

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL KOAGÜLASYON İLE ÖN ARITMA UYGULANMIŞ
SIZINTI SUYUNUN MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE AKTİVE
EDİLEN PERSÜLFAT OKSİDASYONU

Bihter UYKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Gamze VARANK

Şubat, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL KOAGÜLASYON İLE ÖN ARITMA UYGULANMIŞ SIZINTI
SUYUNUN MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE AKTİVE EDİLEN
PERSÜLFAT OKSİDASYONU

Bihter UYKAN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Gamze VARANK, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serdar AYDIN, Üye

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Gamze VARANK sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Kimyasal Koagülasyon ile Ön Arıtma Uygulanmış Sızıntı Suyunun Mikrodalga Yöntemi ile Aktive Edilen Persülfat Oksidasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Bihter UYKAN

İmza



Bu alışma, Yıldız Teknik niversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatrlğ' nn FDA-2020-3945 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme
ve
Sevgili Eray'a

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm süreçlerinde değerli bilgi birikimleri ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, beni en doğru şekilde yönlendiren ve katkılarını esirgemeyen, değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Gamze VARANK' a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmasının yürütülmesinde tüm bilgi birikimlerini ve desteklerini esirgemeyen, laboratuvar çalışmaları boyunca yardımcı olan Doç. Dr. Senem Yazıcı GÜVENÇ'e ve Öğr. Gör. Dr. Emine CAN GÜVEN'e teşekkür ederim.

Her zaman ve her türlü koşulda yanımda olan, manevi ve maddi her konuda desteklerini ve sevgilerini gösteren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, anlayışını, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim sevgili Eray KESKİNEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Bihter UYKAN

ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
2 SIZINTI SUYU OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU	5
2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu.....	5
2.2 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu.....	5
3 SIZINTI SUYU ARITMA YÖNTEMLERİ	9
3.1 Sızıntı Suyu Arıtımı.....	9
3.1.1 Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	9
3.1.2 Fiziko-Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	16
3.1.3 İleri Arıtma Yöntemleri.....	22
3.1.4 Radikal Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri	31
3.1.5 Sülfat Radikalleri Aktivasyon Yöntemleri.....	37
4 MATERYAL VE METOT	41
4.1 Olgun Sızıntı Suyu Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler	41
4.2 Alüm ve PACl ile Koagülasyon Prosesleri Optimizasyonu	41
4.3 Deneysel Dizayn Yöntemi	42
4.4 MW/PS Prosesi Deneysel Yöntemi.....	43
5 BULGULAR	45
5.1 Olgun Sızıntı Suyunun Alüm ve PACl ile Koagülasyonu	45
5.2 Ön-Arıtma Uygulanmış Sızıntı Suyunun MW ile Aktive Edilen Persülfat Oksidasyonu	62
5.3 Enerji Tüketimi ve İşletme Maliyeti	66

6 SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKÇA	70
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	84



SİMGE LİSTESİ

$Al_2(SO_4)_3$	Alüm
Al	Alüminyum
NH_3	Amonyak
NH_3-N	Amonyak Azotu
Zn	Çinko
Fe	Demir
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
$OH\cdot$	Hidroksil Radikali
Sn	Kalay
kWh	Kilowatt Saat
Pb	Kurşun
Mn	Manganez
CH_4	Metan
$S_2O_8^{2-}$	Peroksit
R^2	Regresyon Katsayısı
$SO_4\cdot$	Sülfat Radikali
Ti	Titanyum
V	Voltmetre

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Varyans Analizi
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ED	Elektrodiyaliz
EF	Elektroflotasyon
EK	Elektrokoagülasyon
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAP	Magnezyum Amonyum Fosfat
MF	Mikrofiltrasyon
MW	Mikrodalga
NF	Nanofiltrasyon
PACl	Polialüminyum Klorür
PMS	Peroksimonosülfat
PO	Peroksit
PS	Persülfat
RO	Ters Ozmoz
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon
US	Ultrason
UV	Ultraviyole
UYA	Uçucu Yağ Asitleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	Koagülasyon deneylerinin gerçekleştirildiği Jar Test düzeneği	42
Şekil 5.1	Alüm koagülantı için Alüm dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler	55
Şekil 5.1	Alüm koagülantı için Alüm dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler (devamı)	56
Şekil 5.2	PACl koagülantı için PACl dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler	56
Şekil 5.2	PACl koagülantı için PACl dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler (devamı)	57
Şekil 5.3	Alümlü koagülasyon için deneysel ve tahmini değerler ve normal olasılık grafikleri	59
Şekil 5.4	PACl'ü koagülasyon için deneysel ve tahmini değerler ve normal olasılık grafikleri	60
Şekil 5.5	pH değerinin MW/PS prosesi ile organik madde giderim verimi üzerine etkisi	64
Şekil 5.6	MW gücünün MW/PS prosesi ile organik madde giderim verimi üzerine etkisi	65
Şekil 5.7	PS dozunun MW/PS prosesi ile organik madde giderimi üzerine etkisi	66
Şekil 5.8	Reaksiyon süresinin MW/PS prosesi ile organik madde giderimi üzerine etkisi	66

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sızıntı suyu kirleticileri [24], [25]	6
Tablo 2.2 Farklı yaştaki sızıntı suyunun fizikokimyasal parametreleri [5], [31] ..	7
Tablo 3.1 Bazı aerobik biyolojik arıtma yöntemlerinin uygulanabilirlik özeti.....	12
Tablo 3.2 Sızıntı suyunun kimyasal koagülasyon ile arıtıldığı çalışmalar	18
Tablo 3.3 Sızıntı suyu için fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerinin özeti	21
Tablo 3.4 MF, UF, NF ve RO membranlarının karakteristik özellikleri [111], [112], [113]	29
Tablo 3.5 İleri oksidasyon proseslerinin türleri ve sınıflandırması [112]	30
Tablo 3.6 Sızıntı suyunun sülfat radikali aktivasyon yöntemleri ile arıtımının sonuçları	40
Tablo 4.1 Deneysel dizayn matrisi değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri	43
Tablo 5.1 BBD matrisi ve alüm ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler	46
Tablo 5.1 BBD matrisive alüm ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler (devamı)	47
Tablo 5.2 BBD matrisi ve PACl ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler	48
Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları	49
Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)	50
Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)	50
Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları	51
Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)	52
Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH ₃ ve UV ₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)	52
Tablo 5.5 Alüm ve PACl kullanılan koagülasyon prosesleri optimum sonuçları..	61

Kimyasal Koagülasyon İle Ön Arıtma Uygulanmış Sızıntı Suyunun Mikrodalga Yöntemi İle Aktive Edilen Persülfat Oksidasyonu

Bihter UYKAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Gamze VARANK

Bu çalışmada olgun sızıntı suyuna öncelikle $Al_2(SO_4)_3$ (Alüm) ve poli alüminyum klorür (PACl) koagülantlarının kullanıldığı kimyasal koagülasyon prosesi uygulanmış, cevap yüzey metodu ve Box-Behnken dizaynı ile proses işletme şartları optimize edilmiştir. Deneylerin istatistiksel tasarımı ve veri analizleri için, Design Expert 11.1.0.1 yazılımı kullanılmıştır. Kimyasal koagülasyon prosesi işletme parametreleri olarak koagulant dozu, pH ve reaksiyon süresi, model cevapları olarak KOİ, NH_3 ve UV_{254} giderim verimleri seçilmiştir. Varyans analizinin yüksek korelasyon katsayı değerleri vermesi ikinci dereceden model ile tahmin edilen değerler ile deneysel verilerin yeterli düzeyde uyum içinde olduğunu göstermektedir. Model ile belirlenen optimum şartlar altında istatistiksel olarak elde edilen KOİ giderim verimleri Alüm ve PACl için sırasıyla %58,06 ve %54,20 olarak, deneysel olarak elde edilen KOİ giderim verimleri ise Alüm ve PACl için sırasıyla %56,96 ve %50,80 olarak belirlenmiştir. Koagülasyon prosesi ile 13000 mg/L olan giriş KOİ konsantrasyonu 5620 mg/L değerine düşürülmüştür. İkinci adım olarak sızıntı suyuna mikrodalga yöntemi ile aktive

edilen persulfat oksidasyonu uygulanmıştır. Persulfat oksidasyonu ile KOİ ve UV₂₅₄ gideriminde giriş pH, mikrodalga gücü, reaksiyon süresi ve PS dozu etkisi klasik optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Mikrodalga gücü 450 W, pH 5, persulfat dozu 5 g/L ve 3 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %51.7 ve %55.4 olarak bulunmuştur. Kombine koagülasyon ve oksidasyon işlemi sonucunda sızıntı suyundan toplam %79,20 KOİ giderimi ve %92,10 UV₂₅₄ giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı suyu, kimyasal koagülasyon, MW aktivasyonu, persulfat, maliyet



Microwave Activated Persulfate Oxidation of Pre-treated Leachate by Chemical Coagulation

Bihter UYKAN

Department of Environmental Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Gamze VARANK

In this study, a chemical coagulation process in which $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Alum) and poly aluminum chloride (PACl) were used as coagulants were applied to the leachate and the process operational conditions were optimized by the response surface method and Box-Behnken design. In the chemical coagulation process coagulant dose, initial pH, and reaction time were selected as operational parameters while COD, NH_3 and UV_{254} removal efficiencies were selected as model responses. Under optimum conditions determined by the model, COD removal efficiencies were predicted 58.06% and 54.20% for alum and PACl, respectively. The experimental COD removal efficiencies were found to be 56.90% and 50.80% for Alum and PACl, respectively. As a second step, persulfate oxidation activated by microwave method was applied to the leachate. The effect of initial pH, microwave power, reaction time, and PS dose on COD and UV_{254} removal by persulfate oxidation was determined using the conventional optimization method. The COD and UV_{254} removal efficiencies obtained in 3 minutes reaction time under the conditions of microwave power 450 W, pH 5, and 5 g/L persulfate dose were 51.70% and

55.40%, respectively. As a result of the combined coagulation and oxidation process, a total of 79.20% COD removal and 92.10% UV₂₅₄ removal were obtained.

Keywords: Leachate, chemical coagulation, MW activation, persulfate, cost



1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda ki gelişen sanayileşme, büyük miktarda endüstriyel katı atıkların oluşmasına neden olmuş ve bu atıkların büyük bir kısmı, basitliği ve düşük maliyeti ile bilinen en popüler kentsel katı atık bertaraf yöntemlerinden biri olan düzenli depolama ile bertaraf edilmektedir. Düzenli depolama sahalarında topraklanmış birden fazla kaynaktan üretilen atıklar, farklı çevresel koşullara maruz kaldığı için fizikokimyasal değişikliğe uğrar ve sızıntı suyu olarak isimlendirilen oldukça konsantre bir sıvı özüt ile sonuçlanır [1]. Düzenli depolama sızıntı suyunun kimyasal bileşimi, atık bileşimi, saha hidrojeolojisi, özel iklim şartları, düzenli depolama yaşı, düzenli depolama sahasının tasarımı ve işletimi dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır [2], [3]. Sızıntı suyu yüksek konsantrasyonlarda organik madde (biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanamayan), askıda katı maddeler, amonyak-nitrojen, inorganik tuzlar ve önemli konsantrasyonlarda ağır metaller içerebilir [4], [5]. Sızıntı suyu karakteri büyük ölçüde depo yaşı ile ilişkilidir. Olgun sızıntı suları düşük biyolojik ayrışabilirlik özelliği ile karakterize edilirken genç sızıntı suları yüksek biyolojik ayrışabilirlik özelliği ile karakterize edilir. Aynı zamanda olgun sızıntı suları, düşük biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), düşük BOİ/KOİ oranı, amonyak azotu değerlerinin yüksek oluşu, siyahımsı renk veya yoğun kahverengi renk ile karakterize edilir [6] .

Düzenli depolama sızıntı suyu son derece kirli bir atıksudur ve uygun şekilde yönetilmediği takdirde topraktan ve toprak altından kolayca sızabileceğinden yeraltı suyunu ve yüzey suyunu kirletme tehlikesi taşımaktadır. Sızıntı suyunun arıtılması, potansiyel risklerin önüne geçmek için zorunludur. Sızıntı sularının çevresel risklerini en aza indirmek amacıyla birçok arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Belirtildiği gibi genç sızıntı sularına uygulandığında yüksek verim edilen biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilirken, olgun sızıntı sularında BOİ/KOİ oranı düşük

olduğundan biyolojik yöntemler yerine daha çok fiziko-kimyasal yöntemler ve ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmektedir. Olgun sızıntı suyu arıtımında biyolojik arıtma yöntemleri, ham sızıntı suyunda bulunan ve mikrobiyal faaliyetler sonucunda oluşan yüksek inert KOİ sebebiyle yeterli olmamaktadır. Bu durumda daha fazla verimin elde edildiği, kimyasal tüketimini ortadan kaldıran veya en aza indiren, çamur üretiminin en aza indirildiği, daha az mekanik işlem kapsayan ve kullanımı oldukça kolay olan ileri oksidasyon yöntemleri tercih edilmektedir. İleri oksidasyon yöntemleri başlangıçta içme suyunu arıtmak için önerilmiş ve "Su arıtmayı etkilemek için yeterli miktarda hidroksil radikallerinin (OH·) oluşumunu içeren yakın ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri" olarak tanımlanmıştır. Kavram daha sonra sülfat radikallerini de içeren oksidasyona genişletilmiştir [7]. İleri oksidasyon yöntemlerine; Fenton oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektro-Fenton, UV ile oksidasyon, ozonlama gibi örnekler verilebilir.

Arıtma prosesleri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilirken performans üzerinde etkisi olan tüm değişkenler dikkate alınmalı, proses verimine tesir eden parametrenin en uygun şartları belirlenmelidir. Konvansiyonel deney tasarım tekniklerinde ayrı ayrı her bir parametrenin sistem performansı üzerindeki etkisi değerlendirilirken diğer tüm parametreler sabit tutulmaktadır. Aynı anda sistem performansına etki eden tüm değişkenlerin farklı seviyelerinin etkisinin değerlendirilmesi olanaklı olmamaktadır. Cevap yüzey metodu deneylerin tasarlanmasına, prosese etki eden parametrelerin değerlendirilmesine, verilerin modellenmesine ve yanıtlar için optimal koşulların belirlenmesine imkan sağlamaktadır [8]. Box-Behnken deneysel dizaynı uygulandığında gerekli deney sayısı daha az olmaktadır [9], [10]. Box-Behnken dizaynı parametrelerin interaktif etkilerinin belirlenme ve etki düzeyinin ölçülmesine olanak sağlamaktadır [11].

Tez çalışmasında Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası sızıntı suyu arıtma tesisi girişinden elde edilen olgun sızıntı suyu ile çalışılmıştır. Öncelikle olarak olgun sızıntı suyuna, yüksek pıhtılaşma verimliliği nedeniyle tercih edilen alüm ($Al_2(SO_4)_3$) ve polialüminyum klorür (PACl) kimyasal koagülantları kullanılarak kimyasal koagülasyon prosesleri uygulanarak ön arıtım sağlanmıştır. Kimyasal koagülasyon prosesinde proses optimizasyonu için cevap yüzey metodu ve Box-Behnken dizaynı kullanılmıştır. Deneylerin istatistiksel tasarımı ve veri analizleri için

Design Expert 11.1.0.1 yazılımı kullanılmıştır. Koagülant dozu, pH ve reaksiyon süresi; kimyasal koagülasyon işletme parametreleri olarak seçilirken, KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim oranları ise model yanıtları olarak seçilmiştir. Model yardımı ile optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Kimyasal koagülasyon prosesinin ardından ileri oksidasyon yöntemlerinden, sülfat radikali aktivasyon yöntemlerinden biri olan mikrodalga ile aktive edilen persülfat oksidasyonu uygulanmıştır. Bu yöntemde persülfatın yüksek sıcaklıkta aktive edilerek sülfat radikallerini oluşturma performansı farklı sürelerde gözlemlenmiştir. Mikrodalga gücü, persülfat konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve başlangıç pH değeri proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Uygulanan hem ön arıtma hem de ileri oksidasyon prosesinin önce ve sonrasında KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ parametrelerine ek olarak KOİ fraksiyonlarında oluşan değişim incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Katı atıkların düzenli depolama yöntemi şeklinde bertaraf edilmesi atık yönetiminde kullanılan en yaygın metottur. Düzenli depolama yönteminin basit ve ekonomik bir yöntem olması avantaj iken uygun bir şekilde yönetilmediği takdirde gerek çevre açısından gerekse insanlar için ciddi tehdit oluşturabilen bir yöntemdir. Atıklardan sızan toksik maddelerin yüzey sularına karışma ihtimali endişelerin başında gelmektedir. Düzenli depolama sızıntı suyu, kentsel atıklar ve askıya alınmış maddelerle birlikte yağmur suyunun süzülmesinden kaynaklanan son derece kirli bir atıksudur. Sızıntı suyu arıtımında en etkili yöntemi sızıntı suyunun kendi özellikleri belirlemektedir. Sızıntı suyu arıtımında en etkili ve dikkate alınması gerekli faktör sızıntı suyu yaşıdır. Biyolojik olarak yüksek oranda parçalanabilen bileşikler içeren genç sızıntı suları biyolojik arıtma ile arıtmaya uygunken, düşük biyolojik ayrışabilirlik özelliğine sahip olgun sızıntı suları için ise fiziko-kimyasal yöntemler ve ileri arıtma yöntemleri daha uygundur. Bu çalışmada yüksek inert içeriğe sahip olgun sızıntı sularından dirençli organik madde içeriğinin giderimi amaçlanmıştır. Proje kapsamında sızıntı suyu arıtımı için ardışık prosesler uygulanmıştır. Birinci aşamada kimyasal koagülasyon prosesi uygulanmış, ikinci aşamada ise koagülasyon prosesi çıkış suyu mikrodalga ile aktive edilen persülfat oksidasyonu yöntemine tabi tutulmuştur. Ardışık prosesler ile sızıntı suyundan maksimum KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Çalışma, ardışık olarak kimyasal koagülasyon ve mikrodalga ile aktive edilen persülfat oksidasyonu uygulanarak olgun sızıntı suyundan KOİ ve UV₂₅₄ giderimini gerçekleştirmektedir. Koagülasyon işleminde, KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim verimlerini, başlangıç pH değeri, pıhtılaştırıcı dozu ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak değerlendirmektedir. Cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken tasarımı kullanımı ile, bağımsız değişkenlerin (başlangıç pH, pıhtılaştırıcı dozu ve reaksiyon süresi) cevaplar (KOİ, ve UV₂₅₄ giderimi) üzerindeki etkileri ve birbirleriyle etkileşimlerini belirlemek ve maksimum kirletici giderme verimliliği elde etmek için çalışma koşullarını optimize etmektedir.



SIZINTI SUYU OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU

2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu

Sızıntı suları, atık katmanlarından yağmur sularının süzülmesinin, atık hücrelerinde ki biyokimyasal işlemlerin ve atıkların kendilerinin doğal su içeriğinin bir sonucu olarak oluşmaktadır. Depolama sahasında ki atık katmanlarından süzülen yağmur suyunun sızıntı suyu oluşumunda payı oldukça yüksektir. Yüksek yağışlı coğrafi bölgelerin, kurak veya yarı kurak bölgelere kıyasla sızıntı suyu üretme olasılığının daha yüksek olabildiği söylenebilir. Sızıntı suyu oluşumunda, depo sahasında meydana gelen buharlaşma miktarı ve atık yerleştirme operasyonları da etkilidir [12]. Ayrıca sızıntı suyu oluşumu depo sahasının erken aşamalarında başlayıp depolama sahasının kapatılmasından çok sonra bile devam edebilmektedir. Sızıntı suyunu oluşumunu arttıran etkenler, sızıntı suyu oluşumunu azaltacak tedbirlerin alınması ile doğru yönetilebilir. Bu tedbirlere en başta düzenli depolamaya giden atık miktarını azaltma olmak üzere geçirimsiz nihai örtü tabakalarının kullanımı, sahadaki boş hücrelerden gelen yağış sularının ayrılması örnek verilebilir.

2.2 Sızıntı Suları Karakterizasyonu

Depolama sahası sızıntı suyunun, düzenli depolama sahasında meydana gelen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik reaksiyonlara bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda organik madde, inorganik tuzlar, organik iz kirleticiler ve ağır metaller dahil olmak üzere çeşitli kimyasalların karmaşık bir matrisi olduğu söylenebilir [13].

Sızıntı suyunun karakterize edilmesinde genel olarak iki temel faktörün etkili olduğu söylenebilir. Bunlar hacimsel akış hızı ve sızıntı suyu bileşimidir [14]. Sızıntı suyu; akış hızının yağmur suyuna, yüzey akışına ve yeraltı suyunun çöp sahasına girmesi gibi faktörlere bağlıdır [5]. Sızıntı suyunu karakterize etmek için önemli olan faktörlerden bir diğeri de sızıntı suyu bileşimidir ve sızıntı suyu

bileşimini etkileyen pek çok faktör mevcuttur. Bu faktörler [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21]:

- Hidrojeolojik ve iklimsel koşullar (yağış miktarı, kar erimesi gibi koşullar)
- Düzenli depolama sahasına gelen katı atık özellikleri (yoğunluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, kimyasal bileşimi, ilk nem içeriği, partikül çapı)
- Düzenli depolama sahasının tasarım ve işletimi (örtü malzemesi kalitesi, sıkıştırma oranı)
- Depolama sahasının yaşı
- Düzenli depolama alanında ki mevcut süreçler (organiklerin ayrışması, ısı ve gaz üretimi ve bunların taşınması gibi süreçler) şeklinde sıralanabilir.

Ayrıca sızıntı suyu bileşiminin aynı düzenli depo sahasının farklı noktalarından örnekler alınıp incelendiğinde farklılık olabileceği göz ardı edilmemelidir. Sızıntı suları kirleticileri çözünmüş organik madde, organik olmayan makro bileşenler, ksenobiyotik organik bileşenler ve ağır metaller olmak üzere genel olarak dört temel grupta karakterize edilebilir [22], [23]. Aşağıdaki Tablo 2.1’de örneklendirilerek gruplandırılmıştır.

Tablo 2.1 Sızıntı suyu kirleticileri [24], [25]

Sızıntı suyu kirletici grupları	Bileşenler
Çözünmüş organik madde	Asitler, alkoller, aldehitler, BOİ, KOİ, TOK (toplam organik karbon), uçucu yağ asitleri, humik asit ve fulvik asit gibi bileşikler
İnorganik makrobileşenler	Klorür, sülfat, sodyum, fosfat, potasyum, magnezyum, kalsiyum, demir, mangan, amanyum, bikarbonat
Ksenobiyotik organik bileşenler	Aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler, böcek ilaçları ve plaktikleştiriciler içeren bileşikler
Ağır metaller	Çinko, kurşun, nikel, kadmiyum, krom, bakır

Sızıntı suyunun kimyasal bileşimi ve konsantrasyonu, temel olarak çöp sahasının yaşından etkilenmektedir. Bu sebeple depo yaşı değiştikçe sızıntı suyu bileşenleri de değişmektedir. Sızıntı suyunun yaşı ve sızıntı suyu karakterizasyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalara göre genç sızıntı sularında pH (<6.5), ağır metaller (> 2

mg / L) ve yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (> 15.000 mg / L) değer aralıklarında tespit edilmiştir [24], [25], [26], [27]. Olgun sızıntı suyunda ise düşük KOİ (<3000 mg / L), hafif alkali pH (> 7.5), ağır metaller (<2 mg / L) değer aralığında ve yüksek hümik maddeler üretme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir [24], [25], [26], [27]. Sızıntı suyunun biyolojik olarak ayrışabilirliği, depo yaşı arttıkça azaldığından olgun sızıntı sularında biyolojik ayrışabilirlik giderek azalmakta ve BOİ/KOİ oranı düşmektedir. Öte yandan olgun sızıntı suyu humik ve fulvik asitler gibi yüksek moleküler ağırlıklı organiklerden oluşmaktadır [28]. Genç sızıntı suları ise uçucu yağ asitlerinin oluşumundan (UYA) dolayı asidik olma eğilimindedir [29]. Genç sızıntı sularında ağır metal konsantrasyonlarında ki artış ise ortamın asidik olma eğiliminden anlaşılacağı gibi pH değerinin düşük olduğu koşullarda ki ağır metallerin çözünmesi ile açıklanabilir.

Sızıntı suyu bileşimi, atık evriminin birbirini takip eden aerobik, asetojenik, metanojenik, stabilizasyon aşamalarında oldukça farklılıklar gösterse de, depolama yaşına göre genel olarak genç, orta ve olgun sızıntı suyu olmak üzere üç tür sızıntı suyu tanımlanmıştır [30].

Tablo 2.2 Farklı yaştaki sızıntı suyunun fizikokimyasal parametreleri [31], [5]

	Genç	Orta	Yaşlı
Yaş (yıl)	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
KOİ (mg/l)	>10,000	4000-10,000	<4000
BOİ/KOİ (mg/l)	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Organik bileşikler	% 80 UYA	% 5-30 UYA	hümik ve fulvik asitler
Ağır metaller	düşük-orta	düşük	düşük
Biyolojik ayrışabilirlik	yüksek	orta	düşük

Tablo 2.2' de yaşlarına göre sınıflandırılan sızıntı suyu türlerinin fiziko kimyasal parametrelerinde ki farklılıklar genel olarak gösterilmiştir.

Katı atık, düzenli depolama sahasına bırakıldıktan sonra gerçekleşen evrelerden asidik fazın (aerobik) ardından asidojenik ve metanojenik fazlara (anaerobik) bir

geçiş olmaktadır. Asidik fazda oluşan ve sızıntı suyunda ki organik maddenin büyük çoğunluğunu içeren uçucu yağ asitleri kolayca biyolojik olarak ayrışabilir [32]. Asidik fazdaki genç sızıntı suyunun biyolojik oksijen ihtiyacı / kimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ / KOİ) oranı 0.4-0.5 aralığındadır [33]. Metanojenik fazda ise, metanojenik bakteriler uçucu yağ asitlerini bozar ve sızıntı suyunun organik gücünü düşürerek 7.0'dan daha yüksek bir pH değerine yol açar. Bozunmanın ardından, sızıntı suyunda yalnızca yüksek moleküler ağırlığa sahip hümik benzeri bileşikler kalır [34]. BOİ, KOİ'den çok daha hızlı azaldığından, sızıntı suyundaki BOİ / KOİ oranı Tablo 2.2' de olduğu gibi 0.1'den azdır [35].

