

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIZINTI SUYU NANOFİLTASYON KONSANTRESİNİN
ELEKTRO-FENTON VE ELEKTRO-PERSÜLFAT YÖNTEMLERİ
İLE ARITIMI VE PROSES OPTİMİZASYONU

Kaan DİNÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Gamze VARANK

Temmuz, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIZINTI SUYU NANOFİLTRASYON KONSANTRESİNİN ELEKTRO-
FENTON VE ELEKTRO-PERSÜLFAT YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI VE
PROSES OPTİMİZASYONU**

Kaan DİNÇER tarafından hazırlanan tez çalışması 13.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Gamze VARANK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Burak YÜZER, Üye
İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Gamze VARANK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Sızıntı Suyu Nanofiltrasyon Konsantresinin Elektro-Fenton ve Elektro-Persülfat Yöntemleri ile Arıtımı ve Proses Optimizasyonu 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.

Kaan DİNÇER

İmza



Aileme
ve
biricik kendime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve her zaman her konuda benden desteklerini esirgemeyen, değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Gamze VARANK' a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde bilgi birikimleri ile ilgi ve desteğini esirgemeyen, tezin yazımı süresince bana yol gösteren, laboratuvar çalışmaları boyunca yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Senem Yazıcı GÜVENÇ' e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını benden esirgemeyen, bu tez için beraber emek verdiğim kıymetli Nurten DÖNMEZ, Tuğçe ÖNEN ve Nihal KAVAN' a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca her zaman destek veren sevgili İlay SARILAR' a sonsuz teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca attığım her adımda desteğini her zaman hissettiğim, yola çıktığım tüm süreçlerde bana maddi ve manevi her konuda destek olan sevgili aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Kaan DİNÇER

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
2 LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Katı Atık ve Yönetimi	4
2.2 Sızıntı Suyu Oluşumu ve Özellikleri	5
2.2.1 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	6
2.2.2 Sızıntı Suyu KOİ Fraksiyonları	8
2.3 Sızıntı Suyu Arıtımı	10
2.3.1 Biyolojik Arıtma	11
2.3.2 Fiziko-Kimyasal Arıtma	13
2.3.3 Membran Arıtma Prosesleri	15
2.4 Membran Konsantreleri	19
3 İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	21
3.1 Elektro-Kimyasal Prosesler	21
3.1.1 Direkt Oksidasyon	21
3.1.2 İndirekt Oksidasyon	22
3.1.3 Elektrokoagülasyon	22
3.2 İleri Oksidasyon Prosesleri	25
3.2.1 Elektro-Fenton Prosesi	27
3.2.2 Elektro-Persülfat Prosesi	31
3.3 EF ve EP Prosesleri ile İlgili Çalışmalar	34
4 MATERYAL METOT	38

4.1 Kömürcüoda Katı Atık Tesis Tanıtımı	38
4.2 Numune Alma ve Karakterizasyon.....	41
4.3 Deneysel Çalışma ve Analitik Metot.....	41
4.4 Deneysel Tasarım ve Statiksel Analiz.....	45
5 BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1 Model Gelişimi, Regresyon Analizi ve Optimizasyonu.....	49
5.2 Her İki Proses İçin Operasyonel Değişkenlerin Etkisi	58
5.3 Nanofiltrasyon Konsantrasyonunun KOİ Fraksiyonları Üzerine Elektro-Fenton ve Elektro-Persülfat Proseslerinin Etkisi	65
5.4 Sonuç ve Öneri.....	68
KAYNAKÇA	69
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	81

KISALTMA LİSTESİ

ADJ-R ²	Ayarlanmış Regresyon Katsayısı
AHP	Analitik Hiyerarşi Prosesi
AKM	Askıda Katkı Madde
Al	Alüminyum
ANOVA	Varyans Analizi
B-B	Box-Behnken
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CCD	Merkezi Kompozit Tasarım
C.V.	Varyans Katsayısı
EC	Elektro-Koagülasyon
EF	Elektro-Fenton
EP	Elektro-Persülfat
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
OH·	Hidroksil Radikali
ORSR	Organik Atık / Çamur Oranı
RSM	Cevap Yüzey Metodolojisi
R ²	Regresyon Katsayısı
SIR	Çamur / Demir Oranı
TBOİ	Toplam Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TN	Toplam Azot
TO	Ters Osmoz
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon
SO ₄ ²⁻	Sülfat Radikali

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sızıntı suyundaki KOİ alt fraksiyonlarının dağılımı	9
Şekil 2.2 Membran proses diyagramı.....	16
Şekil 3.1 EC prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması.....	23
Şekil 3.2 Elektro-fenton prosesi [85]	29
Şekil 4.1 Arıtma tesisi genel görünüşü	38
Şekil 4.2 Arıtma tesisi genel akış şeması	39
Şekil 4.3 Optima SP-300 model spektrofotometre cihazı	43
Şekil 5.1 Giderim verimliliği için öngörülen ve gerçek değer çizimleri.....	50
Şekil 5.2 EF ve EP prosesleri ile KOİ ve renk giderimi için Pareto eğrisi.....	57
Şekil 5.3 EF prosesi ile KOİ giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) $H_2O_2/KOİ$ oranı and akım b) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve pH c) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi	59
Şekil 5.4 EF prosesi ile renk giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) $H_2O_2/KOİ$ oranı and akım b) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve pH c) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi	60
Şekil 5.5 EP prosesi ile KOİ giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı and akım b) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve pH c) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi	61
Şekil 5.6 EP prosesi ile renk giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı and akım b) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve pH c) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi	62
Şekil 5.7 Oksidasyon prosesleri öncesi ve sonrası sızıntı suyu NF konsantresinin KOİ fraksiyonları.....	67

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri [26]	11
Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri devamı [26]	11
Tablo 2.2 Atıksu arıtımında kullanılan membranların performans karakteristiği.	17
Tablo 3.1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.....	24
Tablo 3.2 Çeşitli oksidantların oksidasyon potansiyelleri.....	26
Tablo 3.3 İleri oksidasyon prosesleri.....	27
Tablo 3.4 EF ve EP ile ilgili çalışmalar	35
Tablo 3.4 EF ve EP ile ilgili çalışmalar (devamı).....	36
Tablo 4.1 Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantre karakterizasyonu	41
Tablo 4.2 Reaktör özellikleri	42
Tablo 4.3 Elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri için bağımsız değişkenler	46
Tablo 4.4 EF ve EP prosesleri için kullanılan model matris tasarımı.....	47
Tablo 5.1 CCD kullanılarak her iki proses için deneysel ve tahmini cevaplar	51
Tablo 5.2 Tahmin edilen cevap yüzeyi kuadratik modelinin regresyon parametrelerinin varyansının (ANOVA) analizi	52
Tablo 5.3 EF prosesi için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	55
Tablo 5.4 EP prosesi için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	56
Tablo 5.5 Proses değişkenlerinin maksimum giderim verimleri için optimum çalışma koşulları	65

