrarlanabilirliği tespit edildikten sonra kullanılmıştır. Kısaca metod şu şekildedir, 0,01 N $Ce(SO_4)_2$ muhtevasında 0,18 N H_2SO_4 içerecek şekilde titrasyon çözeltisi hazırlanmaktadır. Ticari olarak temin edilen %36'lık H_2O_2 kademeli olarak seyreltilmiş ve standart çözeltiler elde edilmektedir. 2 N, 5 ml H_2SO_4 çözeltisi 50 ml'lik

behere alınır üzerine 40 µl ferroin indikatörü damlatılır. Renksiz çözelti pembe renge döner. Çözelti, mavi renge dönene kadar titrasyon çözeltisi ile titre edilmektedir. Bu kısımda sarfiyat göz önüne alınmamaktadır. İçindeki H_2O_2 miktarı hesaplanacak olan numuneden 1 ml alınarak titre edilen çözeltiye eklenmektedir. Pembe renge dönen çözelti mavi renge dönene kadar titre edilmektedir. Renginin dönüm noktasındaki sarfiyat not edilmektedir. Sarfiyat (A) aşağıdaki denklem 3.1'de yerine yazılarak numunedeki % H_2O_2 miktarı hesaplanmaktadır. Standart numuneler 3'er tekrarlı olarak ölçülmüştür. Yüzde içerik olarak ölçülen H_2O_2'in molar konsantrasyonu (mol/L) hesaplanmış ve yapılan tekrarlanabilirlik çalışmaları sonunda bu metodun 0,5 10^{-5} M'a hassasiyete sahip olduğu bulunmuştur.

$$\%H_2O_2 = \frac{\text{A x N x } 17.01}{W} \qquad (3.1)$$

A: Sarfiyat (ml)
N: $Ce(SO_4)_2$' nin normalitesi
W: Eklenen numune miktarı (ml)

3.2.10. Hidrojen peroksidin enzimatik hidrolizi

Tez çalışması kapsamında, denenen her bir reaksiyon şartı altında belirli aralıklarla alınan numunelerde KOİ analizi yapılmadan önce, kullanılan ileri oksidasyon yöntemi nedeniyle oluşan ve karşılaştırma çalışmalarında reaksiyon ortamına eklenen H_2O_2 miktarı, kalıntı peroksit tayini yapılarak tespit edilmiştir. H_2O_2'nin KOİ analizine girişim yaptığı bilinmekte olup, her bir KOİ analizi öncesi ortamdaki H_2O_2 miktarı tespit edilmiş ve H_2O_2'nin enzimatik olarak su ve oksijene parçalanması PREMNOX HP 1000 katalaz enzimi kullanılarak sağlanmıştır.

Ticari olarak satılan, tez çalışmasının başarılı bir şekilde devam etmesi için İndigo Kimya firması tarafından tarafımıza hibe edilen PREMNOX HP 1000 katalaz enziminin aktivitesi belirlenirken Michaelis Menten-Lineweaver Burk eşitliği kullanılmıştır.

$$V = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]} \tag{3.1}$$

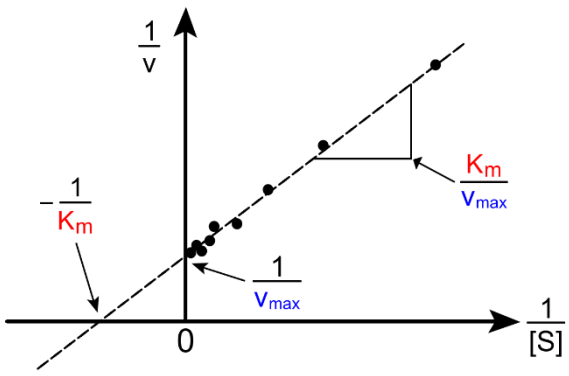
$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{max}}\frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}} \tag{3.2}$$

V: İlk hız

V_{max}: Katalazın ulaşabildiği maksimum hız değeri. Enzim+Substrat tam doygunluğa ulaşmasıyla V_{max}'a ulaşılmış olur.

S: Hidrojen peroksit (Substrat) konsantrasyonu

K_m: En yüksek hızın yarısına ulaşabilmek için gerekli substrat (H_2O_2) miktarıdır. Yani enzimin aktif bölgelerinin yarısının S ile dolmuş olduğu değerdir.



Şekil 3. 8. Michaelis Menten-Lineweaver Burk eşitliği grafiği

K_m değerini tespit edebilmek için 2,91-11,65 mM H_2O_2 konsantrasyonları aralığında sabit enzim (1 µl) erlene eklenip belirli aralıklarla numune alınmıştır. Değişen substrat konsantrasyonlarına karşı ilk tüketim hızları, Michaelis Menten-Lineweaver

Burk eşitliği belirlenmesinde kullanılan 1/[S] ve 1/[v] değerleri çizelge 3.6'da verilmiştir.

$$K_m = 0{,}13\ \mu\text{mol} \qquad \text{Denklem 3.1}$$

$$V_{max} = 25\ \mu\text{mol/dk} \qquad \text{Denklem 3.2}$$

Çizelge 3. 6. Değişen substrat konsatrasyonlarına karşı ilk tüketim hızları, 1/[S] ve 1/[v] değerleri

Substrat (H_2O_2 (mM)) [S]	Subtrsat tüketim ilk hızı (mM/dk) (v]	1/[S]	1/v
11,65	3,13	0,085	0,319
8,8	0,11	0,113	9,090
5,825	2,305	0,171	0,433
4,4	0,11	0,227	9,090
2,91	0,71	0,343	1,408
1,1	0,33	0,909	2,990
0,55	1,08	1,818	0,930

3.2.11. pH ve sıcaklık analizleri

Deneysel çalışmalarda pH ve sıcaklık takibi için Mettler Toledo pH meter kullanılmıştır.

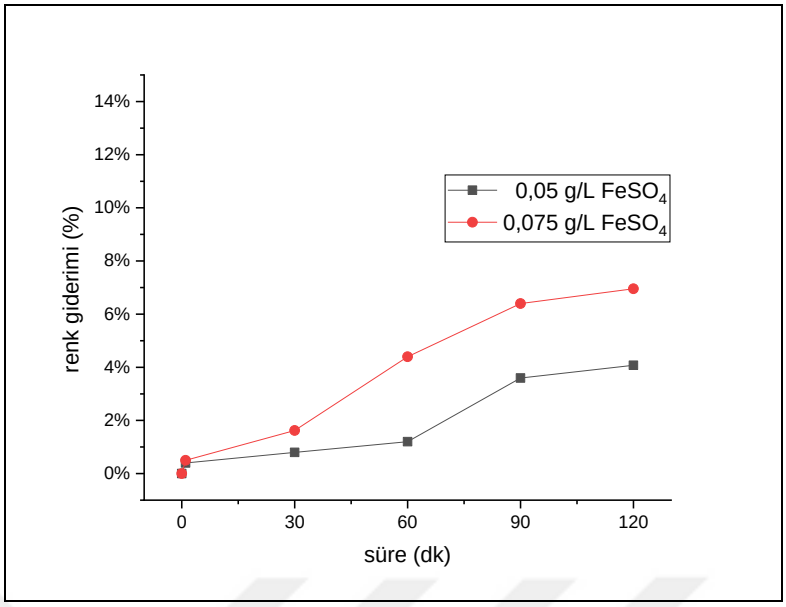
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, Procion Blue H-EXL'nin renk ve KOİ gideriminde İOP'lerinden Fenton, Fenton-benzeri, H_2O_2/UV, Foto-Fenton, Foto-Fenton-benzeri prosesleri uygulanmıştır. Çalışmalarla ilgili bulgular devam eden bölümlerde sırasıyla açıklanmıştır.

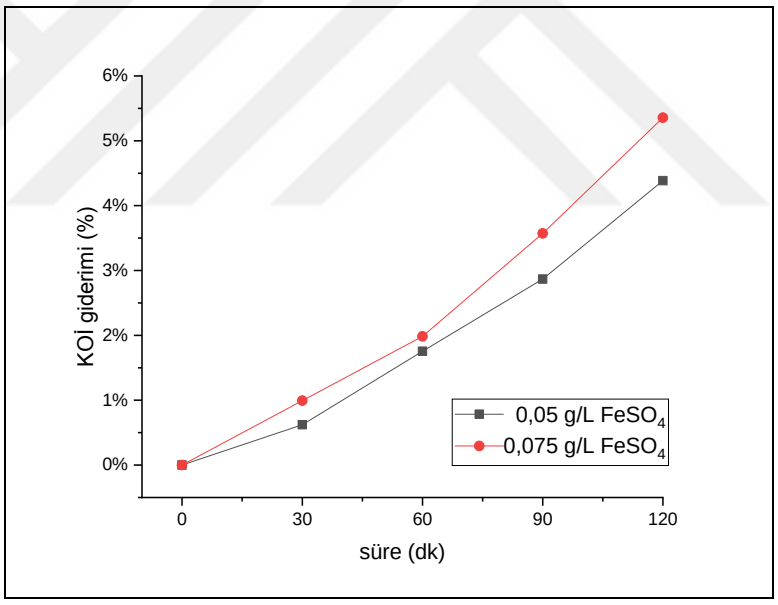
4.1. Fenton Prosesi

Fenton prosesi, atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılan ve demir tuzları ile H_2O_2'nin beraber bulunduğu bir prosestir (Külünk, 2000; Yavuz, 2004; Yonar, 2005). Literatürde artan demir iyon konsantrasyonuna bağlı olarak OH oluşum reaksiyonlarını arttırdığı böylelikle atıksu arıtım verimliliğinin de arttığını belirten çalışmalar (Lin ve Lo, 1997) bulunmakla birlikte, buna karşın artan demir dozunun üst seviyelere çıkarıldıkça $OH^{\bullet}$ radikallerinin kendini süpürmeye başladığını ve bu durumun kirlilik giderim verimini düşürmekte olduğunu da belirten çalışmalar (Kütükçüoğlu, 2011) bulunmaktadır. Diğer taraftan, $OH^{\bullet}$ radikal oluşumundan ayrı olarak yüksek demir dozunun, daha fazla koagülasyona sebep olarak çökelen çamur miktarının arttıracağını bildirilmiştir (Dolay, 2009). Litaratürde yeralan farklı görüşler değerlendirildiğinde Fenton prosesi çalışmalarında tez çalışmasında kullanılan boya çözeltisinin demir dozuna bağlı değişimim öncelikle belirlenmesi gerektiği düşünülmüştür. Bu bağlamda aşağıda detayları verilen ilk arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Fenton prosesinde, demir konsantrasyonunun etkisi için konsantrasyonu 100 mg/L, hacmi 500 ml olarak hazırlanan sentetik atık su ile 0,05 g/L ve 0,075 g/L $FeSO_4$ dozları ayrı ayrı denenmiştir. Sonrasında demir dozları ile birlikte H_2O_2 konsantrasyonları (1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2) denenerek pH, sıcaklık, renk, KOİ parametrelerinin analizi yapılmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de görülen sadece demir dozları denenerek yapılan denemelerde 0,05 g/L $FeSO_4$ dozunda, 120. dk sonunda %4 renk giderimi ve %4 KOİ giderimi ile sonuçlanmıştır. $FeSO_4$ dozu 0,075 g/L'ye çıkarıldığında ise renk ve KOİ giderimi %7 ve %5 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 1. Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$)



Şekil 4. 2. Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$)