Tablo 2.2' de görüldüğü gibi depo yaşında ki değişim sızıntı sularının kalitesi, kimyasal bileşimi ve en önemlisi sızıntı sularının arıtma yöntemleri hakkında bilgi vermektedir. Sızıntı sularında ki kirletici bileşenlerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için sızıntı suyu arıtım yöntemlerinin seçiminde sızıntı suyu karakterizasyonu oldukça önemlidir.

3.1 Sızıntı Suyu Arıtımı

Sızıntı suları, amonyum nitrojen, biyolojik olarak parçalanabilir ve refrakter organik maddeler ve ağır mataller gibi çok tehlikeli kirleticiler içerdiğinden çevre üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Örneğin sızıntı suyunda ki arıtılmamış yüksek amonyak konsantrasyonu alg büyümesini uyarabilir, ötrofikasyon yoluyla çözülmüş oksijeni tüketerek suda yaşayan organizmalar üzerinde toksik etkilere sahip olabilir [36]. Düzenli depolama sahasında doldurma işlemleri sona erdikten sonra 50 yıl içinde yüksek amonyak konsantrasyonuna sahip sızıntı suyu oluşumu devam edebilmektedir [37]. Ayrıca çeşitli böcek ilaçları ve farmasötik kalıntılar ve çeşitli türde mikroorganizmalar dahil olmak üzere birçok toksik bileşik, çevreye girdiklerinde ekosistemi riske atabilecek olan sızıntı suyunun bir parçasıdır [38]. Doğru şekilde arıtılmadığı takdirde depolama alanından sızıp yüzey ve yeraltı suyuna karışarak hem çevre hem de halk sağlığı için potansiyel olarak ciddi tehlikeler oluşturabilir.

Sızıntı suyu karakteristiği ve depolama yaşı uygun arıtma yöntemlerinin seçimi için önemli kriterlerdir. Öte yandan sızıntı suyunun fizikokimyasal özelliği, depolama sahasının işletimi, nem içeriği, mevsimsel değişiklikler, saha hidrolojisi ve depolama sahasındaki sıcaklık veya hava durumu gibi faktörlerde arıtma yönteminin seçiminde etkilidir [39]

Sızıntı sularının arıtımı için; fiziko-kimyasal arıtım prosesleri, biyolojik prosesler, kombine prosesler, ileri oksidasyon prosesleri, sulak alan inşası gibi pek çok arıtma yöntemleri mevcuttur.

3.1.1 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtım, sızıntı suyu arıtımında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel arıtma yöntemlerindedir. Basitliği ve uygun maliyet etkinliği nedeniyle, biyolojik arıtma genellikle yüksek BOİ konsantrasyonları içeren sızıntı sularının

arıtılmasında tercih edilmektedir. Özellikle genç sızıntı sularından ($BOİ/ KOİ > 0,5$), organik ve azotlu maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Olgun sızıntı suyunun biyolojik arıtılması ise düşük biyolojik oksijen ihtiyacı, yüksek amonyum nitrojen içeriği ve ağır metaller gibi toksik bileşiklerin varlığı nedeniyle genellikle düşük arıtma verimliliği ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca depo yaşı arttıkça zamanla artan humik asit ve fulvik asit gibi refrakter bileşikler biyolojik arıtımı sınırlama eğilimi göstermektedirler [40].

Biyolojik bozunma, aerobik şartlar altında organik bileşikleri karbondioksite, çamura ve anaerobik koşullar altında biyogaza indirgeyebilen mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir [5]. Biyolojik proseslerin çalışma koşullarını değerlendirmek amacıyla çamur yaşı, çamur hacim indeksi, hidrolik bekletme süresi, gıda/mikroorganizma oranı gibi biyolojik işlem parametreleri dikkate alınmaktadır [41]. Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anaerobik arıtma yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

3.1.1.1 Aerobik Arıtma

Aerobik arıtma, sızıntı suyu arıtma yöntemlerinin çoğunluğunda bulunan biyolojik bir arıtma aşamasıdır. Aerobik biyolojik arıtma sırasında, organik bileşikler büyük ölçüde karbondioksit ve suya oksitlenir ve amonyak azotu (nitrifikasyon) yoluyla nitrata okside olur. Anaerobik proseslerin aksine aerobik arıtımda amonyak azotunu nitrata oksitleyen nitrifikasyon mevcuttur.

Aerobik arıtma proseslerine nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi, aktif çamur prosesi, ardışık kesikli reaktör, havalandırılmalı lagünler, damlatmalı filtreler ve döner biyodiskler örnek verilebilir.

Sızıntı suyundan amonyak gideriminde kullanılan nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri ise amonyak sıyırma yöntemine kıyasla nitrifikasyon ve denitrifikasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilen en ekonomik proseslerdir. Nitrifikasyonun uygulanabilirliği mikrobiyal popülasyon ve aktivitenin haricinde sızıntı suyunun bileşimine de bağlıdır [42] .

Aktif çamur prosesi, aerobik askıda büyüyen proseslerden olup organik karbonun, besin maddelerinin ve amonyak içeriğinin etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi

nedeniyle sızıntı suyu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Aktif çamur yöntemi, organik karbonun, besin maddelerinin ve amonyak içeriğinin giderilmesinde etkili bir yöntem olsada fazla dezavantajının olması diğer teknolojilere olan eğilimi arttırmaktadır [43]. Aktif çamur sistemleri; çamurun bir kısmının tıkanmaların önüne geçmek amacıyla sistemden atıldığı bir kısmının ise havalandırma tankına devamlı geri devir edildiği sistemlerdir. Bu yüzden sistemden çıkan son ürününde çamur olması kaçınılmazdır. Bertarafının oldukça zor bir aşama olduğu atık çamur bertarafı doğru bir yöntemle bertaraf edilmelidir. Bu durum aktif çamur arıtma sistemlerinin dezavantajlarının başında gelmektedir. Diğer dezavantajlar ise çamur çökebilirliği ve uzun havalandırma sürelerine duyulan ihtiyaç, yüksek enerji ihtiyacı ve yüksek amonyum-nitrojen gücü nedeniyle mikrobiyal inhibisyonudur [40], [44], [45].

Havalandırmalı lagünler, çoğunlukla patojenleri, organik ve inorganik maddelerin arıtılmasında etkin ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Lagünler yaklaşık olarak 1-2 m derinliğe ve havalandırma sistemine sahiptir [46]. Havalandırma sistemlerine mekanik havalandırma sistemleri ve difüzörlü havalandırma sistemleri örnek verilebilir. Düşük işletme ve bakım maliyetleri, sistemi çalıştırmak için özel becerilere az ihtiyaç duyulması sebebiyle özellikle gelişmekte olan ülkelerde atıksu arıtımı için tercih edilebilir [47].

Döner diskli proseslerde ise eş merkezli geçişlere sahip olan yan yana monte edilmiş bir dizi plastik disk sızıntı suyu tankına daldırılır. Disklerde ki dönme hareketi etkisi ve oksijen maruziyeti, organizmaların çoğalmasına ve ince bir biyokütle tabakası oluşturmasına izin verir. Bu aktif mikroorganizma nüfusu, organik kirleticilerin biyolojik olarak bozulmasını sağlamaktadır [48].

Ardışık kesikli reaktörler de biyolojik arıtımda yaygın olarak kullanılan aktif çamur proseslerindedir. Ardışık kesikli reaktörler birkaç aşamadan oluşmaktadır ve bu ardışık aşamalar işlemin etkinliğini arttırmaktadır [49]. Ardışık kesikli reaktör doldurma, havalandırma(reaksiyon), çöktürme, boşaltma ve bekletme olmak üzere beş aşamadan oluşmaktadır [47]. Sızıntı suyu arıtımında ardışık kesikli reaktör kullanmanın, işletme ve bakım kolaylığı, tek bir reaktörde çok çeşitli kirletici gideriminin sağlanması, daha az çamur kabarması, ayrı durultucu

gerektirmemesi gibi avantajları vardır [50]. Avantajlarına rağmen, koku oluşumu, fazla çamur üretimi ve yüksek enerji tüketimi gibi çeşitli dezavantajlara da sahiptir [51].

Tablo 3.1 Bazı aerobik biyolojik arıtma yöntemlerinin uygulanabilirlik özeti

Arıtma çeşitleri	Giderim hedefleri	Avantajlar	Dezavantajlar	Kaynak
Aktif çamur	Çökelemeyen organik madde ve amonyak giderimi	Nitrifikasyon ile birleştirilebilirlik, atık çamurun gübre olarak kullanılabilirliği, askıya alınmış katı, BOİ ve KOİ giderimi	Bakım ve işletimi maliyetinin yüksek olması, çamur üretimi, yüksek enerji maliyeti, sistemin organik yüklemeye hızına bağlı olması, aşırı hidrolik yüklere duyarlılık	[52]
Ardışık kesikli reaktör	Organik madde ve amonyak giderimi	Başka durultucuya gereksinim duyulmaması	Çamur ve koku oluşumu, yüksek enerji tüketimi	[53]
Nitrifikasyon	Azotlu bileşiklerin giderimi	Düşük işletme ve bakım maliyeti, daha az çamur üretimi	Yüksek enerji tüketimi ve yüksek amonyak konsantrasyonunda inhibisyon	[54]
Havalandırılmalı lagün	Organik madde ve amonyak giderimi	Düşük işletme ve bakım maliyeti, değişken organik konsantrasyonlarda işletilebilmesi	Uzun bekleme süresi, ölçsüz alg büyümesi, yüksek enerji tüketimi	[55]

Her bir arıtma tekniğinin kendi içinde avantajları, dezavantajları ve giderim hedefleri vardır. Tablo 3.1’de görüldüğü gibi farklı aerobik biyolojik arıtma sistemleri, arıtma süreçleri açısından temel olarak organiklerin giderilmesi, KOİ, BOİ giderimi ve nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri ile amonyağın giderimi gibi birçok ortak amaca sahiptir.

3.1.1.2 Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtım, oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin mikroorganizmalar tarafından son ürün olarak CO₂ metan ve diğer metabolit ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik arıtım, değerli kaynakların geri kazanımı

sayesinde sızıntı suyunun organik kısmının büyük çoğunluğunun ve yüksek nem içeriğinin üstesinden gelmenin en etkili yoludur [56]. Anaerobik arıtımın genel olarak 4 adımda gerçekleştiği söylenebilir [57].

- 1) Hidroliz: Proteinler, yağlar ve karbonhidratlar gibi kompleks ve yoğunluğu yüksek organiklerin fermantatif bakteriler tarafından salgılanan enzimler (ekzoenzim) tarafından daha az karmaşık ve küçük yoğunluklu organiklere dönüşümüdür. Hidroliz safhası hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilen bir safha olduğu için sıcaklık ve pH gibi enzimlerin çalışma koşullarını etkileyen faktörler bu safhanın hızı konusunda oldukça belirleyicidir. En önemli faktörün ise hidrolik bekletme süresi olduğu unutulmamalıdır. Hidrolik bekletme süresinin yetersiz olması hidroliz safhasının gerçekleşmesini engelleyecektir ve bu durum bir zincir şeklinde diğer safhalara olumsuz olarak yansiyacaktır.
- 2) Asidojenez: Küçük çözümlü bileşikler olan hidroliz ürünlerinin (amino asitler, basit şekerler, peptitler), hücre zarı yoluyla asitojen bakteri hücrelerinin içinde yayılıp ardından fermente edilmesi veya anaerobik olarak oksitlenmesidir. Kısacası hidroliz ürünlerine asidojenez safhasının subsratları denebilir. Asitleştirme ürünleri, başlıca uçucu yağ asitleri, propiyonat ve bütrat gibi daha yüksek organik asitler ve ayrıca H₂, CO₂, bazı laktik asitler, etanol ve amonyak gibi çeşitli küçük organik bileşiklerden oluşur.
- 3) Asetat oluşum safhası: Asidojenez aşamasında üretilen asetat dışındaki kısa zincirli yağ asitleri asetojenik bakteriler tarafından asetat, hidrojen gazı ve karbondioksite dönüştürülür.
- 4) Metan üretim safhası: Son safhadır ve asetat, H₂ ve CO₂'den metan bakterileri tarafından metanın üretildiği safhadır. Yani metanojenik bakteriler tarafından metan üretiminde iki çeşit besi maddesi olduğundan söz edilebilir. Bunlardan biri karbondioksit ve hidrojen iken diğer kaynak asetattır [58]. Genel olarak, üretilen metanın yaklaşık %70'i ana kaynak olarak asetattan kaynaklanırken geri kalanı H₂ ve CO₂'den kaynaklanmaktadır [58].

Biyolojik olarak kolayca parçalanabilen önemli miktarda UYA'nin oluşumu nedeniyle, anaerobik arıtma genç sızıntı suları için oldukça uygundur. En yaygın anaerobik biyolojik arıtma yöntemleri, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, ardışık kesikli anaerobik reaktör ve anaerobik filtredir.

Anaerobik arıtım türleri içinde kullanımı en yaygın olan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerdir. Bu reaktörün kullanım süreci başlangıçta katı ve gaz fazlarının sıvıdan ayrılması ve sızıntı suyundaki organik maddenin biyoenerji olarak metana dönüştürülmesi hedefiyle geliştirilmiştir [59], [60]. Son zamanlarda, reaktör, sızıntı suyunu KO₂'si 10 000 mg /L 'den daha yüksek sızıntı suyunu arıtmak için dünya genelinde kabul görmüş bir arıtım türüdür. [61]. Bu reaktörün çalışma mekanizmasında, sisteme reaktörün alt bölümünden giriş yapan akış yönü yukarıya doğru olan atıksu mikrobiyal aktivitenin yüksek olduğu bir çamur yatağından akar. Mikroorganizma nüfusunun yoğun olduğu çamur yatağında mikroplar, bakteri hücrelerinin kendi kendilerine bağlanması yoluyla organiklerin dönüşümünde rol oynayacak olan granülleri oluşturur [62]. Ayrıca reaktörde gaz toplama sistemi ve katıların da yukarı ilerlemesinin önüne geçmek amacıyla kullanılan perdeler bulunmaktadır. Kısacası enerji kaynağı olarak metan üretiminin olması, katı, sıvı ve gaz fazların birbirinden ayrılabilmesi, mekanik karıştırma için ek bir üniteye gereksinim duyulmaması gibi olumlu özelliklere sahip bir anaerobik reaktör çeşididir. Olumsuzluklarına ise metan bakterilerinin pH duyarlılığı, bir sınırın üzerindeki serbest amonyak konsantrasyonlarının metan bakterileri için toksik etki yaratabilmesi, çamur yatağında oluşabilecek köpüklenme sorunları gibi örnekler verilebilir [63], [64].

Anaerobik filtreler ise reaktör içerisine, plastik, taş gibi farklı malzeme türlerinin tercih edilebileceği dolgu malzemesi kullanımı sayesinde yüzey arttırılarak bakterilerin tutulmasının sağlandığı böylece arıtımın sağlanabildiği anaerobik biyofilm arıtım yöntemlerindedir [63].

Biyolojik arıtma yöntemlerinden aerobik arıtım ve anaerobik arıtımın kendi içlerinde avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Anaerobik arıtımın aerobik arıtıma kıyasla başlıca avantajları şunlardır:

- ✓ Anaerobik arıtım oksijene gereksinim duyulmayan bir arıtım olduğu için aerobik arıtmaya kıyasla enerji gereksinimi ve işletme açısından maliyeti düşük olan bir arıtmadır.
- ✓ Organiklerin sadece %10-15'i biyokütleyle dönüştürüldüğü için çamur üretimi oldukça düşüktür [65].
- ✓ Üretilen metan ile biyogaz enerjisi üretiminin olduğu sistemlerdir.
- ✓ Aerobik arıtmada bazı uçucu kirleticilerin biyolojik parçalanmadan önce havaya sıyrılma eğilimi göstermesi hava kirliliğine sebebiyet verebilirken, anaerobik arıtmada bu durum söz konusu değildir [66].
- ✓ Metan gazının yanıcı son ürünü, ısıtma ve elektrik üretimi gibi diğer işlemler için ek bir enerji kaynağıdır.
- ✓ Üretilen biyogaz kullanılan fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Böylece, yenilenebilir enerji kaynağının tercih edilmesi, ekolojik ve ekonomik açıdan yarar sağlamaktadır.
- ✓ Aerobik arıtmaya kıyasla reaktör hacmi ihtiyacının daha küçük boyutlarda olmasında önemli bir avantajdır.
- ✓ Çıkan çamur aerobik arıtmaya kıyasla daha az olacağı için çamur bertaraf maliyetinde daha az olacaktır.
- ✓ Aerobik arıtmaya kıyasla nütrient gereksinim miktarı daha düşüktür.
- ✓ Aerobik koşullarda biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayabilmektedir [66].

Anaerobik arıtmanın avantajları olduğu kadar dezavantajlarında mevcuttur. Bazı dezavantajları şunlardır [67]:

- ✓ Nitrifikasyon prosesinin mümkün olmaması ilk akla gelebilecek dezavantajlardan olabilir.
- ✓ Toksik etkiler karşısında oldukça hassas bir arıtmadır. Örneğin serbest amonyak, metan bakterileri için inhibisyon etkisi yapabilir.
- ✓ Bazen çıkış suyunda olması gereken deşarj şartlarının karşılanamadığı durumlarda ilave bir arıtma sistemine ihtiyaç duyulabilir.
- ✓ Atıksularda sülfat bileşiklerinin fazlalığı olası bir koku sorunu yaratabilir.

- ✓ KOİ konsantrasyonu yüksek olmayan veya belirli bir değerin altında olan atıksular için üretilecek olan metan miktarının düşük olması kaçınılmazdır.
- ✓ Bazı sularda ek alkalinite gereksinimi olabilmektedir.
- ✓ Aerobik arıtmaya kıyasla reaktörün işletmeye geçiş süreci oldukça uzun zaman almaktadır.
- ✓ Sıcaklığın düşük olduğu durumlarda, doğru orantılı olarak kinetik hızda da düşüş olması dezavantajlar arasındadır.

3.1.2 Fiziko-Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma, sızıntı suyuna herhangi bir kimyasal ilavesi olmadan sadece fiziksel teknikler ile suyun arıtıldığı bir arıtma iken, kimyasal arıtma sızıntı suyu kalitesini iyileştirmek amacı ile kimyasal ilavesinin yapıldığı arıtma yöntemidir. Fiziksel arıtma yöntemlerine, belirli büyüklükteki katıların ön arıtım amacıyla giderildiği ızgaralar, kum tutucular, askıda katıların gideriminde etkili olan ön çöktürme havuzları örnek verilebilir. Kimyasal arıtmada ise, ozon veya klor ilavesi ile atıksudaki dezenfeksiyon yöntemleri, atıksuya eklenen bazı kimyasal pıhtılaştırıcılar ile pıhtılaşmanın sağlanması akla ilk gelen örneklerdir. Fiziksel ve kimyasal arıtma ayrı uygulanabildiği gibi her iki arıtma tekniğinin birlikte kullanıldığı yöntemler de mevcuttur. Biyolojik işlemler, metaller veya halojenlenmiş biyo-refrakter organik bileşikler gibi belirli maddelere karşı zayıf bir etkinliğe sahiptir [68]. Bu sebeple refrakter maddelerin stabilize sızıntı suyundan uzaklaştırılması amacı ile ve biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyu için bir arıtma aşaması olarak fiziko-kimyasal yöntemler tercih edilmektedir [68]. Fiziko-kimyasal işlemler oldukça çeşitlidir ve her bir çeşidi arıtmaya farklı şekilde katkıda bulunmaktadır. Örneğin, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyonu yöntemleri ağır metal atıksularının arıtılması için en çok kullanılan fiziko-kimyasal yöntemlerdir [68], [69]. Fiziko-kimyasal yöntemleri, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, kimyasal oksidasyon, hava ile sıyırma, evaporasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu şeklinde sınıflandırılabilir. Bu yöntemlerin açıklamasına aşağıda kısaca yer verilmiştir.

3.1.2.1 Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, depolama sahası sızıntı suyundaki en eski arıtma yöntemlerinden biridir. Aynı zamanda stabilize ve olgun sızıntı sularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon uygulaması, biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin ve ağır metallerin gideriminde ön arıtma işlemi olarak kullanılabilir [5]. Koagülasyon sürecinde, bir koagülant ilavesi ile koloidal partiküller kararsızlaştırılır. Bu aşamayı, kararsızlaştırılmış partiküllerin, daha iyi çökebilmesi için birleşerek flok olarak isimlendirilen iri yapılara dönüştürülmesi amacıyla birbirleri ile temas ettirilme aşaması olan flokülasyon aşaması takip etmektedir [70]. Alüminyum sülfat, demir sülfat, kireç, alüm, demir klorür ve demir kloro-sülfat, yaygın olarak kullanılan koagülantlardır [71], [72]. Son zamanlarda, konvansiyonel pıhtılaştırıcılara kıyasla, yüksek koagülasyon etkinliği ve düşük maliyeti ile hidrolize metal tuzu koagülantlarından polialüminyum klorüre ilgi artmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik madde içeren stabilize sızıntı suyundan ağır metallerin giderilmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada koagülant olarak $FeCl_3$ kullanılmış ve pH'ın bazik olduğu koşullarda metal giderim performansının daha etkili olduğu gözlenmiştir [73]. Bununla birlikte, koagülantların kombinasyonu işlem performansını (%50'ye kadar KOİ giderimi) artırabilmektedir [23]. Koagülantların/ flokülantların türü ve dozu, pH, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi pek çok faktör koagülasyon-flokülasyon verimliliğini etkilemektedir [74]. Ayrıca proste çamur oluşumu dolayısıyla çamurun bertarafı ve sıvı fazda alüminyum veya demir konsantrasyonunda bir artış gözlemlenebilmesi koagülasyon-flokülasyon prosesinin kısıtlarındandır [75]. Koagülasyon ve flokülasyon gibi fizikokimyasal proseslerin yalnızca kısmi çözüm sunan ve yasal gereksinimlerin sağlanması için ikinci bir arıtım prosesine gereksinim duyan prosesler olduğu unutulmamalıdır. Sızıntı suyunun kimyasal koagülasyon ile arıtımına yönelik yapılmış çalışmaların özeti Tablo 3.2'de sunulmuştur. Tablo 3.2'de de görüleceği üzere optimize edilmiş bir koagülasyon prosesi ile orta seviyede KOİ, düşük oranda NH_3 ve yüksek oranda AKM giderimleri elde edilebilmektedir. Ön arıtma olarak uygulanan koagülasyon prosesi dirençli

kirleticilerin giderimi ve deşarj standartlarının sağlanması amacıyla ileri arıtma yöntemleri ile desteklenmelidir.

Tablo 3.2 Sızıntı suyunun kimyasal koagülasyon ile arıtıldığı çalışmalar

Atıksu karakterizasyonu	Kullanılan koagülant	Proses koşulları	Arıtma verimi	Optimum koşullar	Kaynak
pH: 7.85-8.28 NH ₃ : 600-720 mg/L KOİ:110-300 mg/L Bulanıklık: 11,65-24,9 NTU Renk: 279-494 Pt-Co	PACl	PACl dozu:0-9000 mg/L	KOİ: %50 NH ₃ : %26 Renk: %70-73	pH: 7 PACl dozu: 7200 mg/L	[76]
pH: 7.59 NH ₃ : 210 mg/L KOİ: 117 mg/L Bulanıklık: 26 NTU Renk: 326 Pt-Co AKM: 11-99 mg /L BOİ/KOİ: 0.24	PACl	PACl dozu: 0-1000 mg/L pH: 2-12	AKM: %98 Bulanıklık: %92 KOİ: %70 Renk: %100 NH ₃ : %43	pH: 7 PACl dozu: 500 mg/L	[76]
pH: 7.86-8.92 KOİ: 1640-2580 mg/L Renk: 2980-3530 Pt-Co NH ₃ : 1670-2100 mg/L BOİ ₅ /KOİ: 0.08-0.09 AKM: 207-398 mg/L	Alüm	Alüm dozu: 0-13 g/L pH: 5-8,5	KOİ: %58 Renk: %79 AKM: %78	pH: 6,5 Alüm dozu: 11 g/L	[77]
pH: 8.4 KOİ: 1925 mg/L AKM: 80 mg/L NH ₄ ⁺ : 1184 mg/L Renk: 3869 Pt-Co Bulanıklık: 347 NTU	Alüm	Alüm dozu: 9-10 g/L pH: 6-8	KOİ: %62,8 Bulanıklık: %88,4 Renk: %86,4 AKM: %90,1	Alüm dozu: 9,5 g/L pH: 7	[3]

3.1.2.2 İyon Değişimi

İyon değişimi, gelişmiş ülkelerde sıkı deşarj standartlarını karşılamak için metal safsızlıklarının izlerini etkili bir şekilde ortadan kaldıracak bir yöntemdir [23]. İyon değiştirici olarak sentetik reçineler ve düşük maliyetleri, yüksek bollukları nedeniyle doğal zeolitler, doğal olarak oluşan silikat mineralleri, sulu çözeltilerden ağır metal giderimi sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha verimli kirletici giderimi sağlanması için sızıntı suyu, iyon değişimi işleminden önce biyolojik işlemlere ve uygun ön arıtma sistemlerine tabi tutulmalıdır [68]. Bu durumdan anlaşılacağı gibi yüksek işletimi maliyeti sebebiyle çok tercih edilen bir yöntem değildir.

