

## ATIKSULARDAN KOİ VE RENK GİDERİMİ: FENTON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

### COD AND COLOR REMOVAL FROM WASTEWATERS: OPTIMIZATION OF FENTON PROCESS

Elçin GÜNEŞ<sup>1\*</sup>, Mehmet Timur CİHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.  
egunes@nku.edu.tr

<sup>2</sup>İnşaat Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.  
mehmetcihan@nku.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 04.07.2014, Kabul Tarihi/Accepted: 17.10.2014  
\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2014.37928  
Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Bu çalışmada, atıksulardan Fenton prosesi ile KOİ ve renk giderimi için gerekli şartların optimizasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Çalışmada, tepki değişkenleri  $Y_1$  ve  $Y_2$  sırasıyla KOİ giderim verimi (%) ve renk giderim verimi (%), etki değişkenleri A, B ve C sırasıyla  $H_2O_2$  miktarı (mmol/L), reaksiyon süresi (sa) ve  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı olarak seçilmiştir. Deneysel tasarım olarak iki düzeyli faktöriyel tasarım kullanılmıştır. Köşe noktalarda  $2^3=8$ , merkez noktasında 3 ve toplamda  $3 \cdot (8+3)=33$  deneme noktasında ölçüm gerçekleştirilmiştir.  $H_2O_2$  miktarı (mmol/L), reaksiyon süresi (saat) ve  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı olmak üzere üç değişkenin KOİ giderim ve renk giderim verimlerine etkisi araştırılmıştır. KOİ giderme verimi ve renk giderme verimi birlikte dikkate alındığında optimum şartlar  $H_2O_2$  konsantrasyonu 8 mmol/L, temas süresi 3 sa ve  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı 2.6 olarak seçilmiştir. Bu şartlarda en yüksek KOİ giderim verimi ve renk giderim verimi sırasıyla %82 ve %93 olarak bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Fenton, Tepki yüzey yöntem bilgisi, Optimizasyon

#### Abstract

In this study, COD and color removal from wastewaters by Fenton's oxidation were investigated. In the study the response variables of  $Y_1$  and  $Y_2$  were selected as COD removal rate (%) and color removal rate(%), and efficacy variables of A, B, and C were selected as  $H_2O_2$  concentration (mmol/L), reaction time (h) and  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . The experimental design was used as a two-level factorial design. In the corner points  $2^3 = 8$ , in the center points 3 and a total of  $3 \cdot (8+3)=33$  experiments were conducted. Effect of  $H_2O_2$  concentration (mmol/L), reaction time (h) and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  molar ratio on COD removal rate and color removal rate were investigated. The optimum conditions for maximum COD removal rate and color removal rate were at  $H_2O_2$  concentration 8 mmol/L, reaction time 3 h and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  molar ratio 2.6. At optimum conditions 82% COD removal rate and 93% color removal rate were achieved.

**Keywords:** Fenton, Response surface methodology, Optimization

## 1 Giriş

Yüzeysel sulara yapılan deşarjlar özellikle tekstil endüstrisi deşarjları büyük oranda sentetik kimyasalları, boyaları, organik maddeleri, ağır metalleri ve biyolojik olarak bozunamayan kirleticileri içermektedir. Bu tip deşarjlar alıcı su ortamlarında çözünmüş oksijen eksikliğine neden olarak su kalitesini bozmakta ve yararlı kullanımını engellemektedir. Ergene Havzası'nda bulunan alıcı su ortamları da bu tip endüstriyel deşarjlarla oldukça kirlenmiş durumdadır [1]. Bölgede bulunan endüstrilerden özellikle tekstil endüstrisi atıksuları sadece klasik aktif çamur arıtma sistemi ile arıtıldığından çıkışta oldukça yüksek KOİ ve renge sahip sular alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Alıcı ortamların KOİ ve renk parametresi açısından daha fazla kirlenmemesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmış ve bölgedeki endüstrilere daha sıkı deşarj standartları getirilmesi planlanmıştır. Bu deşarj standartlarının sağlanabilmesi için bölgede uygun olan belli yerlere ortak arıtma tesisleri yapılması planlanmaktadır. Bundan dolayı bu tip atıksu karışımlarının arıtımında kullanılacak yöntemlerin optimizasyonunun sağlanması önem kazanmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ ve renk gideriminde birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden ileri oksidasyon prosesleri, toksik maddeleri giderme verimleri ve renk giderimi açısından başarılı olduğundan, öne çıkmaktadır [2]. İleri

oksidasyon prosesleri (İOP) oksidant olarak  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_2$ , peroksimonosülfat, persülfat vb. kullanan ve kirlenmiş yeraltı sularının, yüzeysel suların ve biyolojik olarak parçalanması zor organik maddeleri içeren atıksuların arıtımında kullanılan önemli arıtma prosesleridir. İOP'ler oksidasyon potansiyeli yüksek  $OH^\cdot$  radikallerinin üretimine dayanan proseslerdir. İOP'ler arasında yaygın olarak kullanılan önemli bir proses, demir katalizi eşliğinde  $H_2O_2$ 'nin ayrışmasına dayanan Fenton reaktifidir [3]. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı yüksek konsantrasyonlarda  $H_2O_2$  ve  $FeSO_4$  sarfiyatları ve buna bağlı olarak yüksek maliyetidir [2].

Fenton reaktifinin oksidasyon gücü, asit ortamda, hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonu esnasında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2.8 eV)  $OH^\cdot$  radikallerinin oluşumuna bağlıdır [4]. Fenton prosesinin temel mekanizması, organik maddelerin kimyasal oksidasyonu ve kimyasal koagülasyonudur. Buna göre, Fenton oksidasyon prosesi dört aşamada gerçekleşir: pH ayarlama, oksidasyon, nötralizasyon ve koagülasyon ile çökteltme [5]. Fenton prosesinin verimli olması, uygun  $H_2O_2$  konsantrasyonu seçimi çok önemlidir. Optimum bir  $H_2O_2$  dozu için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat en iyi sonucu veren  $Fe(II)/H_2O_2$  oranı hakkında bir uzlaşmaya varılamamıştır. Literatürde, fenton sistemindeki ideal katalizör/ $H_2O_2$  oranları 1/10 ile 1/40 arasında tavsiye edilmiştir [6]. Fenton prosesinin verimi atıksu

