

Ozonlama ile çeşitli model tekstil boyalarından KOİ ve TOK giderimi: Box-Behnken yaklaşımı

Removal of COD and TOC from various model textile dyes by ozonation: Box-Behnken approach

Musa BÜYÜKADA^{1*} 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye.
musabuyukada@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 12.03.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 21.09.2018

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.38247

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada bir ileri oksidasyon süreci olan ozonlama kullanılarak çeşitli sentetik atık sularından KOİ ve TOK giderimleri incelenmiştir. Deneylerin planlanmasında bir tür cevap yüzey metodu olan Box Behnken tasarımından (BBT) yararlanılmıştır. İşletme parametreleri olarak ozon dozu (OD, mg/L), reaksiyon süresi (RS, dk) ve başlangıç boya konsantrasyonu (BBK, mg/L) belirlenmiştir. %90'ın üzerinde KOİ ve %80'in üzerinde TOK giderimi, ozonlamanın sentetik atık suların arıtımında etkili bir süreç tipi olduğunu göstermiştir. Son olarak çoklu doğrusal olmayan regresyon (ÇDOR) ile modelleme, ilaveten optimizasyon ile validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretilen ÇDOR modellerinin yanıt değişkenlerini tahmin edebilme gücü %99 olarak belirlenmiştir. 24 mg/L OD, 40 dk RS ve 10 mg/L BBK şartları BBT-optimize işletme şartları olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda tüm sentetik atık suların yaklaşık %95 KOİ ve %85 TOK giderimi öngörülmüştür. Optimize şartlardaki validasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar bu tahminsel değerleri doğrulamıştır. Tahminsel ve deneysel sonuçlar arasındaki büyük uyum BBT'nin optimizasyondaki doğruluğunu ve başarısını ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Tekstil boyaları, Ozonlama, CYM, Ampirik modelleme, Optimizasyon

Abstract

In this study, the removal of COD and TOC from various synthetic effluents was investigated using ozonation as an advanced oxidation process. Box Behnken design (BBD) as a kind of response surface methodology was used in planning the experiments. Ozone dose (OD, mg/L), reaction time (RT, min), and initial dye concentration (IDC, mg/L) were determined as the operating parameters. Removal of COD over 90% and TOC over 80% showed that ozonation was an effective process type in the treatment of synthetic effluents. Finally, modeling by multiple non-linear regression (MNL), additionally optimization and validation studies were performed. The power of the proposed MNL models for predicting response variables was determined as 99%. OD of 24 mg/L, RS of 40 min, and IDC of 10 mg/L were determined as BBD-optimized operating conditions. Under these conditions, COD of 95% and TOC of 85% removal from all synthetic effluents were approximately predicted. The results obtained from the validation experiments that were performed at optimized condition confirmed these predicted values. Good accordance between predictive and experimental results demonstrated the accuracy and success of BBT in optimization.

Keywords: Textile dyes, Ozonation, RSM, Empirical modeling, Optimization

1 Giriş

Küresel boyutta artan insan nüfusu, neredeyse tüm endüstri kollarında büyük bir talep meydana getirmektedir [1]-[2]. Sağlık, inşaat, ilaç gibi alanlara ilaveten en büyük taleplerden birisi de tekstil alanında yaşanmaktadır [2]-[3]. Pek çok farklı ürün pazarlarda müşterilerin beğenisine sunulmadan önce farklı aşamalardan geçmektedir. Bu aşamalardan birisi olan boyama safhasında çok ciddi miktarda atık su oluşmaktadır. Bu atık suların kendiliğinden bozunması, içerdikleri kimyasal maddeler ve reaktif boyalardan ötürü oldukça zor ve uzun sürelidir [4]. Bu hali ile atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin çok ciddi insan ve çevre sorunlarını beraberinde getireceği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [5]. Dolayısı ile tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması, üzerinde önemle durulması gereken önemli bir konudur [4]-[6].

Endüstriyel atık suların arıtımında adsorpsiyon, flokulasyon, aktif karbon, filtrasyon vb. pek çok klasik konvansiyonel yöntem kullanılmış ve nispeten olumlu sonuçlar araştırmacılar tarafından elde edilmiştir [7]. Bu metotların içerisinde özellikle adsorpsiyon son derece sık kullanımı ile ön plana çıkmaktadır [8]. Yüksek renk giderimi ve ucuz işletim giderleri gibi

avantajlarının yanı sıra; sürecin uzun sürede dengeye ulaşması ve akla gelebilecek tüm doğal ya da modifiye adsorbent çeşitlerinin denenmiş olması bu teknolojinin önünü yenilikçi bir yaklaşım noktasında tıkamaktadır. Dahası, süreç sonunda boya veya ağır metal yüklenmiş adsorbent(ler)in varlığı zorlu depolama şartlarını ya da maliyetli desorpsiyon çalışmalarını da beraberinde getirmektedir.

Her ne kadar işletme maliyetleri adsorpsiyon vb. süreçlerle kıyaslanamasa da, fotokatalitik bozunma, Fenton, ultrases gibi süreçlerin genel adı olan ileri oksidasyon süreçleri (İOS), yüksek verim, hızlı sonuca ulaşma ve kolay işletme şartları gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır [9]-[10]. Bir İOS olan ozonlama son yıllarda araştırmacılar tarafından hem sentetik hem de endüstriyel atık suların arıtımında sıklıkla tercih edilen bir metottur. Ozon varlığında çözelti ortamındaki iyonlaşmış kirletici çok hızlı olarak indirgenmekte, bu durum boya renk olmak üzere tüm kirletici parametrelerinde çok hızlı bir düşüş meydana getirmektedir [9]-[13]. Diğer İOS aksine, ozonlamanın çok daha kısa sürelerde yüksek verime ulaştığı, ilaveten KOİ ve TOK gibi önemli kirletici parametrelerin, hızlı yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları neticesinde çok daha yüksek oranlarda giderildiği araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır [10]-[12].