Sızıntı Suyu Nanofiltrasyon Konsantresinin Elektro-Fenton ve Elektro-Persülfat Yöntemleri ile Arıtımı ve Proses Optimizasyonu

Kaan DİNÇER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Gamze VARANK

Bu çalışmada anaerobik biyolojik arıtmanın ardından sırasıyla ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran arıtımı uygulanmış sızıntı sularının nanofiltrasyon membran üzerinde kalan konsantresinin ileri elektrokoagülasyon prosesleri ile arıtımı araştırılmıştır. İleri elektrokoagülasyon proseslerinde oksidant olarak hidrojen peroksit ve persülfat, elektrot olarak ise demir elektrotlar kullanılmıştır. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve renk giderimine etki eden parametreleri optimize etmek için cevap yüzey metodu ve merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Bağımsız değişkenler oksidant/KOİ oranı, başlangıç pH'ı, akım ve reaksiyon süresi, sistem cevapları ise KOİ ve renk giderimi olarak belirlenmiştir. Model uygunluğunu kontrol etmek ve veri analizi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Giderim verimlerini tahmin etmek için Statik Centurion XVI.I yazılım programı kullanılarak ikinci dereceden regresyon modelleri geliştirilmiştir. Elektro-Fenton prosesi ile maksimum KOİ giderimi elde etmek için model tarafından belirlenen optimum şartlar $H_2O_2/KOİ$ oranı 1.42, reaksiyon süresi 30.3 dk, pH 2.9 ve akım 2.27 A olarak, elektro-persülfat prosesi ile maksimum KOİ

giderimi için elde edilen optimum şartlar ise S_2O_8/KOI oranı 1.72, reaksiyon süresi 34.8 dk, pH 5.0 ve akım 1.26 A, renk giderimi için sırasıyla 3.5, 15 dk, 5.0 ve 1.25 A olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda model tarafından tahmin edilen KOİ giderim verimleri EF (Elektro-Fenton) ve EP (Elektro-Persülfat) prosesleri için sırasıyla 67.1% ve 72.6% olarak elde edilmiştir. Doğrulama çalışmaları için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri ise EF ve EP prosesleri için sırasıyla 60.8% ve 71.4%'tür. Arıtım öncesi ve sonrası nanofiltrasyon sızıntı suyu konsantrisinin KOİ fraksiyonları belirlenmiştir. Biyolojik olarak ayrışabilen KOİ fraksiyonu 12.2%' den EF prosesi sonrası için 19.2%'ye, EP prosesi sonrası 32.5%'e yükselmiştir. Çözünabilir KOİ fraksiyonu ise 71.4%'ten EF prosesi sonrası 83.2%'ye, EP prosesi sonrası 87.7%'ye yükselmiştir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki her ki proseste sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantrisi arıtımında etkili alternatiflerdir ancak daha düşük enerji tüketiminden dolayı elektro-persülfat prosesi tercih edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı suyu, nanofiltrasyon konsantrisi, elektro-fenton, elektro-persülfat, cevap yüzey metodolojisi, KOİ fraksiyonları

Leachate Nanofiltration Concentrate Treatment by Electro-Fenton & Electro-Persulfate Methods and Process Optimization

Kaan DİNÇER

Department of Environmental Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Gamze VARANK

Current work deals with treatment of leachate nanofiltration concentrate which was exposed to ultrafiltration membrane treatment following anaerobic biological process before by advanced electrocoagulation processes. In advanced electrocoagulation processes hydrogen peroxide and persulfate were used as oxidants whereas iron plates were used as electrodes. Response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD) were employed for modelling and optimizing the processes. Oxidant/COD (Chemical Oxygen Demand) ratio, initial Ph value, current and reaction time were selected as independent variables and COD and color removal efficiencies were determined as system responses. Adequacy of the model was examined by application of varyans analysis (ANOVA) that verified the conformity of experimental and predicted data. Second order regression models were developed by Statical Centurion XVI.I software programme to predict removal efficiencies. Under statistically obtained optimized conditions for COD removal ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ ratio 1.42, current 2.27 A, pH 2.9 and reaction time 30.3 min for EF (Electro-Fenton) and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{COD}$ ratio 1.72, current

1.26 A, pH 5.0 and reaction time 34.8 min for EP (Electro-Persulfate) processes), predicted COD removal efficiencies were determined to be 67.1% and 72.6% for EF and EP treatment, respectively. By performing experimental sets for validation, 60.8% and 71.4% COD removals through EF and EP processes were obtained under these conditions. NF (Nanofiltration) concentrate COD fractions were also determined before and after treatment processes. Soluble COD fraction raised from 71.4% to 83.2% and 87.7% whereas biodegradable COD fraction raised from 12.2% to 19.2% and 32.5% after EF and EP processes, respectively. Results of the study showed that both processes were efficient alternatives for leachate NF concentrate treatment but EP process can be preferred due to lower energy consumption.

Keywords: Leachate, nanofiltration concentrate, electro-fenton, electro-persulfate, respond surface methodology, COD fractions

1.1 Literatür Özeti

Dünyada hızla gelişen ekonomik ve endüstriyel yapılanma sonucunda birçok alandan ortaya çıkan ve bertaraf edilmediği takdirde çevreye, insan ve diğer tüm canlı yaşamlarına olumsuz etkiler bırakabilecek olan katı atıklar, depolama alanlarında kontrolü yapılmadığında, atıkların biyolojik olarak ayrışması sonucu veya yağmur sularının depo alanlarına filtrasyonu ile sızıntı suları oluşabilmektedir. Sızıntı suları yüksek miktarda organik ve inorganik kirleticiler içerdiği gibi ısıya dayanıklı, refrakter organikleri de bünyelerinde bulundurur. Bunlar; ağır metaller, zehirli bileşikler, amonyak, klorlu organik ve inorganik tuzlar, hümik ve fülvik asitler vb. [1], [2]. Güvenli ve etkili bir şekilde bertarafı sağlanmadığında, sızıntı suları ciddi çevre problemlerine sebep olmaktadır. Günümüzde sızıntı sularının bertarafı için çeşitli teknolojiler hem tek başlarına hem de birleşik sistemler olarak kullanılmaktadır.