özellikleri ile birlikte, reaksiyon süresi, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı gibi birçok faktöre bağlıdır. Bundan dolayı Fenton prosesinin verimini etkileyen etki değişkenlerinin etki düzeylerinin belirlenerek, etki değişkenlerinin değişim aralığının ve sayısının optimum (en uygun) değerlerinin belirlenmesi avantaj sağlayabilir [7]. Birçok bağımsız etki değişkenlerinin ana etkileri ve bunların etkileşimlerinin tepki (sonuç) değişkenleri (verim vb.) etkilediği durumlarda arzu edilen en uygun sonucun elde edilebilmesi için Tepki Yüzeyi Yöntem bilgisi (TYY) kullanılmaktadır [3]. TYT bir sürecin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu için faydalı istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir bütünüdür [8]. Özenli (dikkatli, ölçülü) tasarım ve deneylerin analizi aracılığıyla, tepki veya çıktı (ürün, sonuç) değişkeni ile bunlara etki eden tahminçiler veya girdi (etki) değişkenlerinin sayılarının düzeyleri arasındaki bağlantıyı araştırır [9]. Ayrıca mevcut bir ürün tasarımının iyileştirilmesinde olduğu gibi yeni ürünlerin tasarımı, geliştirilmesi ve formülasyonuna yönelik oldukça yararlı uygulamaları vardır [8]. TYT deneysel tasarım tekniklerini kullanır ve en küçük kareler metodunu kullanarak bir model oluşturur. Oluşturulan modelin yeterliliği varyans analizi (ANOVA) ile belirlenir [3]. Oluşturulan tepki yüzeyleri optimumların belirlenmesi için kullanılmaktadır. Birçok endüstriyel proseste TYT, sonuçların değerlendirilmesi ve işlemlerin verimliliğini belirlemede kullanılmaktadır [3].

Bu çalışmada Ergene Havzası'nda bulunan çeşitli endüstrilerin arıtma tesisleri çıkış sularının karışımını temsil eden Sinandede Deresi'nden numune alınarak Fenton prosesiyle KOİ ve renk giderimi için gerekli şartların optimizasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Böylece arıtma tesisleri çıkışı sularında uygulanan Fenton prosesinin verimi araştırılmıştır. Ayrıca bölgede yapılması planlanan ortak arıtma tesislerine gelecek atıksuların arıtımı için veri üretilmesi planlanmıştır. Çalışmada, tepki değişkenleri Y<sub>1</sub> ve Y<sub>2</sub> sırasıyla KOİ giderim verimi (%) ve renk giderim verimi (%), etki değişkenleri A, B ve C sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı (mmol/L), reaksiyon süresi (sa) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı olarak seçilmiştir. Deneysel tasarım olarak iki düzeyli faktöriyel tasarım kullanılmıştır. Köşe noktalarda 2<sup>3</sup>=8, merkez noktasında 3 ve toplamda 3·(8+3)=33 deneme noktasında ölçüm gerçekleştirilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol/L), Reaksiyon süresi (saat) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar oranı miktarı olmak üzere üç değişkenin KOİ giderim ve renk giderim verimlerine etkisi araştırılmıştır.

## 2 Materyal-Metot

### 2.1 Atıksu Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında kullanılan atıksu numuneleri Ergene Havzası'nda bulunan Çorlu Deresi'nin küçük bir kolu olan Sinandede Deresi'nden alınmıştır. Yazın kurak zamanlarda bu noktada debi sıfır olduğundan bu kolun bütün suyu atıksulardan oluşmaktadır. Derenin suyu ile daha önce yapılan çalışmalar, akan suyun tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkış sularının karışımı olduğunu göstermiştir [1]. Numuneler derenin tatlı/temiz suyu olmayan dönem olan kurak dönemde alınmıştır. Sinandede Deresi'ne deşarj eden kaynakların büyük bir çoğunluğu tekstil endüstrisidir. Bu çalışmada kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1'de verilmiştir. Atıksudaki pH, ÇO, TÇM ve sıcaklık gibi parametrelerin ölçümleri numune alma noktasında arazi ölçekli aletlerle yapılmıştır. KOİ, NH<sub>3</sub>-N ve AKM gibi konvansiyonel parametreler standart metotlara göre analiz edilmişlerdir [10]. Renk parametresinin ölçümü için atıksular 3500 devir/dk'de 5 dk santrifüjlenmiştir. Daha sonra

üç ayrı dalga boyunda (436, 525, 620 nm) thermospectronic AQUAMATE spektrofotometre ile absorbans ölçümleri yapılmış, daha sonra bu absorbans değerleri m<sup>-1</sup>e çevrilerek toplamları alınmıştır [11].

Tablo 1: Atıksu karakterizasyonu.

Parametre	Değer
Sıcaklık	26 °C
İletkenlik	4580 µS/cm
pH	8.7
Çözünmüş Oksijen	0.85 mg/L
KOİ	290 mg/L
Çözünmüş KOİ	195 mg/L
Renk	98.1 m <sup>-1</sup>
AKM	210 mg/L
NH <sub>3</sub> -N	9.2 mg/L

### 2.2 Deneysel Prosedür

Atıksu numunelerinde fenton deneyleri yapılarak KOİ ve renk giderim verimleri araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler hidrojen peroksit (%35 w/w, Merck), FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Merck), NaOH (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) olup tüm deneyler sabit oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir, sıcaklık etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Fenton deneyleri için literatürdeki çalışma sonuçları da dikkate alınarak pH: 3'te çalışılmıştır. Atıksu numunesinin pH değeri 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1N NaOH kullanılarak pH: 3'e getirilmiştir. Daha sonra atıksuya gerekli miktarlarda FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O eklenmiştir. FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O'nin çözünmesi için karıştırılmış daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiştir. Jar-test düzeneğinde 5 dakika 120 devir/dk'de hızlı, 40 devir/dk'de ise 25 dakika yavaş karıştırma yapılarak daha sonra reaksiyonunun devam etmesi için gerekli süre kadar beklenmiştir. Gerekli süre sonunda ortamdaki Fe(OH)<sub>3</sub>'ün çökmesi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bozularak O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesi için pH 7-8'e getirilmiştir [2]. Çökme için 1 saat beklenerek üst fazda KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır.