Veri güdümlü çalışılan pek çok araştırmada deneysel planlamada herhangi bir sistematik yaklaşımın olmaması, deneysel verilerin resmin bütününe yayılmayan ve belli bir noktaya yoğunlaşan şekilde elde edilmesini tetiklemektedir. Bu sıkıntıyı bertaraf etmek için geliştirilen istatistiksel deney planlama yaklaşımlarına deneme tasarımları (DT) denilmektedir. DT, deney sayısının azaltılmasına bağlı olarak maliyeti düşürmeyi hedeflerken aynı zamanda rastgele bir biçimde ilgili sınır şartlara bağlı önerdiği deneysel plan ile hata payını minimize edip deneyleri tekrar etme zorunluluğunu ortadan kaldırmayı hedeflemektedir. Bu bağlamda ilgili literatürde en sık kullanılan DT'lerden birisi cevap yüzey metodudur (CYM) [14]. Değişimi gözlemlenecek yanıt değişkenlerinin üzerine etkileri incelenecek açıklayıcı değişkenlerin sistematik olarak doğrusal, üssel ve ikili etkilerinin incelendiği bir yaklaşım olan CYM'nin en sık kullanılan tiplerinden birisi Box-Behnken tasarımıdır (BBT) [15]. BBT, minimum (-1), orta (0) ve maksimum (+1) olmak üzere her bir açıklayıcı değişkenin üç farklı seviyesinde ölçüm alarak yanıt değişkenindeki değişimin gözlemlenmesini sağlar [14]-[16].

Ozonlama ile sentetik atık suların arıtımını DT kullanımı ile bir araya getiren çalışma sayısının azlığı ilgili literatürde ciddi bir boşluk olarak göze çarpmaktadır. Kirletici parametresi olarak TOK'un incelendiği çalışmaların az oluşu, ilgili literatürdeki bir diğer boşluk olarak göze çarpmaktadır. Bu bilgiler ışığında mevcut çalışmanın amaç ve kapsamı; BBT-temelli planlanmış bir çalışma ile ozonlama süreci eşliğinde farklı model tekstil boyalarından KOİ ve TOK giderimini incelemek olarak ifade edilebilir.

2 Materyal ve metot

2.1 Model tekstil boyaları

Bu çalışmada Sondolan Brilliant Red (SBR) ve Procision Blue (PB) model tekstil boyaları sentetik atık suları hazırlamak için kullanılmıştır (Tablo 1).

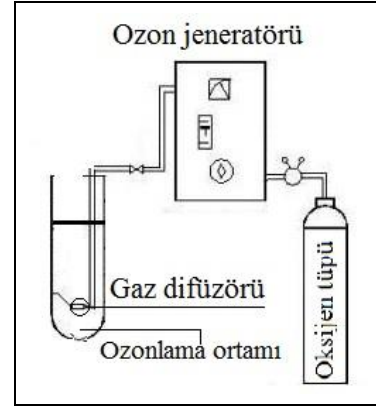
Tablo 1: SBR ve PB boylarına ait bazı karakteristik özellikler.

Özellik	SBR	PB
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ, mg/L O ₂)	135.8	147.3
Toplam organik karbon (TOK, mg/L)	98.2	103.5
Bulanıklık (B, NTU)	9.8	10.3
Doğal pH	6.61	6.83
İletkenlik (I, µS/cm)	135	143
Maksimum dalga boyu (λ _{maks})	523	625
L*	-0.22	-0.35
a*	1.02	1.79
b*	3.05	2.52
Kimyasal formül	C ₂₉ H ₂₂ ClN ₃	C ₄₁ H ₃₀ Cl ₄ N ₁₄
	O ₁₀ S ₃ .2Na	O ₁₄ S ₄ .4Na
Molekül ağırlığı (g/mol)	703.5	1304.8
Sudaki çözünürlüğü (g/L)	60	60

1 g tartılan boyanın 1 L destile suda seyreltilmesi ile stok boya çözeltileri hazırlanmış ve ilgili deneylerde gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır. Özellikle bu safhada stok çözeltilerin pH değerine müdahale edilmemiştir. Zira, başta renk olmak üzere pek çok kirletici parametresinin pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu göz önüne alınmış, dolayısı ile deneylerde tüm çözeltiler doğal pH değerlerinde kullanılmıştır. Düzce ilindeki yerel bir işletmeden temin edilen boylara herhangi bir ön arıtım ya da saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

2.2. Ozonlama süreci

Ozonlama deneylerinde etkisi incelenecek açıklayıcı değişkenler olarak ozon dozu (OD, mg/L), reaksiyon (ozonlama) süresi (RS, dk.) ve başlangıç boya konsantrasyonu (BBK, mg/L) seçilmiştir. Ozonlama süreci bir ozon jeneratörü, oksijen tüpü, atık su ortamında ozonun dispersiyon ile dağılmasını sağlayan bir difüzör ve akış metreden oluşmaktadır. Bu sistemin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Deneysel ozonlama düzeneğinin şematik görünümü.

Ozon jeneratörü 8 mg/L'den 24 mg/L'ye kadar artan dozlarda ve buna bağlı 5 mL/dk.'den 0.5 mL/dk.'ya azalan akış hızlarında ozon üretebilmektedir.