Biyolojik (aerobik veya anaerobik), kimyasal ve fiziksel prosesler birleştirilip kullanılabilceği gibi ileri oksidasyon ve elektro-kimyasal arıtım metotları da sızıntı sularından oluşabilecek çevresel problemlerini minimize etmek için uygulanabilmektedir. Ayrıca mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz gibi sistemleri içeren membran arıtma teknolojileri de genellikle giderim sonrasında kalan kontamine atıklar için kullanımı önerilmektedir. Nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleri ile sızıntı suyu arıtımında ana problem yüksek miktarda sızıntı suyu konsantresi oluşumudur [3], [4]. Nanofiltrasyon prosesinde oluşan konsantre, sızıntı suyundaki tüm kirletici parametrelerini içerirken, hacim ise başlangıç hacmin 13-40%'ı kadardır. Konsantre sızıntı suyundaki çözünmüş organik maddeler, biyolojik olarak çözünebilirliği düşük hidrofilik organik ve hümik maddelerden oluşmaktadır.

Dayanıklı kontamine içeriği ve düşük biyolojik çözünebilirliği ile sızıntı suları membran konsantresi arıtımı için birçok ileri arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Oldukça reaktif olan hidroksil radikallerinin oluşumunun gözlemlendiği elektro-fenton, ozonlama ve elektro-koagülasyon prosesleri örnek verilebilir. Günümüzde yüksek potansiyel içeriğe sahip olan persülfat atık su ve su arıtımında kirleticilerin kimyasal oksidasyonu için alternatif bir oksidanttır. Oksidasyon proseslerinde aromatik ve doymamış bağlara sahip olan ayrışmaya dayanıklı organik ve inorganik kirleticiler üzerinde hidroksil radikaline göre sülfat radikali daha güçlü potansiyel etkiye sahiptir. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin depolama sahasına tekrar geri devrine izin verilebilir, ancak inorganik tuzların ve refrakter maddelerin birikmesi, metanogenezin mikrobiyal aktivitesini inhibe eden atık depolama biyo-reaktörünün çökmesine yol açar [5], [6]. Yerinde işlemenin özellikle sızıntı suyu sorununu giderdiği düşünülmektedir. Biyo-refrakter organik maddeler, hidroksil ve sülfat radikallerinin üretilmesiyle oksidasyon yoluyla bertarafı sağlandığından, ileri oksidasyon teknolojileri alternatif seçenekler olarak değerlendirilebilmektedir [5], [6], [7], [8].

1.2 Tezin Amacı

Sızıntı suyu gibi içerisindeki çeşitli zararlı kirleticilerden ötürü çevreye olumsuz etkisi olan bir problemi ortadan kaldırmak ya da minimize etmek için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. İleri oksidasyon teknolojileri ile sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin arıtımının yapılması günümüzde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca son zamanlarda persülfat oksidasyonu yüksek reaktif potansiyeli doğrultusunda ve çeşitli katalizör ile uygulama kolaylığını sağlaması avantajlarıyla tercih edilen ve önerilen bir yöntem olmuştur. Bu yüzden sızıntı suyu arıtımı için elektro-fenton ve elektro-persülfat teknolojilerinin kullanımı ve karşılaştırılması iyi bir araştırma olarak görülmüştür. Bu deneysel çalışmada katı atık depo sahalarından sızıntı suyu arıtma tesislerinde işlenen ve nanofiltrasyon işlemi sonrasında geriye kalan konsantrenin ileri oksidasyon yöntemleri ile kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderimi ve proses optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca cevap yüzey metodolojisi ve merkezi kompozit tasarım modelleri kullanılarak matematik modellemesi, optimizasyonu ve varyans analizi ile bulunan

giderim verimliliklerinin anlamlılığı araştırılmıştır. Sızıntı suyu ileri arıtımı için proseslerin ne kadar etkili olup olmadığını gerekli şartlar ve optimum koşullar dikkate alınarak gözlemlenip sonuçlandırılmıştır. Bu çalışmanın yapılmasındaki amaç; ön arıtımı yapılmış sızıntı sularının çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri kullanılarak daha ne kadar bir arıtım sağlanıp tekrar kullanılabilirliğini ölçmek ve prosesin matematiksel analizler ile desteklenip uygulanabilirliğini sağlamaktır. Yaptığımız çalışma neticesinde laboratuvar çalışmalarıyla ortaya çıkan sonuçların uygulanabilirliğini öngörmek ve diğer araştırmacılar tarafından bu konuyla alakalı yaptıkları çalışmalar ile örtüşüp örtüşmediği noktaları tespit etmektir.

1.3 Hipotez

Bu çalışma ile elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri yardımıyla sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantrasyonundan KOİ ve renk giderimini gerçekleştirmektir. Ek olarak, proses optimizasyonu için tanımlanan parametrelerin (oksidant dozajları, akım, başlangıç pH ve reaksiyon süresi) etkilerini incelemek ve belirlemektir. Cevap yüzey metodolojisi ve merkezi kompozit tasarım modeli kullanılarak parametrelerin KOİ ve renk giderimi için optimizasyonunu yapmak ve sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantrasyonu için etkili olan prosesi belirlemektir.

2.1 Katı Atık ve Yönetimi

Katı atık; üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeler ve arıtma çamurudur. Bir başka ifadeyle, kullanılma süresi dolan ve yaşadığımız ortamdan uzaklaştırılması gereken her türlü katı malzeme olarak da ifade edilmektedir. Hızlı nüfus ve ekonomik büyüme, kentleşme, sanayileşme ve değişen sosyoekonomik koşullar katı atık üretiminde artışa sebep olmaktadır. Katı atık yönetimi, güvenli şekilde elden çıkarılmasıyla ilgili çevresel, halk sağlığı ve estetik kaygılar taşıdığından ciddi bir konudur. Katı atıklar, küresel ısınma üzerinde önemli etkilere sahip sera gazlarını üretirler. Suyun ve toprağın kirlenmesi, istenmeyen koku oluşumu ve hastalıkların yayılması diğer kayda değer problemlerdir. Katı atıkların bertarafı ve dolaylı olarak katı atıkların biyolojik ayrışması sonucu oluşan sızıntı sularının da bertarafı için en uygun ve ekonomik yöntem düzenli depolamadır. Depolama sahalarının başarılı bir şekilde çalışması için çok fazla alan, para ve insan gücü gerektirmektedir. Kısacası, katı atık yönetimi küresel ölçekte bir sorundur ve toplumumuzda ekonomik ve çevresel bir zorunluluktur. Bu nedenle, sürdürülebilir atık yönetimi ve atık üretiminin azaltılması yönünde düşünülmesi gerekmektedir [9].