### 2.3 Deneysel Tasarım ve Matematiksel Modelleme

Çalışmada Fenton ile arıtımda optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi için Tepki Yüzeyi Yöntem bilgisi (TYT) kullanılmıştır. Bu yöntem bir işletim sisteminde problemlerin analiz edilmesi ve modellenmesi için, deneysel faktörler ile bağımlı değişkenler arasında bağıntılar kuran matematiksel ve istatistik tekniklerden oluşur [12]. Üzerinde çalışılan değişkenler uygulamanın özel bir alanı ile ilgilidir. TYT'in bu özel uygulama alanları, belirli bir ürünün veya sürecin bazı çıktı özelliklerini veya nitelik (kalite) karakteristiklerini birtakım girdi değişkenlerinin etkilediği bilinen veya tahmin edilen durumlardır. Bu başarımlı özellikleri veya nitelik karakteristikleri "tepki" (mukabele, yanıt) olarak isimlendirilirler [8]. Girdi değişkenleri bazen "bağımsız değişkenler" olarak da isimlendirilirler [8]. Bu yöntem ile optimum işletme koşulların belirlenmesinde en az sayıda deney yapılması ve böylece zaman ve kimyasal madde tasarrufunun sağlanması planlanmaktadır [13].

Çalışmada 2<sup>k</sup> faktöriyel tasarım kullanılmıştır. İki tepki değişkeni Y<sub>1</sub> ve Y<sub>2</sub>, üç etki değişkeni A, B ve C olarak belirlenmiştir. Etki değişkeni sayısının az olması, üç etkileşimli terimin tepki değişkenleri üzerinde anlamlı etkiye sahip olma olasılığı olduğundan ve etki değişkenlerinin tepki değişkeni üzerindeki değişim şekli (doğrusal, parabolik vb.) bilinemediğinden deneysel tasarım için minimum deneme sayısı ile gerçekleştirilebilecek iki düzeyli faktöriyel tasarım

(2<sup>k</sup>) uygulanmıştır. Sayısal hesaplarda etki değişkenlerinin doğal değişim değerleri arasındaki merteye farklarından kaynaklanacak hataları en aza indirilmesi bakımından kodlanmış değişkenler kullanılmıştır. Elde edilecek modelin birinci dereceden model olması nedeniyle eğrisellik içeren deneysel verilerin açıklanmasında yetersiz olacağı açıktır. Bu nedenle deneysel verilerin eğrisellik içerip içermediğinin belirlenebilmesi için deneysel tasarımda 3 merkez noktası dikkate alınmıştır. Ayrıca en uygun modelin elde edilebilmesi yani ölçüm hataları, gözlenebilir hatalar ve malzemedeki temel değişkenlikler nedeniyle oluşacak hataların en aza indirilebilmesi ve standart sapmanın modelden bağımsız elde edilebilmesi için 3 tekrar gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki homojen olmayan bozucu koşulları modele içselleştirmek, göz önüne almak için en basit yol her bir koşul veya bozucu etken grubu düzeylerinin bir blok gibi düşünülmesidir. Bu nedenle deneysel tasarımda her bir tekrar farklı blok olarak dikkate alınmıştır. Buna göre köşe noktalarında 2<sup>3</sup>=8, merkez noktasında 3 ve toplamda 3·(8+3)=33 deneme noktasında ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'de etki değişkenlerinin kodlanması ve gerçek değişim değerleri verilmiştir.

Tablo 2: Etki değişkenlerinin kodlanması ve gerçek değişim değerleri.

Etki değişkenleri	Düşük kodlanmış/ Düşük gerçek	Merkez kodlanmış/ Merkez gerçek	Yüksek kodlanmış/ Yüksek gerçek
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L)	-1/1	0/8	1/15
Reaksiyon süresi (sa)	-1/1	0/3	1/5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	-1/0.2	0/2.6	1/5

### 3 Deneysel Sonuçlar

#### 3.1 Etki Değişkenleri Değişim Aralıklarının Seçimi

Fenton prosesinin verimi hidroksil radikallerinin oluşumu, Fe<sup>2+</sup> miktarları, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları, reaksiyon süresi, pH ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir. Etki değişkenleri değişim aralıklarının seçimi için öncelikle ön çalışmalar yapılmıştır. Ön denemelerde 1 saat reaksiyon süresi ve çeşitli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarında, çıkış KOİ ve renk giderim verimleri hesaplanmıştır. KOİ için en iyi giderim verimi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 9.8 mmol/L değerinde ve Fe<sup>2+</sup>'nin 3.6 mmol/L dozlarında, renk giderimi ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 6.5 mmol/L ve Fe<sup>2+</sup>'nin 3.6 mmol/L

Tablo 3: 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım özetleri.

Çalışma türü: Faktöriyel, Başlangıç tasarımı: 2 düzeyli faktöriyel, Merkez noktası: 9

Tasarım modeli: 3 faktör etkileşimi, Deneme sayısı: 33, Blok sayısı: 3

Faktör	Adı	Birim	Tür	Düşük gerçek	Yüksek gerçek	Düşük kodlanmış	Yüksek kodlanmış	Ortalama	Standard sapma		
A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mmol/L	Sayısal	1	15	-1	1	8	5.97		
B	Reaksiyon süresi	saat	Sayısal	1	5	-1	1	3	1.71		
C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	-	Sayısal	0.2	5	-1	1	2.6	2.05		
Tepki	Adı	Birim	Gözlem	Analiz	En az	En çok	Ortalama	Standard sapma	Oran	Dönüştürücü	Model
Y <sub>1</sub>	KOİ	mg/L	33	Faktöriyel	10	83	62.61	25.19	8,30	Yok	3FE*
Y <sub>2</sub>	Renk	m-1	33	Faktöriyel	84	96	90.09	3.18	1.14	Yok	İ2FE**

\*3FE= Üç faktör etkileşimi, \*\*İ2FE= İndirgenmiş iki faktör etkileşimi.

olduğu dozlarda gerçekleşmiştir. Buna göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>'nin molar oranı KOİ giderimi verimi için 2.4 ve renk giderim verimi için 1.8 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak TYY ile optimizasyon çalışmalarında temas süresi için, 1.3 ve 5 sa, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı için 0.2, 2.6 ve 5 değerleri alınmıştır.

#### 3.2 Tepki Yüzeyi Yöntembilgisi ile Fenton Prosesinin Optimizasyonu

##### 3.2.1 Varyans Analizi (ANOVA)

Bu çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar oranı kontrol edilebilir etki değişkenlerinin KOİ ve renk giderim verimi tepki değişkenleri üzerindeki etki düzeyleri belirlenerek tepki yüzeyi grafikleri elde edilmiştir.