2.3. Box-Behnken tasarımı

Deneysel çalışmanın planlanması noktasında bir tür CYM olan BBT'den yararlanılmıştır. BBT'nin altyapısal algoritması gereği etkisi incelenecek sayısal açıklayıcı değişkenlerin 3 seviyede belirlenmesi zorunluluğu bulunmaktadır. Bu bağlamda gerek önceki çalışmalarımızın sonuçlarına [17]-[18] istinaden gerekse ilgili literatür ışığında [19]-[20] OD için 8, 16 ve 24 mg/L, RS için 5, 25 ve 45 dk. BBK içinse 10, 30 ve 50 mg/L seviyeleri belirlenmiş ve ilgili istatistiksel kodları ile birlikte Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2: Etkisi incelenecek açıklayıcı değişkenler ve seviyeleri.

Kodlu ve gerçek açıklayıcı değişkenler	Açıklayıcı değişkenlerin seviyeleri		
	Min (-1)	Orta (0)	Maks (+1)
A-RS (dk)	20	40	60
B-OD (mg/L)	8	16	24
C-BBK (mg/L)	10	30	50

2.4. Analizler

KOİ analizleri Hach LCI 400 (0-1000 mg/L O₂) hazır KOİ ölçüm kitleri kullanılarak ölçülmüştür. 2 mL atık su örneği ve destile su (boya çözeltilerinin solventi olarak) hazır kitlere eklenmiş, çalkalandıktan sonra 150 °C'de 2 sa. süreyle Hach 200 model ısıtıcıda bekletilmiştir. Daha sonra barkot sistemi yardımıyla Hach 2000 model UV spektrofotometrede önce su ile hazırlanan kör numune sisteme okutularak referans olarak tanımlanmış ve sonrasında da numunelerin KOİ değerleri elde edilmiştir. TOK analizleri, Ltx marka bir TOK analizörü ve dispers olmayan bir kızıl ötesi detektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen KOİ ve TOK giderimindeki değişimler, başlangıç ve son (ozonlanmış) değerlerin farkları üzerinden yola çıkılarak yüzdesel olarak (%) dönüştürülmüş

(Eş. 1) ve BBT sonuç listesine bu şekilde eklenerek ifade edilmiştir.

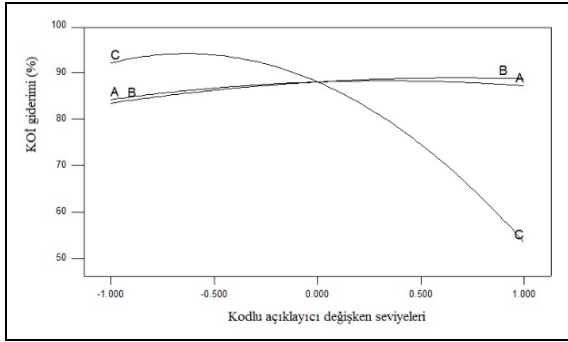
$$\% \text{ Giderim} = \frac{X_0 - X_i}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlik 1’de, X_0 giderimi incelenen kirlenici parametresinin (KOİ veya TOK) başlangıç değerini, X_i ise belirli işletme şartlarında ozon ile muamele edilmiş numunenin süreç sonunda yapısında kalan ilgili kirlenicinin son değerini göstermektedir.

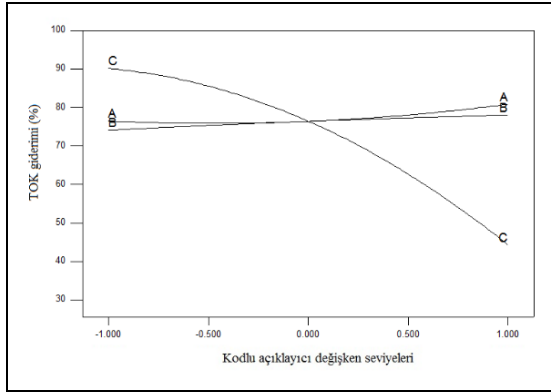
3 Sonuçlar

3.1 Ozon dozunun (OD, mg/L) etkisi

OD ile SBR’ye ait KOİ ($p=0.007$; $r=0.667$; $n= 15$) ve TOK ($p=0.008$; $r=0.772$; $n= 15$) giderimi arasında pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda, 40 dk.’lık RS, 24 mg/L OD ve 10 mg/L BBK şartlarında %96 KOİ ve %90 TOK giderim değerleri SBR için elde edilmiştir. Bu sonuçlar artan OD’nin SBR için hem KOİ (Şekil 2) hem de TOK (Şekil 3) gideriminde bir artışı beraberinde getirdiğini göstermiştir.

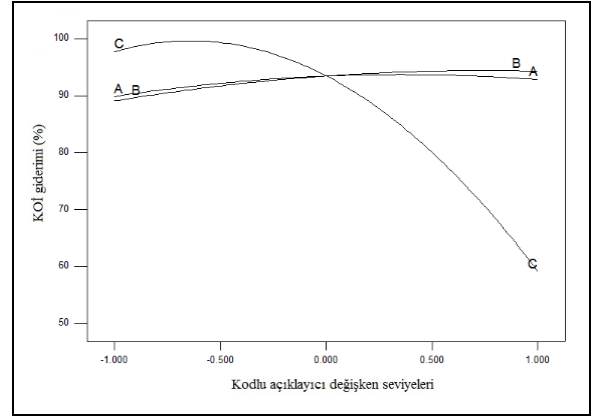


Şekil 2: SBR’nin KOİ gideriminde işletme parametrelerinin etkileri (Tablo 2).

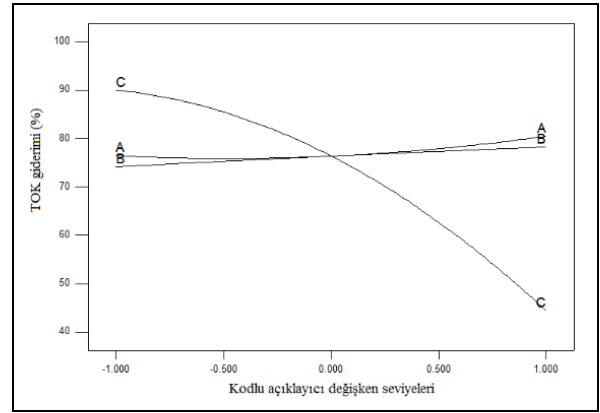


Şekil 3: SBR’nin TOK gideriminde işletme parametrelerinin etkileri (Tablo 2).