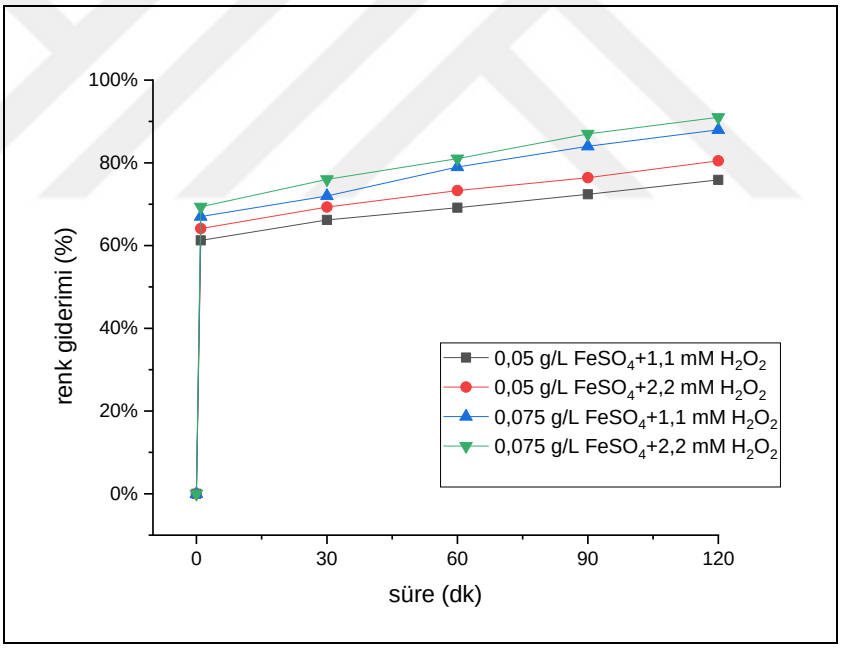
Tez çalışması kapsamında yapılan ilk arıtım çalışmaları değerlendirildiğinde, artan demir dozunun renk ve KOİ giderimi üzerinde etkili olduğu ancak bu etkinin çok yüksek olmadığı sonucuna varılmıştır.

Fenton prosesinde, demir dozu ve H_2O_2 derişimin kirletici maddelerin ayrışmasındaki etkilerinin yanı sıra pH'ın da önemli olabileceği belirtilmektedir (Birgül, 2006). Yonar (2005), ham evsel atık su ile Fenton denemeleri yaptığı çalışmasında etkin pH aralığının

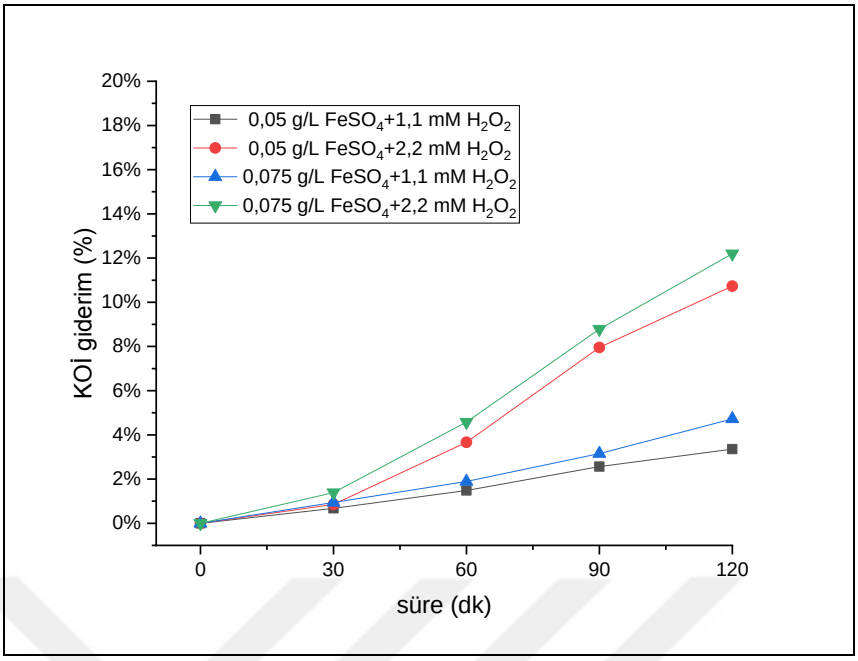
asidik olduğunu belirttiği çalışmasında, pH 3 sabit tutulup demir ve H_2O_2 dozları değitirilmiştir. Aynı çalışmada optimum $FeSO_4$ dozunun 40 mg/L ve H_2O_2 40 mg/L olduğu ve bu şartlar altında %92 KOİ giderim verimi elde edildiği raporlanmıştır. (Yonar, 2005).

Literatürde yeralan bu bilgiler ışığı altında farklı demir dozları ve H_2O_2 miktarlarının renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkilerinin incelenmesi tez çalışması kapsamına alınmıştır.

H_2O_2 dozu denemesinde 0,05 g/L $FeSO_4$ ile 1,1 mM H_2O_2 ve 2,2 mM H_2O_2 ayrı ayrı denendiğinde yüzde renk giderimi sırasıyla %76 ve %80, KOİ giderimi ise %3 ve % 10 olarak hesaplanmıştır. 0,075 g/L $FeSO_4$ ile 1,1 mM H_2O_2 ve 2,2 mM H_2O_2 denemelerinde ise yüzde renk giderimi sırasıyla %80 ve %88, yüzde KOİ giderimi ise %4 ve %12 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



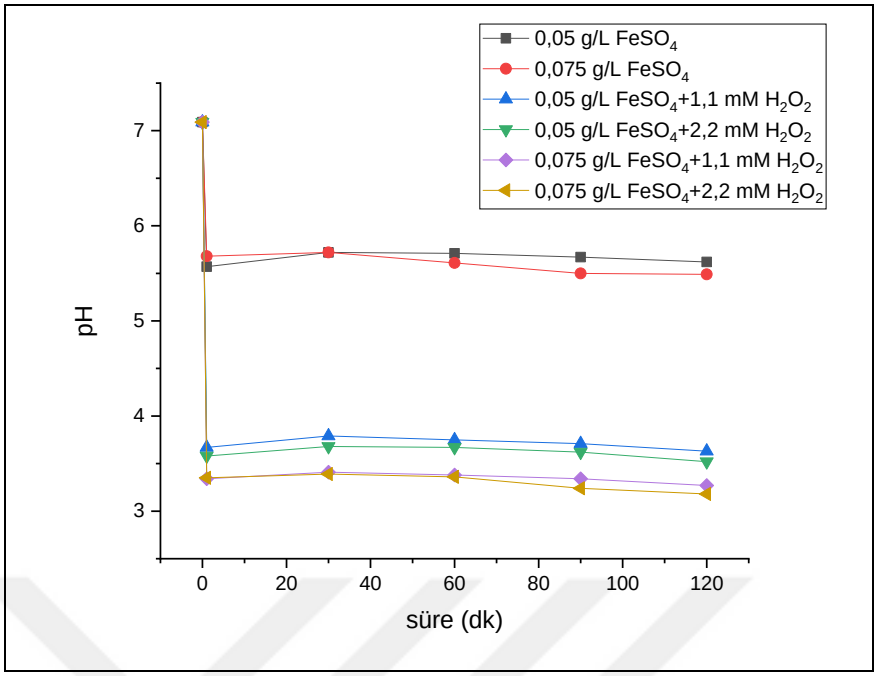
Şekil 4. 3. Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)



Şekil 4. 4. Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Bulgular değerlendirildiğinde, bütün denemelerde H_2O_2 eklendikten oluşan $OH^{\bullet}$ radikallerinin ortamdaki boyanın çiftli bağlarını ilk 30 dk içerisinde parçalayarak %60'tan fazla renk giderimi sağladığını, ancak KOİ gideriminde tek başına yeterli olmadığını göstermiştir.

Deneysel çalışmalarda yapılan pH analizinde elde edilen bulgular sonucunda (Şekil 4.5) H_2O_2'nin atık suyun pH'ını düşürerek renk ve KOİ giderim verimini arttırdığı görülmüştür.



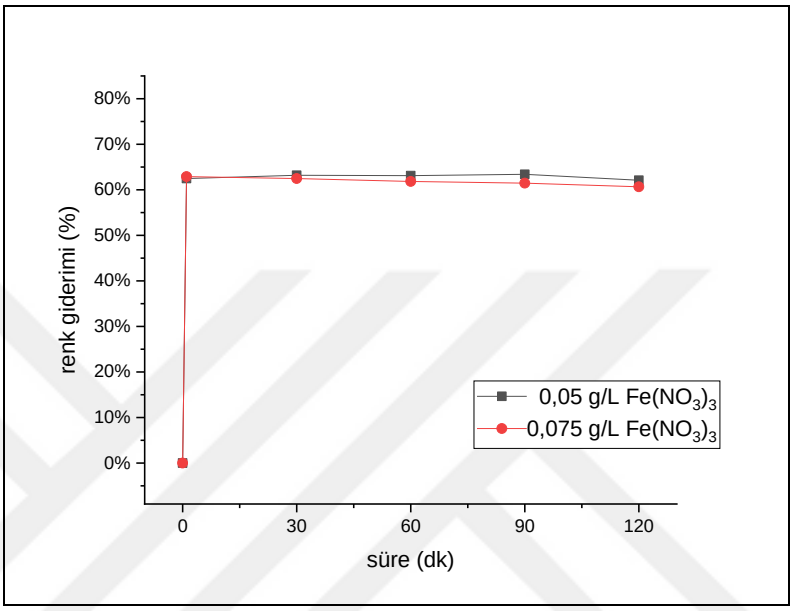
Şekil 4. 5. Fenton prosesinde pH'nın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Sadece $FeSO_4$ eklenerek yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH 5'in üzerinde olması ve diğer fenton denemelerine göre giderim veriminin daha düşük olması, asidik pH da çalışmanın Fenton prosesinde etkin olduğu göstermiş olup sonuçlarımzın Yonar (2005)'ın çalışması ile örtüştüğünü göstermektedir.