Çalışmada 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım kullanılmıştır. 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım özetleri Tablo 3'te görülmektedir.

2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım için elde edilen deneme noktaları ve her bir deneme noktasında elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri Tablo 4'te verilmiştir. 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarıma göre elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri üzerinde gerçekleştirilen tersine eleme regresyon sonuçları ( $\alpha=0.10$ ) dikkate alınarak gerçekleştirilen varyans analiz (ANOVA) sonuçları KOİ giderim verimi tepki değişkeni için Tablo 5'te, renk giderim verimi tepki değişkeni için Tablo 6'da görülmektedir. p değerinin 0.1'den küçük olması söz konusu değişkenler arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir. Genellikle anlamlı bir ilişki olup olmadığına karar vermek amacıyla p değerinin 0.05'ten küçük olması istenmektedir ve p değerinin 0.1'den büyük olması istatistiksel olarak anlamlı bir ilişkiyi ifade etmemektedir [14],[15]. Ayrı R<sup>2</sup> değeri, elde edilen modelin hem yeterliliği hem de modele eklenen terimlerin tepki değişkeni üzerinde anlamlı düzeyde etkilere sahip olduğunu gösterir [8],[9].

$\alpha=0.10$  anlamlılık düzeyinde tersine eleme regresyon sonucunda gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları incelendiğinde, KOİ (Tablo 5) tepki değişkeni üzerinde A (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), B (reaksiyon süresi), C (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) ana etki terimleri (p(A)<0.0001, p(B)<0.0001 ve p(C)<0.0001), AC, BC iki faktör etkileşimli terimler (p(AC) < 0.0001 ve p(BC)=0.0034) ve ABC üç faktör etkileşimli terimin (p(ABC)<0.0001) anlamlı etki oluşturduğu görülmektedir. Buna göre; KOİ giderim verimi üzerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar oranı ana etki terimlerinin etki düzeyleri çok yüksektir.

Tablo 4: Deneme noktalarına ait kodlanmış ve gerçek değerler.

Standard Sıralama	Deneme No	Blok	Faktör 1*	Faktör 2*	Faktör 3*	Tepki 1	Tepki 2
			A: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol/L	B: Reaksiyon Süresi saat	C: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> -	KOİ Giderim Verimi (%)	Renk Giderim Verimi (%)
27	1	Blok 1	0/8	0/3	0/2.6	82	87
25	2	Blok 1	0/8	0/3	0/2.6	79	87
10	3	Blok 1	1/15	1/5	-1/0.2	10	93
1	4	Blok 1	-1/1	-1/1	-1/0.2	70	94
4	5	Blok 1	1/15	-1/1	-1/0.2	13	90
22	6	Blok 1	1/15	1/5	1/5	77	89
7	7	Blok 1	-1/1	1/5	-1/0.2	79	87
13	8	Blok 1	-1/1	-1/1	1/5	75	88
26	9	Blok 1	0/8	0/3	0/2.6	78	88
16	10	Blok 1	1/15	-1/1	1/5	64	95
19	11	Blok 1	-1/1	1/5	1/5	77	84
29	12	Blok 2	0/8	0/3	0/2.6	80	90
20	13	Blok 2	-1/1	1/5	1/5	72	85
5	14	Blok 2	1/15	-1/1	-1/0.2	10	93
28	15	Blok 2	0/8	0/3	0/2.6	79	93
14	16	Blok 2	-1/1	-1/1	1/5	72	91
30	17	Blok 2	0/8	0/3	0/2.6	75	92
17	18	Blok 2	1/15	-1/1	1/5	55	93
23	19	Blok 2	1/15	1/5	1/5	75	93
2	20	Blok 2	-1/1	-1/1	-1/0.2	75	93
8	21	Blok 2	-1/1	1/5	-1/0.2	77	85
11	22	Blok 2	1/15	1/5	-1/0.2	12	96
33	23	Blok 3	0/8	0/3	0/2.6	74	93
18	24	Blok 3	1/15	-1/1	1/5	55	91
3	25	Blok 3	-1/1	-1/1	-1/0.2	70	90
31	26	Blok 3	0/8	0/3	0/2.6	74	92
6	27	Blok 3	1/15	-1/1	-1/0.2	10	90
32	28	Blok 3	0/8	0/3	0/2.6	78	92
12	29	Blok 3	1/15	1/5	-1/0.2	10	88
24	30	Blok 3	1/15	1/5	1/5	81	92
21	31	Blok 3	-1/1	1/5	1/5	77	84
9	32	Blok 3	-1/1	1/5	-1/0.2	83	87
15	33	Blok 3	-1/1	-1/1	1/5	68	88

\*Kodlanmış değerler/ Gerçek değerler.

KOİ giderim verimi ile ilgili yazılacak modelde bu parametreler ve bunların birlikte etkileşimleri dikkate alınmalıdır. KOİ varyans analiz sonuçlarına AB terimi ( $p(AB)=0.1223$ ) etki-düzensel bir model oluşturulabilmesi için eklenmiştir.

$\alpha=0.10$  anlamlılık düzeyinde renk (Tablo 6) tepki değişkeni üzerinde A, B ana terimlerinin ( $p(A)=0.0001$  ve  $p(B)=0.0040$ ), AB, AC iki faktör etkileşimli terimlerin ( $p(AB)=0.0063$  ve  $p(AC)=0.0793$ ) anlamlı etki yaptığı görülmektedir. Buna göre

renk giderim verimini etkileyen en önemli parametreler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile reaksiyon süresidir. Renk varyans analiz sonuçlarına C ana terimi etki-düzensel bir model oluşturulabilmesi için eklenmiştir.