Katı atık yönetimi, katı atıkların sağlık, ekonomik, mühendislik ilkelerine uygun bir şekilde üretilmesi, depolanması, toplanması, aktarılması ve taşınması, işlenmesi ve bertaraf edilmesinin kontrolü ile ilgili disiplin olarak tanımlanabilir [10]. Gelişmekte olan ülkelerin çoğunda, belediye katı atıkları açık alanlarda, çevre için ciddi bir risk oluşturmayacak şekilde bertaraf edilmektedir. Genel olarak, büyük miktarda kentsel katı atık, herhangi bir koruyucu önlem alınmadan ve donanımlı kontroller yapılmadan, şehir yakınındaki alçak alanlara yerleştirilir [11]. Kentsel katı atık depolama sahasının etkisinin, sızıntı suyu sızmasından dolayı önemli bir toprak,

yeraltı suyu ve yüzey suyu kirlilik kaynağı olduğu düşünülmektedir [12]. Yağış, mineral ayrışması, boşaltma alanının topografyası gibi hidrolik faktörler ve biyolojik süreçler, kentsel katı atıklarının antropojenik aktiviteler ile ayrışmasında önemli rol oynamaktadır [13], [14]. Sızıntı suyu kirleticisinin yeraltı suyuna dağılması ve yayılması, kentsel katı atık ve yeraltı suyu akış düzeninin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Atık bileşenlerinin yağışlı mevsimlerde ayrışması, yeraltı suyuna sızıntı suyu bileşenlerinin sızmasını kolaylaştırmaktadır [15].

Katı atık sızıntı suları içeriği zaman geçtikçe farklı moleküler ağırlığa sahip yüksek konsantrasyonlarda kolay ayrılabilen ve ayrışamayan organik maddelerle, inorganik iyonları bünyelerinde bulundurlar [16], [17]. Bu organik atıkların ayrışması sırasında mikrobiyal aktivite sonucu ayrışma ürünleri, çözünmüş mikrobiyal ürünler ve partiküler inert organik maddelerden oluşmaktadır [18].

2.2 Sızıntı Suyu Oluşumu ve Özellikleri

Sızıntı sularının oluşmasında ana etken yağmur sularıdır. Yağış, atıklardan geçerken çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucu depolama sahasında ayrılmaya uğrayan atıktaki çözünmüş ve askıda bileşenleri bünyesine alır. Yüzeysel ve yeraltı sularının akışı ve depolama sahasında meydana gelen ayrışma da sızıntı suyu oluşumunda etkilidir. Örtü malzemesinin nem muhtevası, atığın su içeriği oluşan sızıntı suyu miktarını arttırmaktadır. Sızıntı suyu miktarı atıklara giren ve atıklar boyunca akışa geçen yağmur suyu miktarına, atık hücrelerinde oluşan biyokimyasal reaksiyonlara, depolanan atığın nem içeriğine ve atığın sıkıştırılma oranına bağlı olarak değişmektedir. Sıkıştırılma oranı, filtrasyon hızı düşürmekte ve oranın yüksek olduğu atıkların depolandığı sahalarında sızıntı suyu oluşum miktarı daha düşük olarak gerçekleşmektedir. Ek olarak, depolama sahasında meydana gelen buharlaşma miktarı da sızıntı suyu oluşum miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Kapalı/yaşlı sahalar ve işletilen/genç olarak adlandırılan sahalar bulunmaktadır. Sızıntı suları, insan sağlığını ve çevre güvenliğini tehlikeye sokabilecek olan şehir suları ve yüzey suları ile doğrudan kolayca toprağa sızarak üretilebilirler. Buna dayanarak, sızıntı oluşumu nicelik ve nitelik şeklinde yer almaktadır. Ana kaynakları olarak sızıntı suları; düzenli depolama sahası sızıntı suları, transfer istasyonu sızıntı

suları, yakma tesisi sızıntı suları, atık toplama ve ulaşım prosesinde üretilen sızıntı suları şeklindedir. Düzenli depolama sahası sızıntı suları miktarı günlük hesaplanan kaynağın 20-30% arasında yer almaktadır. Az ve çok oluşu bulunduğu yerin iklimi ve atık nemine bağlı olarak değişmektedir. 5-10% arası değer transfer edilen transfer istasyonlarında oluşabilmektedir. Yakma tesisi sızıntı suları ise neme bağlı olarak 0-20% sızıntı suyu oluşturmaktadır [19].

Sızıntı suyu özellikleri çoğunlukla atık bileşenleri, nemine ve kaynaklarına bağlıdır. Düzenli depolama sahası sızıntı suları için karakteristiğin etkileyen baskın parametre yağıştır. Yağış düzenli depolama sahasına girer ve çözünabilir kirleticileri katı fazdan sıvı faza doğru taşır. Atıktaki organik maddeler çözünabilir organik maddelere ayrışmaya başlar (örneğin uçucu yağ asitleri gibi). Sızıntı suları yalnızca yüksek konsantreye sahip organik kirleticilerden oluşmazlar ayrıca bol miktarda organik ve inorganik madde içerirler. Bunun yanı sıra zehirli ve zararlı içeriklerde bulunmaktadır. Eğer endüstriyel bir atık su ile kentsel katı atık düzenli depolama sahası atıkları ile karışırsa sızıntı suyu içeriği, endüstriyel atık kirleticilerin ayrışmasından dolayı daha kompleks bir hâl almaktadır [19].

2.2.1 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

Sızıntı suları KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), BOİ/KOİ oranı, askıda katı madde, amonyak azotu, toplam Kjeldahl azotu, pH, renk, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve ağır metaller gibi temel parametreler ile karakterize edilmektedir. Kentsel katı atık sızıntı suyu kirleticileri dört ana grupta incelenmektedir;

- Çözünmüş organik madde: KOİ, TOK (Toplam Organik Karbon), uçucu yağ asitleri, hümik ve fülvik asit gibi dirençli bileşikler.
- İnorganik makro bileşenler: Kalsiyum, magnezyum, potasyum, amonyum, demir, mangan, klorür, sülfat ve bikarbonat.
- Ağır metaller: Kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel ve çinko.
- Ksenobiyotik organik bileşenler: Evsel veya endüstriyel kimyasallardan ileri gelen düşük konsantrasyonlarda bulunan (genellikle 1mg/l'den düşük), çeşitlik aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler, pestisitler ve plastikleştiriciler içeren bileşiklerdir [20].