3.1.2.3 Kimyasal Oksidasyon

Fiziksel ve biyolojik yöntemler kimyasal işlemlere kıyasla çok daha maliyeti düşük olmasına rağmen tek bir arıtma metodu olarak sızıntı suyu arıtımında yeterli olamamaktadırlar. Kimyasal oksidasyon, çözünür organik, biyolojik olarak parçalanamayan ve/veya toksik madde içeren atıksuların arıtılması için oldukça gereklidir [78]. Kimyasal oksidasyon, kirleticilerin karbondioksit, suya ve inorganiklere mineralizasyonunu ya da en azından bunların zararlı olmayan ürünlere dönüştürülmesini amaçlayan bir arıtma metodudur [79]. Klor, ozon, potasyum permanganat ve kalsiyum hidroklorür sızıntı suyu arıtımında kullanılan oksidantlardır. Bu oksidantların kullanımı ile yapılan bir çalışmada yaklaşık %20-50 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir [71]. Sızıntı suyunda ki inatçı organiklerin mineralizasyonu ve kimyasal oksidasyon sürecinin verimini daha da arttırmak amacıyla gelişmiş oksidasyon proseslerine yönelim artmaktadır. Gelişmiş oksidasyon prosesleri ileriki bölümlerde daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.1.2.4 Hava ile Sıyırma

Hava ile sıyırma yöntemi, atıksuda ki amonyak azotunun giderilmesinde kullanılan en iyi yöntemlerdendir. Bu yöntemde amonyak azotu, atıksuyun havalandırılması ile yüksek uçuculuktaki amonyağın (gaz) uçurulması ile giderilir. Fakat bu yöntem pH değerinin yüksek olduğu koşullarda ve yüksek bekleme süresinde etkili olan bir yöntemdir. Yapılan bir çalışmada bekletme süresinin 24

saat, pH değerinin 11 olduğu Şartlarda %89 amonyak giderimi sağlanmıştır [80]. Yapılan bir diğer hava ile amonyak sayırması alıŐmasında da 12 saatlik hidrolitik bekletme sũresi, pH değerini arttırmak iin eklenen 11g/l kire ilavesi ile %94 amonyak giderimi saęlanmıŐ olsa da aynı koşullar altında hava sıyırma ile KOİ giderimi %15'in altında olduğu gũrũlmũŐtũr [81]. Buradan da anlaşılacağı gibi bu yũntem biyolojik olarak ayrıŐamayan maddelerin gideriminde tek başına yeterli değildir. Bu yũntemin ardından sızıntı suyundan inatı organik bileşiklerin bozunmasını iyileştirmek iin nitrifikasyon gibi biyolojik yũntemler kullanılabilir [82]. Bu yũntem sonucunda atmosfere salınabilecek amonyak emisyonun ũnũne gemek iin oluşabilecek kirliliğinin kontrol altına alınması gerekliliği ve pH kontrolũ gerekliliği bu yũntemin dezavantajlarındandır.

3.1.2.5 Kimyasal œktũrme

Kimyasal œktũrme işlemi, etkisi yũksek olan amonyum azotunun, ağır metallerin ve inorganik bileşiklerin atıksudan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yũntemdir. Bu yũntem ile œzelti ierisinde œzũnmũŐ iyonlar, ilave edilen (kire gibi) œktũrũcũler ile kimyasal reaksiyona girerek œzũnmez katı faza dũnũŐtũrũlũr. Oluşturulan œzũnmeyen œkeltiler, œkeltme veya sũzme Şeklinde uzaklaŐtırılabilir. Konvansiyonel kimyasal œkeltme sũreleri, %92-100 aralığında ağır metal giderim verimliliği ile hidrosit œkeltme ve sũlfũr œkeltme işlemlerini kapsamaktadır [69]. Kimyasal œkeltme, farklı tũr atıksulara uygulanabilen ve bir œkelme olan struvit olarak isimlendirilen magnezyum amonyum fosfat (MAP) işlemi uygulanarak amonyak giderilmesi iin de etkilidir [83]. MAP œkelmesinin sağlanabilmesi iin teorikte magnezyum/amonyum/fosfat oranı 1/1/1 olmalıdır. Bahsedildiği gibi struvit (magnezyum amonyum fosfat (MAP)) ya da kire, genel olarak amonyak giderimi veya ağır metal giderimi gibi uzaklaŐtırma hedefine gũre œkeltici olarak kullanılmaktadır [82]. Kimyasal œktũrme prosesi uygulama olarak basit ve kullanımı kolay bir proses olsada deşarj değerlerinin karŐılanması iin yũksek miktarlarda kimyasal ilavesine gereksinim duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir. Bir diğer dezavantaj ise œktũrme sonucu oluşan fazlaca amur ve amurun uzaklaştırılması iin gerekli olan bertaraf maliyetidir.

3.1.2.6 Aktif Karbon Adsorpsiyonu

İnatçı organiklerin sızıntı suyundan uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir yöntem olması dışında geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon potansiyeli gibi avantajlara da sahiptir. Aktif karbon, granüler aktif karbon ve toz aktif karbon şeklinde kullanılabilir. Ayrıca karbon içeriği yüksek ve inorganik madde içeriği düşük olan kahve, kömür, linyit gibi karbon içerikli hammaddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilirler [84]. Bu durum hem ekonomik hem de çevresel yönden yarar sağlamaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu, biyolojik olarak parçalanamayan bileşiklerin sızıntı suyundan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem iken çoğunlukla amonyak gideriminde etkili olduğu söylenemez. Aktif karbon kolonunun sık yenilenme gereksinimi ve granüler aktif karbonun maliyet yüksekliği özellikle gelişmekte olan ülkeler için sızıntı suyu arıtımında tercih edilmesinin önüne geçen dezavantajlardır [82].

Tablo 3.3 Sızıntı suyu için fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerinin özeti

Arıtma türü	Giderim hedefi	Yorumlar	Kaynak
Koagülasyon-flokülasyon	Ağır metaller ve askıda katılar	Yüksek çamur üretimi ve ardından arıtım prosesi gereksinimi	[85]
İyon değişimi	Çözünmüş bileşikler, kationlar/ anyonlar	Yüksek arıtım maliyeti ve öncesinde biyolojik arıtım gereksinimi	[86]
Amonyak sıyırma	Amonyak azotu	Hava kirliliği kontrolü için başka ekipman/donanım gereksinimi	[87]
Kimyasal çöktürme	Ağır metaller ve amonyak	Oluşan çamur bertarafı maliyeti	[88]
Aktif karbon adsorpsiyonu	Organik bileşikler	GAC maliyeti ve aktif karbon kolonunun yenilenme gereksinimi	[89]

Fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerinden her birinin giderim hedefleri, olumsuz yönleri farklılıklar göstermektedir. Tablo 3.3'de fiziko-kimyasal arıtım yöntemlerinin en belirgin özellikleri özet şeklinde sunulmuştur.

3.1.3 İleri Arıtma Yöntemleri

3.1.3.1 Elektrokimyasal Yöntemler

Atıksuyun arıtımı ile ilgili olarak, ileri arıtma yöntemlerinden olan elektrokimyasal prosesler diğer yöntemlere kıyasla çok yönlülük, yüksek enerji verimliliği, otomasyona uygunluk ve maliyet etkinliği gibi çeşitli avantajları olan proseslerdir. Kirleticiler, elektrokimyasal yöntemlerden olan elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/flotasyon, elektrodializ ve elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri dahil olmak üzere bir veya daha fazla prosesle başarılı bir şekilde elimine edilebilirler.

Yüksek verimlilik ve düşük kaynak tüketimi açısından, elektrokimyasal teknolojiler; kirleticinin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için ön arıtma adımı olarak, veya ilgili atıksu standartlarına ulaşmak için sudaki KOİ veya rengi azaltmak için ileri bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilir [90]. Teknik olarak uygulanan başlıca elektrokimyasal prosesler kısaca özetlenmiştir.

➤ Elektrokoagülasyon

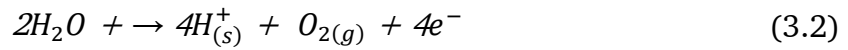
Elektrokoagülasyon (EC), elektroliz sonucu anotun çözünmesi ile temizlenecek atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosesdir [91]. EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır [92].

Elektrokoagülasyonun başlıca avantajlarını; berrak, renksiz ve kokusuz ürün vermesi, basit ekipmana sahip olması, konvansiyonel koagülasyon sistemlerine kıyasla üretilen çamur miktarının düşük olması, ekstrem koşullar dışında pH kontrolünün zorunlu olmaması ve en önemlisi kimyasal ilavesi olmadığı için "yeşil teknoloji" kapsamında sayılabilmesi şeklinde sıralayabiliriz. Elektrokoagülasyon işleminin dezavantajlarını ise enerji yoğunluğu, elektrot pasivasyonu, klorlu

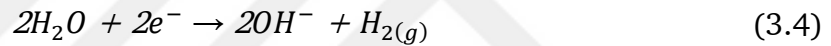
organik oluşumu ve sızıntı suyu yüksek hümik ve fulvik asit içeriğine sahipse, kötü koku oluşturan trihalometan oluşumu şeklinde sıralayabiliriz [93].

Aşağıda EC hücresinde meydana gelen temel reaksiyonlar (3.1-3.4) reaksiyonlarında gösterilmiştir:

Anotta;



Katotta;



➤ Elektroflotasyon

EC'de kirleticileri ayırmanın etkili yollarından biri, gaz kabarcıkları içinden yüzdürme (flotasyon) ile kabarcıkların boyutunu arttırarak ayırma verimini arttırmaktır. Kabarcıkların boyutu ve üretim hızı, kabarcıkların elektriksel olarak üretilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Elektrikle üretilen kabarcıklardan kaynaklanan bu tip yüzdürme Elektroflotasyon (EF) olarak adlandırılır. Elektrotun konumu ve yapısı, voltajı, akım yoğunluğu, pH ve elektrot malzemesi seçimi sürecin başarılı bir şekilde işleyişinde oldukça etkin olan parametrelerdir [94]. EF'de sıklıkla akım yoğunluğunun yüksek olması, kabarcık oluşumunu ve sonuçta ortaya çıkan yüzdürmeyi ve dolayısıyla sıvı-katı ayırma sürecini desteklemektedir [95]. EF sürecinde korozyona dayanıklı elektrot tercih edilmekle birlikte çoğunlukla bakır, paslanmaz çelik ve grafit kullanılmaktadır. Elektroflotasyon sürecindeki kirletici, anot ve katotta üretilen oksijen ve hidrojen gazı ile baloncuklar ile yüzer [96].

➤ Elektrodializ

Elektrodializ (ED) işlemi, iyonların elektriksel alan etkisi ile polimerik anyon ve katyon değişim membranları boyunca hareket ettirildiği bir elektrokimyasal ayırma işlemidir [90]. Elektrodializ, kimyasal reaksiyon olmaksızın iyon seçici membran prosesleri için itici güç olarak elektrokimyasal potansiyel kullanır. Bu nedenle, elektrodializ çoğunlukla bir membran teknolojisi süreci olarak kategorize edilmektedir [97]. Elektrodializin, yeraltı suyunun su arıtımı (içme suyu, proses suyu), suyun tuzdan arındırılması, yüksek oranlarda su geri kazanımı ve elektro kaplamadan durulama suyunun arıtılması gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Ayrıca, elektrodializin hedef ayarı, elektrot malzemelerinin ve elektrolitlerin seçimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [95]. Elektrodializin bakım ve işletme maliyetinin yüksek olmaması ve çeşitli iyon formlarında etkili bir proses olması gibi avantajları mevcutken, elektrik tüketimi ve mikroorganizmalar üzerinde etkili bir proses olmaması gibi dezavantajları da mevcuttur.

➤ Elektro-Fenton Prosesi

Klasik Fenton prosesinde hidrojen peroksit, yüksek oranda reaktif hidroksil radikalleri (OH·) oluşturmak için demir iyonlarıyla reaksiyona girmektedir. Kısacası Fenton reaksiyonunun mekanizması sızıntı suyundaki organik bileşikler oksitleyen hidroksil radikalleri oluşturmak için Fe⁺² iyonlarının varlığında hidrojen peroksitin H₂O₂ aktivasyonunu göstermektedir [98]. Böylece toksik ve dirençli organik kirleticiler içeren asidik atıksuların arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Ancak Fenton, yüksek maliyet, yüksek miktarlarda demir çamuru oluşumu, asidik ortamda çalışılması gibi dezavantajları da olan bir prosesdir. Bu tür dezavantajları en aza indirmek ve giderim verimini yükseltmek amacı ile Fenton prosesinden daha etkili bir proses olan Elektro-Fenton (EF) prosesi kullanılmaktadır. EF işlemi, geliştirilmiş elektrot malzemeleriyle yüksek kirletici gideriminden sorumlu olan OH· radikallerinin oluşumunu arttıran bir işlemdir.

(3.5)'de görüldüğü gibi Fe⁺² iyonları demir çamuru üretimini azaltan E-Fenton prosesinde anotta düzenli bir şekilde üretilir.



(3.6) eşitliğinde görüldüğü gibi hidrojen peroksit, reaktörün oksijen ile beslenmesi ve uygun katot kullanılması ile yerinde üretilebilir [99].



Hidrojen peroksitin harici ilavesine gereksinim duyulmaması, prosesi ekonomik olarak elverişli hale getirmektedir.

(3.6) eşitliğinde olduğu gibi üretilen H_2O_2 ile Fe^{+3} 'ün indirgenmesi ile oluşan Fe^{+2} 'nin reaksiyonu sonucu da $OH\cdot$ oluşmaktadır.

E-fenton süreci dört farklı yol ile operasyonel hale getirilebilir [100]:

- Fenton reaktifleri harici olarak eklenebilir.
- Fe^{+2} iyonları kurban demir anotta elektrokimyasal olarak üretilebilir ve H_2O_2 harici olarak eklenebilir.
- Hem H_2O_2 hem de Fe^{+2} kurban anot ve katotta elektrokimyasal olarak üretilir.
- Fe^{+2} iyonları, Ferrik hidroksit veya demir sülfat çamurunun indirgenmesiyle elektriksel olarak üretilebilir ve H_2O_2 dışarıdan eklenebilir.

E-Fenton prosesi; yüksek arıtma verimliliğine sahip olması, hidrojen peroksitin yerinde oluşumunun depolama ve taşıma sorunlarının önüne geçmesi, oda sıcaklığında ve basıncında gerçekleştirilebilirliği gibi avantajlara sahip bir prosestir. En önemlisi sızıntı suyu, pestisitler, herbisitler, ilaçlar ve ters ozmoz konsantreleri gibi biyolojik olarak parçalanamayan veya refrakter organik bileşiklerin arıtımında başarılı sonuçlar veren ve kullanılan bir prosestir [90]. Ancak demiri çözeltide tutmak için çok düşük pH (<4) ortamı gereklidir. Prosesten önce ve sonra pH ayarlaması gerekli olacaktır ve bu da işletim ve bakım maliyetlerini artıracaktır [92].

➤ Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon, proses suları ve atıksulardaki kirleticilerin arıtımında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Bu proste çözünmeyen elektrotların kullanımı ile atıksudaki kirleticiler anotta yükseltgenmekte olduğundan anodun

katalitik aktivitesi oldukça önemlidir. Elektrokimyasal süreçte kirleticiler ya doğrudan oksidasyon ya da dolaylı oksidasyon yoluyla yok edilmektedir.

Doğrudan bir anodik oksidasyon işleminde, kirleticiler önce anot yüzeyinde adsorbe edilir ve ardından anodik elektron transfer reaksiyonu ile yok edilir. Böylece organik maddeler kolay bir şekilde mineralize olmaktadır. Doğrudan oksidasyonda, anot için yaygın olarak kullanılan malzemelere demir, alüminyum, üçlü Sn-Pd-Ru oksit kaplı titanyum (SPR), SnO₂ ile kaplanmış titanyum (SnO₂/Ti), PbO₂ grafit ile kaplanmış titanyum (PbO₂/Ti), Ru-Ti oksit (DSA) ve bor katkılı elmas örnek verilebilir. Katot için ise çoğunlukla titanyum, çelik ve kurşun malzeme olarak kullanılmaktadır.

Dolaylı oksidasyon işleminde, hipoklorit/klor, O₃ veya H₂O₂ gibi güçlü oksitleyiciler, anodik veya katodik işlemle elektrokimyasal olarak üretilir. Organik kirleticiler, üretilen oksidanın oksidasyon reaksiyonu ile çözelti içinde yok edilmektedir [101]. Bu oksidasyon türünde anodik olarak üretilen ve güçlü bir oksitleyici olan klor her ne kadar organiklerin parçalanmasında oldukça etkili bir oksitleyici olsa da son üründe klorlu organiklerin oluşumu dolaylı oksidasyon prosesinin ciddi bir dezavantajdır.

Elektrooksidasyon prosesinin verimliliğinde elektrot tercihi her ne kadar oldukça önemli bir kriter olsa da pH, iletkenlik, reaksiyonun süresi gibi faktörlerde proses verimliliğinde oldukça etkili kriterlerdir.

Elektrokimyasal oksidasyon, kirleticileri yok etmedeki etkinliği, enerji verimliliğinin yüksek olması ve basit ekipman nedeniyle kolay kullanım gibi avantajlara sahip bir prosestir.

3.1.3.2 Membran Prosesler

Membran teknolojileri giderek geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmakta ve oldukça ilgi görmektedir. Su arıtımı için kullanılan membranlar, itici gücün (basınç, sıcaklık farkı, elektriksel potansiyel farkı ve konsantrasyon farkı) etkisi ile iki faz arasında seçici geçirgen özelliği gösteren bariyerlerdir. Membran prosesleri, farklı büyüklükteki gözenekler yoluyla giriş suyunun seçici filtrasyonunu içermektedir.

Membran proseslerde, membrandan geçebilen akım süzüntü olarak isimlendirilirken filtre edilmeyen akım ise konsantre akım olarak isimlendirilmektedir. Bu işlemlerde kullanılan membranlar bariyer görevi görmektedirler. Membranların bariyer işlevi, beslemedeki bileşenlerin veya kirleticilerin konsantrasyonundaki değişikliklerden neredeyse bağımsız olarak yüksek kalitede süzüntü elde edilmesini sağlamaktadır [102].

Membran proseslerinin, düşük enerji ihtiyaçları, basitlikleri, kapladıkları alanın küçük olması ve yüksek verimlilikleri gibi avantajlarının yanında çöp sızıntı suyunun arıtılması için diğer arıtma türleri ile karşılaştırılabilir olduğu durumlarda dahi, etkin ve ekonomik bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır [103]. Ancak inorganik, organik ve mikrobiyolojik maddelerin gerek membran yüzeyinde gerekse membran gözeneklerinin içinde birikmesi ile oluşabilecek membranların kirlenmesi gibi dezavantajları da göz ardı edilmemelidir [41].

Mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmoz (RO), su arıtımında kullanılan ve itici kuvvet türünün basınç olduğu membran prosesleridir. Su arıtımı için geliştirilmiş bu dört membran proses arasındaki en temel fark membran gözenek boyutudur.

Membran prosesler atıksu ve içme suyu arıtımının haricinde, içecek, tekstil, kimya ve ilaç endüstrisinin sterilizasyonu ile arıtımında da kullanılmaktadır.

Ayrıca, MF, UF, NF veya RO membranları ile donatılmış olan tesisler, doğru tasarlanıp doğru işletildiği takdirde yüksek çalışma istikrarı göstermektedirler.

➤ **Mikrofiltrasyon**

Mikrofiltrasyon, büyük gözenek boyutları (yaklaşık 0,1–10 μm) sebebiyle organik kolloidlerin, askıda partiküllerin ve bakterilerin ayrılmasını sağlayan düşük basınçlı (<2 bar) bir membran procestir [104].

➤ **Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon, bakteri ve virüsleri uzaklaştırabildiği gibi şeker ve protein gibi makromolekülleri de besleme suyundan ayırabilen bir membran procestir. UF membranlar da MF membranlara benzer şekilde eleme yoluyla çalışır, ancak MF ile kıyas edildiğinde daha geniş bir ayırma aralığı içerir ve patojenleri, partikülleri

ve kolloidleri uzaklaştırmak için 0,01 ile 0,1 µm arasındaki gözenek boyutlarına sahiptir [105]. Ayrıca ultrafiltrasyon membranlarının işletme basıncı 10 bar 'a kadardır [102].

Bazı bilim insanları, UF membranlarının ters ozmoz prosesinden önce ön arıtma prosesi olarak kullanılabilceğini böylece ters ozmoz membranlarının kirlenme eğiliminin önüne geçilebileceğini söylemektedirler [106]. Ayrıca bazı araştırmacılar, UF'nu depo sahası sızıntı suyunun arıtımında biyolojik arıtma metodu olarak tercih etmiş ve aktif çamur-ultrafiltrasyon-ters ozmoz gibi türlü hibrit proseslerde uygulamışlardır. Aynı araştırmacılar, UF prosesi sayesinde organik maddenin %50 'sinin ayrılabilceğini kanıtlamışlardır [107].

➤ Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, çözünmüş organik kirleticilerin kontrolü haricinde bulanıklık, renk, sertlik giderimi ve en önemlisi kalsiyum, magnezyum gibi iyonların seçiciliğinde etkin rol oynayan bir membran prostir. Nanofiltrasyon membranların gözenek boyutları ise UF ve RO membranlarının gözenek boyutları arasındadır. Nanofiltrasyon membranlar, iyonlar ve membranlar arasındaki elektrostatik etkileşimler ile 300 Da'dan daha yüksek moleküler ağırlığa sahip partikülleri ayırma potansiyeline sahiptirler [82].

Nanofiltrasyon membranların ayırma mekanizması, gözenek boyutu sebebiyle iyonların membrandan geçmesini engellemekten ziyade monovalent iyonların membrandan difüze olduğu bir çözelti difüzyon prensibine dayanmaktadır [102]. Bu sebepten nanofiltrasyonun ayırma mekanizması, ayırma mekanizmaları gözenek boyutu özelliğine dayanan ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranlardan farklıdır. Ayrıca ters ozmoz membranlar ile kıyas edildiğinde çalışma basıncı düşük ölçüde olan ve daha fazla enerji verimliliği sağlayan bir membran prostir [108].

Depo sahası sızıntı suyunun arıtımında NF membranların kullanıldığı bazı çalışmalar mevcuttur. Depo sahası sızıntı suyu arıtımında, nanofiltrasyonun fiziksel yöntemler ile birlikte kullanıldığı bir çalışmaya göre KOİ 'nin giderimi %70-80 gibi bir değer aralığıyla sonuçlanmıştır [109]. Bazı araştırmacılar ise, NF

sistemleri kullanarak yeraltı suyunun yumuşatılmasını araştırmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir [108].

➤ Ters Ozmoz

Yeni tür yöntemler arasında gelecek vaat eden, oldukça verimli sonuçlar alınan ve fark yaratan yöntemlerden biri olan ters ozmoz membranlar ile, organik ve inorganik kirleticiler, ağır metaller, kolloidal maddeler, çözünmüş katılar ve moleküler ağırlığı 200 g/mol'den az olan çözünmüş tuzlar ve iyonlar giderilebilmektedir [102]. Ters ozmoz membranların, KOİ ve NH₃-N'in giderilmesinde oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Ters ozmoz membranların işletme basıncı çoğunlukla 70 bar'a kadar olmakla birlikte yüksek basınçlı ters ozmoz membranlar için bu değer 150 bar'a kadar yükseltilebilmektedir [102].

En önemlisi ters ozmoz membranlar, çöp sızıntı suyu gibi endüstriyel atıksuların arıtılması, içme suyu üretimi için deniz suyunun tuzdan arındırılması ve ultrasaf su üretimi dahil olmak üzere önemli uygulama alanları olan membran proseslerdir. Avantajları haricinde, membranların tıkanması ve membranların dış yüzeyinde askıda ya da çözünmüş maddelerin birikmesi gibi dezavantajları da mevcuttur [110].

Tablo 3.4 MF, UF, NF ve RO membranlarının karakteristik özellikleri [111], [112], [113]

	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Ozmoz
Membran türü	Mikro gözenekli	Asimetrik polimer kompozit veya seramik membran	Asimetrik polimer veya kompozit membran	Asimetrik
Gözenek boyutu	0,1–10 μm	0,01–0,1 μm	0,001 μm (yaklaşık kavramsal değeri)	<0.001 μm
İtici güç	ΔP	ΔP	ΔP	ΔP
İşletme basıncı (bar)	0-2 bar	1-10 bar	10-30bar	30-100 bar
Ayrırma mekanizması	Eleme	Eleme Membran/çözücü/çözünen etkileşimleri	Eleme Membran/çözücü/çözünen etkileşimleri	Difüzyon

Tablo 3.4’ de, sürücü kuvveti basınç olan MF, UF, NF ve RO membran proseslerinin en belirgin ve ayırt edici karakteristik özelliklerinin özet şeklinde tabloya aktarımı verilmiştir.

3.1.3.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri son zamanlarda, sızıntı suyunda ki dirençli organiklerin mineralizasyonunda oldukça etkili bir yöntem olarak kabul görmüştür. İleri oksidasyon proseslerinin temel hedefi, seçici olmayan ve oldukça güçlü bir oksidant olan hidroksil radikali $\text{OH}\cdot$ üretimi ile kimyasal oksidasyon verimliliğinin artması böylelikle atıksuda ki mevcut kirleticilerin uzaklaştırılmasının sağlanmasıdır. Hidroksil radikalinin ardından oksidant olarak sülfat radikallerinin de eklenmesi ile ileri oksidasyon prosesi kavramı genişlemiştir.

Tablo 3.5 İleri oksidasyon proseslerinin türleri ve sınıflandırması [112]

Fotokimyasal	Fotokimyasal olmayan
<p>Homojen prosesler Vakum ultraviyole içinde suyun fotolizi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</p>	<p>Alkali ortamda ozonlama ($\text{O}_3/\text{OH}\cdot$) Hidrojen peroksit ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ile ozonlama</p>
<p>Heterojen prosesler Heterojen fotokataliz ZnO/UV SnO_2/UV</p>	<p>Katalitik ıslak hava oksidasyonu</p>

Tablo 3.5’de fotokimyasal ve fotokimyasal olmak üzere homojen ve heterojen olarak sınıflandırılmış bazı ileri oksidasyon prosesleri gösterilmiştir.