### 3.2.2 Tepki Yüzey Grafikleri

KOİ giderim verimi tepki değişkenleri Tablo 4, iki faktör etkileşimlerine ait etkileşim, kontur ve 3D grafikleri ise

Şekil 1'de verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde  $H_2O_2$  konsantrasyonu 1 mmol/L,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı 0.2 ve temas süresi 5 sa olduğunda KOİ giderim verimi %79-83 arasında değişmiştir. Aynı  $H_2O_2$  dozu ve molar oranlarda temas süresi 1 sa olduğunda KOİ giderim verimi %70-75 arasında değişmiştir. Benzer bir şekilde,  $H_2O_2:15$  mmol/L ve  $H_2O_2/Fe^{2+}$  mol oranı 5 olduğunda, 1 sa temas süresinde %55 KOİ giderimi sağlanırken, 5 sa temas süresinde bu verim %75'e kadar çıkmıştır. Buna göre KOİ giderim verimlerinin aynı doz şartlarında temas süresinin artışıyla arttığı görülmektedir. Bunun en önemli nedeni, temas süresinin artışıyla  $H_2O_2$ 'nin tüketilmesidir. Literatürdeki çeşitli çalışmalarda da belirtildiği gibi,  $H_2O_2$ 'nin artışı hem KOİ artışına sebep olduğundan (1 mg/L  $H_2O_2$  0.25-0.27 mg/L KOİ artışına neden olur), hem de  $OH^\cdot$  radikallerini süpürdüğünden istenmemektedir [3],[16]-[18]. Şekil 1 ve Tablo 4'te görüldüğü gibi düşük  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranına bağlı olarak dozlanan çok yüksek  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri oldukça düşmektedir.  $H_2O_2/Fe^{2+}$  0.2 iken ve  $H_2O_2$  15 mmol/L olduğunda, KOİ giderim verimi %10 mertebelerindedir. Bu duruma da,  $H_2O_2$ 'nin tüketilememesinden (aşırısından) kaynaklanan KOİ artışının neden olduğu görülmektedir. Fenton prosesinde demir iyonu

konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızının arttığı literatürde belirtilmektedir. Fakat belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Bununla birlikte yüksek  $Fe^{2+}$  konsantrasyonlarında da  $OH^\cdot$  radikalleri süpürüldüğünden KOİ giderim verimleri düşmektedir [16],[19]. Ayrıca, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı arttığından fazla demir kullanılması istenmemektedir [17],[18]. Renk giderim verimi tepki değişkenlerinin, iki faktör etkileşimlerine ait etkileşim, kontur ve 3D grafikleri ise sırasıyla Şekil 2'de verilmiştir. Renk giderim verimleri incelendiğinde  $H_2O_2$  dozu,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı veya temas süresi ile çok fazla bağımlı olmadığı görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, en düşük giderme oranının %84, en yüksek giderme oranının %96 olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi, Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birlikte içerir. Buna göre rengi oluşturan maddelerin oksidasyon ile çok kolay bozunduğu ve hızlı bir şekilde koagülasyon/çökeltme ile giderilebildiği anlaşılmaktadır. KOİ giderme verimlerinin çok düşük olduğu durumlar olan yüksek  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  konsantrasyonlarında bile renk giderim veriminin yüksek olması renk giderme mekanizmasının baskın olarak koagülasyon/çökeltme olduğunu göstermektedir [18],[19].

Tablo 5:  $2^3$  faktöriyel tasarımı KOİ tepki değişkeni için varyans analizi.

Varyans Analizi [Kısmî kareler toplamı - Tip III]							
Asıl	Kareler Toplamı	Sd*	Ortalama Kare	F Değeri	p-değeri	Anlamlılık	
Blok	32.24	2	16.12				
Model	17912.96	7	2558.99	299.84	< 0.0001	Anlamlı	
A-( $H_2O_2$ )	7455.38	1	7455.38	873.56	< 0.0001		
B-(Reaksiyon süresi)	360.38	1	360.38	42.23	< 0.0001		
C-( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )	4510.04	1	4510.04	528.45	< 0.0001		
AB	22.04	1	22.04	2.58	0.1223		
AC	5251.04	1	5251.04	615.28	< 0.0001		
BC	92.04	1	92.04	10.78	0.0034		
ABC	222.04	1	222.04	26.02	< 0.0001		
Eğrisellik	2806.92	1	2806.92	328.89	< 0.0001	Anlamlı	
Artık	187.76	22	8.53				
Uyum yokluğu	154.42	16	9.65	1.74	0.2557	Anlamsız	
Salt hata	33.33	6	5.56				
Toplam	20939.88	32					

\*Sd = Serbestlik derecesi.

Tablo 6:  $2^3$  faktöriyel tasarımı renk tepki değişkeni için varyans analizi.

Varyans Analizi [Kısmî kareler toplamı - Tip III]						
Asıl	Kareler Toplamı	Sd*	Ortalama Kare	F Değeri	p-değeri	Anlamlılık
Blok	24.18	2	12.09			
Model	199.54	5	39.91	8.91	< 0.0001	Anlamlı
A-( $H_2O_2$ )	92.04	1	92.04	20.56	0.0001	
B-(Reaksiyon süresi)	45.38	1	45.38	10.13	0.0040	
C-( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )	7.04	1	7.04	1.57	0.2219	
AB	40.04	1	40.04	8.94	0.0063	
AC	15.04	1	15.04	3.36	0.0793	
Eğrisellik	1.55	1	1.55	0.35	0.5622	Anlamsız
Artık	107.46	24	4.48			
Uyum yokluğu	101.46	18	5.64	5.64	0.0205	Anlamlı
Salt hata	6	6	1			
Toplam	332.73	32				