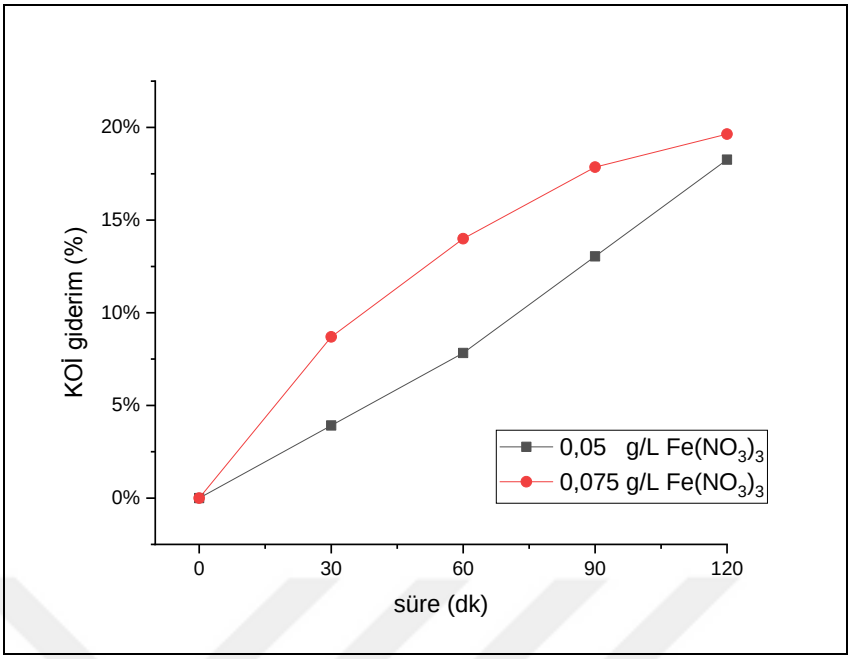
4.2. Fenton-Benzeri Proses

Boyar madde gideriminde başarılı sonuçlar elde edilebilen Fenton prosesine alternatif olarak kullanılabilen bir diğer proses Fenton-benzeri prosestir (Wang ve ark.,2010). Çalışmada Procion Blue H-EXL ile yapılan Fenton-benzeri prosesi denemelerinde +3 değerlikli $Fe(NO_3)_3$ kullanılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L ve hacmi 500 ml'dir. Bu proses, $Fe(NO_3)_3$ kullanılarak Fenton prosesine benzer şekilde uygulanmıştır. $Fe(NO_3)_3$ dozu 0,05 g/L ve 0,075 g/L olarak seçilmiş ve dozları ile birlikte H_2O_2 konsantrasyonları (1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2) denenerek 30 dk aralıklarla numune alınarak 120.dk'da çalışma sonlandırılmıştır. Alınan numunelerde pH, sıcaklık, renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

Fenton-benzeri proseste $Fe(NO_3)_3$ dozunun etkisini görebilmek için başlangıçta 0,05 g/L ve 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ sentetik atık sudaki etkisi gözlemlenmiştir. Bu dozların 120. dk sonunda renk giderim verimi sırasıyla %62 ve %60, KOİ giderimi ise %19 ve %18 olarak hesaplanmış olup Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



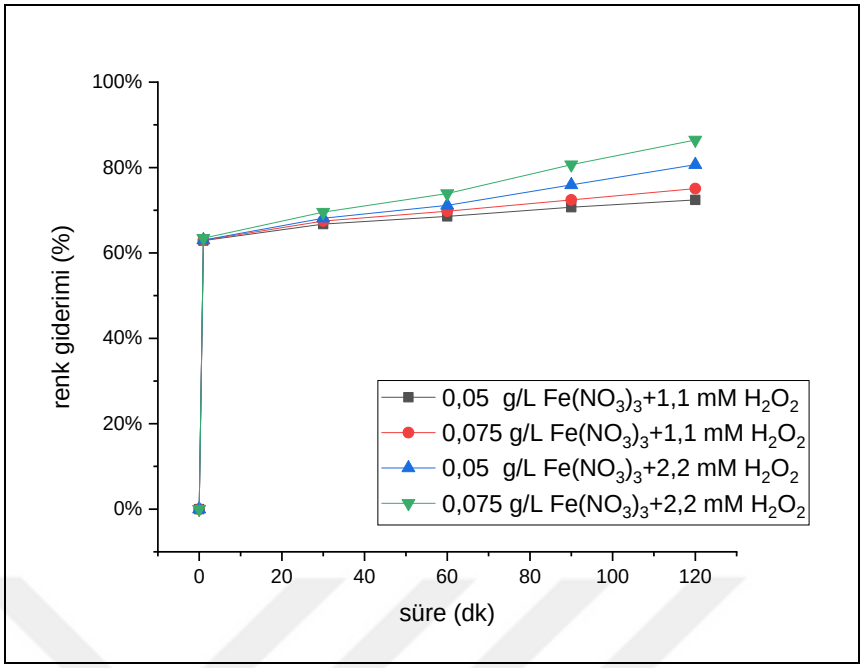
Şekil 4. 6. Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$)



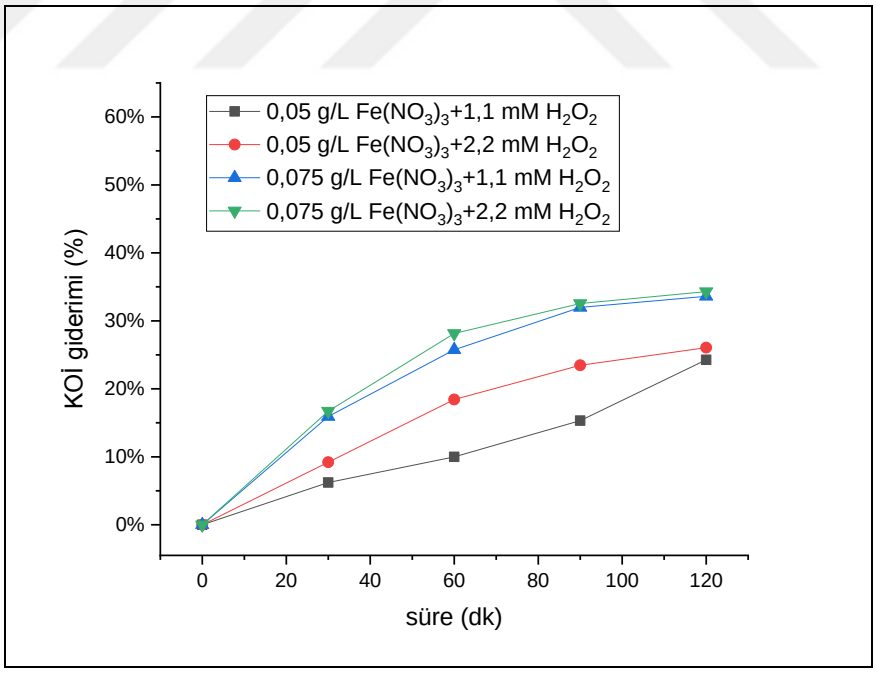
Şekil 4. 7. Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$)

H_2O_2 eklenmeden yapılan denemelerde renk gideriminin Fenton prosesine nazaran Fenton-benzeri proseste yaklaşık 5 katlık bir arışla %60'a çıktığı görülmüştür. Bu durum Fan ve ark. (2009)'nın çalışmalarında bildirdiği, Fenton-benzeri proseslerde demirin kuvvetli bir indirgeyici oluşu, azo boyar maddelerin azo bağlarını bozması ve boyar madde moleküllerini ayırarak renk giderimi verimi arttırması ile açıklanabilir.

$Fe(NO_3)_3$ dozu 0,05 g/L olarak sabit tutulup H_2O_2 derişimi 1,1 mM ve 2,2 mM olacak şekilde yapılan denemelerde ise renk giderimi sırasıyla %72 ve %75 ve KOİ giderimi ise %24 ve %26 olarak hesaplanmıştır. 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ sabit tutularak yapılan 1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2 doz denemesinde ise renk giderimi %80 ve %86, KOİ giderimi %33 ve %34 olarak bulunmuştur.

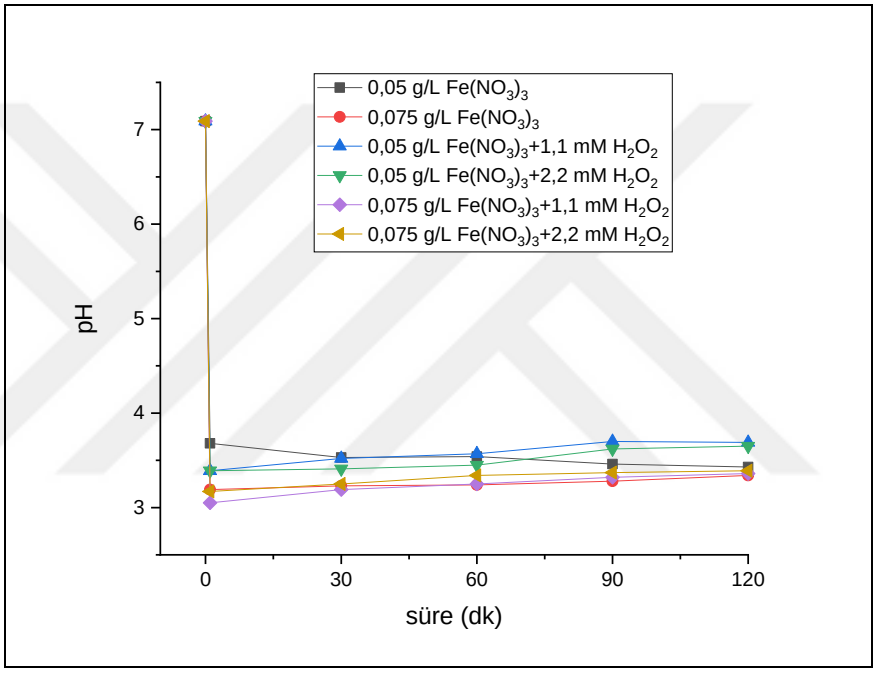


Şekil 4. 8. Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)



Şekil 4. 9. Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Deneysel çalışmalarda çözelti ortamına $Fe(NO_3)_3$ eklenmesiyle birlikte pH'nın hızla düştüğü ve pH 3-4 aralığında kaldığı görülmüştür (Şekil 4.10). Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 gösterildiği gibi Fenton-benzeri prosesin zamana bağlı pH değişimi incelendiğinde Fenton prosesine göre daha asidiktir. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerin asidik ortamda giderim veriminin arttığı bilinmekte olup (Yonar, 2005), herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan devam eden bu deneylerde elde edilen yüksek renk giderim veriminin pH'nın bir fonsiyonu olduğu kanısına varılmıştır.

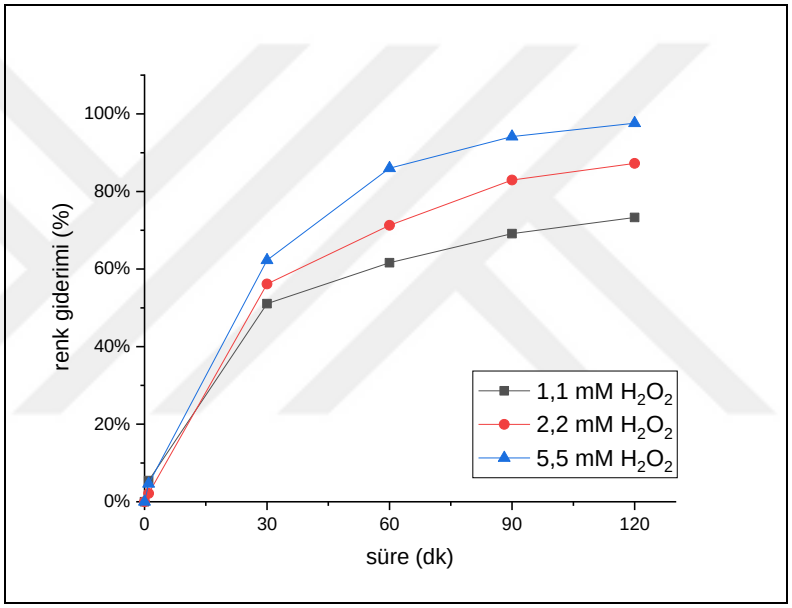


Şekil 4. 10. Fenton-benzeri proseste pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