Benzer bir durum da PB için yapılan deneyler neticesinde elde edilmiştir. SBR’den KOİ (Şekil 4) ve TOK (Şekil 5) giderimlerinde artan OD’nin pozitif etkisini net bir biçimde görülmektedir. Artan OD’nin PB’den KOİ ve TOK giderimlerini arttırdığı belirlenmiştir. Bu bağlamda KOİ ($p = 0.008$; $r=0.676$; $n=15$) ve TOK ($p=0.005$; $r=0.762$; $n=15$) giderimleri için elde edilen korelasyonun yönü ve büyüklüğü bu durumu doğrulamaktadır. 60 dk.’lık RS ve 30 mg/L BBK işletme şartlarında OD’nin 8 mg/L’den 16 mg/L’ye çıkarılması ile SBR’den KOİ giderimi %88’den %94’e, TOK giderimi ise %78’den %82’ye artmıştır. Elde edilen sonuçların ilgili literatürle uyum içerisinde oldukları görülmektedir [21]-[22].



Şekil 4: PB’nin KOİ gideriminde işletme parametrelerinin etkileri (Tablo 2).



Şekil 5: PB’nin TOK gideriminde işletme parametrelerinin etkileri (Tablo 2).

3.2 Reaksiyon süresinin (RS, dk) etkisi

Artan RS’nin ile hem SBR çözeltisinden hem de PB çözeltisinden kirlenici parametrelerinin giderimlerinde bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile RS ile SBR’den KOİ ($p = 0.006$; $r = 0.813$; $n = 15$) giderimi, SBR’den TOK ($p = 0.009$; $r = 0.749$; $n = 15$) giderimi, PB’den KOİ ($p=0.007$; $r=0.812$; $n=15$) giderimi ve PB’den TOK ($p=0.008$; $r = 0.765$; $n = 15$) giderimi arasında pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

24 mg/L OD ve 30 mg/L BBK işletme şartlarında 20 dk.’lık ozonlama sonunda KOİ giderimleri SBR (Şekil 2) ve PB (Şekil 4) için sırası ile %91 (Şekil 3) ve %90 (Şekil 5) olarak elde edilmiştir. Aynı işletme şartlarındaki TOK giderimleri ise sırası ile %77 ve %78’dir. Bu bağlamda RS’nin 20 dk’dan 60 dk.’ya çıkarılması ile SBR ve PB’nin KOİ giderimlerinde sırası ile %4’lük ve %3’lük bir artış elde edilmiştir. RS’deki aynı artış, SBR ve PB’den TOK giderimine sırası ile %3 ve %2 olarak yansımıştır. Bu noktadan hareketle iki ana çıktıya ulaşmak mümkündür: (1) Artan RS sayesinde çözelti ortamında iyonlaşmış halde bulunan boya bileşiklerinin daha fazla ozona maruz kalması ve ozonlamaya bağlı olarak ortamda varlığı artan hidroksil radikalleri üzerinden daha fazla indirgenmelerinin gerçekleşmiştir, (2) boya çözeltilerinden KOİ ve TOK gideriminde etkin bir süreç olduğu gözlemlenen ozonlamanın ana etkisinin ilk 20 dk.’lık RS içerisinde gerçekleşmesidir. İlgili sonuçların literatürle örtüştüğü görülmektedir [23]-[24].

3.3 Başlangıç boya konsantrasyonunun (BBK, mg/L) etkisi

Başta adsorpsiyon süreçleri olmak üzere tekstil veya model boyalardan hazırlanmış sentetik çözeltilerden gerek renk, gerek KOİ gerekse diğer kirletici parametrelerin giderilmesinde BBK'nın ters orantılı bir etkisinin söz konusu olduğu ilgili literatürde çok net bir biçimde araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Bu bağlamda bu çalışmada da ilgili literatürle uyum içerisinde sonuçlar elde edilmiştir. Artan BBK'nın KOİ giderimi (SB için $p < 0.001$; $r = -0.869$; $n = 15$ ve PB için $p < 0.001$; $r = -0.951$; $n = 15$) ve TOK giderimi (SB için $p < 0.001$; $r = -0.872$; $n = 15$ ve PB için $p < 0.001$; $r = -0.952$; $n = 15$) ile negatif bir korelasyonda oldukları belirlenmiştir. Korelasyon bulgularından elde edilen sonuçların SBR'den KOİ (Şekil 2) ve TOK (Şekil 3) giderimleri ile PB'den KOİ (Şekil 4) ve TOK (Şekil 5) giderimlerinin açıklayıcı değişkenlere bağlı nasıl değiştiğini görselleştirerek sunan perturbasyon grafikleri ile de uyum içerisinde oldukları görülmektedir. İlgili grafiklerde C ile sembolize edilen BBK'nın (Tablo 2) minimum seviyesi olan -1'den (10 mg/L, Tablo 2) maksimum seviyesi olan +1'e (50 mg/L, Tablo 2) doğru gidildikçe hem SBR hem de PB'ye ait KOİ ve TOK giderimlerinde ciddi bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Bu durum çözelti ortamında artan boya moleküllerinin birim ozon miktarı başına düşen yoğunluğunun artmasının doğal bir sonucudur. Bu sonuçlar ilgili literatürle bağdaşmaktadır [18]-[22].