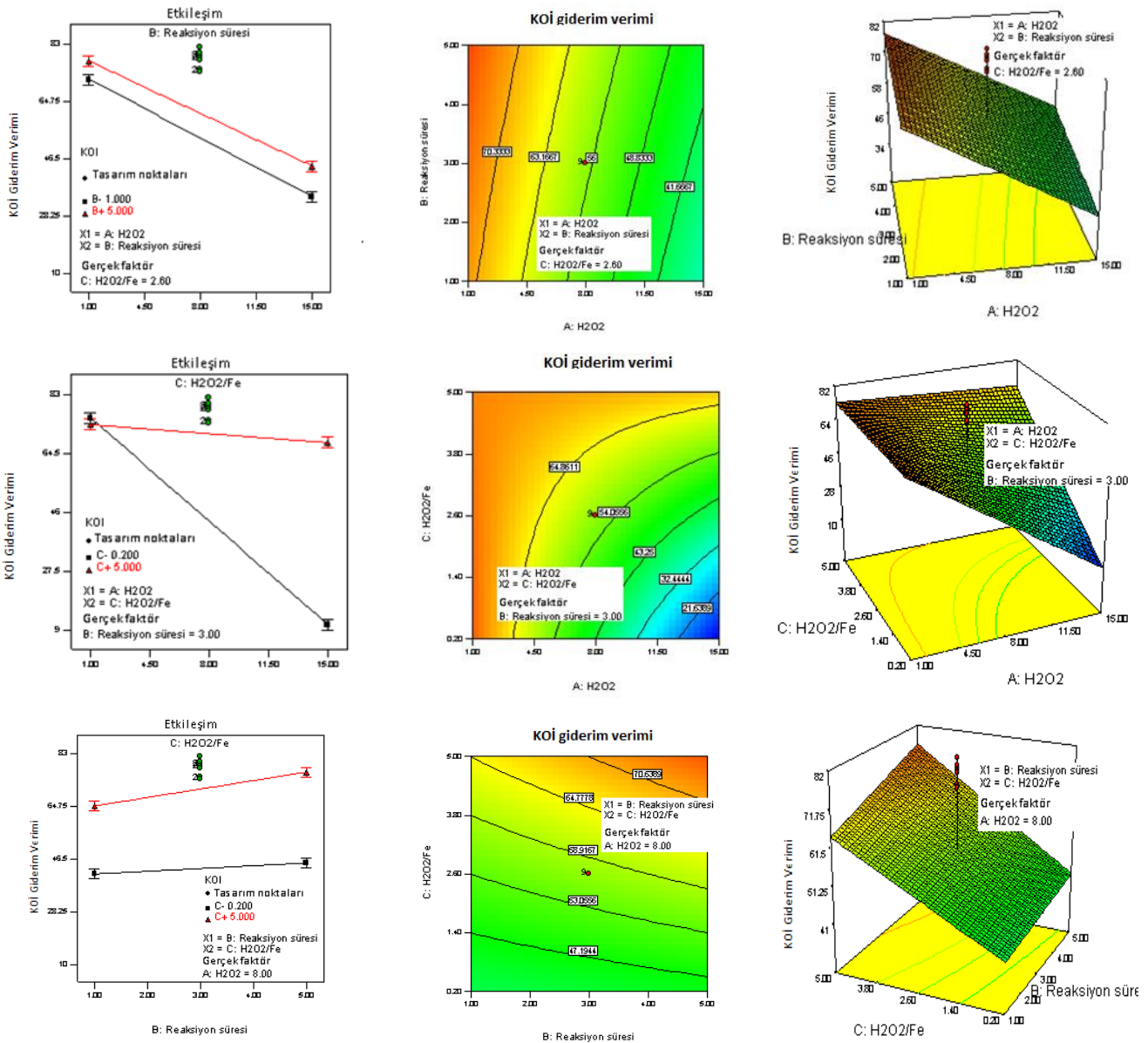
\*Sd = Serbestlik derecesi.

### 3.2.3 Tepki Değişkenlerinin Modellenmesi

Tepki değişkenlerinin modellenmesinde, artık analizinin model varsayımından kaynaklanan tepki değişkenlerindeki normal dağılımdan sapma veya değişken varyans gibi bazı problemlere işaret ettiğinde kullanılan dönüştürücüler, elde edilen verilerin Box-Cox grafiklerinden elde edilen Lambda değerine göre belirlenmiş ve dönüştürücü kullanılmasına ihtiyaç olmadığı görülmüştür.  $2^3$  faktöriyel tasarım sonucu "KOİ Giderim Verimi (%)" tepki değişkeni için oluşturulan modeller, kodlanmış değerlere göre (1), gerçek değerlere göre (2), "Renk Giderim Verimi (%)" tepki değişkeni için oluşturulan modeller ise kodlanmış değerlere göre (3), gerçek değerlere göre (4) aşağıdaki eşitliklerde görülmektedir:  $2^3$  faktöriyel tasarım sonucu elde edilen deneme noktalarındaki "KOİ Giderim Verimi" ve "Renk Giderim Verimi" tepki değişkenlerine ait

istatistik sonuçlar Tablo 7'de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi KOİ giderim verimi için bulunan  $R^2$  değerleri 1'e yakındır ve bu sonuç ilişkinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Renk giderim verimi için ise  $R^2$  değerleri 0.5'ten yüksek, fakat 1'e yakın değildir. Bundan dolayı model verilerinin renk giderim verimini çok fazla yansıtamayacağı söylenebilir.

"KOİ giderim verimi" ve "Renk giderim verimi" tepki değişkenlerine ait gerçek, tahmini ve artık değerler Tablo 8'de verilmiştir. Gerçek değerler deneysel sonuçtan elde edilen değerler, tahmini değerler ise modelden hesaplanan değerlerdir. Deneysel ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması Şekil 3'te ve Şekil 4'te görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi KOİ giderim verimi için  $R^2$  değerlerine paralel olarak deneysel ve hesaplanan değerler büyük oranda örtüşmektedir.