Konvansiyonel arıtma tekniklerinde ve kimyasal oksidasyon prosesleri gibi çevresel ayak izi oluşturan proseslerde temel problem, çamur üretimi ve kimyasal ilave gereksinimi olmaktadır. Bu yöntemler, sızıntı suyu yönetiminde sürdürülebilir çözümler sunmamaktadırlar [92]. Bu durumun tam tersine ileri oksidasyon prosesleri, çamur üretiminin daha az olması, daha az mekanik işlem gerektirmesi ve kimyasal ilavesinin olabildiğince aza indirgenmesi gibi olumlu özellikleri ile yeşil teknolojili prosesler olarak anılmaktadır [92].

İleri oksidasyon proseslerine; ozonlama, Fenton ve foto-Fenton prosesleri, elektrokimyasal oksidasyon, persülfat oksidasyonu, elektrokoagülasyon, hidrodinamik kavitasyon ve UV destekli prosesler örnek olarak verilebilir.

3.1.4 Radikal Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri

Genel anlamda ileri oksidasyon prosesleri kendi içlerinde hidroksil radikalleri bazlı ileri oksidasyon prosesleri ve sülfat radikalleri bazlı ileri oksidasyon prosesleri şeklinde ayrılabilir. Hidroksil radikalleri bazlı ileri oksidasyon prosesleri ise ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri, UV bazlı ileri oksidasyon prosesleri ve Fenton bazlı ileri oksidasyon prosesleri şeklinde sınıflandırılabilir.

➤ Hidroksil Radikalleri Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Hidroksil radikalleri bazlı ileri oksidasyon proseslerinde, ileri oksidasyonun etkinliği, 2.8V-1.95V (pH =0-14) aralığında oksidasyon potansiyeli olan sızıntı suyu arıtımında en reaktif oksitleyici ajan olarak hareket eden hidroksil radikallerine bağlıdır [92].

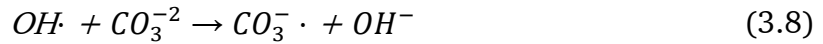
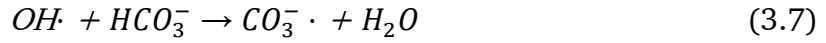
OH· radikalleri organik kirleticilere dört temel yoldan saldırır [114] :

- Radikal ekleme
- Hidrojen soyutlama
- Elektron transferi
- Radikal kombinasyonu

Hidroksil radikalının, organik bileşiklerle reaksiyonları sonucunda karbon merkezli radikallerin (R· veya R·-OH) oluşumu gerçekleşmektedir. Oksijen varlığında ise karbon merkezli radikaller organik peroksil radikallerine (ROO·) dönüştürülebilir. Tüm radikaller, H₂O₂ ve süper oksit gibi daha reaktif türlerin oluşumu ile reaksiyona girerek organik bileşiklerin kimyasal bozunmasını ve hatta mineralizasyonunu sağlamaktadır. Hidroksil radikalleri, kısa bir ömre sahip olduklarından dolayı, hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyiciler, ışınlama (ultraviyole ışık veya ultrason gibi) ve katalizörlerin kombinasyonu dahil olmak üzere farklı yöntemlerin uygulanma esnasında yalnızca yerlerinde üretilmektedirler [115].

Hidroksil radikalinin organik substratları üzerindeki saldırısı, karbonat ve bikarbonat iyonları gibi sudaki bir dizi kimyasal türün varlığından etkilenebilir [79]. Bu iyonlar hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmektedir. Böylece hidroksil radikalleri yoluyla organik substratlar ile rekabet edilmektedir.

(3.7-3.8)'de örnek olarak sırası ile bikarbonat ve karbonat iyonlarının üretilen OH[·] radikali ile reaksiyonları gösterilmiştir.



Hidroksil radikalleri oluşum mekanizmaları, ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri, UV bazlı ileri oksidasyon prosesleri ve Fenton bazlı ileri oksidasyon prosesleri için kısaca anlatılmıştır.

➤ Ozon Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Ozon, içme suyunun arıtılması, atıksu ve proses suyunun arıtılması, yapay havuzlarda suyun sterilizasyonu için yaygın olarak kullanılan, oksidasyon potansiyeli 2.07 V olan güçlü ve etkili bir oksidanttır. Ozon molekülleri, organik ve inorganik bileşiklerle aşağıdaki iki olası yoldan reaksiyona girmektedir [116], [117], [118] ;

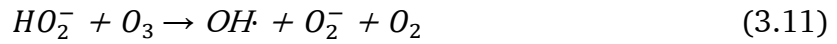
- ✓ Moleküler ozon reaksiyonları: Moleküler ozonun organik ve inorganik bileşikler ile direkt olarak reaksiyona girmesidir.
- ✓ OH[·] radikalinin oluşumu: Sudaki ozon ayrışmasında oluşan hidroksil radikallerini içeren dolaylı radikal mekanizma yoluyla reaksiyona girme yoludur.

Hidroksil radikali oluşumunu açıklama amacı ile türlü mekanizmalar ileri sürülmüştür. OH[·] üretimini içeren genel reaksiyon (3.9) ise aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir [119], [120].



Diğer oksidantların veya ışınlamanın mevcudiyetinde OH· verimi, önemli ölçüde geliştirilebilir. Perokson (O₃/H₂O₂) işleminde, O₃ ayrışması ve OH· üretimi, H₂O₂ ayrışmasından üretilen hidroperoksit (HO₂⁻) ile artırılır.

(3.10)'de görüldüğü gibi, H₂O₂, temel koşullar altında HO₂⁻ üretir. H₂O₂ den indüklenen HO₂⁻, O₃ ile reaksiyona girerek (3.11)'de görüldüğü gibi bazı serbest radikaller üretir.



O₃/UV ışınlamasında, H₂O₂, OH· oluşumunu üreten O₃'ün fotolizi yoluyla ek bir birincil oksidan (3.12) olarak üretilir. (3.13)'de gösterildiği gibi H₂O₂, OH· radikalleri oluşturur.



Sulu çözeltilerde O₃ ayrışması ile üretilen OH· konsantrasyonları, kirleticilerin ayrışma oranında önemli bir artış sağlamaktadır. Ayrıca H₂O₂, oksidasyon potansiyeli her ne kadar yüksek olsa da tek başına OH· oluşumunda yeterli değildir. Bu sebeple O₃ eklenmesi, OH· oluşumunun kuantum veriminde bir artışa izin vererek O₃ oksidasyon oranını arttırmaktadır [121].

➤ UV Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

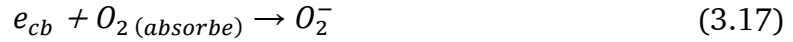
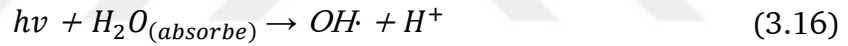
UV bazlı ileri oksidasyon prosesleri, UV ışınlamasına ve UV ışığının farklı radikal destekleyicilerle birleştirilmesine dayanan süreçleri kapsamaktadır. UV fotolizi, organik bileşiklerin bazısını seçici olarak azaltabilsede, tek başına kirletici madde gideriminde verimli ve yeterli olmamaktadır. Yapılan araştırmalar, UV fotolizinin bazı oksidasyon yöntemlerinin oksidasyon potansiyelinde artış sağladığını göstermektedir [101]. Sudaki kirleticilerin gideriminde UV fotolizi ile ozonlama birleştirildiğinde, reaksiyonun ara maddesi olarak oluşan H₂O₂ 'nin fotolizi yoluyla OH· üretilir ve organik kirleticilerin ayrıştırılması sağlanmaktadır [101].

OH· sadece oksidantların mevcudiyetinde değil katalizörler ile de oluşabilmektedir. Heterojen fotokataliz işlemi, ZnO, TiO₂ yarı iletken özellikteki malzemenin uygun bir dalga boyunda, radyasyon etkisiyle etkinleştirilmesine dayanmaktadır. Bu işlem, yeterli enerjiye sahip, yarı iletken partikül malzemenin valans bandında (VB) oksitleyici alanlar olarak hareket edecek pozitif delikler (h⁺) oluşturması ve iletim bandında (CB) negatif elektron (e⁻) oluşturması ile sağlanmaktadır [122]. TiO₂ bulunabilirlik, katalitik verimlilik ve maliyet gibi özellikler dikkate alındığında kullanımı en çok tercih edilen katalizördür.

(3.14)'de TiO₂, 400 nm'nin altındaki dalga boylarında radyasyonu absorbe eder ve yeniden birleşebilen e-h⁺ çifti oluşturabilir [123].



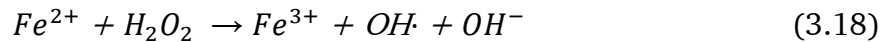
Bu e-h⁺ çifti oluşumunun ardından TiO₂ yüzeyinde yer alan H₂O, OH⁻ ve O₂⁻ (3.15-3.17) eşitlikleri ile elektronlar ve delikler OH· oluşturabilmektedir.

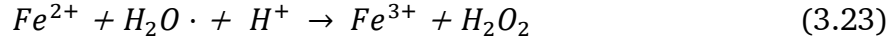
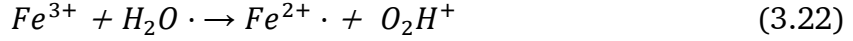
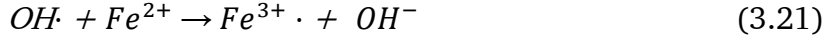
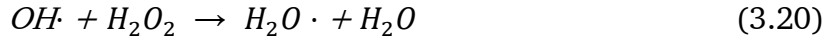
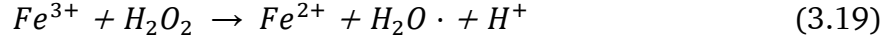


➤ Fenton Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Fenton reaksiyonlarında H₂O₂'yi aktive etmek ve suda hidroksil radikallerinin oluşturulması amacı ile sıklık ile demir tuzları kullanılmaktadır. Reaksiyonda, Fe⁺² ile H₂O₂ bozunumu artar ve OH· radikalleri oluşur [124]. Ancak diğer aktive edilmiş H₂O₂ reaksiyonlarına kıyasla, demir hidroksit çökelmekte ve uzaklaştırılması gerekmektedir. Yani Fenton reaksiyonunda bertaraf edilmesi gereken çamur maliyeti de ekonomik değerlendirme dahilinde tutulmalıdır.

Klasik Fenton radikal mekanizmaları aşağıdaki (3.18-3.24) eşitliklerini kapsamaktadır [125], [126], [127], [128] :





OH· radikalinin hızla üretildiği (3.18)'de görülmektedir. Yukarıdaki reaksiyonlarda demir, Fe⁺² ve Fe⁺³ arasında döngü yapmakta ve katalizör rolü oynamaktadır. (3.18-3.24)'in net reaksiyonu (3.25) eşitliğinde görüldüğü gibi H₂O₂ 'nin demir tarafından katalize edilen H₂O ve O₂'ye ayrışmasıdır.



Ayrıca, Fenton prosesinin arıtma verimliliği pH, H₂O₂ ve Fe⁺² dozajlarına bağlıdır. Yani H₂O₂ ve Fe⁺² dozajları arttıkça organik kirleticilerin gideriminin arttığı söylenebilir. Fenton prosesinde optimal pH değeri ise 2.0-4.0 aralığındadır [129]. Organik bileşiğin maksimum oksidasyonunu sağlamak için maksimum hidroksil radikalleri oluşturmak için pH değerinin asidik aralıkta olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Fenton reaksiyonunun asidik şartlarda gerçekleşiyor olması Fenton prosesinin uygulama alanını sınırlayan bir faktördür.

Klasik Fenton arıtım şemasına bağlı olarak; Fenton benzeri sistem, foto-Fenton sistemi ve gelişmiş elektrot malzeme kullanımı ile elektro- kimyasal ileri oksidasyon proseslerinden olan elektro-Fenton (EF) işlemi dahil olmak üzere üç modifiye Fenton prosesi dahildir.

3.1.4.1 Sülfat Radikalleri Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinde ilk akla gelen radikal OH· iken son yıllarda sülfat radikalleri de SO₄· tercih edilen radikallerdendir. Bu radikaller, yüksek oksidasyon

potansiyelleri nedeniyle önemli rol oynamaktadır. Sülfat radikallerinin fark yaratan avantajları aşağıda kısaca özetlenmiştir [130], [131]:

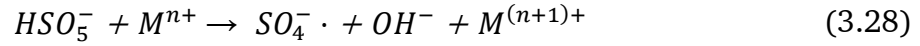
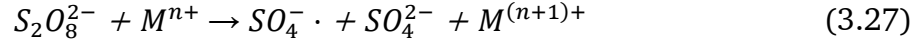
- ✓ $\text{SO}_4\cdot^-$, yüksek oksidasyon potansiyeline (2.5–3.1 V) sahiptir.
- ✓ Hidroksil radikallerinin seçici olmama özelliklerine kıyasla, sülfat radikalleri, doymamış bağlar veya aromatik π elektronları içeren organik bileşikler ile elektron transferi yoluyla daha seçici ve verimli bir şekilde reaksiyona girerler [132], [133].
- ✓ Sülfat radikalleri, 2-8 gibi geniş bir pH aralığında organik bileşiklerle verimli bir şekilde reaksiyona girerler ve nötr pH'ta hidroksil radikallerinden daha yüksek standart oksidasyon potansiyeline ulaşabilirler [134].
- ✓ Hidroksil radikali ile karşılaştırıldığında, daha uzun yarı ömür, sülfat radikalinin çevresel matriste daha kolay dağılmasını ve hedef kirleticilerle temas etmesini sağlar [135].

Ayrıca ileri oksidasyon proseslerinden olan, demir türlerinin (sıklıkla Fe^{+2}) katalizör olarak, H_2O_2 'nin oksidant olarak görev yaptığı Fenton prosesi, H_2O_2 kararsızlığı, kısıtlı pH (2-4) çalışma aralığı ve çamur üretimi gibi sorunlar sunmaktadır. Sülfat radikallerinin ise bu dezavantajlara sahip olmaması iyi bir alternatiftir [136], [137].

Sülfat radikallerinin üretilmesinde uygun oksidant aktif hale gelmelidir. İleri oksidasyonda kullanılan en güçlü oksidantlardan olan peroksimonosülfat (PMS, HSO_5^-) ve peroksidisülfat (PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, genellikle “persülfat” olarak anılır) sıklıkla kullanılmaktadır [135]. Aktive olmadıklarında, yani radikal türler oluşturmadıklarında çok reaktif olmayan bu iki oksidant arasında ki temel fark, PDS molekülünde peroksit grubu iki kükürt atomu arasında köprü oluşturur iken PMS bir S-inorganik hidroperoksit türüdür [135].

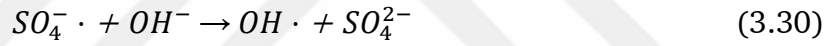
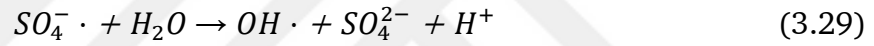
Sülfat radikallerinin yaygın aktivasyon yöntemleri ise metal veya metal olmayan katalizörler, ısı, UV veya görünür ışık, mikrodalga, ultrason, alkali ve foto-katalitik aktivasyondur. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ standart oksidasyon potansiyeli 2.01 V olan ve sülfat radikallerinin üretimi için yaygın olarak kullanılan güçlü bir oksidanttır. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, geçiş metalleri, pH veya (3.26) eşitliğinde olduğu gibi ısı/UV ışınması ile aktive

edildiğinde sülfat radikali bazlı gelişmiş oksidasyon işlemlerini başlatmak için daha güçlü sülfat radikalleri oluşturabilir [138], [139].



PMS ve PDS, daha düşük değerli geçiş metallerinin persülfat anyonlarının O-O bağlarının bozulmasını katalize edebildiği Fe^{+2} , Ag^+ , Co^{+2} , Mn^{+2} , gibi çeşitli geçiş metalleri tarafından aktive edilir ve (3.27-3.28) eşitliğinde görüldüğü gibi sülfat radikalleri üretilir [140].

Sülfat radikallerinden de (3.29-3.30) eşitlikleri aracılığı ile hidroksil radikali üretilebileceği unutulmamalıdır [141].



Ayrıca, (3.30) eşitliği alkali şartlarda sülfat radikallerinden daha fazla hidroksil radikalının üretilebileceğini göstermektedir.

3.1.5 Sülfat Radikalleri Aktivasyon Yöntemleri

Sızıntı suyu arıtımında, atıksuyun yüksek organik yükü, renginin koyuluğu ve yüksek amonyum konsantrasyonları arıtımı zorlaştıran en önemli karakteristik özelliklerdir. Bu koşullarda organik kirleticilerin ve amonyumun sızıntı suyundan gideriminde hidroksil radikalleri ileri oksidasyon yöntemlerinin dışında sülfat radikalleri ileri oksidasyon yöntemlerinin olası bir alternatif süreç olabileceği çalışmalar ile görülmüştür. Geniş pH aralığında (3–9) yüksek performans göstermesi, özellikle nötr ve alkali koşullar altında 7-9 pH aralığında amonyum gideriminin maksimum verimlilik sağlanması sülfat radikalleri ileri oksidasyon yöntemlerinin umut verici yöntemler olduğunu göstermektedir [140].

Sülfat radikallerinin yaygın aktivasyon yöntemleri olan mikrodalga, metal katalizör ve radyasyon (UV, US) aktivasyon yöntemleri kısaca özetlenmiştir.

➤ Mikrodalga

Mikrodalga (MW), hidrotermal reaksiyonlar yoluyla PDS veya PMS ayrışmasını hızlandırabilen 1m–1mm dalga boyuna ve 300MHz-3GHz frekansa sahip olan elektromanyetik dalgalardır [142]. Mikrodalga ışınlama, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla daha kısa reaksiyon süresine ve daha düşük enerji ihtiyacına sahiptir. Mikrodalga ısıtma, malzeme seçici ısıtma, temassız ısıtma ve içten dışa ısıtma olmak üzere konvansiyonel ısıtma yöntemlerine kıyasla çeşitli avantajlara sahip bir yöntemdir [143].

Sülfat radikalleri oluşturan ve güçlü bir oksidan olan persülfat anyonlarının standart oksidasyon/redüksiyon potansiyeli 2,01V'tur. Üretilen sülfat serbest radikallerinin oksidasyon/redüksiyon potansiyeli ise 2,6V'tur [144]. Bu durumun kalıcı organik kirleticileri yok etmede daha iyi olduğu oldukça açıktır [144].

Atıksu arıtımında kullanılan sodyum persülfat ise güçlü oksidatif potansiyel, düşük maliyet, nispeten yüksek stabilite ve suda çözünürlük gibi özelliklere sahip olduğundan, organik kirleticilerin gideriminde sıklıkla kullanılan bir persülfat tuzdur [145], [146]. Öncelikli olarak persülfat reaktif hale gelmeden önce aktif hale gelmelidir. Mikrodalga persülfatın aktivesinde tercih edilen bir aktivasyon yöntemidir. Persülfat, aktif serbest radikaller oluşturmak için mikrodalgalardan gelen ısıyı absorbe edebilmektedir [142]. Mikrodalga, içten ısıtma sayesinde ısı kaybını önlediğinden dolayı, konvansiyonel ısıya kıyasla daha verimlidir ve böylece mikrodalga uygulamasında daha hızlı reaksiyon beklenmektedir [147]. Ayrıca oksidan dozajındaki ki ve sıcaklıktaki artış, sızıntı suyunda ki organik içeriğin bozulmasını arttırmaktadır.

Yapılan bir istatistiksel analize göre, MW/PDS sürecinde ki deneysel faktörlerin önem sıralamasının ilk başta MW ardından PDS ardından ise zaman olduğu gözlenmiştir [148]. Ayrıca yapılan bazı çalışmalar MW/PDS yönteminin perokson yöntemine kıyasla hümik bileşiklerin daha küçük moleküllü organiklere parçalanmasında yüksek verimlilik gösterdiği sonucuna varılmıştır [149].

➤ Radyasyon Aktivasyonu

Radyasyon aktivasyon yöntemlerinden olan ultraviyole (UV), ultrason (US) ve gama radyasyonunun PS ve PMS'yi etkinleştirmede etkili yöntemler oldukları kanıtlanmıştır.

Ultraviyole (UV) radyasyon, PDS/PMS aktivasyonunu sağlayan O-O bağının bölünmesi yoluyla gerçekleşen çevre dostu bir yöntemdir [150]. Organik kirleticilerin çoğunun UV radyasyonuna direnç gösterdiği, ancak UV radyasyonunun persülfatla kombinasyonunun dirençli organiklerin gideriminde gerçekten verimli olduğu gösterilmiştir. Yapılan bazı çalışmalar, PMS'nin özellikle yaygın olarak kullanılan 254 nm dalga boyunda UV ile sülfat radikalleri üretmek için aktive edilebileceği göstermiştir [135]. Ek olarak UV radyasyon yöntemi, temiz, güvenli ve enerji tasarrufu sağlayan bir teknoloji olsa da, tek başına kullanıldığında büyük bir etkisi olmayan ve yüksek maliyetli bir yöntemdir [151].

Ultrason radyasyonunda ise frekans aralığı 20–1000 kHz olan ultrason, sıvıdaki kabarcıkların çekirdeklenmesi, büyümesi ve çökmesinden oluşan kavitasyon fenomeni üretmektedir. Kavitasyon kabarcıklarının çökmesinden kaynaklı olarak yüksek sıcaklık ve yüksek basınca sahip olan çöken bu kabarcıklar, serbest radikaller üretmek için PDS ve PMS'yi aktive edebilmektedir [152].

➤ Metal Katalizör

PS ve PMS geçiş metalleri tarafından verimli bir şekilde aktive edilebilmektedir. Metal katalizörler; homojen metal katalizörler ve heterojen metal katalizörler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilirler. Homojen metal katalizörlere; geçiş metal iyonları, heterojen metal katalizörlere ise metal oksitler örnek olarak verilebilir. Homojen metal katalizörler ile başarılı sonuçlara ulaşılmış olsa da, bu yöntemin metal iyonlarını geri kazanmanın zorluğu ve bunun sonucunda işlenmiş sudaki yüksek konsantrasyonu gibi birkaç dezavantajı mevcuttur. Heterojen metal katalizörler ise, geri kazanımları daha kolay olduğundan ve metalleri sudan çıkarmak için sonraki arıtmanın yapılmasına gereksinim duyulmadığından bu dezavantajlara bir çözüm sunmaktadır [131].

Tablo 3.6’ da ise kısaca bahsedilen bazı sülfat radikali aktivasyon yöntemlerinden olan mikrodalga, demir katalizör ve UV aktivasyon yöntemleri kullanılarak yapılan bazı çalışmalar sonucu elde edilen giderim verimleri gösterilmiştir. Tablo 3.6’dan da görüldüğü gibi pH, PDS dozajı, süre ve sıcaklık gibi işletme koşullarının oldukça etkili olduğu söylenebilir.

Tablo 3.6 Sızıntı suyunun sülfat radikali aktivasyon yöntemleri ile arıtımının sonuçları

Proses	İşletme koşulları	Giderim verimi	Detay	Kaynak
PDS	PDS=5.15 g/l pH = 7.0, T = 28 °C Süre = 60dk	45% KOİ 47% NH ₃ -N	Başlangıç KOİ = 19180–20448 mg/l	[153]
Mikrodalga/PDS	Güç = 1600 W PDS = 0.1 M pH = 7.01 T = 90 °C Süre = 30 dk	85% TOK, 96% Renk	Başlangıç TOK= 437 mg/l	[154]
PDS/ Fe ⁺²	PDS = 330 mM Fe ⁺² =66 mM Süre =6 sa	30% KOİ	Başlangıç KOİ=9700 mg/l	[155]
Mikrodalga/ PDS	Güç = 450 W PDS = 75 mM pH = 8.3 Süre = 16 dk	~59% KOİ	Biyolojik arıtımdan sonra atıksu (KOİ = 1829.79 mg/L)	[156]

Ayrıca Tablo 3.6 ‘da Mikrodalga/PS uygulamasının KOİ, toplam organik karbon ve renk gideriminde başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

4.1 Olgun Sızıntı Suyu Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler

Çalışmada kullanılan olgun sızıntı suyu numuneleri Kömürçüoda Düzenli Depolama Sahası sızıntı suyu arıtma tesisi girişinden temin edilmiştir. Atıksu numuneleri biyolojik aktiviteyi engellemek için +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Arıtma öncesi ve sonrası atıksu karakterizasyonu APHA (2005) tarafından önerilen yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atıksu pH ve iletkenlik değerleri sırasıyla 8,09 ve 37,4 mS/cm; KOİ, AKM, NH₃ ve UV₂₅₄ konsantrasyonları sırasıyla 13059 mg/L, 1110 mg/L, 3186 mg/L ve 2860 mg/L olarak belirlenmiştir. Koagülasyon prosesi deneysel dizayn matrisinin oluşturulabilmesi için öncelikle alüm (Al₂(SO₄)₃) ve PACl ile ön deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan dizayn matrisi ile Alüm ve PACl için optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Proses verimlerini belirlemek için kirletici giderim verimleri (4.1) eşitliği ile hesaplanmıştır.