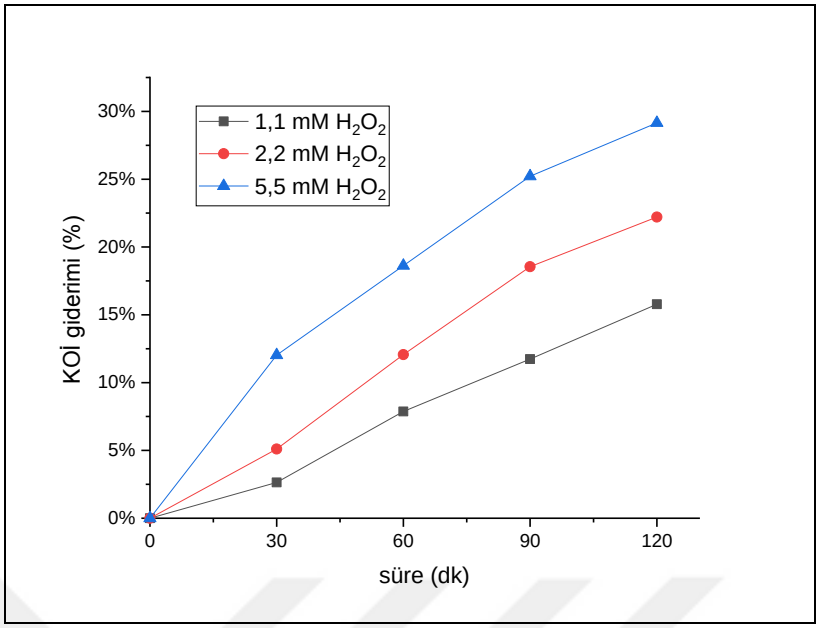
4.3. H_2O_2/UV Prosesi

H_2O_2/UV prosesinde, UV ışıması altında H_2O_2'nin kendi ara ürünü olan $OH^{\bullet}$ radikallerine parçalanması sağlanmış, böylelikle su ortamında artan $OH^{\bullet}$ radikallerinin Procion Blue H-EXL'nin parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak sabit tutulmuş ve H_2O_2 konsantrasyonu 1,1-5,5 mM aralığında olacak şekilde değiştirilmiştir. Başlangıç pH'ı 7,09, KOİ 122 mg/L'dir. Sıcaklık 25 °C'de sabit tutulmuştur. UV ışıması başlatıldıktan sonra 30 dk aralıklarla alınan numunelerde pH, sıcaklık, renk, kalıntı peroksit ve KOİ analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.12'de görüldüğü üzere H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla KOİ giderim verimi artmıştır. 1,1 mM H_2O_2 için 30. dk' da renk ve KOİ giderimi sırasıyla %51 ve %2 iken 120. dk sonunda renk ve KOİ giderimi %73 ve %15'e yükselmiştir. Uygulanan 2,2 mM H_2O_2'de ise 30. dk'da renk ve KOİ giderimi %56 ve %5'ten 120. dk sonunda renk ve KOİ giderimi %87 ve %22 olmuştur. 5,5 mM H_2O_2 dozu ile yapılan denemelerde en yüksek renk giderim verimine 30. dk'da %62 ve 120 dk sonunda %97 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada KOİ giderim verimi ise 120 dk sonunda %29 olarak ölçülmüştür.

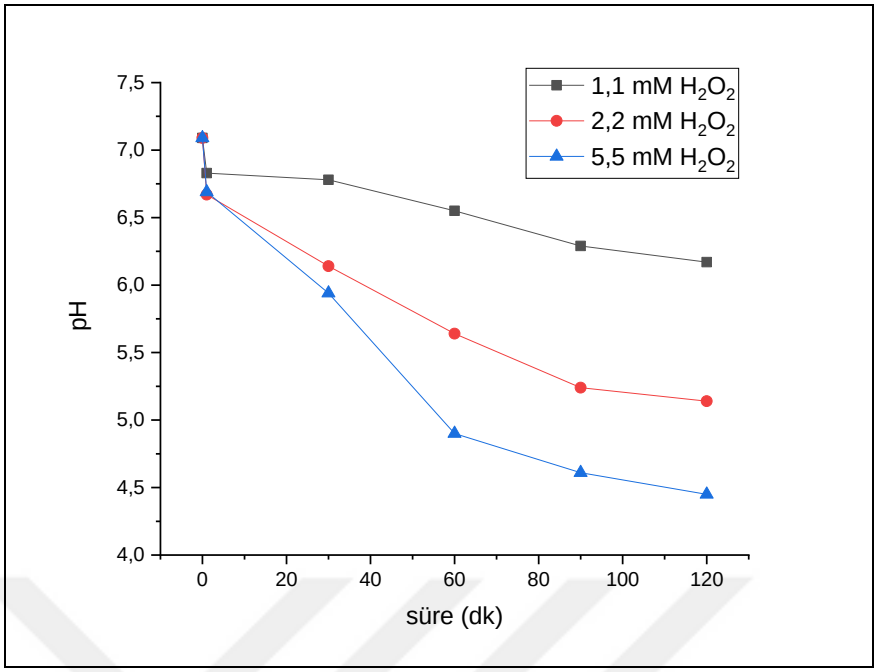


Şekil 4. 11. H_2O_2/UV prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2)



Şekil 4. 12. H_2O_2/UV prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2)

Yürütülen tez çalışmasına benzer nitelikte, Mahmoodi ve ark. (2006) Acid Red 14 boya ile gerçekleştirdikleri çalışmada 3 mM-12 mM aralığında H_2O_2 kullanımını incelemişlerdir. H_2O_2 varlığında UV ışınının H_2O_2'den $OH^{\bullet}$ radikallerini oluşturduğunu ve $OH^{\bullet}$ radikallerinin artmasıyla atık sudaki bozunma miktarının arttığını raporlamışlardır. Ayrıca çalışmalarında parçalanmada etkin mekanizmanın $OH^{\bullet}$ radikalinin boyadaki N=N bandını kırmasıyla elde ettiği belirtilmiştir (Mahmoodi ve ark., 2006). Tez çalışması kapsamında elde edilen bu sonuçlarımızın Mahmoodi ve ark. (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile uyum içerisinde oduğu görülmektedir. Benzer şekilde, Aleboyeh ve ark. (2003) Acid blue 74 boyası ile yaptıkları çalışmada, boyanın bozunmasının H_2O_2'nin bozunma hızı pH değerlerine göre değişebildiğini ve proses verimini etkileyebileceğini bildirmişlerdir. Alkali koşullar altında H_2O_2'nin kararsız bir yapıya dönüştüğü ve H_2O_2'nin bozunduğunu belirten Aleboyeh ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada pH'ın 4,5-5,5 aralığında boyanın bozunma verimin arttığını raporlamışlardır. Şekil 4.13'te verilen pH değişim grafiği incelendiğinde H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça atık sudaki H^+ iyonlarının arttığı ve bu nedenle pH'ın düştüğü gözlemlenmiştir. Asidik ortamda gerçekleşen proses sonucunda elde edilen bulguların Aleboyeh ve ark. (2003)'nın çalışması ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4. 13. H_2O_2/UV prosesinde pH'ın zamana bağlı değişimi (1,1-5,5 mM H_2O_2)

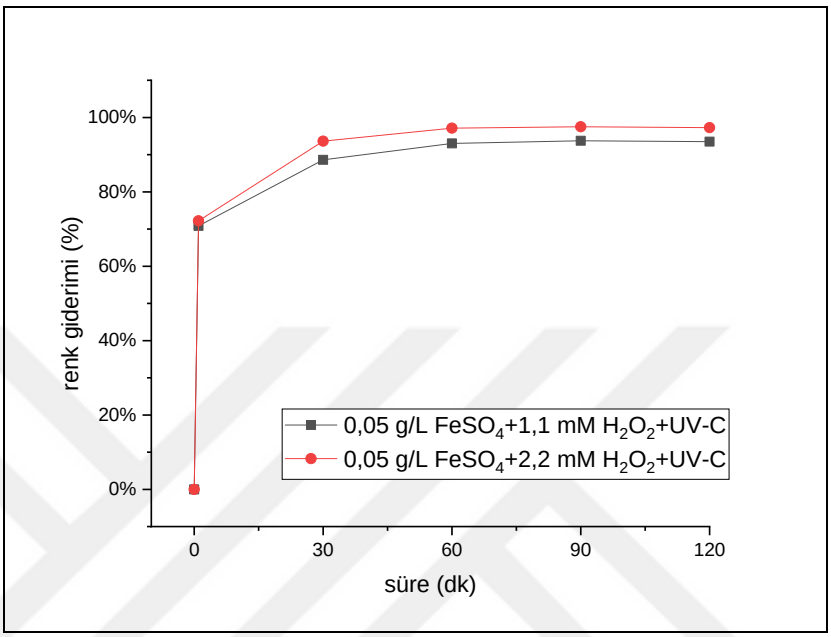
KOİ ve renk giderimi açısından bu set deneyler değerlendirildiğinde her ne kadar H_2O_2 dozunun arttırılmasının etkileri olsada etkinin büyük olmaması göz önüne alınarak devam eden çalışmalar 1,1 ve 2,2 mM H_2O_2 dozları kullanılarak devam edilmiştir.

4.4. Foto-Fenton Prosesi

Foto-Fenton prosesleri ve Fenton prosesleri benzer bir çalışma mekanizmasına sahiptir. Foto-Fenton prosesinde H_2O_2 varlığında ortamdaki ışık yardımıyla enerji sağlanarak foton üretimini arttırıcı etki sağlamaktadırlar (Perez ve ark., 2002). Çalışmada konsantrasyonu 100 mg/L, hacmi 500 ml olan sentetik atık su üzerinde Foto-Fenton denemeleri yapılmıştır. 30 dk aralıklarla alınan numunelerde pH, sıcaklık, renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda 0,05-0,075 aralığında olmak üzere iki farklı $FeSO_4$ dozu, 1,1-2,2 mM olmak üzere iki farklı H_2O_2 dozu kullanılmıştır.

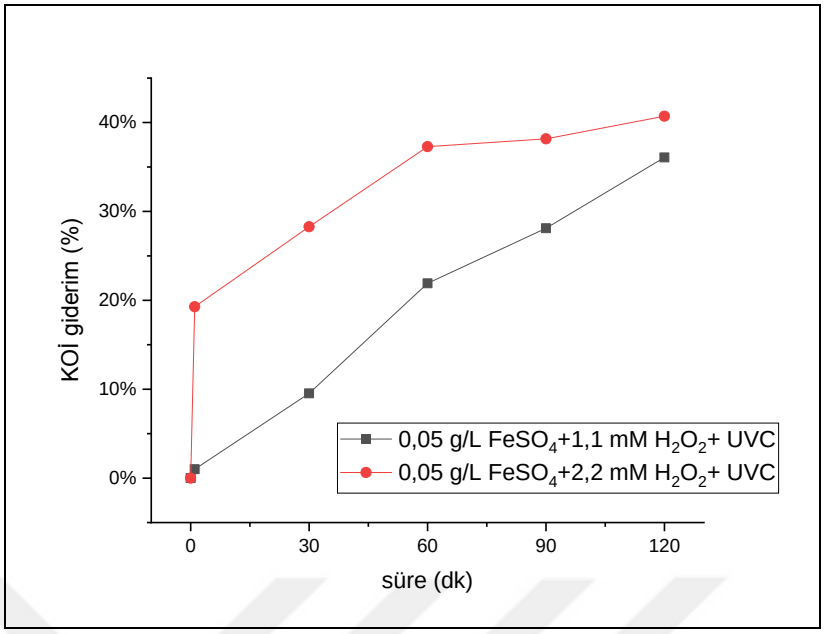
$FeSO_4$ konsantrasyonu 0,05 g/L sabit tutulup 1,1-2,2 mM H_2O_2 derişimi ile Foto-Fenton denemeleri başlatılmıştır. H_2O_2 derişimi 1,1 mM olarak eklenen Foto-Fenton denemesinde renk giderimi ilk 30 dk'da %88 olup KOİ giderimi %10 olarak hesaplanmıştır. Deney süresi sonunda ise renk giderimi %93 ve KOİ giderimi %36'ya

yükselmiştir. H_2O_2 derişimi arttırıldığında (2,2 mM) renk giderim ve KOİ giderim verimi artmış olup 30. dk'da %72 olan renk giderimi 120. dk sonunda %97'ye, KOİ giderimi ise %28'den %40' yükselmiştir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15).