3.4 İstatistiksel yaklaşımlar

İlk olarak BBT neticesinde önerilen deneylere istinaden elde edilen betimleyici bulgular Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3, deneysel verilere istinaden kullanılacak en anlamlı model türlerini göstermektedir. İlaveten Tablo 3'te çalışmanın tekrar edilebilirliğini ortaya koymak amacı ile uyum eksikliği (*Lack of fit*) değerleri de gösterilmektedir. Bu terim, belirtildiği üzere, hem çalışmanın tekrar edilebilirliği hem de anlamlı yani rasyonel olması hakkında bilgi veren bir indikatör olarak değerlendirilebilir [17],[18],[25]. Bu bağlamda çalışmanın bu şartlara haiz olması yani anlamlı olması için uyum eksikliğinin anlamsız olması yani 0.05'ten büyük olması gerekir. Çünkü deneylerde seçilen güven aralığı %95'tir ve buna bağlı olarak bir açıklayıcı değişkenin veya uyum eksikliğinin anlamlı ya da anlamsız oluşu 0.05'ten küçük (anlamlı) ya da 0.05'ten büyük (anlamsız) olmasına göre değerlendirilir [17]-[18].

Bu bağlamda hem SBR hem de PB için değişimleri gözlemlenen yanıt değişkenleri olan KOİ ve TOK giderimleri için tüm uyum eksikliği değerlerinin 0.05'ten büyük ve anlamsız oluşu bu çalışmanın anlamlı ve tekrar edilebilir olduğunu göstermektedir (Tablo 3). İlaveten yine ÇDOR modellerine ait düşük *Fisher test* (F) değerleri modellerin anlamlılığına katkı sunmaktadır (Tablo 3). İşletme parametrelerinin doğrusal, ikinci merteye üssel ve ikili etkileşimlerinin etkilerini incelemek için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. ANOVA sonuçları neticesinde p değeri 0.05'ten küçük olan etkilerin anlamlı bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda her bir yanıt değişkeni için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. RT, OD ve BBK'nın doğrusal etkilerinin hem SBR hem de PB'den KOİ ve TOK gideriminde etkili oldukları belirlenmiştir ($p < 0.001$). Ayrıca RT ile BBK'nın ikinci merteye üssel etkilerinin yine tüm yanıt değişkenleri üzerinde son derece anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0.001$).

Tablo 3: SBR ve PB için elde edilen uyum eksikliği ve anlamlılık sonuçları.

Yanıt değişkeni	Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F	p $P > F$	p <i>Lack of fit</i>
SBR-KOİ	Doğrusal	894.86	9	99.43	425.58	0.0007	0.0023
	2FI	865.92	6	144.32	617.72	0.9640	0.0016
	İkinci merteye*	0.46	3	0.15	0.66*	< 0.001*	0.6499*
	Üçüncü merteye	0.000	0			0.6499	
SBR-TOK	Doğrusal	376.17	9	41.80	810.01	< 0.001	0.0012
	2FI	348.08	6	58.01	1124.28	0.8832	0.0009
	İkinci merteye*	0.98	3	0.33	6.34*	< 0.001*	0.1392*
	Üçüncü merteye	0.000	0			0.1392	
PB-KOİ	Doğrusal	870.42	9	96.71	21815.03	0.0006	< 0.0001
	2FI	841.47	6	140.25	31634.40	0.9625	< 0.0001
	İkinci merteye*	0.000075	3	0.000025	0.005639*	< 0.001*	0.9992*
	Üçüncü merteye	0.000	0			0.9992	
PB-TOK	Doğrusal	367.73	9	40.86	102,100	< 0.001	< 0.0001
	2FI	344.38	6	57.40	143,500	0.9065	< 0.0001
	İkinci merteye*	0.021	3	0.007017	17.54*	< 0.001*	0.0544*
	Üçüncü merteye	0.000	0			0.0544	

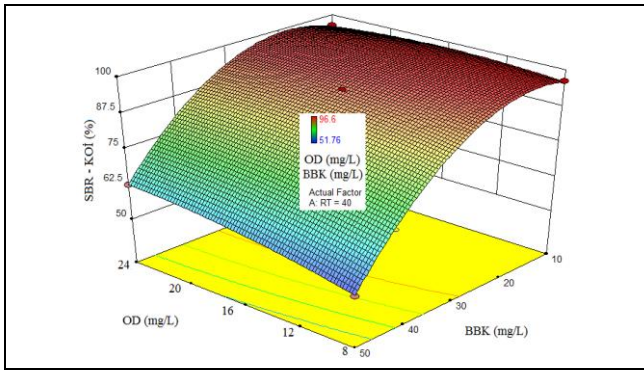
Tablo 4: Açıklayıcı değişkenlerin SBR ve PB'den KOİ ve TOK giderimleri üzerine etkileri.

Açıklayıcı Değişken	SBR-KOİ	SBR-TOK	PB-KOİ	PB-TOK
Model	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
A-RS (dk.)	0.0002	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
B-OD (mg/L)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
C-BBK (mg/L)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
AB	0.5943	0.1615	0.0022	< 0.0001
AC	0.1918	0.0018	< 0.0001	< 0.0001
BC	< 0.0001	0.0002	< 0.0001	< 0.0001
A ²	0.0001	0.0002	< 0.0001	< 0.0001
B ²	0.0003	0.1990*	< 0.0001	0.0054
C ²	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001