Bunlar dışında;

- pH: Başlangıçta 6-7 arasında iken daha sonra 7-8 olarak değişmektedir.
- Amonyak azotu: Orta dereceli düzenli depolama sahalarında yüksek konsantrasyona sahip bir karakteristik özelliktir. Düzenli depolama sahası stabil iken >1000 mg/l'dir. 160 gün çalışma periyodu boyunca bu konsantrasyon değeri 200'den 1500 mg/l'ye çıkmaktadır.
- Fosfor: Sızıntı sularında fosfor konsantrasyonu her zaman azota göre daha düşüktür. Özellikle çözünmüş fosfat formuyla bulunur. Çözünmüş fosfatın baskın formu sızıntı sularında $\text{Ca}_5(\text{OH}(\text{PO}_4)_3)$ şekliyle bulunmaktadır. Kalsiyum iyonu 7200 mg/l, alkalinite 2500 mg/l ve toplam fosfor 0-125 mg/l'dir. Sızıntı sularındaki çözünebilir fosfat içeriği kalsiyum iyonlarından ve alkaliniteden etkilenmektedir ve biyolojik arıtma içinde fosforun eksiliğine neden olurlar.
- Toplam çözünmüş katılar: Maksimum değer >1000 mg/l'dir ve bu değere 6-15 ayda ulaşılır. Tipik bir 10 ve üstü yaştaki depolama sahaları sızıntı suyu 100-400 mg/l sodyum iyonu, 50-400 mg/l potasyum iyonu ve 100-400 mg/l klorür içermektedir.
- Mikroorganizmalar: Nitrit, nitrifikasyon bakterileri, denitrifikasyon bakterileri, sülfat giderim bakterileri, metanojenik bakteriler, patojenik bakteriler ve mikroorganizmalar bulunmaktadır [19].

Genç sızıntı sularının KOİ, BOİ, BOİ/KOİ oranı, pH, amonyak azotu ve alkalinite değerleri yaşlı veya biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş sızıntı suları özelliklerinden farklılık göstermektedir. Genç depolama sahalarında depolanan atıkların sahip olduğu yüksek nem içeriği organik madde fermentasyonunu ve buna bağlı olarak yüksek miktarda uçucu yağ asidi oluşumunu hızlandırır. Uçucu yağ asidi oluşumu sebebiyle pH değerleri düşmekte ve düşük pH değerlerinde ağır metaller çözünür forma geçtiğinden ağır metal konsantrasyonları artmaktadır. Bu nedenle genç sızıntı suları yüksek BOİ, KOİ konsantrasyonları, düşük BOİ/KOİ oranı, yüksek amonyak azotu, alkalinite değerleri ve düşük oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ile karakterize edilir. Genç sızıntı sularının BOİ değerleri 167 ile 36 000 mg/l; KOİ değerleri 730 ile 52000 mg/l; BOİ/KOİ oranları 0.17 ile 0.85; pH değerleri 5.0 ile 9.3;

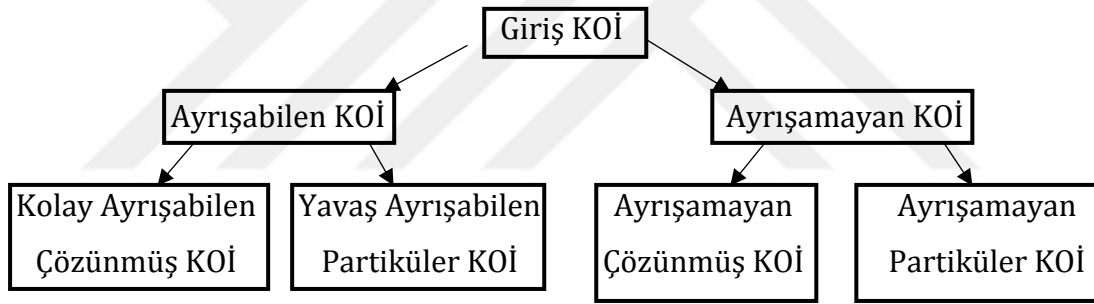
amonyak azotu değerleri 0.3 ile 13000 mg/L azot ve alkalinite değerleri 560 ile 16800 mg/L kalsiyum karbonat değerleri arasında değişiklik göstermektedir. Uçucu yağ asidi konsantrasyonu, BOİ/KOİ oranına benzer olarak depo yaşı arttıkça hızla azalmaktadır. Yaşlı sızıntı suları yüksek KOİ, düşük BOİ, düşük BOİ/KOİ oranı, yüksek pH (genellikle 7.0'nin üzerinde), oldukça yüksek amonyak azotu ve alkalinite, ve yüksek oksidasyon-reduksiyon potansiyeli ile karakterize edilir. Biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş sızıntı suları ise yaşlı sızıntı sularına benzer özellikler sergilemektedir. Bunun nedeni biyolojik arıtma ile sızıntı suyu bünyesinde bulunan büyük biyolojik olarak ayrışabilir organiklerin giderilmiş olmasıdır. Yaşlı veya biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş sızıntı suları BOİ değerleri 1 ile 2920 mg/l; KOİ değerleri 207 ile 26000 mg/l; BOİ/KOİ oranı 0.00 ile 0.17; pH değerleri 6.8 ile 9.0; amonyak azotu değerleri 5 ile 3400 mg/l azot; alkalinite değerleri 1020 ile 12300 mg/l kalsiyum karbonat arasında değişmektedir. Sızıntı suyu oluşum miktarı ve karakteristiği; depolanan atıkların nem içeriği ve tipi, sahaya özel hidrojeolojik özellikler, depo sahası dizaynı, işletme şartları, yaşı, depolanan atık içeriğinde bulunan farklı organik kirleticilerin biyolojik olarak ayrışabilirlik özelliği gibi faktörlere bağlı olarak depolama sahalarına ve iklimlere göre büyük oranda değişiklik gösterir.

2.2.2 Sızıntı Suyu KOİ Fraksiyonları

İnert organik bileşenler çoğunlukla hümik asit ve fülvik asitlerden oluşan hümik bileşenlerdir [21], [22]. İnert maddeler biyolojik ayrışmaya karşı dirençli maddelerdir. Bunlar zehirli bileşenlerden farklıdırlar, konsantrasyonları biyolojik prosesleri etkilemez, mikroorganizmalar bu bileşenleri metabolik olarak kullanamazlar, kimi zaman bu bileşenler biyolojik faaliyetler sonucu oluşmaktadır [23]. Genç ve yaşlı depo sahası sızıntı sularının biyolojik ayrışabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, genç sızıntı suları daha çok ayrışabilir olmasına rağmen, genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı sularının inert bileşenleri miktar ve yapı olarak oldukça benzer olduğu sonucuna varılmıştır [17], [23].