Şekil 4. 14. Foto-Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,05 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

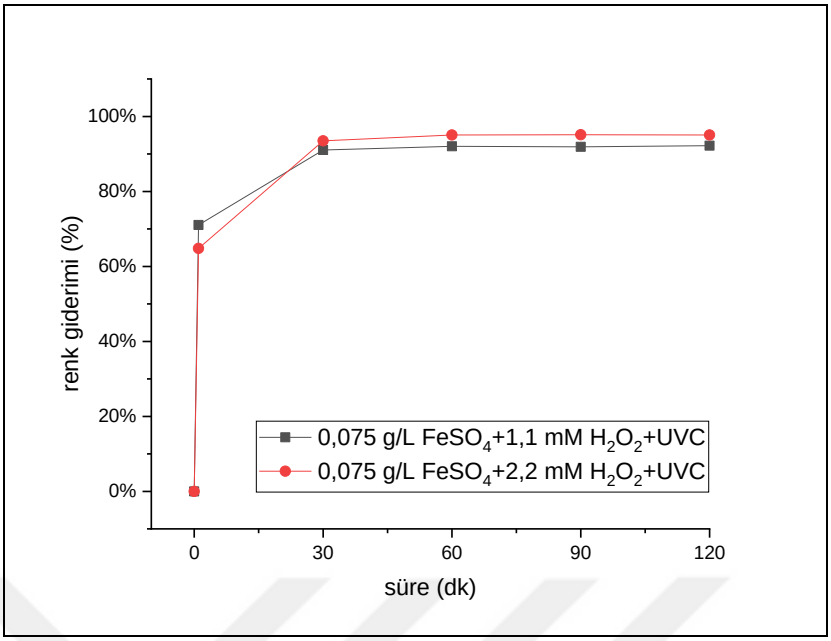
Demir dozunun 0,05 g/L sabit tutulduğu bu deney seti karşılaştırıldığında renk gideriminin her iki H_2O_2 konsantrasyonu içinde ilk 30 dk sonunda elde edildiği söylenebilir. KOİ giderim verimlerinin ise her iki H_2O_2 konsantrasyonu 120 dk reaksiyon sonunda yükseldiği ve birbirlerine oldukça yakın verim gösterdiği görülmüştür.



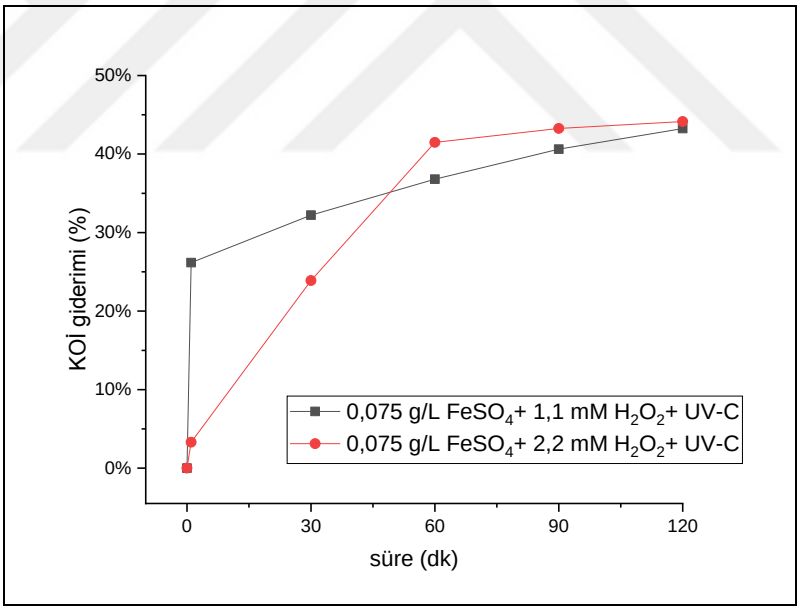
Şekil 4. 15. Foto-Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Devam eden çalışmalarda demir dozu $FeSO_4$ dozu 0,075 g/L olacak şekilde arttırılarak 1,1 ve 2,2 mM H_2O_2 sabit tutularak demir dozunun etkisi renk ve KOİ giderim verimi üzerinden incelenmiştir. 0,075 g/L sabit demir dozunda gerçekleştirilen her iki H_2O_2 dozunda renk giderimi ilk 30 dk'da %90'ın üzerine çıkmış olup 120. dk'nın sonunda 1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2 için sırasıyla renk giderimi %92 ve %95 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.16). Demir dozunun artmasıyla renk giderim veriminin daha fazla artması beklense de renk gideriminde beklenilen etki görülmemiş olup bu durum çözelti ortamına salınan demirden kaynaklı bir renk oluşması ile açıklanmıştır.

Her iki H_2O_2 dozunda da KOİ giderimi, ilk 30 dk da ortalama %20'nin üzerine çıkmıştır. Deney süresi sonunda ise 1,1 mM H_2O_2 için KOİ giderimi %43 ve 2,2 mM H_2O_2 için KOİ giderimi %44 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 16. Foto-Fenton prosesinde rengin zamana bağlı değişimi (0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

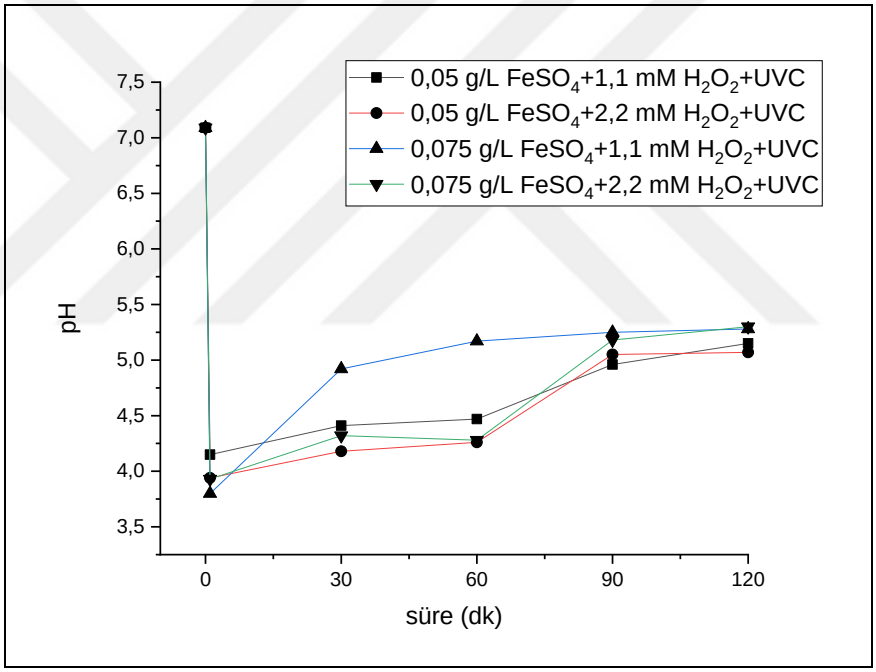


Şekil 4. 17. Foto-Fenton prosesinde KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Sreeja ve Sosamony (2016), yaptıkları çalışmada 10 mg/L Fe^{2+} dozu ile %45 KOİ, %81 renk giderim oranı sağladığını bildirmiştir. Mahdad ve ark. (2016), tarafından gerçekleştirilen çalışmada demir dozunun 0,75 g/L Fe^{2+} gibi yüksek bir değerde

gerçekleştirdikleri çalışmada 1 ml H_2O_2/L uygulayarak %69,6 KOİ ve %84 renk giderimi elde etmişlerdir. Tez çalışması süresince deneysel çalışmalar sonucu elde ettiğimiz bulgular ışığında uygulanan H_2O_2 konsantrasyonları ve Fe^{2+} konsantrasyonları farklı olduğu halde giderim verimlerinin benzer olduğu görülmektedir.

Şekil 4.18'de görüldüğü üzere yapılan Foto-Fenton denemelerinde pH ilk 30 dk içerisinde düşmüş olup sonrasında proses sonuna kadar artış gözlemlenmiştir. Bu da atık sudaki OH^- iyonlarının artması ile pH'ın artması ile açıklanabilir. Mahdad ve ark. (2016) Foto-Fenton prosesinde asidik ortamda giderim veriminin arttığını belirtmiş olsalar da yürütülen deneysel çalışmalarda pH'ın etkisinin demir ve H_2O_2 konsantrasyonlarına göre daha az etkilediği söylenebilir.



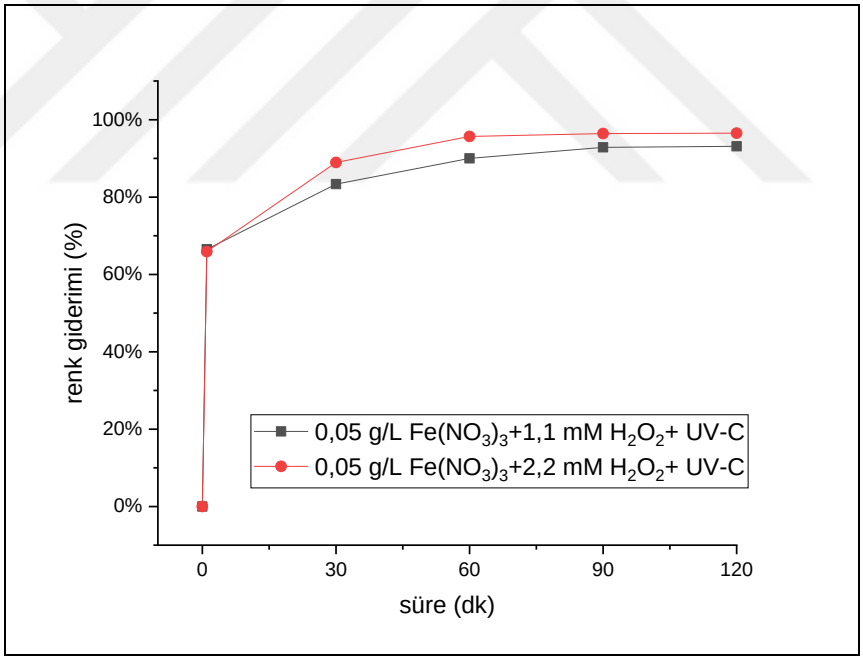
Şekil 4. 18. Foto-Fenton prosesinde pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $FeSO_4$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