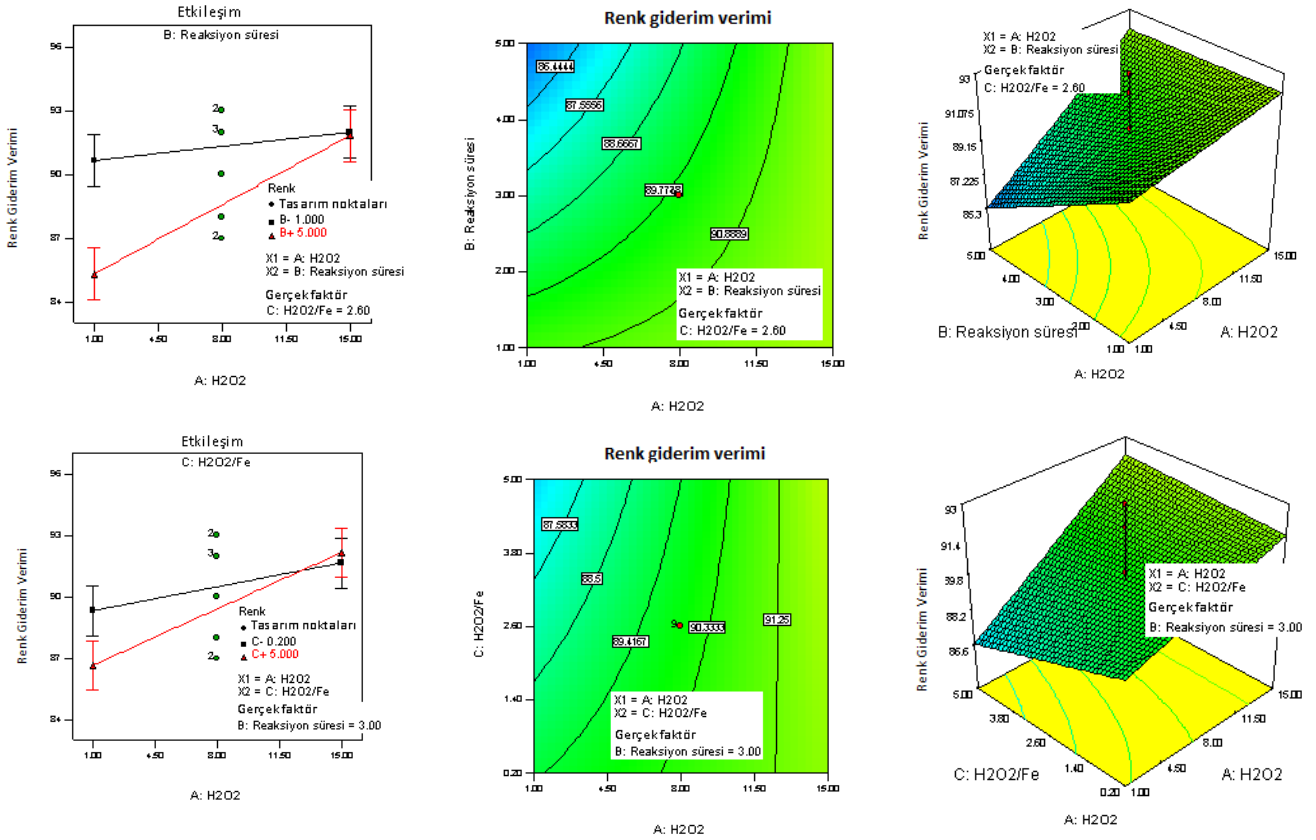
Şekil 1: KOİ giderim verimi tepki değişkeninin AB, AC ve BC iki faktör etkileşimlerine ait etkileşim, kontur ve 3D grafikleri.

Tablo 7: KOİ giderim verimi ve Renk giderim verimi tepki değişkenlerine ait istatistik sonuçlar.

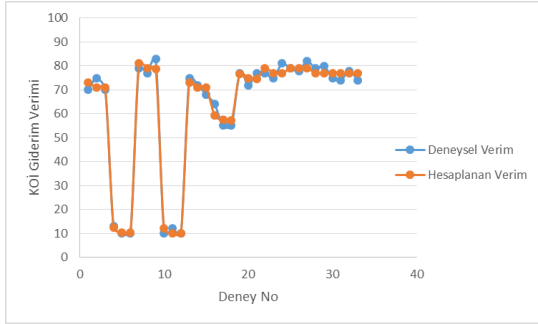
KOİ Giderim Verimi	Artıkların standart sapması	2.9214	R <sup>2</sup>	0.9896
	Ortalama	62.6061	Ayarlanmış R <sup>2</sup>	0.9863
	Değişim katsayısı, %	4.6663	Tahmini R <sup>2</sup>	0.9782
	Tahmini artık kareler toplamı	455.2014	Uygun kesinlik	42.2029
Renk Giderim Verimi	Artıkların standart sapması	2.1160	R <sup>2</sup>	0.6500
	Ortalama	90.0909	Ayarlanmış R <sup>2</sup>	0.5771
	Değişim katsayısı, %	2.2487	Tahmini R <sup>2</sup>	0.3447
	Tahmini artık kareler toplamı	202.1806	Uygun kesinlik	9.2757

Tablo 8: KOİ giderim verimi ve Renk giderim verimi tepki değişkenlerine ait gerçek, tahmini ve artık değerler.

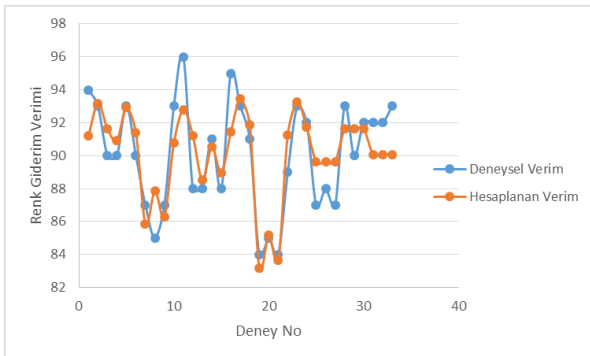
SS*	KOİ Giderim Verimi (%)			Renk Giderim Verimi (%)			Deneme No
	Gerçek Değer	Tahmini Değer	Artık	Gerçek Değer	Tahmini Değer	Artık	
1	70	73.0606	-3.0606	94	91.1818	2.8182	4
2	75	71.0606	3.9394	93	93.1818	-0.1818	20
3	70	70.8788	-0.8788	90	91.6364	-1.6364	25
4	13	12.3939	0.6061	90	90.9318	-0.9318	5
5	10	10.3939	-0.3939	93	92.9318	0.0682	14
6	10	10.2121	-0.2121	90	91.3864	-1.3864	27
7	79	81.0606	-2.0606	87	85.8485	1.1515	7
8	77	79.0606	-2.0606	85	87.8485	-2.8485	21
9	83	78.8788	4.1212	87	86.3030	0.6970	32
10	10	12.0606	-2.0606	93	90.7652	2.2348	3
11	12	10.0606	1.9394	96	92.7652	3.2348	22
12	10	9.8788	0.1212	88	91.2197	-3.2197	29
13	75	73.0606	1.9394	88	88.5152	-0.5152	8
14	72	71.0606	0.9394	91	90.5152	0.4848	16
15	68	70.8788	-2.8788	88	88.9697	-0.9697	33
16	64	59.3939	4.6061	95	91.4318	3.5682	10
17	55	57.3939	-2.3934	93	93.4318	-0.4318	18
18	55	57.2121	-2.2121	91	91.8864	-0.8864	24
19	77	76.7273	0.2727	84	83.1818	0.8182	11
20	72	74.7273	-2.7273	85	85.1818	-0.1818	13
21	77	74.5455	2.4545	84	83.6364	0.3636	31
22	77	79.0606	-2.0606	89	91.2652	-2.2652	6
23	75	77.0606	-2.0606	93	93.2652	-0.2652	19
24	81	76.8788	4.1212	92	91.7197	0.2803	30
25	79	79.0606	-0.0606	87	89.6263	-2.6263	2
26	78	79.0606	-1.0606	88	89.6263	-1.6263	9
27	82	79.0606	2.9394	87	89.6263	-2.6263	1
28	79	77.0606	1.9394	93	91.6263	1.3737	15
29	80	77.0606	2.9394	90	91.6263	-1.6263	12
30	75	77.0606	-2.0606	92	91.6263	0.3737	17
31	74	76.8788	-2.8788	92	90.0808	1.9192	26
32	78	76.8788	1.1212	92	90.0808	1.9192	28
33	74	76.8788	-2.8788	93	90.0808	2.9192	23



Şekil 2: Renk giderim verimi tepki değişkeninin AB ve AC iki faktör etkileşimlerine ait etkileşim, kontur ve 3D grafikleri.