Toplam KOİ değeri, biyolojik olarak parçalanma özelliklerine bağlı olarak, toplam biyolojik olarak ayrışabilen KOİ ve toplam inert KOİ fraksiyonları olmak üzere iki ana alt gruba ayrılabilir. Bu fraksiyonlar da kendi aralarında alt gruplara

ayrılabilirler (Şekil 2.1). İnert KOİ bileşeni, çözünmüş inert ve partiküler inert KOİ olmak üzere iki alt grupta incelenebilmektedir. Ayrışabilen KOİ fraksiyonu ise, organik maddenin ayrışma hızına bağlı olarak hızlı ayrışabilen çözünmüş KOİ ve yavaş ayrışabilen partiküler KOİ olarak iki sınıfta incelenebilmektedir. Kolay ayrışabilen çözünmüş KOİ, mikroorganizmalar tarafından çok hızlı bir şekilde ayrıştırılmaktadır. Yavaş ayrışabilen partiküler KOİ'nin ise mikroorganizmalar tarafından metabolize edilmeden önce hücre dışı enzimler vasıtasıyla daha basit kimyasal birimlere ayrılması gerekmektedir. Şekil 2.1'de KOİ alt bileşenleri verilmiştir [17]. Atıksuyun biyolojik olarak ayrışabilen KOİ fraksiyonu, TBOİ (Toplam Biyolojik Oksijen İhtiyacı) metoduna göre belirlenebilir. TBOİ yaklaşımı, partiküler organik maddelerin biyolojik oksidasyon prosesi tamamlandığında hidrolize oldukları kabulüne dayanır. Farklı özelliklere sahip evsel atıksularda yapılan deneylerde bu sonuç doğrulanmıştır. Bu nedenle TBOİ, biyolojik olarak ayrışabilen KOİ'ye eşit kabul edilmektedir.



Şekil 2.1 Sızıntı suyundaki KOİ alt fraksiyonlarının dağılımı

2.3 Sızıntı Suyu Arıtımı

Katı atık düzenli depolama sahalarındaki en önemli hususlardan biri sızıntı sularının arıtımıdır. Sızıntı suyu arıtma sistemlerinin dizaynında dikkate alınan en önemli husus sızıntı suyunun miktarı ve kalitesidir. Sızıntı suyunun tek bir yöntemle arıtılması oldukça zordur, çünkü kompleks bir atık su olan sızıntı suyunun karakteri depolanan atığa, sıkıştırma derecesine, depo yaşına ve dizaynına, mevsime ve iklim şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sızıntı suyu arıtma sisteminin seçiminde, sızıntı suyunun karakteri, depo yaşı, deşarj kriterleri, arıtma sisteminin verimi, sızıntı suyu debisi, yatırım ve işletme maliyetleri, kalifiye eleman ihtiyacı, yer ihtiyacı gibi parametreler göz önüne alınmalıdır [24]. Sızıntı sularının arıtımında uygulanan prosesler, biyolojik metotlar (aerobik, anaerobik), fiziko-kimyasal metotlar (kimyasal arıtma, oksidasyon, adsorpsiyon, amonyak sıyırma) ve bu proseslerin birkaçının birlikte uygulandığı kombine sistemler olarak sayılabilir. Biyolojik arıtma prosesi genellikle bu kombinasyonun ilk basamağını oluşturur ve devamında fiziko-kimyasal metotlar gelir [25]. Kirletici bileşenlerin biyolojik arıtmaya karşı direnci, kompozisyonu, konsantrasyonu, organik ve inorganik maddelerin konsantrasyonu arıtma prosesi seçiminde önemli parametrelerdir. Sızıntı suyu arıtma yöntemleri ve uygulama alanları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri [26]

	Arıtma Tekniği	Uygulama Alanı	Yorumlar
Biyolojik Prosesler	Aktif Çamur	Organiklerin giderilmesi	Köpük kırıcı gerekebilir, ayrı bir arıtma gerekebilir.
	Ardışık Kesikli Reaktörler	Organiklerin giderilmesi	Aktif çamur ünitesine benzer, düşük debiler için uygundur.
	Havalandırmalı Stabilizasyon Havuzları	Organiklerin giderilmesi	Geniş alan ihtiyacı vardır.
	Çöktürme	Metallerin ve bazı iyonların giderilmesi	Çamur üretimi, muhtemelen tehlikeli atık olarak giderilmesi gerekir.

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri devamı [26]

Kimyasal Prosesler	Nötralizasyon	pH kontrolü	Birçok sızıntı suyunda sınırlı uygulanabilirliği
	Çöktürme	Metallerin ve bazı iyonların giderilmesi	Çamur üretilir, muhtemelen tehlikeli atık olarak giderilmesi gerekir
	Oksidasyon	Organiklerin giderilmesi ve bazı inorganik türlerin detoksifikasyonu	Seyreltik atıklarda çok iyi sonuç verir, Klorinin kullanılması klorlu hidrokarbonların oluşmasına sebep olur
Fiziksel İşlemler	Çöktürme/Yüzdürme	Askıda maddelerin giderimi Yağ ve gres giderimi	Yalnız kullanılması sınırlı, farklı bir arıtma sistemiyle birlikte kullanılabilir
	Filtrasyon	Askıda maddelerin giderimi	Son adım olarak kullanışlı
	Adsorpsiyon	Organiklerin giderilmesi	Sızıntı suyuna bağlı olarak maliyeti değişkendir
	İyon değiştirme	Çözünmüş organiklerin ve iyonların giderilmesi	Son adım olarak kullanışlı

2.3.1 Biyolojik Arıtma

Çözünmüş organik madde içeriği yüksek atık sular için en etkili arıtma yöntemi biyolojik arıtmadır. Havalı ve havasız ortamda uygulanan biyolojik proseslerin seçiminde atık suyun kuvvetliliği en önemli husustur. Aerobik proseslerde mikroorganizmalar enzimler aracılığıyla moleküler oksijeni elektron alıcısı olarak kullanır ve enerji üretirler. Anaerobik proseslerde ise elektron alıcısı nitrat, sülfat ve karbondioksit gibi inorganiklerdir [26]. Anaerobik arıtmada organik ve bazı inorganik maddeler yeni hücre sentezi veya enerji kazanma amacıyla mikroorganizmalar tarafından kullanılarak nihai ürünlere dönüştürülür. Biyolojik arıtmanın verimi, atık suyun biyolojik olarak ayrışabilir fraksiyonuna bağlıdır. Aerobik veya anaerobik biyolojik arıtma sistemleri, güvenilir, basit ve maliyetinin düşük olmasından dolayı yüksek organik kirlilik içeren sızıntı suyu arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [24], [27], [28], [29].