4.5. Foto-Fenton-Benzeri Proses

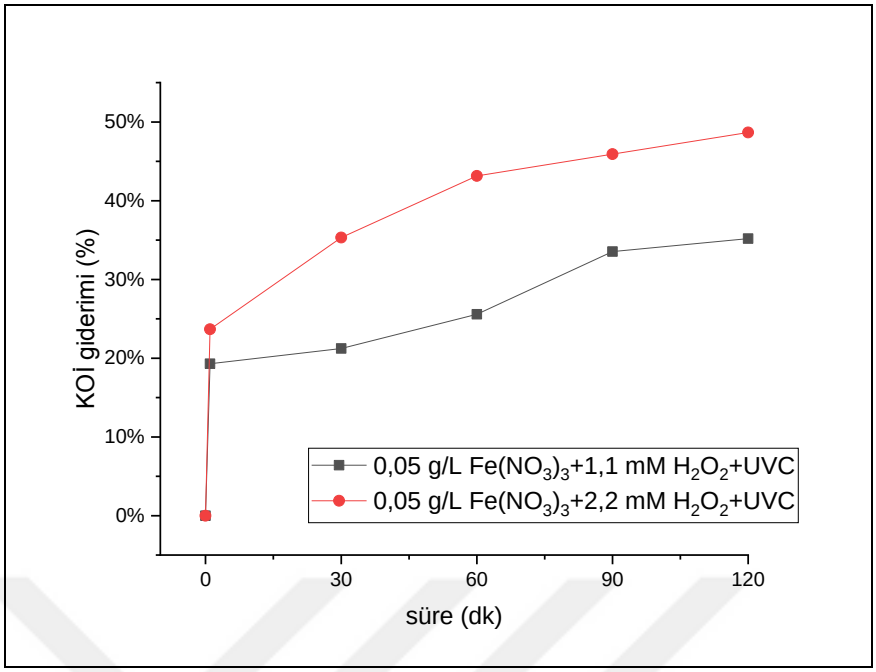
Foto-Fenton-benzeri prosesinde Fe^{3+}'ün foto indirgenmesi sırasında ek olarak $OH^{\bullet}$ radikali oluşur. Oluşan Fe^{2+} iyonları da H_2O_2 ile reaksiyona girerek tekrar Fe^{3+} oluştururlar. Bu süreç döngü halinde devam etmektedir (Bauer ve ark., 1999; Arslan,

2000; Chen ve ark., 2001; Yonar,2005). Procion Blue H-EXL'nin parçalanmasında bu proses etkileri incelenmiş olup bu proses için $Fe(NO_3)_3$ kullanılmıştır. Bu çalışmalarda 0,05-0,075 aralığında olmak üzere iki farklı $Fe(NO_3)_3$ dozu, 1,1-2,2 mM olmak üzere iki farklı H_2O_2 dozu kullanılmıştır. Konsantrasyonu 100 mg/L, hacmi 500 ml olan boya çözeltisinden 30 dk periyotlarla numune alınarak pH, sıcaklık, renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

Başlangıç $Fe(NO_3)_3$ dozu 0,05 g/L olacak şekilde sabit tutulmuş, 1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2 dozlarında denemeler yapılmıştır. 1,1 mM H_2O_2 dozu denemesinde ilk 30 dk içerisinde %66 renk giderimi olup 120. dk sonunda %93'e yükselmiştir. Aynı deneme için KOİ giderimi ilk 30 dk'da %21 iken 120. dk sonunda %35'e ulaşmıştır. H_2O_2 dozu 2,2 mM'a çıkarıldığında ise 120. dk sonunda renk ve KOİ giderimi sırasıyla %96 ve %48 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19).



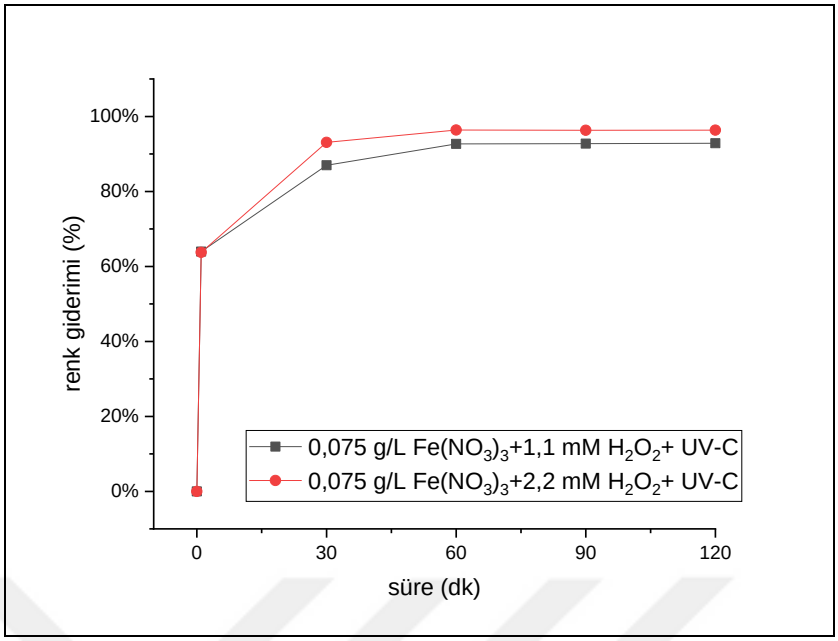
Şekil 4. 19. Foto-Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,05g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)



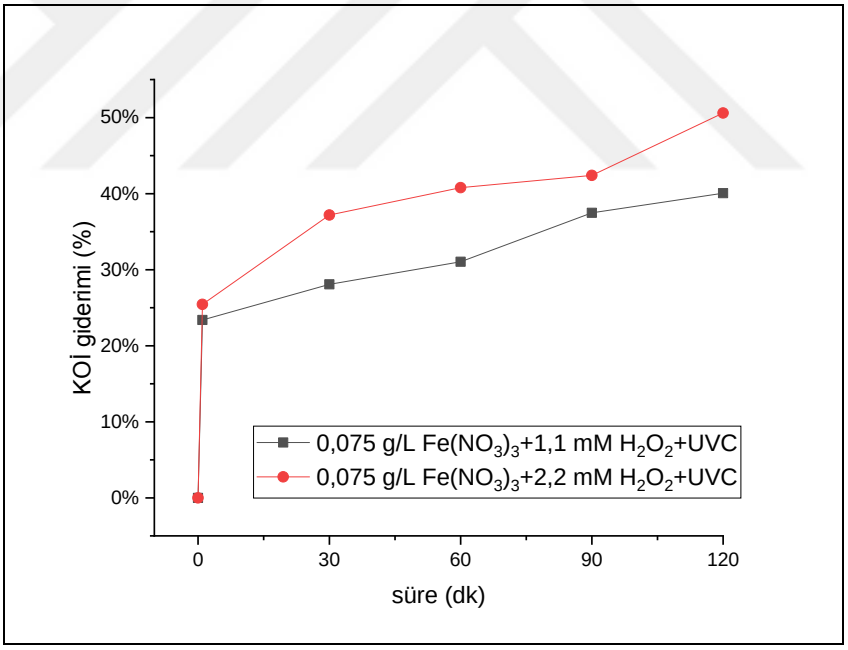
Şekil 4. 20. Foto-Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,05g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Artan H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderimi üzerinde önemli bir etsisi olmasa da KOİ giderim verimnin artan H_2O_2 konsatrasyonuyla arttığı görülmüştür.

Devam eden çalaışmalarda $Fe(NO_3)_3$ dozu 0,075 g/L'ye çıkarılarak, 1,1 mM ve 2,2 mM H_2O_2 derişimleri ile yapılan çalışmalarda renk ve KOİ giderim verimleri Şekil 4.24 ve Şekil 4.21'te verilmiştir. 1,1 mM H_2O_2 dozu için 120. dk sonunda renk ve KOİ giderimleri sırasıyla %93 ve %40, iken 2,2 mM H_2O_2 dozu için 120. dk sonunda renk ve KOİ giderimi sırasıyla %96 ve %50 olarak bulunmuştur.



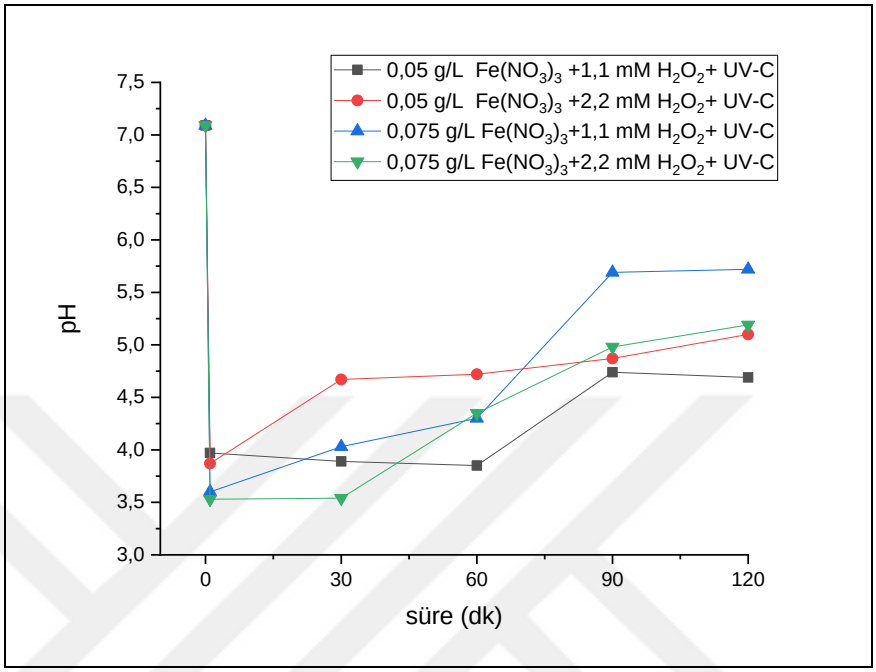
Şekil 4. 21. Foto-Fenton-benzeri proseste rengin zamana bağlı değişimi (0,075g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)



Şekil 4. 22. Foto-Fenton-benzeri proseste KOİ'nin zamana bağlı değişimi (0,075g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

Proseste başlangıçta pH'ın düşmesi ve sonrasında giderek artması atık sudaki OH^- iyonlarının artması ile açıklanabilir (Şekil 4.28). Foto-Fenton prosesine benzer olarak bu proseslerin asidik ortamda gerçekleştiği birçok araştırmacı tarafından raporlanmıştır.

Ancak yapılan denemeler sonucu elde edilen bulgular sonucunda pH'ın H_2O_2 ve Fe^{3+}'e göre etkisinin daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.23. Foto-Fenton-benzeri proseste pH'ın zamana bağlı değişimi (0,05-0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$, 1,1-2,2 mM H_2O_2)

4.6. Mikroalgal Arıtım

Mikroalgal biyokütle yetişticiliğinde önemle yeralan parametreler arasında kullanılan mikroalg türü, büyüme ortamı ve ortam koşulları yer alamaktadır (Keriş-Şen 2016). Büyüme ortamının pH, tuzlululuk, besi içeriği ve özellikle toksik maddde içeriğine bağlı olarak büyümenin değişim gösterdiği ve yine ortam şartlarına bağlı olarak mikroalglerin depo materyali (lipit, karbonhidrat, protein lipit vb) sentezinin değiştiği raporlanmıştır (Huang ve ark.,2010; Park, 2015; Keriş-Şen 2016).

Tez çalışması kapsamında İOP'inde ön arıtımı sağlanan boya atıksuyunun mikroalgal büyümede kullanılabilir bir besi oratmı olma durumu incelenmiş içeriğindeki parçalanmış maddelerin bir besi olarak mikroalgler tarafında ele alınma durumu takip edilmiştir.