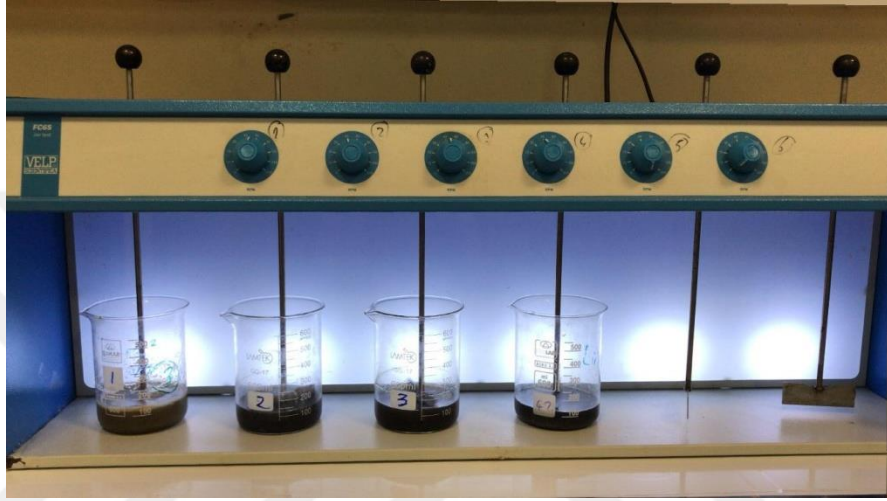
$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada, R kirletici giderim verimini, C₀ giriş kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C_t ise arıtmadan sonraki kirletici konsantrasyonunu temsil etmektedir.

4.2 Alüm ve PACl İle Koagülasyon Prosesleri Optimizasyonu

Koagülasyon prosesi deneysel dizayn matrisinin oluşturulabilmesi için pH 3, pH 8,09 (atıksuyun ham pH değeri) ve pH 11 değerleri ile 0,1 ve 10 g/L koagülant dozları kullanılarak 30 dk süre ile ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmalar ve optimizasyon çalışmaları aynı deneysel akış izlenerek gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon çalışmalarında önceden belirlenmiş olan pH değerine 6 N NaOH ve 6 N H₂SO₄ ile ayarlanmış olan 100 mL olgun sızıntı suyu kullanılmıştır. pH ayarlaması yapılan 100 mL sızıntı suyu numuneleri 250 mL'lik beherlere konularak Jar-test düzeneğine yerleştirilmiştir (Şekil 4.1). Önceden belirlenen miktarda koagülant ilavesi yapılmış ve öncelikle 2 dk 200 rpm'de hızlı karıştırma

yapılarak daha sonra deneysel dizayn matrisinde belirlenmiş sürelerde 45 rpm'de yavaş karıştırma yapılmıştır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak Jar test düzeneğinden ayrılan beherler, çökme işlemi için 30 dk bekletilmiştir. 30 dk sonunda dipte biriken çamur miktarları kaydedilmiştir. Yüzeyde toplanan atıksu numunelerinden yaklaşık 50 ml alınarak 40000 rpm'de 4 dk santrifüjledikten sonra süpernatant gerekli oranda seyreltilerek KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Koagülasyon düzeneğinin gerçekleştirildiği Jar Test düzeneği

4.3 Deneysel Dizayn Yöntemi

Koagülasyon prosesi Cevap yüzey metodu dizaynlarından biri olan Box-Behnken dizaynı kullanılarak modellenmiştir. Tüm cevap yüzey metotları arasında Box-Behnken deneysel dizaynı uygulandığında gerekli deney sayısı daha az olmaktadır [158],[10]. Cevap yüzey metodu deneylerin dizayn edilmesine, verilerin modellenmesine, prosese etki eden parametrelerin değerlendirilmesine ve cevaplar için optimum şartların belirlenmesine olanak sağlamaktadır [8]. Box-Behnken dizaynı parametrelerin interaktif etkilerinin belirlenme ve etki düzeyinin ölçülmesine imkan vermektedir [11].

(4.2)'de cevaplar ve proses parametreleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Genel cevap yüzey fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$M = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \pm \delta \quad (4.2)$$

Burada M tüm sistemi, x_1, x_2, \dots, x_k etki düzeyi ölçülen faktörleri, f cevap

fonksiyonunu ve δ istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Bu çalışmada tahmin edilen cevap, M, % KOİ, % NH₃ ve % UV₂₅₄ giderimini temsil etmektedir.

Alüm ve PACl ile koagülasyon prosesini optimize etmek için cevap yüzey regresyon analizi uygulanmış ve kuadratik eşitlik modeli kullanılmıştır. Kuadratik eşitlik modeli (4.3)'te gösterilmektedir.

$$M = \omega_0 + \sum_{i=1}^k \omega_i x_i + \sum_{i=1}^k \omega_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \omega_{ij} x_i x_j + \delta_r \quad (4.3)$$

Eşitlikte M cevabı temsil etmekte, x_i girdi faktörleri, ω_0 model sabiti, ω_{ii} ($i=1,2,\dots,k$), ω_{ij} ($i=1,2,\dots,k; j=1,2,\dots,k$) interaktif katsayılar, k faktör veya parametrelerin sayısı ve δ_r ise istatistiksel hatadır. Box-Behnken Dizayn kullanım amacı deneysel parametreleri optimize etmek ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmektir. Proses optimizasyonu üç analitik adımda (ön çalışmalar yardımıyla faktör ve değişkenlerin belirlenmesi, varyans analizi ve cevap yüzey grafiklerinin çizimi, optimizasyonun uygun model çerçevesinde gerçekleştirilmesi) elde edilmektedir. Koagülasyon prosesi işletme parametreleri olan koagulant dozu, pH ve reaksiyon süresi bağımsız değişken olarak, model cevapları olarak KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim oranları seçilmiştir. Tablo 4.1'de proses bağımsız değişkenleri ve seviyeleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Deneysel dizayn matrisi değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri

Faktörler	Orijinal faktör	-1	0	+1
Koagülant dozu, g/L	X ₁	1	3	5
pH	X ₂	6	8	10
Reaksiyon süresi, dakika	X ₃	15	30	45

4.4 MW/PS Prosesi Deneysel Yöntemi

MW/PS prosesi için 100 mL numune ile çalışılmıştır. 100 mL numune 250 mL dereceli erlene alınarak ve öncelikle pH etkisini belirlemek üzere farklı pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra sırayla optimum MW gücü, persülfat dozu ve reaksiyon süresi değerleri

tespit edilmiştir. Klasik optimizasyon çalışmasında pH 3-11, persülfat dozu 1-9 g/L, MW gücü 150-750 W ve reaksiyon süresi 0.75-10 dakika olarak seçilmiştir ve şartlar sırasıyla optimize edilmiştir. Ön çalışmalar ile belirlenen oksidant miktarları zamana karşı yapılan çalışmalarda erlene dozlanarak, mutfak tipi mikrodalga cihazına yerleştirilmiş ve proses başlatılmıştır. Zamana karşı yürütülen çalışmalarda oksidasyon süresi literatürdeki çalışmalar esas alınarak seçilmiştir. Süre sonunda mikrodalgadan alınan numuneler öncelikle reaksiyonu sonlandırmak amacıyla buzlu su içerisine konulmuştur. Daha sonra numunelerde KOİ ve UV₂₅₄ değeri analizleri yapılmıştır.



5.1 Olgun Sızıntı Suyunun Alüm ve PACl ile Koagülasyonu

Box Behnken dizaynı; her bir $Y = f(x)$ cevabının A, B ve C bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak tahmin edildiği ve eşitliklerde verilen bir sabit, üç birinci dereceden etki (A, B, C), üç kuadratik etki (A^2 , B^2 , C^2) ve üç interaktif (AB, AC, BC) etkinin toplanarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Deneysel verilerin, koagulant dozu, pH ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olan KOİ, NH_3 ve UV_{254} giderim verimlerini (%) temsil eden polinomial modele uygunluğu Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılarak analiz edilmiş ve model eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$Al_2(SO_4)_3$ için elde edilen eşitlikler (5.1-5.3)'te gösterilmiştir.

KOİ giderimi eşitliği, %;

$$\begin{aligned} &= +46.27 + 1.78A + 7.47B + 1.35C + 0.7750AB + 0.1250AC \\ &\quad + 0.5250BC - 7.47A^2 + 2.38B^2 + 3.23C^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

NH_3 giderimi eşitliği, %;

$$\begin{aligned} &= +32.62 + 7.98A + 5.62B + 3.06C + 1.21AB + 0.8750AC - 1.83BC \\ &\quad + 6.59A^2 + 1.63B^2 - 0.0875C^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

UV_{254} giderimi eşitliği, %;

$$\begin{aligned} &= +37.30 + 15.57A + 18.08B + 2.62C + 2.42AB - 0.2750AC + 2.94BC \\ &\quad + 13.52A^2 - 7.19B^2 + 4.45C^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

PACl için elde edilen eşitlikler (5.4-5.6)'da gösterilmiştir.

KOİ giderimi eşitliği, %;

$$= +39.78 + 2.658A + 7.28B + 2.75C + 0.1422AB - 0.3389AC - 0,3041BC - 1.45A^2 - 1.23B^2 + 7.36C^2 \quad (5.4)$$

NH₃ giderimi eşitliği, %;

$$= +31.33 + 2.14A + 6.40B + 2.11C + 0.4517AB + 0.0136AC + 0.1485BC + 2.02A^2 + 3.65B^2 + 7.35C^2 \quad (5.5)$$

UV₂₅₄ giderimi eşitliği, %;

$$= +39.37 + 7.46A + 12.50B + 5.44C + 0.9608AB - 2.34AC + 2.68BC + 4.83A^2 - 10.38B^2 + 8.22C^2 \quad (5.6)$$

PACl ve Alümün koagülant olarak kullanıldığı koagülasyon prosesi ile olgun sızıntı suyundan KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ gideriminin araştırıldığı bu çalışmada model tarafından belirlenen farklı işletme şartlarında deneysel setler gerçekleştirilmiştir. Toplam 15 deney setinden oluşan deneysel dizayn matrisi ve deneysel çalışma sonucu elde edilen ve model kullanılarak tahmin edilen kirletici giderim verimleri Alüm için Tablo 5.1’de, PACl için Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1 BBD matrisi ve Alüm ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler

Faktör kodları				KOİ, %		NH ₃ , %		UV ₂₅₄ , %	
Set	A	B	C	Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini
1	6	1	30	29,4	32.7	29,6	28,44	16.6	12.4
2	10	1	30	32,7	34.7	45,1	41,99	40.9	38.7
3	6	5	30	48,1	46.1	34,1	37,27	41.5	43.7
4	10	5	30	54,5	51.2	54,4	55,65	75.5	79.7
5	6	3	15	40,9	39.0	30,8	28,96	37.6	36.8
6	10	3	15	42,9	42.3	43,1	43,18	71.3	68.5
7	6	3	45	40,9	41.5	33,4	33,32	39.8	42.6

Tablo 5.1 BBD matrisi ve Alüm ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler (devamı)

8	10	3	45	43,4	45.3	49,2	51,04	72.4	73.2
10	8	5	15	53,6	57.5	39,8	38,56	48.5	47.1
11	8	1	45	49,1	45.2	32,1	33,43	14.8	16.2
12	8	5	45	59,8	61.2	44,1	41,01	63.2	58.2
13	8	3	30	45,4	46.3	31,1	32,62	38.7	37.3
14	8	3	30	48,2	46.3	31,8	32,62	39.8	37.3
15	8	3	30	45,2	46.3	34,9	32,62	33.4	37.3

Tablo 5.2 BBD matrisi ve PACl ile koagülasyon sonrası deneysel ve tahmini veriler

Faktör kodları				KOİ, %		NH ₃ , %		UV ₂₅₄ , %	
Set	A	B	C	Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini
1	6	1	30	24.8	27.3	26,2355	28,92	16.7	14.8
2	10	1	30	29.9	32.3	31,4587	32,30	30.0	27.8
3	6	5	30	43.9	41.6	41,652	40,81	35.6	37.9
4	10	5	30	49.6	47.2	48,6819	46,00	52.8	54.7
5	6	3	15	39.1	39.9	37,1318	36,47	38.1	37.2
6	10	3	15	44.9	45.9	39,5431	40,72	57.4	56.7
7	6	3	45	47.1	46.1	41,8348	40,66	52.1	52.7
8	10	3	45	51.6	50.7	44,3005	44,97	62.0	62.9
9	8	1	15	38.9	35.6	35,993	33,98	19.1	21.9
10	8	5	15	49.3	50.7	44,9736	46,48	42.8	41.6
11	8	1	45	43.1	41.7	39,3989	37,90	26.2	27.5
12	8	5	45	52.3	55.6	48,9736	50,99	60.6	57.8
13	8	3	30	42.8	39.8	33,7258	31,33	37.3	39.4
14	8	3	30	39.9	39.8	30,9139	31,33	39.5	39.4
15	8	3	30	36.5	39.8	29,3497	31,33	41.2	39.4

Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'den de açık olarak görülmektedir ki model tahminleri ile deneysel sonuçlar birbirine yakındır. Tablo 5.3'te Alüm ile koagülasyon için ,Tablo 5.4'te ise PACl ile koagülasyon için Varyans analizi formunda kuadratik cevap yüzey model sonuçları verilmiştir. ANOVA ile her iki modelin de anlamlılık derecesi ve deneysel verilere uygunluğu test edilmiştir. ANOVA sonuçları toplam varyasyonu model ile ilgili varyasyon ve deneysel hata ile ilgili varyasyon olmak üzere iki alt bileşene ayrılır. Modelin anlamlı olup olmadığı bu iki varyasyonun karşılaştırılması ile ortaya çıkmaktadır [159], Bu karşılaştırma için de F değeri kullanılır. Eğer modelin deneysel sonuçları tahmin etme kabiliyeti yüksekse F değerinin yüksek, ilgili p değerinin ise düşük olması gereklidir.

Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları

Kaynak (KOİ)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
Model	777,04	9	86,34	5,59	0,0363	S
A-pH	25,21	1	25,21	1,63	0,2574	NS
B-Alüm dozu, g/L	447,01	1	447,01	28,95	0,0030	S
C-Süre, dakika	14,58	1	14,58	0,9444	0,3758	NS
AB	2,40	1	2,40	0,1556	0,7095	NS
AC	0,0625	1	0,0625	0,0040	0,9517	NS
BC	1,10	1	1,10	0,0714	0,8000	NS
A ²	206,08	1	206,08	13,35	0,0147	S
B ²	20,90	1	20,90	1,35	0,2971	NS
C ²	38,50	1	38,50	2,49	0,1751	NS
Artık	77,19	5	15,44			
Model Uygunsuzluğu	71,56	3	23,85	8,48	0,1073	NS
Saf Hata	5,63	2	2,81			
Toplam	854,23	14				
R ²	0.9096					
Ayarlanmış R ²	0.7470					
C.V. %	8.68					
A.P.	8.89					

Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

Kaynak (NH ₃)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
Model	1026,68	9	114,08	9,32	0,0121	S
A-pH	509,88	1	509,88	41,68	0,0013	S
B-Alüm dozu, g/L	252,92	1	252,92	20,67	0,0061	S
C-Süre, dakika	74,79	1	74,79	6,11	0,0564	NS
AB	5,84	1	5,84	0,4772	0,5204	NS
AC	3,06	1	3,06	0,2503	0,6381	NS
BC	13,45	1	13,45	1,10	0,3424	NS
A ²	160,38	1	160,38	13,11	0,0152	S
B ²	9,76	1	9,76	0,7975	0,4127	NS
C ²	0,0283	1	0,0283	0,0023	0,9635	NS
Artık	61,17	5	12,23			
Model Uygunsuzluğu	52,68	3	17,56	4,14	0,2007	NS
Saf Hata	8,48	2	4,24			
Toplam	1087,85	14				
R ²	0.9438					
Ayarlanmış R ²	0.8426					
C.V. %	12.26					
A.P.	11.21					
Kaynak (UV ₂₅₄)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
Model	5655,80	9	628,42	22,56	0,0016	S
A-pH	1939,71	1	1939,71	69,64	0,0004	S
B-Alüm dozu, g/L	2616,54	1	2616,54	93,94	0,0002	S
C-Süre, dakika	54,86	1	54,86	1,97	0,2194	NS
AB	23,38	1	23,38	0,8393	0,4016	NS
AC	0,3025	1	0,3025	0,0109	0,9211	NS
BC	34,52	1	34,52	1,24	0,3163	NS
A ²	675,17	1	675,17	24,24	0,0044	S
B ²	190,88	1	190,88	6,85	0,0472	S

Tablo 5.3 Alüm ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

C ²	73,20	1	73,20	2,63	0,1659	NS
Artık	139,27	5	27,85			
Model Uygunsuzluğu	115,85	3	38,62	3,30	0,2413	NS
Saf Hata	23,42	2	11,71			
Toplam	5795,07	14				
R ²	0.9760					
Ayarlanmış R ²	0.9327					
C.V. %	12.26					
A.P.	15.62					

Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları

Kaynak (KOİ)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
Model	766,72	9	85,19	5,78	0,0338	S
A-pH	56,28	1	56,28	3,82	0,1080	NS
B-PACl dozu, g/L	423,91	1	423,91	28,78	0,0030	S
C-Süre, dakika	60,50	1	60,50	4,11	0,0985	NS
AB	0,0809	1	0,0809	0,0055	0,9438	NS
AC	0,4594	1	0,4594	0,0312	0,8668	NS
BC	0,3700	1	0,3700	0,0251	0,8803	NS
A ²	7,73	1	7,73	0,5245	0,5014	NS
B ²	5,61	1	5,61	0,3807	0,5642	NS
C ²	199,87	1	199,87	13,57	0,0142	S
Artık	73,65	5	14,73			
Model Uygunsuzluğu	53,36	3	17,79	1,75	0,3832	NS
Saf Hata	20,29	2	10,14			
Toplam	840,37	14				
R ²	0,9124					
Ayarlanmış R ²	0,7546					
C.V. %	9,08					
A.P.	9,0368					

Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

Kaynak (NH ₃)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
Model	641,40	9	71,27	8,49	0,0149	S
A-pH	36,68	1	36,68	4,37	0,0908	NS
B-PACl dozu, g/L	327,62	1	327,62	39,04	0,0015	S
C-Süre, dakika	35,56	1	35,56	4,24	0,0946	NS
AB	0,8160	1	0,8160	0,0972	0,7677	NS
AC	0,0007	1	0,0007	0,0001	0,9929	NS
BC	0,0882	1	0,0882	0,0105	0,9223	NS
A ²	15,10	1	15,10	1,80	0,2374	NS
B ²	49,32	1	49,32	5,88	0,0598	NS
C ²	199,48	1	199,48	23,77	0,0046	S
Artık	41,96	5	8,39			
Model Uygunsuzluğu	32,12	3	10,71	2,18	0,3301	NS
Saf Hata	9,83	2	4,92			
Toplam	683,36	14				
R ²	0,9386					
Ayarlanmış R ²	0,8281					
C.V. %	7,57					
A.P.	9,3320					
Kaynak (UV ₂₅₄)	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri	Yorum
A-pH	445,44	1	445,44	47,73	0,0010	S
B-PACl dozu, g/L	1250,68	1	1250,68	134,02	< 0.0001	HS
C-Süre, dakika	237,05	1	237,05	25,40	0,0040	S
AB	3,69	1	3,69	0,3956	0,5570	NS
AC	21,94	1	21,94	2,35	0,1858	NS
BC	28,67	1	28,67	3,07	0,1400	NS
A ²	86,00	1	86,00	9,22	0,0289	S
B ²	397,74	1	397,74	42,62	0,0013	S
C ²	249,32	1	249,32	26,72	0,0036	S

Tablo 5.4 PACl ile koagülasyonla KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

Artık	46,66	5	9,33			
Model Uygunsuzluğu	39,03	3	13,01	3,41	0,2351	NS
Saf Hata	7,63	2	3,82			
Toplam	2826,40	14				
R ²	0,9835					
Ayarlanmış R ²	0,9538					
C.V. %	7,49					
A.P.	19,3098					

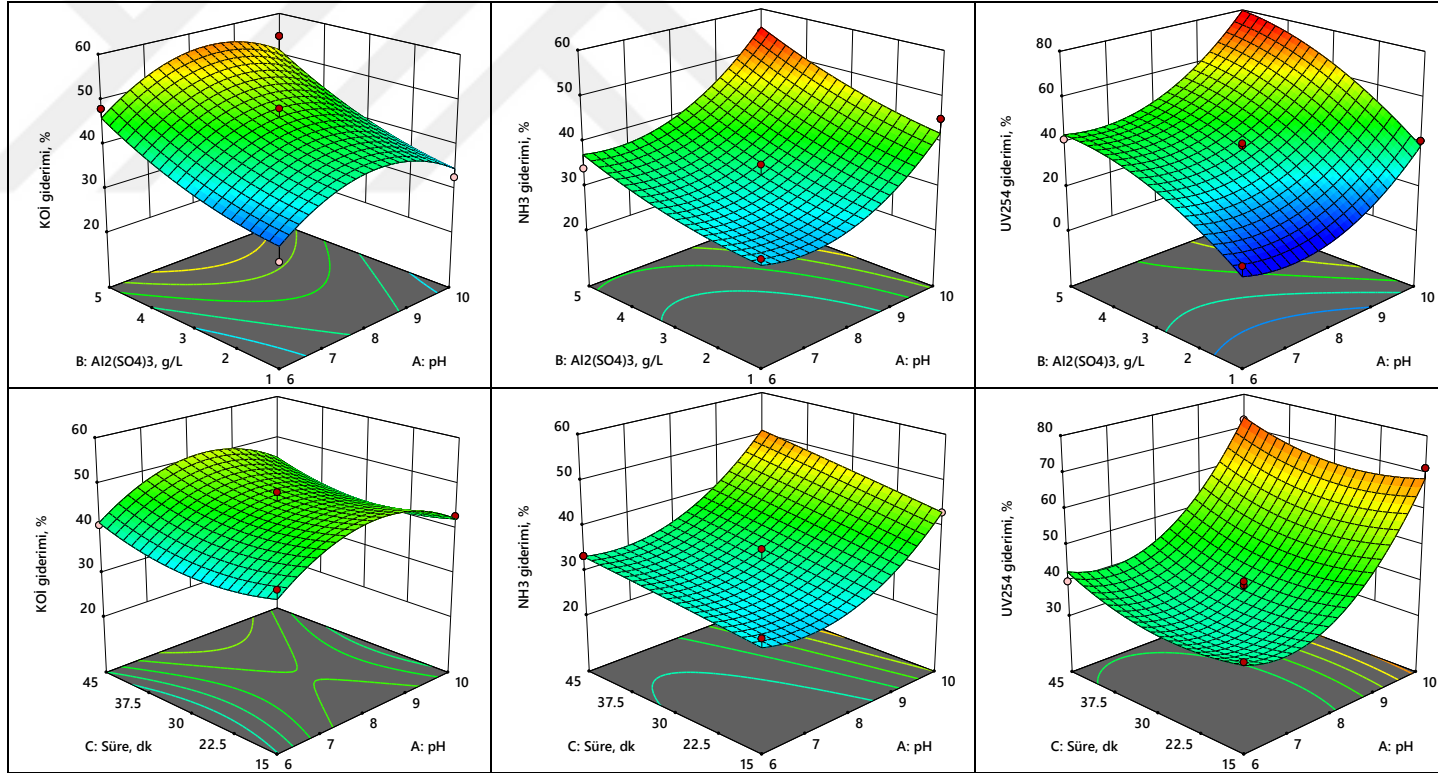
F değerleri Alüm ile koagülasyonda KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için sırasıyla 5.59, 9.32 ve 22,56 olarak; PACl ile koagülasyonda KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi için sırasıyla 5.78, 8.49 ve 33,10 olarak belirlenmiştir.

İlgili katsayının anlamlılığı F değerinin büyüklüğü ve p değerinin küçüklüğü ile doğru oranlıdır. P değerinin 0.05 in altında değerlerde olması p değerine sahip değişkenler açısından anlamlı olarak ifade edilirken, değişkenlerin 0.0001'in altındaki p değerlere sahip olması ise proses açısından çok anlamlı olarak ifade edilmektedir. Buna ek olarak uyum eksikliği değeri anlamlı değil ise model tahmin kabiliyeti yüksektir olarak yorumlanır. Her iki modelde üç cevap için de F değerleri yüksek, p değerleri 0.05 değerinden düşük ve uyum eksikliği değerleri 0.05 değerinden yüksek olarak bulunmuştur. Bu verilere dayanarak deneysel verileri açıklamak için iki model de uygundur yorumu yapılabilir. Alüm ile koagülasyonda KOİ giderim verimi üzerine lineer parametrelerden koagülant dozu, kuadratik parametrelerden pH anlamlı olup interaktif parametreler anlamlı değildir. NH₃ giderimi üzerine lineer parametrelerden pH ve koagülant dozu, kuadratik parametrelerden pH anlamlı etkiye sahiptir. UV₂₅₄ giderimi üzerine ise lineer ve kuadratik parametrelerden pH ve koagülant dozu anlamlı etkiye sahiptir. PACl ile koagülasyonda ise KOİ giderim verimi üzerine koagülant dozu lineer parametresi ve reaksiyon süresi kuadratik parametresi anlamlı etkiye sahip iken UV₂₅₄ giderim verimi üzerine tüm lineer ve kuadratik parametreler anlamlı etkiye sahiptir. NH₃ giderimi üzerine lineer parametrelerden PACl dozu, kuadratik parametrelerden reaksiyon süresi anlamlı etkiye sahiptir.