➤ Aerobik Arıtma

Aerobik biyolojik arıtma prosesleri; lagünler, aktif çamur sistemleri, biyodiskler, ardışık kesikli reaktörler, nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri ve damlatmalı filtreler olarak sayılabilir. Aktif çamur sistemlerinde elektron vericisi olarak kullanılan organik karbon, biyokimyasal süreçlerle elektron alıcısı oksijen ve

nütrient varlığında mikroorganizmalar tarafından nihai ürünlere (CO_2 ve H_2O) ve yeni biyokütleye dönüştürülür. Ardışık kesikli reaktörler, havalandırma ve çöktürmenin tek reaktörde gerçekleştiği doldurma, reaksiyon, çöktürme, boşaltma ve dinlenme döngülerinden oluşan bir aktif çamur sistemidir. Lagün yöntemi, atık su arıtımında ekonomik ve verimli bir alternatiftir. Yatırım ve işletme maliyetleri oldukça düşüktür. Çamurların sudan çökerek ayrılmasını sağlamak için, arıtılan sular lagünden sonra bir son çöktürme havuzuna veya ikinci bir lagüne gönderilmektedir. Organik madde içeriği çok yüksek atık sular, besi maddesi ilavesi olmadan, yüksek oranda havalandırma işlemi yapmadan ve düşük hidrolik bekleme süresi ile aerobik olarak arıtilamazlar. Havalandırmalı lagünlerde arıtılan atık suların çoğu yüksek molekül ağırlıklı biyolojik olarak arıtilamayan organik maddeler ihtiva ederler [30].

➤ **Anaerobik Arıtma**

Anaerobik atık su arıtma sistemlerinde ilk olarak kompleks organik moleküller, asit üreten bakteriler tarafından uçucu yağ asitlerine (başlıca, asetik, propiyonik ve bütirik asit) dönüştürülür daha sonra uçucu yağ asitleri metan bakterileri tarafından tüketilerek CO_2 ve CH_4 üretilir.

Kompleks organik maddelerin anaerobik ayrışması, 6 safhada tamamlanır [31];

1. Proteinler, karbonhidratlar ve lipitler gibi biyo-polimerlerin hidrolizi,
2. Aminoasitlerin ve şekerlerin fermentasyonu,
3. Alkollerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik ayrışması,
4. Uçucu yağ asitleri (asetat hariç) gibi ara ürünlerin anaerobik ayrışması,
5. Asetatın metana dönüşümü,
6. Hidrojenin metana dönüşümü.

Anaerobik proseslerde çamur üretimi aerobik proseslere göre oldukça azdır. Anaerobik prosesler daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve yan ürün olarak metan gazının elde edilebilmesi önemli bir avantaj sağlar [32]. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik içerikli konsantre atıkların (evsel atık sular, süt, bira, gıda ve kâğıt endüstrisi atık suları, sızıntı suları vb.) arıtımında işletme giderleri açısından anaerobik prosesler daha avantajlıdır. Diğer taraftan, anaerobik prosesler çevresel

parametrelere karşı çok duyarlı olup, uzun hidrolik bekletme süresine ve yüksek işletme sıcaklığına ihtiyaç duyarlar. Anaerobik atık su arıtımının dezavantajları, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, devreye alma süresinin uzun olması, işletme zorlukları, organik yükteki salınımlara ve zehirli maddelere karşı hassas olmasıdır [31].

2.3.2 Fiziko-Kimyasal Arıtma

Sızıntı suları içerisinde bulundurduğu çeşitli organik ve inorganik bileşenlerden ötürü deşarj standartlarını sağlamak amacıyla birçok fiziksel ve kimyasal veya bunların kombinasyonları şeklinde arıtmak gerekmektedir [33]. Literatürde bu konuyla alakalı kapsamlı araştırmalar bulunmaktadır. Aşağıda bu konuyla alakalı yöntemler kısaca özetlenmiştir:

➤ Evaporasyon

Evaporasyon yani buharlaştırma sistemleri, düşük maliyette ve kalifiyesiz iş gücü ile atık su arıtımında kullanılacak en basit metotlardan biridir. İklim şartları ve meteorolojik şartlar buharlaştırma sistemlerinde atık su biyodegradasyonunu etkilemektedir. Atık su depolaması süresince sistemlerde doğal buharlaştırma altında su hacmi azalması, mikrobiyolojik flora ile organik ve inorganik bileşiklerin ayrışması ve mineralizasyonu, bazı bileşiklerin buharlaşması ve son olarak toprak tabakası boyunca atık suların sızması gibi farklı prosesler meydana gelmektedir [34].

➤ Koagülasyon – Flokülasyon

Koagülasyon, küçük partiküllerin makul bir sürede çözeltiden ayrılacak kadar büyük floklar oluşacak şekilde birbiriyle bağlandığı bir prosestir. Katyonik, non-iyonik ve anyonik polielektrolitler ya koagülant yardımcısı ya da flokülantlar olarak tanımlanmaktadır. Koagülant polimerlerin, adsorpsiyon prosesi ve partikül yüzey yükü nötralizasyonu ile negatif olarak yüklü partiküllerin koagülasyonunu arttırdığı tahmin edilmektedir. Çözeltideki polielektrolit konsantrasyonu belli bir limitin üzerinde arttırıldığında, partikülün bütün yüzey yükü pozitif olabilir ve emülsiyon yeniden stabilize olabilir. Koagülant yardımcısı polielektrolitlerin hem partiküllere adsorpsiyonuyla hem de partikül ve elektrolit arasında köprülerin oluşumuyla,

süspansiyonları destabilize ettiklerine inanılmaktadır [35]. Kireç, alüm, demir (III) klorür, demir sülfat gibi metaller ile koagülasyon su/atık su arıtımında kapsamlı olarak kullanılmaktadır. Kireç, ucuz ve kolaylıkla elde edilebilmesine rağmen, kireç ile koagülasyon genellikle çeşitli dezavantajlara sahiptir:

1. Çözelti pH'ı ve sertliğin artması,
2. Düşük KOİ giderim kapasitesi (tipik olarak 20-40% arasında)
3. Oldukça fitotoksik ve kolayca uzaklaştırılamayan fazla hacimde çamur üretimine yol açan yüksek dozajlara gereksinim,
4. Verimi arttırmak için flokülasyon ile birleştirme gereksinimidir [36], [37].