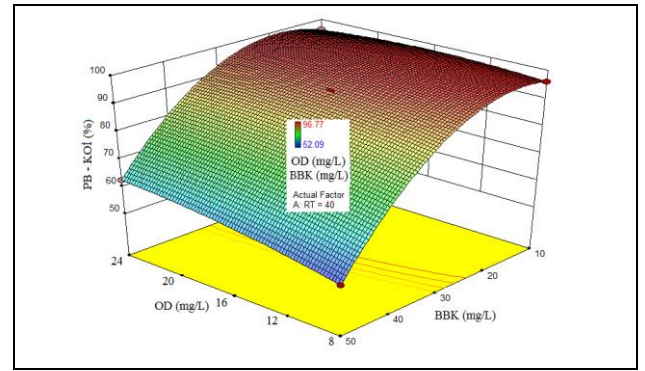
Dahası, OD ile BBK arasında tüm yanıt değişkenleri üzerinde etkili olan ikili etkileşim tespit edilmiştir ($p < 0.001$). Bu anlamlı ikili etkileşimin görsel ifadesi SBR'den KOİ ve TOK giderimleri için Şekil 6 ve Şekil 7'de, PB'den KOİ ve TOK giderimleri için ise Şekil 8 ve Şekil 9'da sunulmuştur. İlgili şekillerden görüldüğü üzere artan OD ve azalan BBK'nın SBR ve PB'den hem KOİ hem de TOK giderimine öncülük ettiği ve bu değerlerde belirgin bir artışı tetiklediği görülmektedir. Bu bulgular, çalışmanın önceki kısımlarında yer alan bulgularla örtüşmektedir.

Son olarak hem SBR hem de PB'ye ait KOİ ve TOK giderimindeki değişkenliği ifade etmek ($R^2_{düz}$) ve ilgili yanıt değişkenlerini tahmin etmek (R^2_{tah}) için çoklu doğrusal olmayan regresyon (ÇDOR) modelleri türetilmiştir (Tablo 5). Bunun için sırası ile düzeltilmiş ve tahminsel regresyon

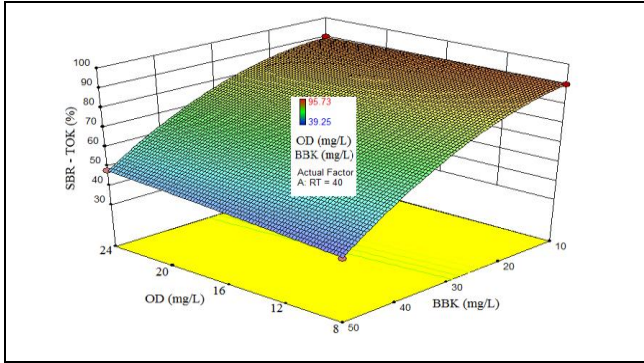
katsayılarından yararlanılmıştır. Ayrıca, sinyal gürültü oranını belirlemek için yeterli kesinlik derecesi de hesaplanmıştır (Tablo 5). Bu oran, tasarım alanının kullanıma uygun olup olmadığının bir ölçütü olup bu şartı sağlaması için 4'ten büyük olması gerekmektedir [17]-[18]. Tablo 5'te verilen model ifadelerine ait regresyon katsayılarının tamamının %95'ten büyük olması hatta %99 civarında seyretmesi türetilen ÇDOR modellerinin hem ilgili yanıt değişkenindeki değişkenliği ifade etmekte hem de ilgili yanıt değişkenlerini tahmin etmekte son derece yeterli olduğunu göstermektedir (Tablo 5). Dahası türetilen tüm ÇDOR modellerinin yeterli kesinlik derecesinin 4'ten oldukça büyük olması tasarımın (BBT) kullanıma uygun olduğunun somut bir göstergesidir (Tablo 5). İstatistiksel modelleme çalışmalarına ait sonuçların ilgili literatürle iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir [17]-[22].



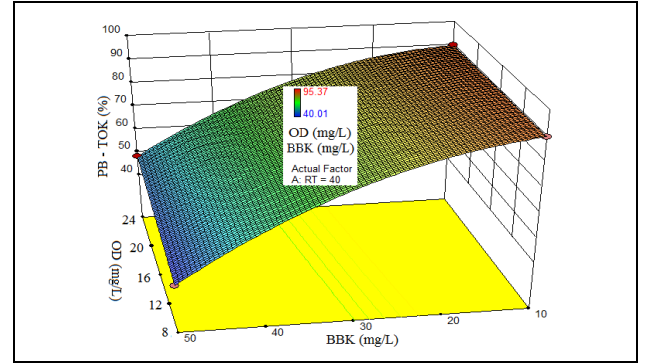
Şekil 6: OD-BBK etkileşiminin SBR'den KOİ giderimi üzerine etkisi.



Şekil 8: OD-BBK etkileşiminin PB'den KOİ giderimi üzerine etkisi.



Şekil 7: OD-BBK etkileşiminin SBR'den TOK giderimi üzerine etkisi.



Şekil 9: OD-BBK etkileşiminin PB'den TOK giderimi üzerine etkisi.

Tablo 5: SBR ve PB'den KOİ ve TOK giderimi için türetilen ÇDOR modelleri.

ÇDOR modeli	Kayma	A-RT (dk.)	B-OD (mg/L)	C-BBK (mg/L)	AB	AC	BC	A ²	B ²	C ²
SBR-KOİ (%)	63.19	0.53	10.54	-0.89	-0.006	0.0008	0.13	-0.01	-1.95	-0.03
	Yeterli kesinlik derecesi			$R^2_{düz}$	R^2_{tah}					
	126.99			0.9993	0.9979					
SBR-TOK (%)	59.07	0.18	1.57	-0.05	-0.019	-0.004	0.11	0.01	-0.36	-0.02
	Yeterli kesinlik derecesi			$R^2_{düz}$	R^2_{tah}					
	147.87			0.9993	0.9966					
PB-KOİ (%)	65.77	0.49	9.37	-0.86	-0.006	0.0008	0.13	-0.01	-1.75	-0.04
	Yeterli kesinlik derecesi			$R^2_{düz}$	R^2_{tah}					
	1294.11			0.9999	0.9999					
PB-TOK (%)	59.76	0.17	0.78	-0.06	-0.021	-0.003	0.10	0.01	-0.16	-0.02
	Yeterli kesinlik derecesi			$R^2_{düz}$	R^2_{tah}					
	1024.96			0.9999	0.9999					