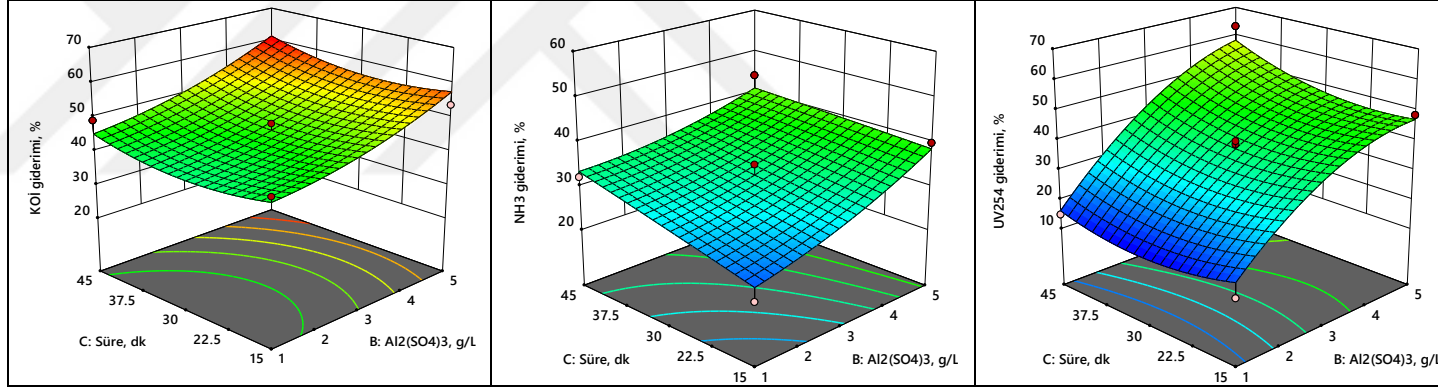
Model tahmininin doğruluk derecesi çoğunlukla determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın değerde olması istenmektedir. Fakat model tahmin yeteneğinin sadece R^2 değeri ile değerlendirilmesi doğru olamaz çünkü R^2 değeri modeldeki terim sayısı yükseldikçe istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın yükselmektedir. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [160]. Ayarlanmış R^2 değeri anlamlı olmayan değişken sayısı arttıkça düşmektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında büyük bir fark olması modelin anlamlı olmayan terimleri kapsadığının göstergesidir. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki fark terimsel olarak fark olarak ifade edilmektedir ve model uyumluluğunun değerlendirilmesinde fark değerleri etkin rol oynamaktadır. Bağımlı değişken üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça ayarlanmış R^2 değeri artmakta, modele anlamlı olmayan değişkenler ilave edildikçe ayarlanmış R^2 değeri düşmektedir. Yine anlamlı olup olmamasından bağımsız değişken sayısı arttıkça R^2 değeri artmaktadır. Dolayısıyla anlamlı olmayan değişken sayısında artış oldukça R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki fark artış göstermektedir [161]. Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'ten görülmektedir ki tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür. Varyans katsayısı modelin tekrarlanabilirlik özelliğinin ifadesi için kullanılır. Varyans katsayısının %10'un altında olması modelin tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [161], [162]. Doğruluk derecesi (AP değeri) değerinin ise model uygunluğu için 4 değerinin üzerinde değere sahip olması istenir [162]. Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'ten görülmektedir ki iki model de üç cevap için %10'un altında CV değerlerine ve 4'ün üzerinde AP değerlerine sahiptir. İki faktörün fonksiyonu olarak çizilen üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri, diğer tüm faktörler belli değerlerde sabit tutularak izlenmek istenen iki faktörün cevaplar üzerinde bireysel ve interaktif etkilerini anlamaya yardımcı olmaktadır. 3D cevap yüzey grafikleri çiziminde model eşitlikleri baz alınmaktadır. Regresyon modeli üç bağımsız değişkene sahip olduğundan dolayı bir değişken merkezde sabit tutulur ve diğer iki değişkenin belirlenen değer aralığında izlenerek cevapta meydana gelen değişim belirlenir. Lineer olmayan 3D cevap yüzeyleri her bir bağımsız değişken ile giderim verimi arasında kayda değer bir etkileşim

olduğunun göstergesidir [163]. Elde edilen sonuçları daha iyi anlamak ve yorumlamak için regresyon modelleri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri olarak görselleştirilmiş ve KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim verimlerini ifade eden 3-D grafikler Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

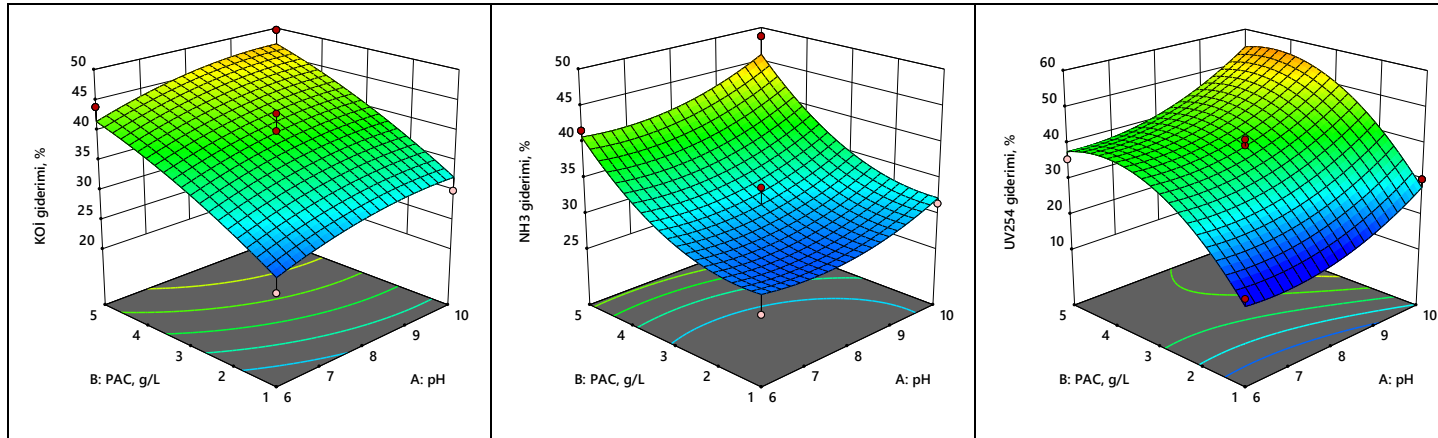




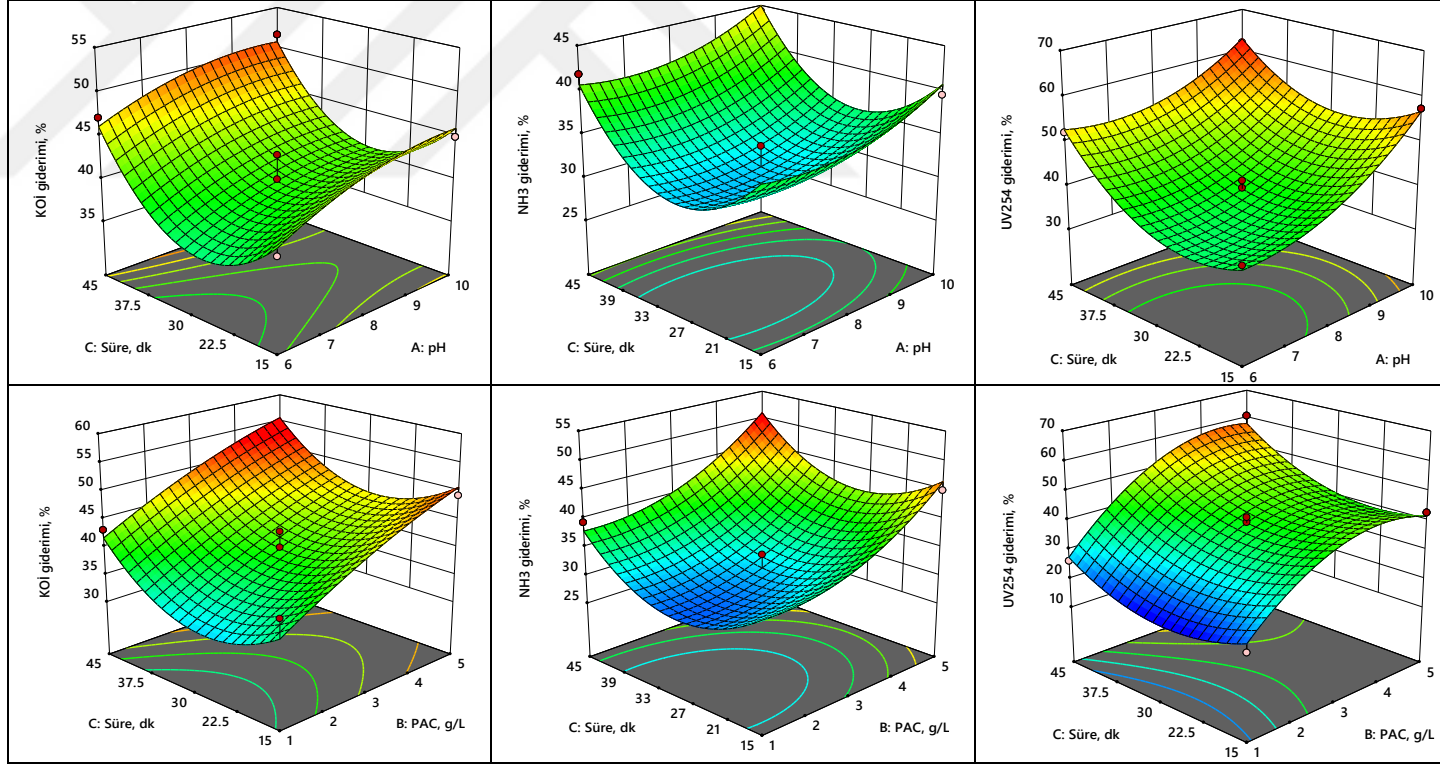
Şekil 5.1 Alüm koagülantı için Alüm dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler



Şekil 5.1 Alüm koagülantı için Alüm dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler (devamı)



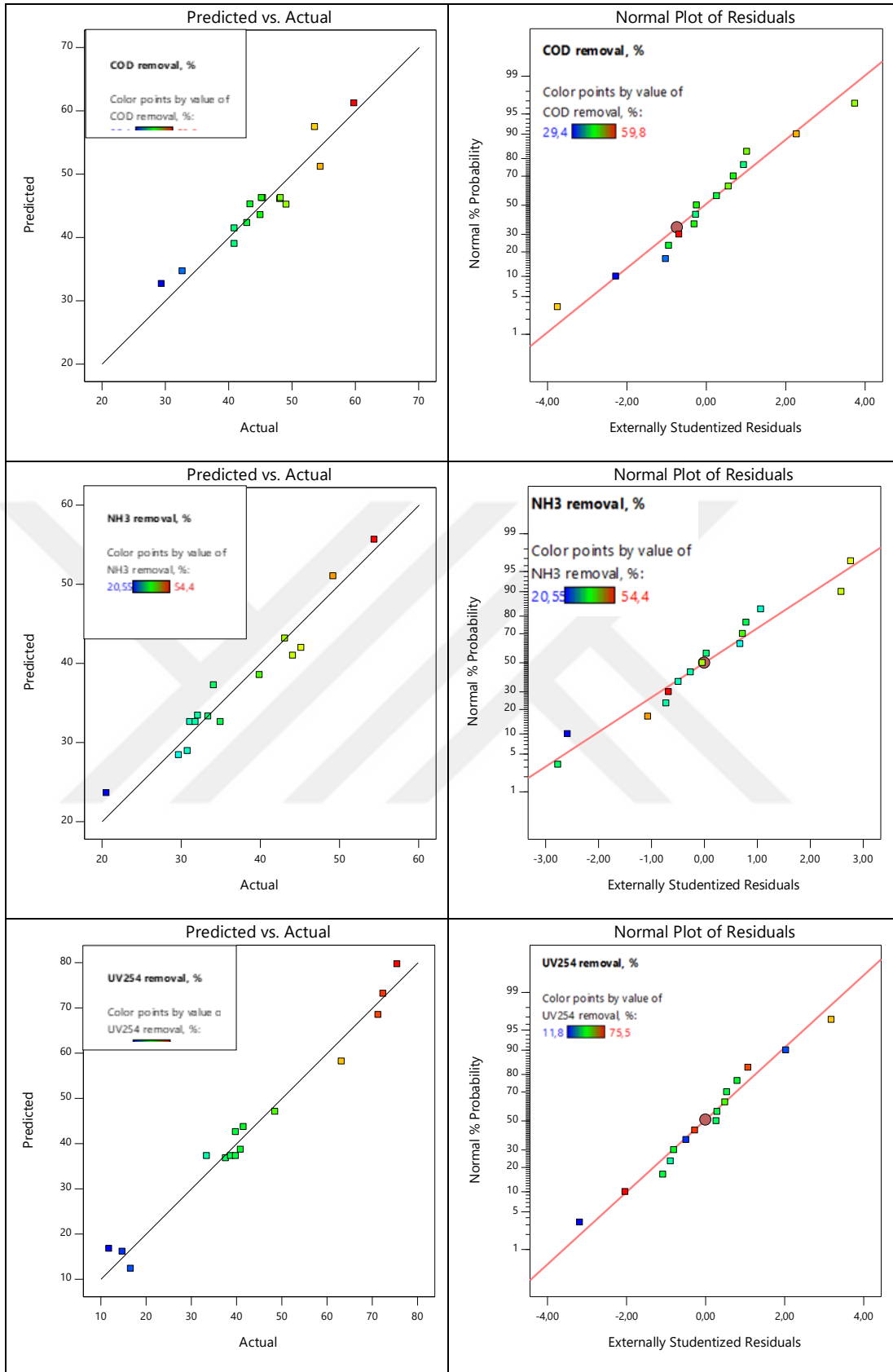
Şekil 5.2 PACl koagülantı için PACl dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler



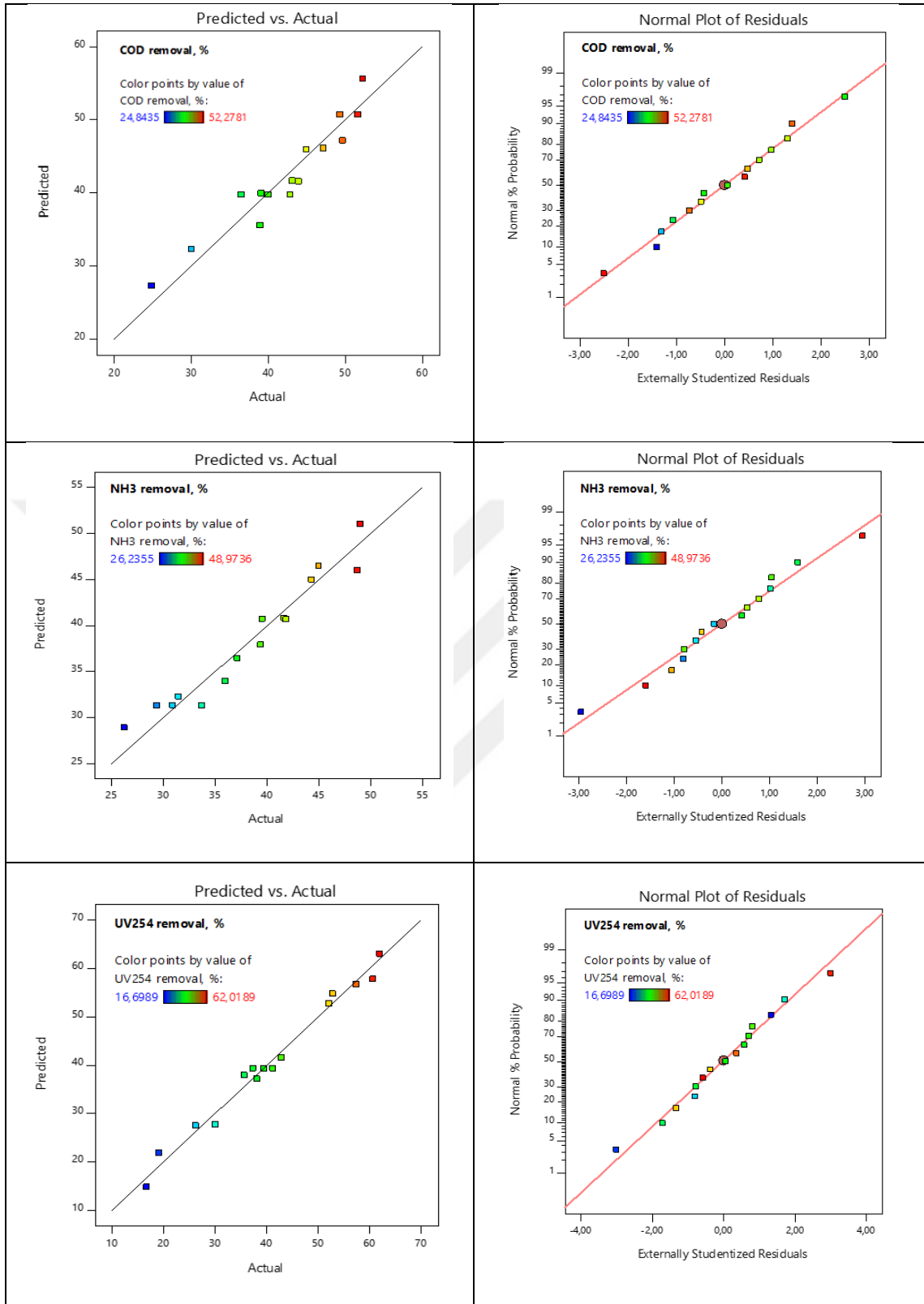
Şekil 5.2 PACl koagülantı için PACl dozu, pH ve sürenin etkilerini gösteren 3-D grafikler (devamı)

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te her iki koagülant için deneysel değerler ile model yardımıyla elde edilen regresyon denklemlerinin verdiği tahmini değerlerin uyumunu gösteren grafikler verilmiştir. Model yardımıyla elde edilen değerlere karşılık deneysel olarak elde edilen değerler kullanılarak çizilen grafikler üç cevap için de birinci dereceden doğru vermektedir. Alüm ile koagülasyon prosesi için sızıntı suyundan KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ gideriminde elde edilen grafiklerin R² değerleri sırasıyla %90,96, %94,38 ve %97,60 olarak belirlenmiştir. PACl ile koagülasyon prosesi için sızıntı suyundan KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ gideriminde elde edilen grafiklerin R² değerleri sırasıyla %91,24, %93,86 ve %98,35 olarak belirlenmiştir. Yüksek R² değerleri deneysel verilerin model sonuçları ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Verilen her üç grafikten de oluşturulan modeller ile elde edilen tahmin değerlerinin gerçekteki değerlere oldukça yakın olduğu gözlenmiş dolayısı ile denklemlerin geçerliliği ispatlanmıştır.

Modellerin uygunluğu korelasyon katsayısına ilave olarak artık değerler ile de değerlendirilmektedir. Artık değeri tahmin edilen değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Artıklar model ile açıklanamayan varyasyon elemanlarıdır ve normal dağılıma uymaları arzu edilir. Normal olasılık çizimleri artıkların normalitesini değerlendirmek için kullanılan grafiksel yöntemdir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te Alüm ve PACl'ün koagülant olarak kullanıldığı iki proses için normal dağılım grafikleri verilmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'ten de görüldüğü üzere artık değerleri normal dağılım doğrusunun alt ve üst kısmında tesadüfi olarak dağılmıştır ve doğruya çok yakın noktalar olarak görülmektedir.



Şekil 5.3 Alümlü koagülasyon için deneysel ve tahmini değerler ve normal olasılık grafikleri



Şekil 5.4 PACl'ü koagülasyon için deneysel ve tahmini değerler ve normal olasılık grafikleri

Maksimum KOİ giderimini veren optimum işletme şartlarını belirlemek için cevap yüzey modeli baz alınarak sayısal optimizasyon uygulanmış ve elde edilen değerler Tablo 5.5'te verilmiştir. Alümlü koagülasyonda maksimum KOİ gideriminin elde edildiği optimum şartlar pH değeri 9.7, koagülant dozu 4.99 g/L ve reaksiyon süresi 45 dakika olarak; PACl'li koagülasyonda maksimum KOİ gideriminin elde edildiği optimum şartlar ise pH değeri 9.5, koagülant dozu 4.95 g/L ve reaksiyon süresi 44 dakika olarak belirlenmiştir. Alümün koagülant olarak ilave edildiği koagülasyon prosesinde, optimum şartlar altında model tarafından tahmin edilen KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %58,1 %54,4 ve %83,2 olarak bulunmuştur. Model uygunluğunu doğrulamak için optimum şartlar altında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %56,9 %52,5 ve %82,2 olarak elde edilmiştir. PACl'ün koagülant olarak ilave edildiği koagülasyon prosesinde ise tahmini giderim verimleri KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ için sırasıyla %55,4, %52,6 ve %63,6 iken validasyon deneylerinde elde edilen giderim verimleri KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ için sırasıyla %54,1, %50,88 ve %62,4'tür. Bu sonuçlar göstermektedir ki tahmini ve gerçek giderim verimleri birbirine yakındır.

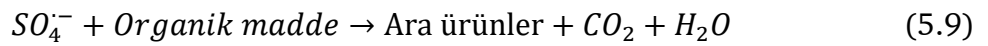
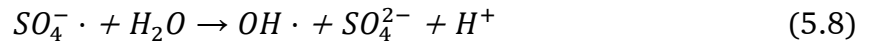
Tablo 5.5 Alüm ve PACl kullanılan koagülasyon prosesleri optimum sonuçları

Şartlar	Al ₂ (SO ₄) ₃			PACl		
	KOİ	NH ₃	UV ₂₅₄	KOİ	NH ₃	UV ₂₅₄
Koagülant dozu, (Al ₂ (SO ₄) ₃ or PACl)	4.99			4.10		
pH	9.71			9.99		
Reaksiyon Süresi, dakika	44.9			44.8		
Tahmini Giderim Verimi, %	58.1	54.4	83.2	54.1	49.7	68.4
Deneysel Giderim verimi %	56.9	52.5	82.2	50.8	48.0	61.0

İki farklı koagülant kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon prosesi deneysel çalışma sonuçları değerlendirildiğinde giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak Alüm kullanılan proseste verimlerin biraz daha yüksek olduğu belirlenmiş ve çalışmanın ikinci aşamasına geçilmiştir.

5.2 Ön-arıtma Uygulanmış Sızıntı Suyunun MW ile Aktive Edilen Persülfat Oksidasyonu

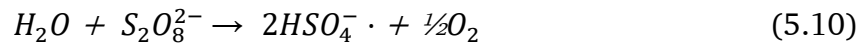
Mikrodalga hızlı ve seçici ısıtma mekanizması ve mikrodalgaları absorblayan maddeler etrafında oluşturduğu sıcak alanlara bağlı olarak atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Her ne kadar mikrodalga enerjisi düşük olsa da (1–100 GHz frekansta 0.4–40 J/mol) reaksiyon hızını arttıran termal ve atermal etkilerin esas alındığı çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [164], [165]. Mikrodalga diğer oksidasyon teknolojiler (H_2O_2 , PS, PMS, ozon) ile birlikte uygulanarak başarılı bir şekilde serbest radikal oluşumu elde edilmektedir [38], [166]. Sistemde bulunan organik maddeler mikrodalgaları absorblama özelliği göstererek sistemde hızlı bir ısınma sağlamaktadır [164], [167]. Son zamanlarda persülfat atıksu arıtımında özellikle birleşik sistemlerde yaygın olarak kullanılan etkin bir oksidanttır. Organik maddelerin MW-PS mekanizması ile oksidasyonu (5.7-5.9)'da verilmiştir. Bu birleşik sistemde organik maddeler reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşüren mikrodalga ışınlarının varlığında oluşan sülfat radikalleri tarafından okside olmaktadır. Mikrodalga ışınması sonucu oluşan hidroksil radikalleri de oksidasyon prosesine yardımcı olmaktadır.



Kombine proseslerin organik madde giderim verimlerine bakıldığında tekil prosesler ile elde edilen giderim verimlerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Persülfattan sülfat radikali oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi 140.2 kJ/mol'dür [165]. Literatürde yer alan çalışmalarda MW ışınlarının aktivasyon enerjisini düşürerek persülfatın daha hızlı parçalanmasını sağladığı ve organik madde giderim verimini arttırdığı raporlanmıştır [168],[169],[170]. Sızıntı suyundan KOİ ve UV₂₅₄ gideriminde MW/PS prosesi ile elde edilen giderim verimleri MW ve PS proseslerinin tekil olarak uygulanmasında elde edilen verimlerden yüksek bulunmuştur. Sadece MW uygulaması ile elde edilen KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %5,2 ve %7,4; sadece PS prosesi ile elde edilen

giderim verimleri sırasıyla %7,2 ve %9,6'dır. MW/PS kombine proses ile elde edilen giderim verimleri ise KOİ ve UV₂₅₄ için sırasıyla %26,2 ve %32,9 olarak elde edilmiştir. Bu verimlerin elde edildiği proses şartları pH 3, PS dozu 3 g/L, MW gücü 450 W ve reaksiyon süresi 1.5 dakikadır. Olgun sızıntı suyunda bulunan organik kirleticiler ısıl ve kimyasal stabilitesi yüksek kirleticilerdir ve tek başına MW prosesine direnç göstermektedir. Olgun sızıntı suyunda bulunan organik kirleticiler ısıl ve kimyasal stabilitesi yüksek kirleticilerdir ve tek başına MW prosesine direnç göstermektedir [166]. Ayrıca MW enerjisi sızıntı suyunda bulunan dirençli organik bileşiklerin kimyasal bağlarını kırmak için yeterli değildir. Bu nedenle tek başına MW prosesi giderim verimleri düşük bulunmuştur. Tek başına PS prosesinde ise herhangi bir aktivatör olmadığı için yeterli oranda sülfat radikali oluşmadığı için giderim verimleri düşüktür.

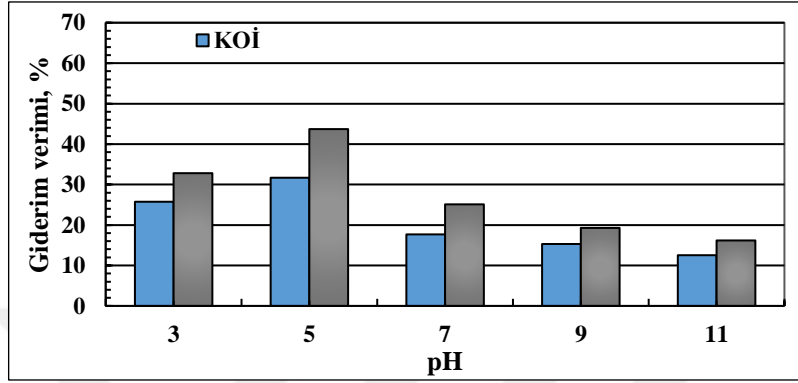
pH'nın sızıntı suyundan MW/PS prosesi ile KOİ ve UV₂₅₄ giderimi üzerine etkisini belirlemek için farklı pH değerlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimum pH değerini belirlemek için proses şartları MW gücü 450 W, PS dozu 3 g/L ve reaksiyon süresi 1,5 dakika olarak seçilmiştir. Önceki çalışmalar göstermiştir ki pH reaktif oksijen türlerinin tipi ve içeriği üzerinde etkilidir [171]. En yüksek arıtma verimine ve en yüksek reaksiyon hızına asidik pH değerlerinde ulaşılmaktadır. (5.10-5.12)'de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde H⁺ iyonlarının yüksek konsantrasyonu PS hidrolizini azaltmaktadır, böylece MW ışınları ile aktive olan PS miktarı artmakta, daha fazla reaktif oksijen türü oluşarak giderim verimi de artmaktadır.