Mikroalgal arıtım denemeleri için ön arıtımı yapılan atık sular ve deneysel çalışmadaki kodları ve kod üzerinden ölçülen başlangıç pH değerleri ve kontrol besi yeri pH değeri gözetilerek ayarlanan pH değerlerini çizelge Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Kullanılan atık suların deneysel çalışmalardaki kodları, orijinal ve ayarlanan pH değerleri

Besi çözeltisi	Kod	pH
BG 11	Kontrol 1	7,15
BG 11	Kontrol 2	7,16
Atık su 0,075g/L $FeSO_4$/2,2 mM H_2O_2/UVC	Set 1	6,25
0,075g/L $Fe(NO_3)_3$/2,2 mM H_2O_2/UVC	Set 2	6,09
0,075g/L $FeSO_4$/2,2 mM H_2O_2/UVC	Set1-pH	7,15
0,075g/L $Fe(NO_3)_3$/2,2 mM H_2O_2/UVC	Set 2-pH	7,13

Kontrolset deneyleri orijinal BG11 besi reçetesine göre hazırlanmıştır. Diğer taraftan ön arıtımı İOP ile sağlanan atıksu içeriği kullanılarak BG11 besi yeri hazırlanmış ancak BG11 orijinal reçetesinde bulunan demir tuzu, kullanılan atısu gözetilerek besi ortamından çıkarılmıştır. Bu bağlamda FeSO4 kullanılarak hazırlanan Set1, set1-pH çözeltilerinde 0,027g/L demir bulunmakta, $Fe(NO_3)_3$ kullanılarak hazırlanan Set2, set2-pH çözeltilerinde 0,017 g/L demir bulunmaktadır.

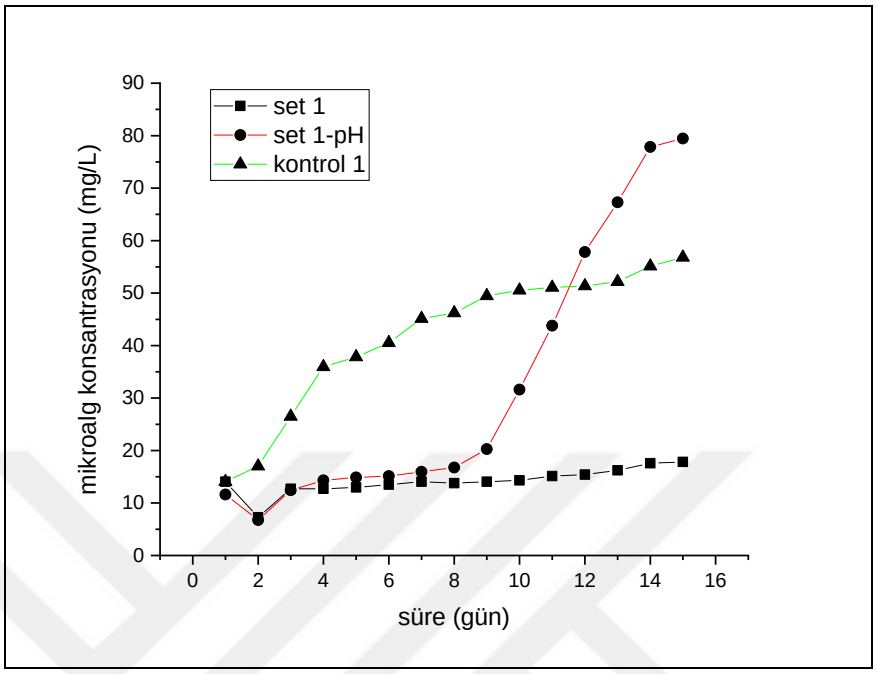
Hazrlanan atıksu içerisine %10 aşı kültürü eklenmiş olup aşı sonrası atıksu içeriğinde yaklaşık 15mg/L mikroalgal biyokütle bulunmaktadır. Ekimi yapılan setlerin 24 saat aralıklarla optik yoğunluk ve pH analizleri yapılmıştır.

Absorbans ile konsantrasyon arasındaki korelasyona dayalı değişimi gösteren Şekil 3.6'dan yararlanılarak bu ikideğer arasındaki matemetiksel ifade Denklem 4.1 elde edilerek mikroalg konsantrasyonu kütle olarak hesaplanmıştır.

$$y = 0{,}0038x \qquad \text{Denklem 4.1}$$

Bu denlemde, y: Okunan Absorbans değeri (685nm), y: mikroalg konsantrasyonu (mg/L) ifade etmektedir.

Set1, set1-pH ve Kontrol-1 deney setlerine ait zamana bağlı mikroalgal büyümeye Şekil 4.24'da gösterilmektedir.



Şekil 4. 24. Set 1, set 1-pH ve kontrol 1'e ait mikroalgal büyümenin zamana bağlı değişimi

Kontrol-1 deney seti ile eş zamanlı olarak başlatılan set1 ve set1-pH deyleri kıyaslandığında, kontrol ortamınında yetiştirilen mikroalgal biyokütlenin adaptasyon fazının hızla gerçekleştiği ve ikinci günün sonunda biyokütle konsantrasyonunun yaklaşık iki katına uluştığı tespit edilmiştir. Kontrol seti deneyinde logaritmik büyüme fazının 7 gün süreyle devam ettiği ve sonrasında sabit büyüme fazına geçtiği görülmüştür.

Günlük biyokütle konsantrasyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak deneylerde kullanılan mikroalglerin logaritmik büyüme fazındaki özgül büyüme hızları (μ),

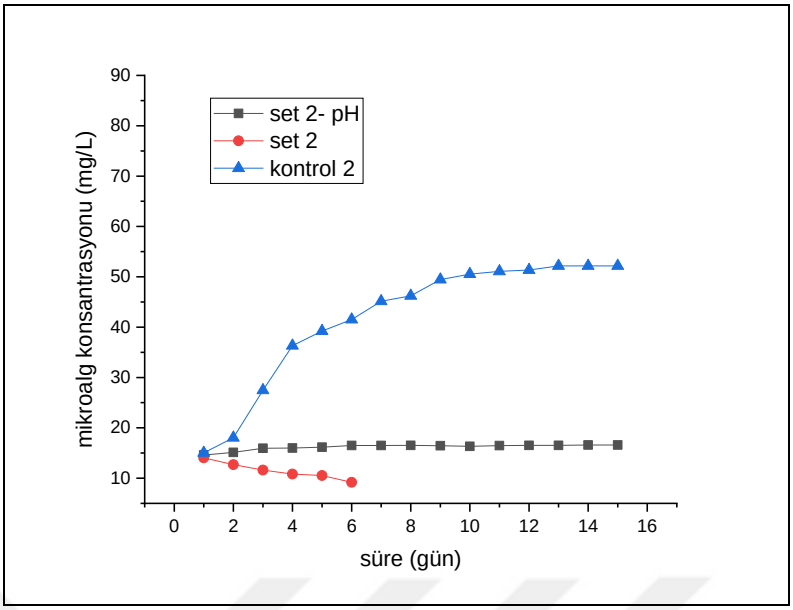
$$\mu = \frac{ln\,(X) - ln\,(X_0)}{t - t_0} \tag{4.2}$$

formülü kullanılarak her reaktör için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Burada μ özgül büyüme hızını (gün^{-1}), X_0 ve X logaritmik fazın başındaki ve sonundaki biyokütle konsantrasyonlarını (mg/L), t_0 ve t yine logaritmik büyümenin başladığı bittiği süreleri (gün) ifade etmektedir. Kontrol 1 deney seti için özgül büyüme hızı 0,24 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır.

pH ayarlaması yapılmadan başlatılan deney seti olan Set 1 başlangıç mikroalg konsantrasyonu 15. günün sonunda 17 mg/L olarak hesaplanmıştır. İncelenen zaman aralığında mikroalgal büyüme gözlenmemiş olsa da sabit olarak kaldığı görülmüştür. Bu durum bu set için adaptasyon fazının tamamlanmadığı anlamına gelmektedir.

Orijinal pH değerinin Kontrol 1, set pH değerine taban alınarak pH 7,15 ayarlması yapılarak devam eden set1-pH deney setinde de mikroalgal biyokütlenin yeni ortama adapte olması yaklaşık 8 gün sürmüştür. Adaptasyon fazının tamamlandığı 8. gün itibariyle logaritmik büyüme fazına geçen mikroalgal biyokütlenin özgül büyüme hızı ise Denklem 4.2 kullanılarak 0,33 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kontrol deney seti ile kıyaslandığında daha yüksek bir büyüme elde edilmesinin sebebi parçalanarak ortamda kalan boya kalıntılarının mikroalgal biyokütle tarafından bir besi olarak ele alınmasıdır.

Diğer taraftan set 2, set 2-pH ve bu setlerle birlikte başlatılan kontrol 2 deney seti verileri Şekil 4.25' de gösterilmiştir. Bu deney setinde kontrol 2 deneyine ait mikroalgal büyüme eğiliminin Kontrol1 deneyine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Kontrol2 deneyine ait özgül büyüme hızı aynı şekilde 0,24 gün^{-1} olarak bulunmuştur. Atıksu içerisine ekim yapılan Set 2 ve Set 2-pH deney setlerinde ise beklenilenin aksine incelenen süre boyunca mikroalgal büyüme gözlenmemiştir. Bu durum ortamda mikroalgal büyüme için gerekli mikro-besin olan demirin yeterli olarak bulunmaması ve/veya $Fe(NO_3)_3$ kullanlılarak gerçekleştirilen (Foto-Fenton-benzeri) reaksiyonlar sonucu mikroalgal yaşam için gerekli maddenin ön arıtım esnasında giderilmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4. 25. Set 2, set 2-pH ve kontrol 2'e ait mikroalgal büyümenin zamana bağlı değişimi

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, boya sanayi atık sularının arıtılması için yenilikçi ve bütünleşik bir sistemin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda, boya sanayi atık sularının arıtımında Fenton, Fenton-benzeri, Foto-Fenton, Foto-Fenton-benzeri ve H_2O_2/UV proseslerinden sonra mikroalgal arıtma yöntemi kullanılarak katma değeri yüksek olan biyokütle elde edilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalara ait sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

Fenton prosesi sonucu elde edilen çalışmalarda en yüksek renk ve KOİ giderimi 0,075 g/L $FeSO_4$ ve 2,2 mM H_2O_2 birlikte uygulandığında elde edilmiştir. Bu proses sonucunda renk ve KOİ giderimi sırasıyla %88 ve %12'dir.

Fenton-benzeri proseste en yüksek giderim verimi fenton prosesindeki gibi 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ ve 2,2 mM H_2O_2 'de olup renk ve KOİ giderimi %86 ve %34'tür. Fenton-benzeri proses renk gideriminde $FeSO_4$'e çok yakın olmasına rağmen KOİ gideriminde Fenton prosesinden daha yüksek giderim verime ulaşması iki şekilde açıklanabilir: İlk olarak Fenton-benzeri proseste, pH ayarlaması yapılmadığı halde, yapılan tüm denemelerde Fenton prosesine göre daha asidiktir ve bu nedenle giderim Fenton prosesine göre daha yüksek verimle sonuçlanmış olabilir (Yonar, 2005). İkinci olarak ise, Fenton-benzeri proseste kullanılan $Fe(NO_3)_3$'ün kullanılan boyanın türüne bağlı olarak N=N bağlarını kırmak için daha etkili olmasıdır (Fan ve ark 2009)

Sentetik atık suyun renk ve KOİ gideriminde kullanılan bir diğer proses olan H_2O_2/UV prosesinde ise en yüksek giderim verimi 5,5 mM H_2O_2 derişimi ile görülmüştür. Renk ve KOİ giderimleri sırasıyla %97 ve %29'dur.

Foto-Fenton prosesinde en yüksek renk ve KOİ giderimi 0,075 g/L $FeSO_4$ ve 2,2 mM H_2O_2 'de olmuştur. Renk ve KOİ giderimi sırasıyla %95 ve %44'tür.

Foto-Fenton-benzeri proseste ise en yüksek giderim 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ ile 2,2 mM H_2O_2'de gerçekleşmiştir. Bu proseste renk ve KOİ giderimi sırasıyla %96 ve %50'dir.