3.5 Optimizasyon ve validasyon

Deneysel sonuçlara istinaden en yüksek KOİ ve TOK giderimlerini elde etmek için BBT temelli sayısal optimizasyon tekniği uygulanarak işletme şartları optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda KOİ ve TOK giderimleri ile doğru orantılı olan OD ve RT maksimize, ters orantılı olan BBK ise minimize edilmek suretiyle optimizasyon şartları belirlenmiştir. Bu bağlamda SBR için 10 mg/L BBK, 20 mg/L OD ve 60 dk.'lık RS sonunda %99 KOİ ve %97 TOK giderimi değerleri öngörülmüştür. Yine aynı prosedür eşliğinde PB için elde önerilen işletme şartları 10 mg/L OD, 24 mg/L OD ve 40 dk.'lık RS olmuştur. Bu şartlarda PB'den %98 KOİ ve %95 TOK giderimi olacağı ön görülmüştür.

Optimize-şartlarda yapılan validasyon deneyleri üçer kez tekrarlanmış ve sonuçlara ait standart sapmalar elde edilerek hata payının da göz önünde tutulması hedeflenmiştir. Bu bağlamda %99.12±0.52 oranında SBR çözeltilisinden KOİ giderimi elde edilirken %96.65±0.28 oranında da TOK giderimi olmuştur. PB çözeltilisinden KOİ ve TOK giderimleri ise sırası ile %96.71±0.24 ve %94.52±0.36 olarak elde edilmiştir.

BBT temelli ön görülen tahminsel sonuçlar ile BBT-optimize şartlarda yapılan deneysel sonuçlar arasında büyük bir uyum olduğu çok net bir biçimde görülmektedir. Validasyon sonuçları, BBT'nin ozonlama ile SBR ve PB çözeltilerinden KOİ ve TOK gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonunda oldukça başarılı olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçların benzer çalışmaların sonuçları ile uyum içerisinde oldukları görülmektedir [17],[18],[22]-[29].

4 Vargılar

Bu çalışmada model tekstil boyaları olan Sandolan Brilliant Red ve Procision Blue kullanarak hazırlanan sentetik atık suların ozonlama süreci ile KOİ ve TOK giderimi incelenmiştir. Gerek deneysel planlama, gerek istatistiksel modelleme gerekse optimizasyon kısmında bir cevap yüzey metodu olan Box Behnken tasarımından faydalanılmıştır. İlgili atık suların KOİ ve TOK giderimi üzerine ozon dozu (OD, mg/L), reaksiyon süresi (RS, dk.) ve başlangıç boya konsantrasyonunun (BBK, mg/L) etkilerinin incelendiği bu çalışmada ulaşılan vargılar şu şekilde listelenebilir:

- OD'nin, RS'nin ve BBK'nin doğrusal etkilerinin yanı sıra bu açıklayıcı değişkenlerin ikinci mertebeye üssel etkilerinin de KOİ ve TOK giderimi üzerinde son derece etkili oldukları belirlenmiştir,
- Artan OD'nin, artan RS'nin ve azalan BBK'nin hem KOİ hem de TOK gideriminde bir artışa öncülük ettiği belirlenmiştir,
- İlaveten OD ile BBK arasında KOİ ve TOK giderimleri üzerinde etkili anlamlı ikili etkileşim olduğu belirlenmiştir,
- ÇDOR modelleri yanıt değişkenlerinde değişkenliği %99.9 civarında açıklayabilirken ilgili yanıt değişkenlerini de %99.3 civarında tahmin edebilmiştir,
- BBT temelli optimizasyon neticesinde 20 mg/L OD, 40 dk. RS ve 10 mg/L BBK optimum işletme şartları olarak önerilmiştir,
- Bu şartlarda %99 oranında KOİ ve %97 oranında TOK giderimi önerilirken, BBT-optimize şartlarda

gerçekleştirilen deneyler neticesinde bu değerlere çok küçük sapmalar dâhilinde ulaşılmış ve sonuçlar BBT'nin optimizasyondaki başarısını ortaya koymuştur,

- Deneysel olarak %99 civarında KOİ ve %95 civarında TOK giderimi değerleri göz önüne alındığında ozonlamanın atık suların arıtımında etkili bir süreç tipi olduğu belirlenmiştir.