MW/PS prosesinde çoğunlukla görev alan sülfat radikalleridir. Sülfat radikalleri yüksek pH değerlerinde hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikali oluşumu meydana getirir. Alkali şartlarda toplam radikallerin içinde hidroksil radikallerinin oranı asidik şartlara göre daha fazladır. Hidroksil radikallerinin

redoks potansiyeli alkali şartlar altında oldukça düşük olduğu için MW/PS prosesi reaksiyon hızı ve giderim verimi alkali şartlarda daha düşüktür.

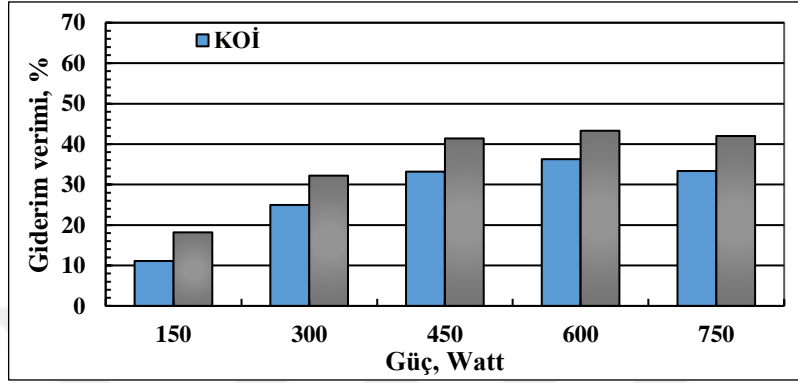
Şekil 5.5'te de görülmektedir ki giderim verimleri asidik şartlarda alkali şartlara oranla daha yüksektir. En yüksek giderim verimlerine pH 5 değerinde ulaşılmış ve çalışmalara pH 5 değeri ile devam edilmiştir.



Şekil 5.5 pH değerinin MW/PS prosesi ile organik madde giderimi üzerine etkisi
Optimum pH değeri belirlendikten sonra farklı MW gücü şartlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek MW gücünün giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

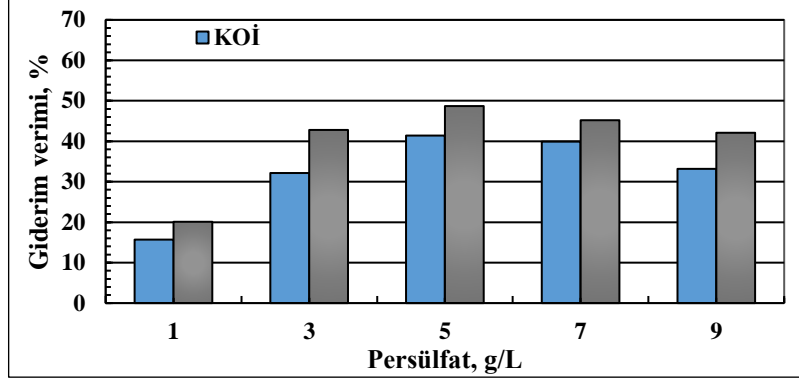
Farklı Mikrodalga güçlerinde organik madde gideriminde meydana gelen değişim Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'dan görülmektedir ki MW gücü organik madde giderimi üzerinde önemli etkiye sahiptir. MW gücü 150 W değerinden 750 W değerine yükseldiğinde KOİ giderim verimi %11,1'den %38,3'e, UV₂₅₄ giderim verimi ise %18,2'den %45,0'e yükselmektedir. MW gücünde artış elektronik titreşimde artışa, sistemde daha hızlı sıcaklık artışına, aktivasyon sonucu daha yüksek miktarda radikal oluşumuna ve sonuç olarak daha yüksek organik madde giderimine neden olmuştur. Mikrodalga gücü 150 W değerinde 450 W gücüne çıktığında giderim verimi hızla artmakta ancak MW gücü 450 W değerinden 750 W değerine çıktığında giderim veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Giderim veriminde meydana gelen artış persülfatın yüksek MW gücünde yüksek derecede aktive olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak MW gücü 750 W değerine arttırıldığında KOİ giderim veriminin 600 W'ta elde edilen değere göre düştüğü gözlenmiştir. Çok yüksek MW gücünde sıcaklık çok hızla yükselecektir. MW/PS prosesinde hidroksil radikalleri oluşumu da meydana gelerek giderim verimine

katkı sağlamaktadır. Her ne kadar yüksek MW gücünde PS aktive olarak daha yüksek oranda sülfat radikali oluşumu meydana gelse de sıcaklıkta meydana gelen ani artış peroksinin hızla su ve oksijene dönüşmesine neden olurken oluşan reaktif oksijen türlerinin miktarı da azalmaktadır. Bu durumda oksidantlar boşa harcanmaktadır.



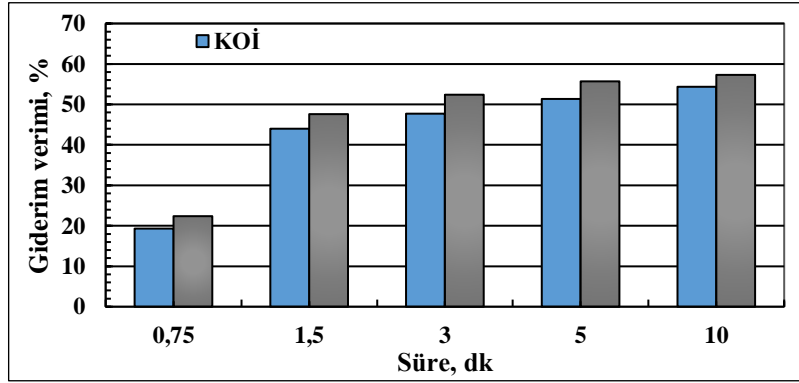
Şekil 5.6 MW gücünün MW/PS prosesi ile organik madde giderim verimi üzerine etkisi

MW gücü 600 W ve 750 W değerlerinde elde edilen giderim verimleri 450 W güç değerinde elde edilen giderim verimlerine oranla bir miktar daha fazla olsa da bu miktar çok düşük olduğu için ve maliyet dikkate alınarak optimum MW gücü 450 W olarak seçilmiştir. pH 5 değerinde ve 450 W mikrodalga gücünde optimum PS dozunu belirlemek için 1-9 g/L aralığında dozlar seçilmiş ve PS dozunun proses verimi üzerine etkisi Şekil 5.7’de verilmiştir. PS dozu arttıkça KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimi artmaktadır. Ancak PS dozu daha da arttıkça giderim veriminde meydana gelen artış devam etmemektedir. 5 g/L PS dozundan sonra giderim verimleri bir miktar azalmaktadır. PS’in fazla dozlanması MW aktivasyonu ile daha fazla sülfat radikali oluşumu demektir. Ancak ortamda meydana gelen fazla serbest sülfat radikali kendi kendini yok etme eğilimi göstermekte bu nedenle de giderim verimleri düşmektedir [172]. Optimum PS dozu 5 g/L seçilmiştir.



Şekil 5.7 PS dozunun MW/PS prosesi ile organik madde giderimi üzerine etkisi

Optimum işletme şartları pH 5, PS dozu 5 g/L ve MW gücü 450 W olarak seçildikten sonra reaksiyon süresinin giderim verimleri üzerinde etkisi değerlendirilmiştir. Şekil 5.8'den reaksiyon süresi arttıkça giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum reaksiyon süresi arttıkça sistemde sıcaklığın artması, daha fazla miktarda persulfatın aktive olarak daha fazla sülfat radikali oluşumu olarak açıklanabilir. Ancak proses maliyeti ve enerji tüketimi gözönüne alınarak optimum reaksiyon süresi 3 dakika olarak seçilmiştir. 3 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %51,7 ve %55,4'tür.



Şekil 5.8 Reaksiyon süresinin MW/PS prosesi ile organik madde giderimi üzerine etkisi

5.3 Enerji Tüketimi ve İşletme Maliyeti

Atıksu arıtımında en uygun teknoloji seçilirken en önemli parametrelerden biri maliyettir. Arıtma maliyeti; kurulum maliyeti, işletme maliyeti, kullanılan kimyasalların ve tüketilen enerjinin maliyet toplamıdır. Arıtmanın toplam maliyeti prosesin tipi ve doğasına bağlıdır. Örnek olarak Fenton prosesinde en önemli

maliyet bileşeni kimyasal maliyeti iken mikrodalga prosesinde en önemli bileşen enerji maliyetidir. Mikrodalga prosesinde tüketilen enerji maliyeti (5.13) kullanılarak hesaplanmıştır.

MW/PS prosesinin maliyeti elektrik enerjisi tüketimine ve ilave edilen oksidant dozuna bağlıdır. Reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olan elektrik enerjisi tüketimi ile ilgili grafik Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.7'den görülmektedir ki reaksiyon süresi ve KOİ giderim verimine bağlı olarak birim hacim sızıntı suyu arıtımı için harcanan güç miktarı da artmaktadır. Bu da daha çok enerji tüketimi ve işletme maliyeti demektir. Elektrik enerjisi tüketimi uygulanan proses sürelerinde 447.0-1915.8 kWh/ m³ aralığında değişim göstermiştir.

Chen ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada olgun sızıntı suyundan KOİ, UV₂₅₄ ve CN giderimi için mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat ve peroksit oksidasyonu araştırılmış ve 16 dakikalık reaksiyon süresi sonunda her iki prosesin de enerji tüketimleri hesaplanmıştır [170]. Çalışma sonucunda mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat ve peroksit oksidasyonu enerji tüketimleri sırasıyla 1788.03 kWh/m³ ve 2139.45 kWh/m³ olarak elde edilmiştir. Tripathy ve Kumar (2020) yaptıkları çalışmada dinitrodiazophenol atıksuyundan KOİ gideriminde mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat ve peroksit tekil oksidasyon proseslerinin ve peroksit/ persülfatın beraber kullanıldığı binary prosesin performansını araştırmışlar ve enerji tüketimlerini hesaplamışlardır [38]. Mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat oksidasyonu enerji tüketimini 10 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 1730,7 olarak belirlenmişlerdir. Wang ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada dinitrodiazophenol atıksuyu arıtımında mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat (PS) ve peroksit (PO) tekil oksidasyon prosesleri ve peroksit/ persülfatın beraber kullanıldığı binary prosesi uygulanmış ve uygulanan proseslerin enerji tüketimleri hesaplanmıştır [168]. MW/PS ve MW/PO prosesleri enerji tüketimleri binary prosesin enerji tüketiminden çok da yüksek olarak bulunmuştur. Binary proses enerji tüketimi 16 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 1897.17 kWh/m³ olarak belirlenmiştir [168]. Bu çalışmada sızıntı suyundan KOİ gideriminde 3 dakikalık reaksiyon süresi sonunda hesaplanan enerji tüketimi değeri 712 kWh/m³ olup bu değer literatürdeki çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumludur.

Bu çalışmada, sızıntı suyun arıtımı için iki aşamalı bir arıtma prosesi uygulanmıştır. İlk aşamada sızıntı suyu, pıhtılaştırıcı olarak Alüm ve PACl'ün ilave edildiği pıhtılaşma işlemine tabi tutulmuş ve daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği Alüm pıhtılaştırıcı olarak seçilmiştir. İkinci aşamada ise sızıntı suyu arıtımı için mikrodalga yöntemi ile persülfatın aktive edildiği ileri bir oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Koagülasyon işleminde, KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderim verimleri, başlangıç pH değeri, pıhtılaştırıcı dozu ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken tasarımı kullanılarak, bağımsız değişkenlerin (başlangıç pH, pıhtılaştırıcı dozu ve reaksiyon süresi) cevaplar (KOİ, NH₃ ve UV₂₅₄ giderimi) üzerindeki etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri belirlenmiş ve maksimum kirletici giderme verimliliği elde etmek için çalışma koşulları optimize edilmiştir. Model tarafından belirlenen optimum koşullar altında tahmini olarak elde edilen KOİ giderim verimi %58.06, yapılan validasyon çalışmalarında elde edilen deneysel KOİ giderim verimi ise %56,90'dır. Persülfat oksidasyonunda, klasik optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenen optimum koşullar altında (mikrodalga gücü 450 W, pH 5, persülfat dozu 5 g/L ve 3 dakika reaksiyon süresi) elde edilen KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %51,70 ve %55,40'tır. Nihai KOİ konsantrasyonu 2718 mg/L olarak ve giderilen toplam KOİ konsantrasyonu 10341 mg/L olarak elde edilmiştir. Çalışmanın sonuçları, bir ayırma ve parçalama esaslarına dayanan ardışık arıtma prosesi ile yüksek dirençli organik madde içeriğine sahip sızıntı suyunun etkin bir şekilde arıtıldığını göstermiştir.

- [1] Y. Peng, “Perspectives on technology for landfill leachate treatment”, *Arab. J. Chem.*, c. 10, May. 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.09.031.
- [2] H. A. Aziz, M. S. Yusoff, M. N. Adlan, N. H. Adnan, ve S. Alias, “Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter”, *Waste Manag.*, c. 24, sayı 4, Oca. 2004, doi: 10.1016/j.wasman.2003.10.006.
- [3] S. Ghafari, H. A. Aziz, ve M. J. K. Bashir, “The use of poly-aluminum chloride and alum for the treatment of partially stabilized leachate: A comparative study”, *Desalination*, c. 257, sayı 1–3, ss. 110–116, Tem. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.02.037.
- [4] H. A. Aziz, Z. Daud, M. N. Adlan, ve Y. T. Hung, “The use of polyaluminium chloride for removing colour, COD and ammonia from semi-aerobic leachate”, *Int. J. Environ. Eng.*, c. 1, sayı 1, s. 20, 2009, doi: 10.1504/ijee.2009.026440.
- [5] S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, ve P. Moulin, “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”, *Journal of Hazardous Materials*, c. 150, sayı 3. J Hazard Mater, ss. 468–493, Şub. 11, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.077.
- [6] M. Farrokhi, K. Dindarloo, ve H. A. Jamali, “Optimization of coagulation-flocculation process for mature landfill leachate treatment using response surface methodology (RSM)”, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, c. 6, sayı 6, ss. 128–138, 2015.
- [7] W. H. Glaze, J. W. Kang, ve D. H. Chapin, “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”, *Ozone Sci. Eng.*, c. 9, sayı 4, ss. 335–352, Eyl. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [8] V. K. Sangal, V. Kumar, ve I. M. Mishra, “Optimizacija kolone sa vertikalnom pregradom za razdvajanje smeše normalnih parafina C4-C6 pomoću Box-Behnkenovog plana”, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, c. 19, sayı 1, ss. 107–119, 2013, doi: 10.2298/CICEQ121019047S.
- [9] M. Ahmadi, K. Rahmani, A. Rahmani, ve H. Rahmani, “Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: Response surface methodology with a Box-Behnken design”, *Polish J. Chem. Technol.*, c. 19, sayı 1, ss. 104–112, 2017, doi: 10.1515/pjct-2017-0015.
- [10] M. Mohadesi ve A. Shokri, “Treatment of oil refinery wastewater by photo-Fenton process using Box–Behnken design method: kinetic study and energy consumption”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, c. 16, sayı 11, ss. 7349–7356, Kas. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-2153-5.

- [11] P. Kaur, V. K. Sangal, ve J. P. Kushwaha, “Parametric study of electro-Fenton treatment for real textile wastewater, disposal study and its cost analysis”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, c. 16, sayı 2, ss. 801–810, Şub. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1696-9.
- [12] R. M. Koerner ve T. Y. Soong, “Leachate in landfills: The stability issues”, *Geotext. Geomembranes*, c. 18, sayı 5, ss. 293–309, Eki. 2000, doi: 10.1016/S0266-1144(99)00034-5.
- [13] P. Kjeldsen, M. A. Barlaz, A. P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, ve T. H. Christensen, “Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, c. 32, sayı 4, ss. 297–336, 2002, doi: 10.1080/10643380290813462.
- [14] S. Mukherjee, S. Mukhopadhyay, M. A. Hashim, ve B. Sen Gupta, “Contemporary environmental issues of landfill leachate: Assessment and remedies”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, c. 45, sayı 5, ss. 472–590, Mar. 2015, doi: 10.1080/10643389.2013.876524.
- [15] K. Harmsen, “Chapter 4: Theories of Cation Adsorption by Soil Constituents: Discrete-Site Models”, *Dev. Soil Sci.*, c. 5, sayı PART B, ss. 77–139, Oca. 1979, doi: 10.1016/S0166-2481(08)70659-7.
- [16] S. Baig, I. Coulomb, P. Courant, ve P. Liechti, “Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies”, *Ozone Sci. Eng.*, c. 21, sayı 1, ss. 1–22, 1999, doi: 10.1080/01919519908547255.
- [17] T. H. Christensen *vd.*, “Biogeochemistry of landfill leachate plumes”, *Applied Geochemistry*, c. 16, sayı 7–8. Pergamon Press, ss. 659–718, 2001, doi: 10.1016/S0883-2927(00)00082-2.
- [18] M. El-Fadel, E. Bou-Zeid, W. Chahine, ve B. Alayli, “Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content”, *Waste Manag.*, c. 22, sayı 3, ss. 269–282, 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(01)00040-X.
- [19] M. A. Nanny ve N. Ratasuk, “Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates”, 2002.
- [20] J. Rodríguez, L. Castrillón, E. Marañón, H. Sastre, ve E. Fernández, “Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption”, *Water Res.*, c. 38, sayı 14–15, ss. 3297–3303, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.04.032.
- [21] D. Rapti-Caputo ve C. Vaccaro, “Geochemical evidences of landfill leachate in groundwater”, *Eng. Geol.*, c. 85, sayı 1–2, ss. 111–121, May. 2006, doi: 10.1016/j.enggeo.2005.09.032.
- [22] N. A. Zainol, H. A. Aziz, ve M. S. Yusoff, “Characterization of Leachate from Kuala Sepetang and Kulim Landfills: A Comparative Study”, *Energy Environ. Res.*, c. 2, sayı 2, s. p45, Ağu. 2012, doi: 10.5539/eer.v2n2p45.

- [23] A. A. Abbas, G. Jingsong, L. Z. Ping, P. Y. Ya, ve W. S. Al-Rekabi, "Review on landfill leachate treatments", *Journal of Applied Sciences Research*, c. 5, sayı 5. INSInet Publications, ss. 534–545, Nis. 30, 2009, doi: 10.3844/ajassp.2009.672.684.
- [24] S. Qarani Aziz, H. Abdul Aziz, M. Suffian Yusoff, M. J. K. Bashir, ve M. Umar, "Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study", *J. Environ. Manage.*, c. 91, ss. 2608–2614, 2010, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.07.042.
- [25] F. J. Rivas, F. Beltrán, F. Carvalho, B. Acedo, ve O. Gimeno, "Stabilized leachates: Sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process", *J. Hazard. Mater.*, c. 116, sayı 1–2, ss. 95–102, Ara. 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.07.022.
- [26] A. A. Tatsi, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, ve P. Samaras, "Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates", *Chemosphere*, c. 53, sayı 7, ss. 737–744, 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00513-7.
- [27] N. A. Zainol, H. A. Aziz, ve N. Ibrahim, "Treatment of Kulim and Kuala Sepetang Landfills Leachates in Malaysia using Poly-Aluminium Chloride (PACl)", 2013. Erişim: Nis. 22, 2021. [Çevrimiçi]. Available at: www.isca.in.
- [28] D. Kulikowska ve E. Klimiuk, "The effect of landfill age on municipal leachate composition", *Bioresour. Technol.*, c. 99, sayı 13, ss. 5981–5985, Eyl. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.10.015.
- [29] H. AZIZ, S. ALIAS, M. ADLAN, FARIDAH, A. ASAARI, ve M. ZAHARI, "Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes", *Bioresour. Technol.*, c. 98, sayı 1, ss. 218–220, Oca. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2005.11.013.
- [30] Z. Daud, A. A. A. Latif, ve L. M. Rui, "Coagulation-Flocculation In Leachate Treatment By Using Ferric Chloride And Alum As Coagulant". Erişim: Nis. 22, 2021. [Çevrimiçi]. Available at: www.ijera.com.
- [31] E. S. K. Chian ve F. B. DeWalle, "Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment", *J. Environ. Eng. Div.*, c. 102, sayı 2, ss. 411–431, Nis. 1976, doi: 10.1061/JEEGAV.0000476.
- [32] H.-J. Ehrig, "Treatment of Sanitary Landfill Leachate: Biological Treatment", *Waste Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ.*, c. 2, sayı 1, ss. 131–152, Oca. 1984, doi: 10.1177/0734242X8400200116.
- [33] I. M. C. Lo, "Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills", *Environ. Int.*, c. 22, sayı 4, ss. 433–442, Oca. 1996, doi: 10.1016/0160-4120(96)00031-1.
- [34] J. Harmsen, "Identification of organic compounds in leachate from a waste tip", *Water Res.*, c. 17, sayı 6, ss. 699–705, Oca. 1983, doi: 10.1016/0043-1354(83)90239-7.
- [35] A. A. Tatsi ve A. I. Zouboulis, "A field investigation of the quantity and

- quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece)”, *Adv. Environ. Res.*, c. 6, sayı 3, ss. 207–219, Eyl. 2002, doi: 10.1016/S1093-0191(01)00052-1.
- [36] D. Fatta, A. Papadopoulos, ve M. Loizidou, “A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area”, *Environ. Geochem. Health*, c. 21, sayı 2, ss. 175–190, 1999, doi: 10.1023/A:1006613530137.
- [37] L. M. Chu, K. C. Cheung, ve M. H. Wong, “Variations in the chemical properties of landfill leachate”, *Environ. Manage.*, c. 18, sayı 1, ss. 105–117, Oca. 1994, doi: 10.1007/BF02393753.
- [38] B. K. Tripathy ve M. Kumar, “Suitability of microwave and microwave-coupled systems for landfill leachate treatment: An overview”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, c. 5, sayı 6. Elsevier Ltd, ss. 6165–6178, Ara. 01, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.11.039.
- [39] . B. B., “Effect of Age and Seasonal Variations on Leachate Characteristics of Municipal Solid Waste Landfill”, *Int. J. Res. Eng. Technol.*, c. 02, sayı 08, ss. 223–232, 2013, doi: 10.15623/ijret.2013.0208037.
- [40] J. M. Lema, R. Mendez, ve R. Blazquez, “Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review”, *Water. Air. Soil Pollut.*, c. 40, sayı 3–4, ss. 223–250, Ağu. 1988, doi: 10.1007/BF00163730.
- [41] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, ve J. V. Weber, “Landfill leachate treatment methods: A review”, *Environmental Chemistry Letters*, c. 4, sayı 1. Springer, ss. 51–61, Nis. 08, 2006, doi: 10.1007/s10311-005-0016-z.
- [42] A. Nikolić ve B. Hultman, “Chemical denitrification for nitrogen removal from landfill leachate”, *Water Sci. Technol.*, c. 52, sayı 10–11, ss. 509–516, Kas. 2005, doi: 10.2166/wst.2005.0730.
- [43] C. Y. Lin, F. Y. Chang, ve C. H. Chang, “Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor”, *Bioresour. Technol.*, c. 73, sayı 2, ss. 175–178, Haz. 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00166-2.
- [44] M. X. Loukidou ve A. I. Zouboulis, “Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment”, *Environ. Pollut.*, c. 111, sayı 2, ss. 273–281, Şub. 2001, doi: 10.1016/S0269-7491(00)00069-5.
- [45] T. H. Hoilijoki, R. H. Kettunen, ve J. A. Rintala, “Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature”, *Water Res.*, c. 34, sayı 5, ss. 1435–1446, Nis. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00278-X.
- [46] V. Sawattayothin ve C. Polprasert, “Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate”, *Bioresour. Technol.*, c. 98, sayı 3, ss. 565–570, Şub. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.02.002.