Şekil 3: KOİ giderim verimi için deneysel ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.



Şekil 4: Renk giderim verimi için deneysel ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

## 4 Sonuçlar

Bu çalışmada atıksularda, Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderim verimleri ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, temas süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı arasındaki ilişki incelenmiş ve 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım ile optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım sonucu elde edilen deneme noktalarındaki KOİ giderim verimi tepki değişkenlerine ait istatistik sonuçlarına göre, KOİ giderim verimi, hem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> dozlarına ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı ile hem de temas süresi ile yakından ilişkilidir. KOİ giderim verimi ile ilgili yazılacak bir modelde bu değişkenler ve bu değişkenler arasındaki ilişki mutlaka dikkate alınmalıdır.
- KOİ giderim verimi, yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarından ters şekilde etkilenmektedir. Yüksek temas süreleri uygun dozlarda, giderme verimini doğru orantılı şekilde etkilemesine rağmen, verimin çok düşük olduğu şartlarda temas süresi giderme verimini iyileştirmemektedir.
- 2<sup>3</sup> faktöriyel tasarım sonucu elde edilen deneme noktalarındaki renk giderim verimi tepki değişkenlerine ait istatistik sonuçlarına göre, renk giderim verimi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> oranı veya temas süresi ile çok fazla değişmemektedir. Buna göre bu atıksu karışımlarında, rengi oluşturan maddelerin oksidasyon ile çok kolay bozunduğu ve hızlı bir şekilde koagülasyon/çökeltme ile giderilebildiği anlaşılmaktadır.



- KOİ giderme verimi ve renk giderme verimi birlikte dikkate alındığında optimum şartlar  $H_2O_2$  konsantrasyonu 8 mmol/L, temas süresi 3 sa ve  $H_2O_2/Fe^{2+}$  oranı 2.6 olarak seçilmiştir. Bu şartlarda en yüksek KOİ giderim verimi ve renk giderim verimi sırasıyla %82 ve %93 olarak bulunmuştur.

## 5 Kaynaklar

- [1] Güneş E, Talınlı İ. "Deşarj-Bağımlı ve Deşarj-Ağırlıklı Sistemlerde Zehirlilik ile Kirletici Parametreler Arasındaki İlişki". *İTÜ Dergisi/e*, 19(1-2), 53-62, 2009.
- [2] Mandal T, Maity S, Dasgupta D, Datta S. "Advanced Oxidation Process and Biotreatment: Their Roles in Combined Industrial Wastewater Treatment". *Desalination*, 250(1), 87-94, 2010.
- [3] Ahmadi M, Vahabzadeh B, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M. "Application of the Central Composite Design and Response Surface Methodology to the Advanced Treatment of Olive Oil Processing Wastewater Using Fenton's Peroxidation". *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 187-195, 2005.
- [4] Gökkuş Ö, Çiner F. "Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimlerinin İncelenmesi". *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(1), 49-55, 2010.
- [5] Benatti CT, Tavares CRG, Guedes TA. "Optimization of Fenton's Oxidation of Chemical Laboratory Wastewaters Using the Response Surface Methodology". *Journal of Environmental Management*, 80(1), 66-74, 2006.
- [6] Demirci C. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atık Sularındaki Rengin Foto-Fenton Prosesiyle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2007.
- [7] Ishak, S, Malakhamad A. "Optimization of Fenton Process for Refinery Wastewater Biodegradability Augmentation". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(5), 1083-1090, 2013.
- [8] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization using Designed Experiments*. 3<sup>rd</sup> ed. Canada, USA. John Wiley & Sons, 2009.
- [9] Box GE, Draper RN. *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses*. 2<sup>nd</sup> ed. New Jersey, Hoboken, USA, John Wiley & Sons, 2007.
- [10] American Public Health Association. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 18<sup>th</sup> ed. American Public Health Association, Washington, USA. 1992.
- [11] International Organization for Standardization. "Water Quality-Examination and Determination of Colour". International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, EN ISO 7887, 2011.
- [12] Türeli G, Arslan Alaton İ. Ölmez Hancı T. "Azo Boyar Madde Üretimi Atıksuların Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı". *İTÜ Dergisi/e*, 18(2-3), 2008.
- [13] Alima MA, Leeb JH, Akohb CC, Choic MS, Jeona MS, Shina JA, Lee KT. "Enzymatic Transesterification of Fractionated Rice Bran oil with Conjugated Linoleic Acid: Optimization by Response Surface Methodology". *LWT-Food Science and Technology*, 41(5), 764-770, 2008.
- [14] Index of /~dvance. "Ref Regression Tutorial". <http://crab.rutgers.edu/~dvance/Ref%20Regression%20Tutorial.doc> (12.02.2014).
- [15] Long ER, Sloane GM, Carr RS, Scott KJ, Thusby GB, Wade TL. "Sediment Toxicity in Boston Harbor: Magnitude, Extent and Relationships with Chemical Toxicants". National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum NOS ORCA 96, Silver Spring, Maryland, 1996.
- [16] Ghosh P, Samanta AN, Ray S. "COD Reduction of Petrochemical Industry Wastewater Using Fenton's Oxidation". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(6), 1021-1026, 2010.
- [17] Gürtekin E, Şekerdağ N. "Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Prosesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 229-236, 2008.
- [18] Lee H, Shoda M. "Removal of COD and Color from Livestock Wastewater by the Fenton Method". *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1314-1319, 2008.
- [19] Yetilmezsoy K, Sakar S. "Improvement of COD and Color Removal from UASB Treated Poultry Manure Wastewater using Fenton's Oxidation". *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 547-558, 2008.