5 Kaynaklar

- [1] Thalmann B, von Gunten U, Kaegi R. "Ozonation of municipal wastewater effluent containing metal sulfides and metal complexes: Kinetic and mechanisms". *Water Research*, 134, 170-180, 2018.
- [2] Bourgin M, Beck B, Boehler M, Borowskaa E, Fleiner J, Rebek ES, Ursvon T, Hansrue H, Christ S, McArdell S. "Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products". *Water Research*, 129, 486-498, 2018.
- [3] Qi W, Zhang H, Hu C, Liu H, Qu J. "Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation". *Science of The Total Environment*, 610-611, 1057-1064, 2018.
- [4] Chys M, Demeestere K, Ingabire AS, Dries J, Van Langenhove H, Van Hulle SH. "Enhanced treatment of secondary municipal wastewater effluent: comparing (biological) filtration and ozonation in view of micropollutant removal, unselective effluent toxicity, and the potential for real-time control". *Water Science & Technology*, 76(1), 236-246, 2017.
- [5] Fang F, Han H. "Effect of Catalytic Ozonation Coupling with Activated Carbon Adsorption on Organic Compounds Removal Treating RO Concentrate from Coal Gasification Wastewater". *Ozone: Science & Engineering*. 40(4), 275-283, 2018.
- [6] Jin X, Jin P, Hou R, Yang L, Wang XC. "Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant". *Journal of Hazardous Materials*. 327, 216-224, 2017.
- [7] Wang J, Chen G, Liu F, Song X, Zou G. "Combined ozonation and aquatic macrophyte (*Vallisneria spiralis*) treatment of piggery effluent: Water matrix and antioxidant responses". *Ecological Engineering*, 102, 39-45, 2017.
- [8] Wu C, Zhou Y, Wang Y, Gou M. "Innovative combination of Fe₂⁺-BAF and ozonation for enhancing phosphorus and organic micropollutants removal treating petrochemical secondary effluent". *Journal of Hazardous Materials*. 323(B), 654-662, 2017.
- [9] El-taliawy H, Ekbal M, Nilsson F, Nagman M, Paxeus N, Jonsson K, Cimbritz M, Jansen JC, Bester K. "Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters". *Chemical Engineering Journal*, 325, 310-321, 2017.
- [10] Wang H, Park M, Liang H, Shimin W, Lopez IJ, Ji W, Li G, Snyder SA. "Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation". *Water Research*. 125, 42-51, 2017.

- [11] Biglari H, Afsharnia M, Alipour V, Khosravi R, Sharafi K, Mahvi AH. "A review and investigation of the effect of nanophotocatalytic ozonation process for phenolic compound removal from real effluent of pulp and paper industry". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4105-4116, 2017.
- [12] Zhu H, Han Y, Ma W, Han H, Ma W. "Removal of selected nitrogenous heterocyclic compounds in biologically pretreated coal gasification wastewater (BPCGW) using the catalytic ozonation process combined with the two-stage membrane bioreactor (MBR)". *Bioresource Technology*, 245(a), 786-793, 2017.
- [13] Yao W, Qu Q, von Gunten U, Chen C, Yu G, Wang Y. "Comparison of methylisoborneol and geosmin abatement in surface water by conventional ozonation and an electro-peroxone process". *Water Research*, 108, 373-382, 2017.
- [14] Arslan A, Topkaya E, Bingol D, Veli S. "Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach". *Sustainable Environment Research*, 28(2), 65-71, 2018.
- [15] Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, Bennani-Ziatni M, Taitai A. "Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite". *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), 3292-3302, 2017.
- [16] Sun J, Wang J, Zhang R, Wei D, Long Q, Huang Y, Xie X, Li A. "Comparison of different advanced treatment processes in removing endocrine disruption effects from municipal wastewater secondary effluent". *Chemosphere*, 168, 1-9, 2017.
- [17] Buyukada M. "Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound-assisted ozone oxidation". *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 14973-14985, 2016.
- [18] Buyukada M. "Prediction of Photocatalytic Degradation and Mineralization Efficiencies of Basic Blue 3 Using TiO₂ by Nonlinear Modeling Based on Box-Behnken Design". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7), 2631-2646, 2016.
- [19] Chys M, Audenaert WTM, Vangrinsven J, Bauwens M, Mortier STFC, Van Langenhove H, Nopens I, Demeestere K, Van Hulle SWH. "Dynamic validation of online applied and surrogate-based models for tertiary ozonation on pilot-scale". *Chemosphere*, 196, 494-501, 2018.
- [20] Bai Z, Wang J, Yang Q. "Advanced treatment of municipal secondary effluent by catalytic ozonation using Fe₃O₄-CeO₂/MWCNTs as efficient catalyst". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9337-9349, 2017.
- [21] Wang D, Wang W, Liu T, Shan M, Li G, Arowo M, Shao. "Ozonation of polyoxymethylene effluent in a rotating packed bed". *Environmental Technology*, 40(7), 807-812, 2018.
- [22] Wang X, Wang J, Li K, Zhang H, Yang M. "Molecular characterization of effluent organic matter in secondary effluent and reclaimed water: Comparison to natural organic matter in source water". *Journal of Environmental Sciences*, 63, 140-146, 2018.
- [23] Wu D, Zhang R, Lu G, Lin Q, Liu F, Li Y. "Degradation of Octocrylene Using Combined Ozonation and Electrolysis Process: Optimization by Response Surface Methodology". *Clean Soil Air Water*, 45(2), 1-9, 2017.
- [24] Li J, Liu Q, Ji QQ, Lai B. "Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by Fe₀-PM-PS system through response surface methodology (RSM)". *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 633-646, 2017.
- [25] Ab Ghani Z, Yusoff MS, Zaman NQ, Zamri MFMA, Andas J. "Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate". *Waste Management*, 62, 177-187, 2017.
- [26] Ayed L, Bekir K, Achour S, Cheref A, Bakhrouf A. "Exploring bioaugmentation strategies for azo dye CI Reactive Violet 5 decolorization using bacterial mixture: dye response surface methodology". *Water and Environment Journal*, 31(1), 80-89, 2017.
- [27] Bhowmik M, Deb K, Debnath A, Saha B. "Mixed phase Fe₂O₃/Mn₃O₄ magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: Neural network modeling and response surface methodology optimization". *Applied Organic Chemistry*, 32(3), 1-17, 2018.
- [28] Toolabi A, Malakootian M, Ghaneian MT, Esrafil A, Ehrampoush ME, Tabatabaei M, Shahi MA. "Optimization of photochemical decomposition acetamiprid pesticide from aqueous solutions and effluent toxicity assessment by *Pseudomonas aeruginosa* BCRC using response surface methodology". *AMB Express*, 7, 159-171, 2017.
- [29] Behin J, Farhadian N. "Response surface methodology for ozonation of trifluralin using advanced oxidation processes in an airlift photoreactor". *Applied Water Science*, 7(6), 3103-3112, 2017.