- [47] R. Zaloum ve M. Abbott, "Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates", içinde *Water Science and Technology*, Oca. 1997, c. 35, sayı 1, ss. 207–214, doi: 10.1016/S0273-1223(96)00898-0.
- [48] S. M. Raghav, A. M. Abd El Meguid, ve H. A. Hegazi, "Treatment of leachate from municipal solid waste landfill", *HBRC J.*, c. 9, sayı 2, ss. 187–192, Ağu. 2013, doi: 10.1016/j.hbrj.2013.05.007.
- [49] Z. J. Yong, M. J. K. Bashir, C. A. Ng, S. Sethupathi, ve J. W. Lim, "A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation", *J. Environ. Manage.*, c. 205, ss. 244–252, Oca. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.068.
- [50] E. Neczaj, E. Okoniewska, ve M. Kacprzak, "Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor", *Desalination*, c. 185, sayı 1–3, ss. 357–362, May. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2005.04.044.
- [51] D. Alkalay, L. Guerrero, J. M. Lema, R. Mendez, ve R. Chamy, "Review: Anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: The problem of refractory and toxic components", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, c. 14, sayı 3. Springer, ss. 309–320, 1998, doi: 10.1023/A:1008876107787.
- [52] J. Dollerer ve P. A. Wilderer, "Biological treatment of leachates from hazardous waste landfills using SBBR technology", *Water Sci. Technol.*, c. 34, sayı 7–8, ss. 437–444, Eki. 1996, doi: 10.2166/wst.1996.0652.
- [53] E. Klimiuk ve D. Kulikowska, "The influence of operational conditions in sequencing batch reactors on removal of nitrogen and organics from municipal landfill leachate", *Waste Manag. Res.*, c. 23, sayı 5, ss. 429–438, Eki. 2005, doi: 10.1177/0734242X05058579.
- [54] I. Kabdasli, O. Tünay, I. Öztürk, S. Yilmaz, ve O. Arikan, "Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping", *Water Sci. Technol.*, c. 41, sayı 1, ss. 237–240, Oca. 2000, doi: 10.2166/wst.2000.0034.
- [55] D. Frascari, F. Bronzini, G. Giordano, G. Tedioli, ve M. Nocentini, "Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: A case study in an active Italian landfill", *Chemosphere*, c. 54, sayı 3, ss. 335–343, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.013.
- [56] T. A. Kurniawan, W. Lo, G. Chan, ve M. E. T. Sillanpää, "Biological processes for treatment of landfill leachate", *Journal of Environmental Monitoring*, c. 12, sayı 11. The Royal Society of Chemistry, ss. 2032–2047, Kas. 03, 2010, doi: 10.1039/c0em00076k.
- [57] W. Gujer ve A. J. B. Zehnder, "Conversion processes in anaerobic digestion", içinde *Water Science and Technology*, Ağu. 1983, c. 15, sayı 8–9, ss. 127–167, doi: 10.2166/wst.1983.0164.
- [58] M. Henze, M. C. M. Van Loosdrecht, G. A. Ekama, ve D. Brdjanovic,

- “Biological Wastewater Treatment Principles, Modelling and Design”, 2008. Erişim: Nis. 23, 2021. [Çevrimiçi]. Available at: www.iwapublishing.com.
- [59] G. Lettinga, A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma, W. de Zeeuw, ve A. Klapwijk, “Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment”, *Biotechnol. Bioeng.*, c. 22, sayı 4, ss. 699–734, Nis. 1980, doi: 10.1002/bit.260220402.
- [60] P. H. L. Nguyen, P. Kuruparan, ve C. Visvanathan, “Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill”, *Bioresour. Technol.*, c. 98, sayı 2, ss. 380–387, Oca. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.018.
- [61] M. Alves *vd.*, “Characterisation by image analysis of anaerobic sludge under shock conditions”, *Water Sci. Technol.*, c. 41, sayı 12, ss. 207–214, Haz. 2000, doi: 10.2166/wst.2000.0273.
- [62] B. As ve D. Nn, “Display Settings”:, 1970.
- [63] P. D. İ. Öztürk, “AtikMühendisliği”, *J. Chem. Inf. Model.*, 2017.
- [64] H. Gülşen ve M. Turan, “Anaerobic treatability of Sanitary Landfill leachate in a fluidized bed reactor”, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, c. 28, sayı 5, ss. 297–305, 2004, doi: 10.3906/sag-1206-98.
- [65] L. S. Cha, “No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における 健康関連指標に関する共分散構造分析Title”, sayı March, 2013.
- [66] K. Y. Show ve D. J. Lee, “Anaerobic Treatment Versus Aerobic Treatment”, içinde *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents*, Elsevier Inc., 2017, ss. 205–230.
- [67] R. E. Speece, “Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment”, *Environ. Sci. Technol.*, c. 17, sayı 9, ss. 416A-427A, 1983, doi: 10.1021/es00115a725.
- [68] V. Torretta, N. Ferronato, I. A. Katsoyiannis, A. K. Tolkou, ve M. Airoidi, “Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review”, *Sustain.*, c. 9, sayı 1, ss. 1–39, 2017, doi: 10.3390/su9010009.
- [69] F. Fu ve Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, c. 92, sayı 3. ss. 407–418, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [70] R. C. Cheng, S. Liang, H.-C. Wang, ve M. D. Beuhler, “Enhanced coagulation for arsenic removal”, *J. Am. Water Works Assoc.*, c. 86, sayı 9, ss. 79–90, Eyl. 1994, doi: 10.1002/j.1551-8833.1994.tb06248.x.
- [71] A. Amokrane, C. Comel, ve J. Veron, “Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation”, *Water Res.*, c. 31, sayı 11, ss. 2775–2782, Kas. 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00147-4.
- [72] F. Vaezi, A. Mohagheghian, J. Nouri, M. R. Eshraghian, ve A. Ghasri, “Improvement of NOM Removal from Water Resources by Modifying the

- Coagulation Process”, 2005. Erişim: Nis. 27, 2021. [Çevrimiçi]. Available at: <https://ijehse.tums.ac.ir/index.php/jehse/article/view/29>.
- [73] T. Urase, M. Salequzzaman, S. Kobayashi, T. Matsuo, K. Yamamoto, ve N. Suzuki, “Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level”, içinde *Water Science and Technology*, Oca. 1997, c. 36, sayı 12, ss. 349–356, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00723-3.
- [74] Z. Wang ve C. J. Banks, “Treatment of a high-strength sulphate-rich alkaline leachate using an anaerobic filter”, *Waste Manag.*, c. 27, sayı 3, ss. 359–366, Oca. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.028.
- [75] A. C. Silva, M. Dezotti, ve G. L. Sant’Anna, “Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate”, *Chemosphere*, c. 55, sayı 2, ss. 207–214, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.013.
- [76] “(PDF) The use of Polyaluminum Chloride for the treatment of Landfill Leachate via Coagulation and Flocculation processes”. https://www.researchgate.net/publication/267425230_The_use_of_Polyaluminum_Chloride_for_the_treatment_of_Landfill_Leachate_via_Coagulation_and_Flocculation_processes (erişim Oca. 10, 2022).
- [77] Y. A. J. Al-Hamadani, M. S. Yusoff, M. Umar, M. J. K. Bashir, ve M. N. Adlan, “Application of psyllium husk as coagulant and coagulant aid in semi-aerobic landfill leachate treatment”, *J. Hazard. Mater.*, c. 190, sayı 1–3, ss. 582–587, Haz. 2011, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.03.087.
- [78] A. Marco, S. Esplugas, ve G. Saum, “How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment”, içinde *Water Science and Technology*, Oca. 1997, c. 35, sayı 4, ss. 321–327, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00041-3.
- [79] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, ve R. Marotta, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catal. Today*, c. 53, sayı 1, ss. 51–59, Eki. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [80] S. K. Marttinen, R. H. Kettunen, K. M. Sormunen, R. M. Soimasuo, ve J. A. Rintala, “Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates”, *Chemosphere*, c. 46, sayı 6, ss. 851–858, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00150-3.
- [81] B. Calli, B. Mertoglu, ve B. Inanc, “Landfill leachate management in Istanbul: Applications and alternatives”, *Chemosphere*, c. 59, sayı 6, ss. 819–829, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.064.
- [82] T. A. Kurniawan, W. H. Lo, ve G. Y. S. Chan, “Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate”, *J. Hazard. Mater.*, c. 129, sayı 1–3, ss. 80–100, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.010.
- [83] X. Z. Li, Q. L. Zhao, ve X. D. Hao, “Ammonium removal from landfill

- leachate by chemical precipitation”, *Waste Manag.*, c. 19, sayı 6, ss. 409–415, Eki. 1999, doi: 10.1016/S0956-053X(99)00148-8.
- [84] W. Li, L. bo Zhang, J. hui Peng, N. Li, ve X. yun Zhu, “Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation”, *Ind. Crops Prod.*, c. 27, sayı 3, ss. 341–347, May. 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2007.11.011.
- [85] C. R. O’Melia, W. C. Becker, ve K.-K. Au, “Removal of Humic Substances by Coagulation”, *Water Sci. Technol.*, c. 40, sayı 9, ss. 47–54, Kas. 1999, doi: 10.2166/wst.1999.0440.
- [86] J. Fettig, “Removal of humic substances by adsorption/ion exchange”, *Water Sci. Technol.*, c. 40, sayı 9, ss. 173–182, Oca. 1999, doi: 10.1016/S0273-1223(99)00654-X.
- [87] M. A. B. Ali, M. Rakib, S. Laborie, P. Viers, ve G. Durand, “Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate”, *J. Memb. Sci.*, c. 244, sayı 1–2, ss. 89–96, Kas. 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2004.07.007.
- [88] L. Charerntanyarak, “Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation”, içinde *Water Science and Technology*, Oca. 1999, c. 39, sayı 10–11, ss. 135–138, doi: 10.1016/S0273-1223(99)00304-2.
- [89] F. Kargi ve M. Y. Pamukoglu, “Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation”, *Process Biochem.*, c. 38, sayı 10, ss. 1413–1420, May. 2003, doi: 10.1016/S0032-9592(03)00030-X.
- [90] Y. Feng, L. Yang, J. Liu, ve B. E. Logan, “Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation”, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, c. 2, sayı 5, ss. 800–831, 2016, doi: 10.1039/c5ew00289c.
- [91] F. Bouhezila, M. Hariti, H. Lounici, ve N. Mameri, “Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor”, *Desalination*, c. 280, sayı 1–3, ss. 347–353, Eki. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.07.032.
- [92] P. Gautam, S. Kumar, ve S. Lokhandwala, “Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review”, *J. Clean. Prod.*, c. 237, s. 117639, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117639.
- [93] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, ve D. L. Cocke, “Electrocoagulation (EC) — science and applications”, *J. Hazard. Mater.*, c. 84, sayı 1, ss. 29–41, Haz. 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00176-5.
- [94] M. S. K. A. Sarkar, G. M. Evans, ve S. W. Donne, “Bubble size measurement in electroflotation”, *Miner. Eng.*, c. 23, sayı 11–13, ss. 1058–1065, Eki. 2010, doi: 10.1016/J.MINENG.2010.08.015.
- [95] T. Muddemann, D. Haupt, M. Sievers, ve U. Kunz, “Electrochemical Reactors

- for Wastewater Treatment”, *ChemBioEng Rev.*, c. 6, sayı 5, ss. 142–156, 2019, doi: 10.1002/cben.201900021.
- [96] T. P. Vu, A. Vogel, F. Kern, S. Platz, U. Menzel, ve R. Gadow, “Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 134, ss. 196–203, Eyl. 2014, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2014.07.038.
- [97] T. Melin ve R. Rautenbach, “Membranverfahren”, *Membranverfahren*, 2004, doi: 10.1007/978-3-662-08653-7.
- [98] “The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts”, *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, c. 147, sayı 861, ss. 332–351, Kas. 1934, doi: 10.1098/RSPA.1934.0221.
- [99] E. Atmaca, “Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method”, *J. Hazard. Mater.*, c. 163, sayı 1, ss. 109–114, Nis. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.067.
- [100] G. Khajouei, S. Mortazavian, A. Saber, N. Zamani Meymian, ve H. Hasheminejad, “Treatment of composting leachate using electro-Fenton process with scrap iron plates as electrodes”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018 168, c. 16, sayı 8, ss. 4133–4142, Eki. 2018, doi: 10.1007/S13762-018-2057-4.
- [101] V. Kumar, K. Singh, ve M. P. Shah, *Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment*. Elsevier Inc., 2021.
- [102] T. Peters, “Membrane technology for water treatment”, *Chem. Eng. Technol.*, c. 33, sayı 8, ss. 1233–1240, 2010, doi: 10.1002/ceat.201000139.
- [103] T. A. Peters, “Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration”, *Desalination*, c. 119, sayı 1–3, ss. 289–293, Eyl. 1998, doi: 10.1016/S0011-9164(98)00171-4.
- [104] A. Mojiri *vd.*, “Treatment of landfill leachate with different techniques: an overview”, *J. Water Reuse Desalin.*, c. 11, sayı 1, ss. 66–96, 2021, doi: 10.2166/wrd.2020.079.
- [105] D. M. Warsinger *vd.*, “A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse”, *Prog. Polym. Sci.*, c. 81, ss. 209–237, Haz. 2018, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2018.01.004.
- [106] A. C. Syzdek ve R. C. Ahlert, “Separation of landfill leachate with polymeric ultrafiltration membranes”, *J. Hazard. Mater.*, c. 9, sayı 2, ss. 209–220, Ağu. 1984, doi: 10.1016/0304-3894(84)80018-7.
- [107] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, ve J. Górska, “Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate”, *Process Biochem.*, c. 36, sayı 7, ss. 641–646, Şub. 2001, doi: 10.1016/S0032-9592(00)00259-4.
- [108] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohammad, ve M. Abu Arabi, “A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment,

- pretreatment, modelling, and atomic force microscopy”, *Desalination*, c. 170, sayı 3, ss. 281–308, Kas. 2004, doi: 10.1016/J.DESAL.2004.01.007.
- [109] D. Trebouet, J. P. Schlumpf, P. Jaouen, ve F. Quemeneur, “Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes”, *Water Res.*, c. 35, sayı 12, ss. 2935–2942, Ağu. 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00005-7.
- [110] K. H. Choo ve C. H. Lee, “Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor”, *Water Res.*, c. 30, sayı 8, ss. 1771–1780, Ağu. 1996, doi: 10.1016/0043-1354(96)00053-X.
- [111] I. Koyuncu, R. Sengur, T. Turken, S. Guclu, ve M. E. Pasaoglu, *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*, c. 2019. 2015.
- [112] Y. Salt ve S. Dinçer, “an Option for Special Separation Operations: Membrane Processes”, *SIGMA, J. Eng. Nat. Sci.*, c. 4, sayı 212, ss. 1–23, 2006.
- [113] M. N. De Pinho ve M. Minhalma, *Introduction in membrane technologies*. Elsevier Inc., 2018.
- [114] “The UV/oxidation handbook. (Book, 1994) [WorldCat.org]”. <https://www.worldcat.org/title/uvoxidation-handbook/oclc/34087366> (erişim May. 07, 2021).
- [115] C. P. Huang, C. Dong, ve Z. Tang, “Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment”, *Waste Manag.*, c. 13, sayı 5–7, ss. 361–377, Oca. 1993, doi: 10.1016/0956-053X(93)90070-D.
- [116] E. L. Yong ve Y. P. Lin, “Incorporation of initiation, promotion and inhibition in the Rct concept and its application in determining the initiation and inhibition capacities of natural water in ozonation”, *Water Res.*, c. 46, sayı 6, ss. 1990–1998, Nis. 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.01.025.
- [117] S. G. Zimmermann *vd.*, “Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection”, *Water Res.*, c. 45, sayı 2, ss. 605–617, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.07.080.
- [118] T. A. Kurniawan, W. hung Lo, ve G. Y. S. Chan, “Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate”, *Chem. Eng. J.*, c. 125, sayı 1, ss. 35–57, Ara. 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.07.006.
- [119] Y. Wang, W. Wu, N. N. Negre, K. P. White, C. Li, ve P. K. Shah, “Determinants of antigenicity and specificity in immune response for protein sequences”, *BMC Bioinformatics*, c. 12, Haz. 2011, doi: 10.1186/1471-2105-12-251.
- [120] Y. Deng ve R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater

- Treatment”, *Current Pollution Reports*, c. 1, sayı 3. Springer, ss. 167–176, Eyl. 01, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [121] R. G. Rice, “Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review”, *Ozone: Science and Engineering*, c. 18, sayı 6. Taylor and Francis Inc., ss. 477–515, 1996, doi: 10.1080/01919512.1997.10382859.
- [122] N. Serpone, “Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, c. 104, sayı 1–3, ss. 1–12, Nis. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
- [123] R. Goslich, R. Dillert, ve D. Bahnemann, “Solar water treatment: Principles and reactors”, içinde *Water Science and Technology*, Oca. 1997, c. 35, sayı 4, ss. 137–148, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00019-X.
- [124] F. Haber, J. Weiss, F. Haber, ve J. Weiss, “The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts”, *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, c. 147, sayı 861, ss. 332–351, Kas. 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0221.
- [125] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente, ve L. M. Madeira, “Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, c. 98, sayı 1–2, ss. 10–26, Tem. 20, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.004.
- [126] H. Gallard ve J. De Laat, “Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound”, *Water Res.*, c. 34, sayı 12, ss. 3107–3116, Ağu. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00074-9.
- [127] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, ve S. Esplugas, “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 47, sayı 4, ss. 219–256, Şub. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.
- [128] Y. Deng ve J. D. Englehardt, “Treatment of landfill leachate by the Fenton process”, *Water Research*, c. 40, sayı 20. Elsevier Ltd, ss. 3683–3694, 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.08.009.
- [129] Q. Zhou, W. Li, ve T. Hua, “Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: A review”, *Int. J. Chem. Eng.*, c. 2010, 2010, doi: 10.1155/2010/270532.
- [130] P. Hu ve M. Long, “Review”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. C, sayı 181, ss. 103–117, Şub. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.07.024.
- [131] S. Guerra-Rodríguez, E. Rodríguez, D. N. Singh, ve J. Rodríguez-Chueca, “Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review”, *Water (Switzerland)*, c. 10, sayı 12, 2018, doi: 10.3390/w10121828.
- [132] Z. Q vd., “Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications”, *Chemosphere*, c. 189, ss. 224–238, 2017, doi:

10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.09.042.

- [133] † and Chenju Liang* ve C. J. Bruell‡, “Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 47, sayı 9, ss. 2912–2918, May. 2008, doi: 10.1021/IE070820L.
- [134] B.-T. Zhang, Y. Zhang, Y. Teng, ve M. Fan, “Sulfate Radical and Its Application in Decontamination Technologies”, <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2014.970681>, c. 45, sayı 16, ss. 1756–1800, Ağu. 2015, doi: 10.1080/10643389.2014.970681.
- [135] X. Duan, S. Yang, S. Waławek, G. Fang, R. Xiao, ve D. D. Dionysiou, “Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes”, *J. Environ. Chem. Eng.*, c. 8, sayı 4, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103849.
- [136] P. Hu ve M. Long, “Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 181, ss. 103–117, Şub. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.07.024.
- [137] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, ve P. Wang, “A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment”, *J. Environ. Chem. Eng.*, c. 4, sayı 1, ss. 762–787, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.JECE.2015.12.016.
- [138] D. A. House, “Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate.”, *Chem. Rev.*, c. 62, sayı 3, ss. 185–203, 2002, doi: 10.1021/CR60217A001.
- [139] I. M. Kolthoff ve I. K. Miller, “The Chemistry of Persulfate. II. The Reaction of Persulfate with Mercaptans Solubilized in Solutions of Saturated Fatty Acid Soaps1”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 73, sayı 11, ss. 5118–5122, Kas. 2002, doi: 10.1021/JA01155A030.
- [140] S. Giannakis, K. Y. A. Lin, ve F. Ghanbari, “A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs)”, *Chem. Eng. J.*, c. 406, sayı September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127083.
- [141] W. RH, T. PG, J. RL, ve N. JT, “Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products”, *Environ. Sci. Technol.*, c. 41, sayı 3, ss. 1010–1015, Şub. 2007, doi: 10.1021/ES062237M.
- [142] Y.-B. Kim ve J.-H. Ahn, “Microwave-Assisted Decomposition of Landfill Leachate with Persulfate”, *undefined*, c. 142, sayı 3, s. 04015084, Mar. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001059.
- [143] Y. C. Chou, S. L. Lo, J. Kuo, ve C. J. Yeh, “A study on microwave oxidation of landfill leachate—Contributions of microwave-specific effects”, *J. Hazard. Mater.*, c. 246–247, ss. 79–86, Şub. 2013, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.11.060.
- [144] Y. C. Chou, S. L. Lo, J. Kuo, ve C. J. Yeh, “Derivative mechanisms of organic

- acids in microwave oxidation of landfill leachate”, *J. Hazard. Mater.*, c. 254–255, sayı 1, ss. 293–300, Haz. 2013, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2013.04.011.
- [145] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, S. Zhou, ve X. Hu, “Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water”, *Chem. Eng. J.*, c. 228, ss. 765–771, Tem. 2013, doi: 10.1016/J.CEJ.2013.05.044.
- [146] Y. Deng ve C. M. Ezyske, “Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate”, *Water Res.*, c. 45, sayı 18, ss. 6189–6194, Kas. 2011, doi: 10.1016/J.WATRES.2011.09.015.
- [147] N. Genç ve E. Durna, “Simultaneous optimization of treatment efficiency and operating cost in leachate concentrate degradation by thermal-activated persulfate catalysed with Ag (I): comparison of microwave and conventional heating”, <https://doi.org/10.1080/08327823.2019.1643652>, c. 53, sayı 3, ss. 155–170, 2019, doi: 10.1080/08327823.2019.1643652.
- [148] C. J. Yeh, S. L. Lo, J. Kuo, ve Y. C. Chou, “Optimization of landfill leachate treatment by microwave oxidation using the Taguchi method”, *Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017 1510*, c. 15, sayı 10, ss. 2075–2086, Eyl. 2017, doi: 10.1007/S13762-017-1567-9.
- [149] W. Chen, Y. Luo, G. Ran, ve Q. Li, “An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the O₃/H₂O₂ and MW/PS processes”, *Waste Manag.*, c. 97, ss. 1–9, Eyl. 2019, doi: 10.1016/J.WASMAN.2019.07.016.
- [150] H. Herrmann, “On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 9, sayı 30, ss. 3935–3964, 2007, doi: 10.1039/B618565G.
- [151] B. Li, L. Li, K. Lin, W. Zhang, S. Lu, ve Q. Luo, “Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process”, *Ultrason. Sonochem.*, c. 20, sayı 3, ss. 855–863, May. 2013, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2012.11.014.
- [152] F. Soumia ve C. Petrier, “Effect of potassium monopersulfate (oxone) and operating parameters on sonochemical degradation of cationic dye in an aqueous solution”, *Ultrason. Sonochem.*, c. 32, ss. 343–347, Eyl. 2016, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2016.03.032.
- [153] Hilles ve S. S. Abu Amr, “Factorial design and optimization of leachate treatment using persulfate oxidation”, *Glob. Nest J.*, c. 18, sayı 4, ss. 842–854, Ara. 2016, doi: 10.30955/GNJ.002035.
- [154] Y. B. Kim ve J. H. Ahn, “Changes of absorption spectra, SUVA₂₅₄, and color in treating landfill leachate using microwave-assisted persulfate oxidation”, *Korean J. Chem. Eng. 2017 347*, c. 34, sayı 7, ss. 1980–1984, Haz. 2017, doi: 10.1007/S11814-017-0104-3.

- [155] E. Kattel ve N. Dulova, “Ferrous ion-activated persulphate process for landfill leachate treatment: removal of organic load, phenolic micropollutants and nitrogen”, <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1221472>, c. 38, sayı 10, ss. 1223–1231, May. 2016, doi: 10.1080/09593330.2016.1221472.
- [156] M. Chen, Y. He, ve Z. Gu, “Microwave irradiation activated persulfate and hydrogen peroxide for the treatment of mature landfill leachate effluent from a membrane bioreactor”, *Sep. Purif. Technol.*, c. 250, s. 117111, Kas. 2020, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.117111.
- [157] APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21th baskı. American Public Health Association, 2005.
- [158] M. Ahmadi, K. Rahmani, A. Rahmani, ve H. Rahmani, “Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: Response surface methodology with a Box-Behnken design”, *Polish J. Chem. Technol.*, c. 19, sayı 1, ss. 104–112, Mar. 2017, doi: 10.1515/PJCT-2017-0015.
- [159] A. Aleboye, N. Daneshvar, ve M. B. Kasiri, “Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, c. 47, sayı 5, ss. 827–832, May. 2008, doi: 10.1016/J.CEP.2007.01.033.
- [160] D. C. Montgomery ve G. C. Runger, “Applied statistics and probability for engineers”.
- [161] S. N. Nam, H. Cho, J. Han, N. Her, ve J. Yoon, “Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD)”, *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 113, ss. 10–21, Oca. 2018, doi: 10.1016/J.PSEP.2017.09.002.
- [162] N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Ehteshami, ve S. M. Ghaznavi, “Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment”, *Process Saf. Environ. Prot.*, c. 104, ss. 150–160, Kas. 2016, doi: 10.1016/J.PSEP.2016.08.019.
- [163] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, ve R. J. Vanderbei, “Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design”, *J. Hazard. Mater.*, c. 171, sayı 1–3, ss. 551–562, Kas. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.035.
- [164] N. Remya ve J. G. Lin, “Current status of microwave application in wastewater treatment—A review”, *Chem. Eng. J.*, c. 166, sayı 3, ss. 797–813, Şub. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2010.11.100.
- [165] J. Wang ve S. Wang, “Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants”, *Chem. Eng. J.*, c. 334, ss. 1502–1517, Şub. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.11.059.

- [166] H. Zhang, Y. Li, X. Wu, Y. Zhang, ve D. Zhang, "Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor", *Waste Manag.*, c. 30, sayı 11, ss. 2096–2102, Kas. 2010, doi: 10.1016/J.WASMAN.2010.04.029.
- [167] V. K. Tyagi ve S. L. Lo, "Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 18, ss. 288–305, Şub. 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2012.10.032.
- [168] Y. Wang, Z. Gu, S. Yang, ve A. Zhang, "Performance of a microwave radiation induced persulfate-hydrogen peroxide binary-oxidant process in treating dinitrodiazophenol wastewater", *Sep. Purif. Technol.*, c. 236, s. 116253, Nis. 2020, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.116253.
- [169] Z. Gu, W. Chen, Q. Li, ve A. Zhang, "Kinetics study of dinitrodiazophenol industrial wastewater treatment by a microwave-coupled ferrous-activated persulfate process", *Chemosphere*, c. 215, ss. 82–91, Oca. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.009.
- [170] W. Chen, Y. Luo, G. Ran, ve Q. Li, "Microwave-induced persulfate-hydrogen peroxide binary oxidant process for the treatment of dinitrodiazophenol industrial wastewater", *Chem. Eng. J.*, c. 382, s. 122803, Şub. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.122803.
- [171] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, ve H. Zhang, "Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants", *Chemosphere*, c. 151, ss. 280–288, May. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.02.089.
- [172] W. Shang *vd.*, "Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation", *Chem. Eng. J.*, c. 361, ss. 1333–1344, Nis. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.12.139.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. G. Varank, B. Uykan, E. Can-Güven ve S. Y. Guvenc, “Microwave activated persulfate oxidation of leachate subsequent to optimized chemical coagulation”, *Desalin. Water Treat.*, c. 228, ss. 362–375, Tem. 2021, doi: 10.5004/DWT.2021.27361.