Mikroalgal arıtım denemelerinde ise Foto-Fenton prosesinden 0,075 g/L $FeSO_4$ ve 2,2 mM H_2O_2 ve Foto-Fenton-benzeri prosesinden 0,075 g/L $Fe(NO_3)_3$ ile 2,2 mM H_2O_2 ile ön arıtımı yapılan atık sulara BG11 besi yeri eklenerek mikroalg ekimi yapılmıştır.

Kontrol deney setleri özgül büyüme hızları her iki set içinde 0,24 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Orijinal pH değerinin Kontrol 1, set pH değerine taban alınarak pH 7,15 ayarlması yapılarak devam eden Set 1-pH deney setinde de mikroalgal biyokütlenin yeni ortama adapte olması yaklaşık 8 gün sürmüştür. Adaptasyon fazının tamamlandığı 8. gün itibariyle logaritmik büyüme fazına geçen mikroalgal biyokütlenin özgül büyüme hızı 0,33 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kontrol deney seti ile kıyaslandığında daha yüksek bir büyüme elde edilmesinin sebebi parçalanarak ortamda kalan boya kalıntılarının mikroalgal biyokütle tarafından bir besi olarak ele alınmasıdır.

Set 2 deney setinde çözelti içerisinde yeterli miktarda demir bulunmaması nedeniyle beklenilen mikroalgal büyüme gerçekleşmemiştir. Mikroalgal biyokütle bu noksan besi ortamına adaptasyonunun henüz tamamlanamamış olduğu sabit devam eden biyokütle konsantrasyonu ile açıklanmıştır.

Bütün bu sonuçlarla birlikte tez çalışması boyunca uygulanan "bütünleşik sistemin" katma değeri yüksek mikroalgal biyokütle yetiştiriciliğinde uygulanabilir bir sistem olarak ele alınabileceği kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

Abo- Elela, S. I., El- Gohary, F. A., Ali, H. I., & Wahaab, R. S. A., 1988. Treatability studies of textile wastewater. Environmental Technology, 9(2), 101-108.

Aitken, D., & Antizar-Ladislao, B., 2012. Achieving a green solution: limitations and focus points for sustainable algal fuels. Energies, 5(5), 1613-1647.

Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., & Moussa, Y., 2003. Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H2O2. Environmental Chemistry Letters, 1(3), 161-164.

Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Castro-Silva, S., & Quinta-Ferreira, R. M., 2016. Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters. Environmental technology, 37(19), 2524-2535.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today 53 (1), 51e59.

Arizona Department of Environmental Quality, 1995. Arizona guidance manual for constructed wetlands for water quality improvements. Arizona Department of Environmental Quality, Arizona. 1995.

Arslan, I., & Balcioglu, I. A., 2000. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes. Desalination, 130(1), 61-71.

Arslan-Alaton, I., & Alaton, I., 2007. Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 68(1), 98-107.

Azbar, N. U. R. İ., Yonar, T., & Kestioglu, 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(1), 35-43.

Bailey, P. S., & Bath, S. S., 1957. Ozonolyses of 1, 2-Dibenzoylpropene and 1, 2-Dibenzoylethylene. Markownikoff's Rule and the Initial Attack of Ozone on an Unsaturated System1. Journal of the American Chemical Society, 79(12), 3120-3124.

Başer, İ., İnanıcı, Y., & Boyarmadde Kimyası, M. Ü. T. E., 1990. Fakültesi Yayın 482/2, 207 s.

Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., ... & Maletzky, P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO2/UV process for waste water treatment− novel developments. Catalysis today, 53(1), 131-144.

Birgül, A., 2006. Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı (Master's thesis, Uludağ Üniversitesi).

Braun, B. Z., 1974. Light absorption, emission and photosynthesis. Botanical monographs.

Brennan, L., & Owende, P., 2010. Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. Renewable and sustainable energy reviews, 14(2), 557-577.

Chan, P. Y., El-Din, M. G., & Bolton, J. R., 2012. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. Water research, 46(17), 5672-5682.

Chang, M. W., Chung, C. C., Chern, J. M., & Chen, T. S., 2010. Dye decomposition kinetics by UV/H2O2: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. Chemical engineering science, 65(1), 135-140.

Chen GH, Lei LC, Hu XJ, Yue PL., 2003. Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater. Sep. Purif. Technol. 31, 1, 71-76

Cırık, K., Çınar, Ö., Şahinkaya, E., Uysal, Y., Başak, S., Aydoğmuş, D., ... & Yetiş, Ü., 2013. Boyar madde içeren atıksu arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı. TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.

Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., & Yentürk, A., 2008. Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyonu. Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering, 13(2).

Dolay, E., 2009. Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesiyle Arıtılması Selçuk Üniv. Fen Bil. Ens. Çevre Müh. Bölümü Y. Lisans Tezi, (s 1), 2.

Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & Abd El Bary, H. M., 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H2O2/UV and photo-Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 352-358.

Ertugay, N., 2012. Homojen Ve Heterojen İleri Oksidasyon Sistemleri İle Boyar Madde Giderim. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi.

Falkowski P.G. and . Raven J.A., 1997. Blackwater Science, London 375.

Fan, H. J., Huang, S. T., Chung, W. H., Jan, J. L., Lin, W. Y., & Chen, C. C., 2009. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification. Journal of hazardous materials, 171(1-3), 1032-1044.

Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment international, 30(7), 953-971.

Fu, F., Wang, Q., & Tang, B., 2010. Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 17-22.

Galindo, C., & Kalt, A., 1999. UV–H2O2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. Dyes and Pigments, 40(1), 27-35.

Glaze, W. H., & Kang, J. W., 1989. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Industrial & engineering chemistry research, 28(11), 1573-1580.

Gogate, P. R., & Pandit, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. Advances in environmental research, 8(3-4), 553-597.

Goldman, J. C., Porcella, D. B., Middlebrooks, E. J., & Toerien, D. F., 1972. The effect of carbon on algal growth—its relationship to eutrophication. Water research, 6(6), 637-679.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, 31(2), 145-157.

Hassaan, M. A., 2016. Advanced oxidation processes of some organic pollutants in fresh and seawater. PhD, A Thesis, Faculty of Science, Port Said University.

Hassaan, M. A., & El Nemr, A., 2017. Advanced oxidation processes for textile wastewater treatment. International Journal of Photochemistry and Photobiology, 2(3), 85-93.

Huang, G., Chen, F., Wei, D., Zhang, X., & Chen, G., 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology. Applied energy, 87(1), 38-46.

Keriş Şen, Ü. D., 2016. Mikroalglerin sudan ayrıştırılmasında ve biyoetanol üretiminde ozon ve ultrases kullanımı.

Karaer, F., Aklan, U., & Taşdemir, Y., 1998. Su kaynakları açısından atıksuların tarımda yeniden kullanımının değerlendirilmesi, I. Atıksu Sempozyumu, 22-24.

Karaoğlu, M. H., 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi.

Kılıç, M. Y., & Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması.

Külünk, A., 2000. Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Kütükcüoğlu, Ş. B., 2011. Azo boyar maddelerinin Fenton prosesi ile giderimi (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Lee, R. E., 1980. Phvcoloev.

Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. Chemical reviews, 93(2), 671-698.

Lin, S. H., & Lai, C. L., 2000. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*, *34*(3), 763-772.

Lin, S. H., & Lo, C. C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water research, 31(8), 2050-2056.

Lin, S. H., & Chen, M. L., 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. Water research, 31(4), 868-876.

Lucas, M. S., & Peres, J. A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments, 71(3), 236-244

Mahdad, F., Younesi, H., Bahramifar, N., & Hadavifar, M., 2016. Optimization of Fenton and photo-Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process. KSCE Journal of Civil Engineering, 20(6), 2177-2188.

Mahmoodi, N. M., & Arami, M., 2006. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 182(1), 60-66.

Monje-Ramirez, I., & De Velasquez, M. O., 2004. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes. Water research, 38(9), 2359-2367.

Muruganandham, M., & Swaminathan, M., 2006. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO2, UV/H2O2, UV/H2O2/Fe2+ processes—a comparative study. Separation and purification technology, 48(3), 297-303.

Papadopoulos, A. E., Fatta, D., & Loizidou, M., 2007. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. Journal of Hazardous Materials, 146(3), 558-563.

Papic, S., Vujevic, D., Koprivanac, N., Sinko, D., 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. Journal of Hazardous Materials, 164, 1137-1145.

Park, J. Y., Park, M. S., Lee, Y. C., & Yang, J. W., 2015. Advances in direct transesterification of algal oils from wet biomass. Bioresource technology, 184, 267-275.

Perez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. Applied Catalysis B: Environmental, 36(1), 63-74.

Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T., & Bux, F., 2011. Dual role of microalgae: phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. Applied energy, 88(10), 3411-3424.

Sevimli, M. F., & Sarikaya, H. Z., 2002. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 77(7), 842-850.

Shu, H.Y., Chang, M.C. and Fan, H.J., 2004. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H2O2 process and optimization of operating parameters. Journal of Hazardous Materials B113, 201-208.

Sreeja, P. H., & Sosamony, K. J., 2016. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment. Procedia Technology, 24, 217-223.

Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effulents, Textile Month, 12,52-56

Solmaz, S. K. A., Birgül, A., Üstün, G. E., & Yonar, T., 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. Coloration Technology, 122(2), 102-109.

Soltani, R. D. C., Khataee, A. R., Safari, M., & Joo, S. W., 2013. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. International Biodeterioration & Biodegradation, 85, 383-391.

Soydemir, G., Keris-Sen, U. D., Sen, U., & Gurol, M. D., 2016. Biodiesel production potential of mixed microalgal culture grown in domestic wastewater. Bioprocess and biosystems engineering, 39(1), 45-51.

Sun, S. P., Li, C. J., Sun, J. H., Shi, S. H., Fan, M. H., & Zhou, Q., 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. Journal of hazardous materials, 161(2-3), 1052-1057.

Sundrarajan, M., Vishnu, G., & Joseph, K., 2007. Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse. Dyes and Pigments, 75(2), 273-278.

Suyamboo, B. K., & Perumal, R. S., 2012. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of a basic dye by Citrullus lanatus rind. Iranica Journal of Energy & Environment, 3(1), 23-34.

Sydney, E. D., Da Silva, T. E., Tokarski, A., Novak, A. D., De Carvalho, J. C., Woiciecohwski, A. L., ... & Soccol, C. R., 2011. Screening of microalgae with potential for biodiesel production and nutrient removal from treated domestic sewage. Applied Energy, 88(10), 3291-3294.

Tony, M. A., 2020. Zeolite-based adsorbent from alum sludge residue for textile wastewater treatment. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(5), 2485-2498.

Torrades, F., & García-Montaño, 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, 184-189.

Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. Journal of environmental management, 93(1), 154-168.

Vilaseca, M., López-Grimau, V., & Gutiérrez-Bouzán, C., 2014. Valorization of waste obtained from oil extraction in Moringa oleifera seeds: coagulation of reactive dyes in textile effluents. Materials, 7(9), 6569-6584.

Yavuz, E., 2004. Tekstil atıksularında Fenton prosesi ile renk ve koi giderimi (Master's thesis, Uludağ Üniversitesi).

Yonar, T., 2005. Fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

Wu, L. F., Chen, P. C., Huang, A. P., & Lee, C. M., 2012. The feasibility of biodiesel production by microalgae using industrial wastewater. Bioresource Technology, 113, 14-18.