Kimyasal maddelerin ilavesine dayanan koagülasyon ve flokülasyon gibi fiziko-kimyasal metotlar çözülebilir kirleticileri ve kolloidal partikülleri katı bir atığa dönüştürmektedir [38]. Bu metotlar, başka çevresel problemlere neden olan büyük miktarda çamur üretmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon gibi fizikokimyasal prosesler sadece kısmi bir çözüm sunmakta ve yasal gereksinimleri sağlamak için bu proseslerden sonra ikinci bir arıtım prosesi yer almalıdır [39].

➤ **Aktive Edilmiş Karbon Adsorpsiyonu**

İleri sızıntı suyu arıtma proseslerinden biridir. KOİ'nin 50-60% oranında giderimi söz konusudur. Eğer kireç taşı kullanılırsa bu değer 80%'ne çıkabiliyor. KOİ/g aktif karbon 3.0-3.2 mg/g'dır. Aktive edilmiş karbon dozajı 800-1200 g/m³tür. Yüksek maliyet en önemli engeldir. Biyolojik arıtımından sonra aktif karbon adsorpsiyonu ile yumaklaştırma-çöktürme birleştirildiğinde daha düşük değerde çıkış KOİ elde edilir.

➤ **Mekanik Buhar Kompresörü**

Fiziko-kimyasal bir sızıntı suyu arıtım prosesidir. Filtrasyondan sonra mekanik buhar kompresörü ham sızıntıyı besler, sonuçta buharlaşan sızıntı yoğuşur ve daha sonra arıtılan iyon değişim sistemi boyunca amonyak giderilir. Buharlaşmadan sonra kalan yoğuşmayan gazlar asit ve alkali arıtım sonrası standarda ulaşır. Daha düşük enerji tüketimi, daha iyi çıkış kalitesi ve daha elverişli işletme yönetiminden dolayı MBK prosesi kimyasal atık su konsantrasyonu ve saf su üretimi ile organik

atık su ve yüksek inorganik tuzların arıtımı için kullanılır. Ama yüksek enerji tüketimi ve ağır artışı MBK prosesi sızıntı suları arıtımında engellenmiştir.

➤ **Magnezyum Amonyum Fosfat Prosesi**

Sızıntı sularındaki amonyak azotu bu yöntem ile etkili bir şekilde giderilir. Ama saf kimyasal çökeltisi oldukça pahalıdır ve mühendislikte uygulanabilme imkânı yoktur. Yüksek sıcaklık termal ayrışmayla geri dönüştürerek kullanılan struvit ham malzemenin geri dönüşümü mümkündür.

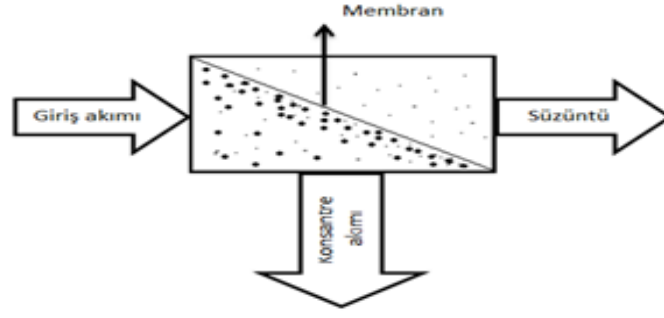
➤ **Kimyasal Oksidasyon Prosesleri**

Sızıntıdaki kirleticilerin mineralizasyonu ve oksidasyonunun direkt olarak kirleticide azaltılmasını sağlarlar. Kalsiyum hipoklorit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, potasyum permanganat (KMnO_4) ve ozon (O_3) oksidant olarak kullanılan maddelerden bazılarıdır. Kalsiyum hipoklorit oksidant olarak seçildiğinde KOİ giderim verimi 50%'den daha azdır. Ozon için KOİ giderim verimi 50%'nin altında olmasına rağmen, çamur oluşumu yoktur.

2.3.3 Membran Arıtma Prosesleri

Ekonomik açıdan yüksek kalitede ve çevreye daha az zararlı etkisi olacak şekilde atıklar bertaraf edilmeli ve depo sahaları bunlara uygun tasarlanmalıdır. Fakat düzensiz depolama sahaları dolayısıyla ciddi çevresel probleme yol açan ve doğrudan deşarj edilemeyen sızıntı suları oluşmaktadır. Bu sızıntı sularının fiziksel/kimyasal ve biyolojik arıtmaları dışında membran teknolojileri ile arıtmaları da mevcuttur. Sızıntı sularının içerisinde bulunan partiküler veya kolloidal yapıdaki organiklerin azaltılması için membran prosesleri araştırmalarda oldukça fazla kullanılan yöntemlerden biridir.

Membran proseslerde üç faz söz konusudur. Bunlar, besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I. fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir [40]. Şekil 2.2'de membran proseslerinin diyagramı şematize edilmiş bir şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Membran proses diyagramı

Membranlar sürücü kuvvet tipine göre; basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Tablo 2.2’de atık su arıtımında kullanılan membranların performans özellikleri verilmiştir [41]. Çevre Mühendisliğinde, en çok uygulama alanı bulan yöntem basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar gözenek çaplarına göre;

- Mikrofiltrasyon,
- Ultrafiltrasyon,
- Nanofiltrasyon,
- Ters Osmoz olarak gruplandırılmaktadır.

Tablo 2.2 Atıksu arıtımında kullanılan membranların performans karakteristiği

Membran Prosesler	Por çapı	Tipik işletme aralığı (µm)	Tipik akı değeri (L/m ² /gün)	Tipik İşletme Basıncı (kPa)
Mikrofiltrasyon	Makroporlar (> 50 nm)	0.08-2	405-1600	7-100
Ultrafiltrasyon	Mezoporlar (2-50 nm)	0.005-0.2	405-815	70-700
Nanofiltrasyon	Mikroporlar (<2 nm)	0.001-0,01	200-815	500-1000
Ters osmoz	Yoğun (<2 nm)	0.0001-0.001	320-490	850-7000

➤ Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranı, askıda katı maddeleri ve bazı kolloid malzemeleri besleme suyundan ayıran bir prosestir. Diğer membran prosesleri için ön arıtım veya kimyasal arıtmımlarla birlikte kullanılabilir fakat yalnız başına

kullanılmamaktadır. Sadece Polonya’da yapılan bir çalışmada MF ön filtrasyon aşaması olarak kullanılmış ve KOİ giderimi 25-35% olarak bir başarı kaydedilmiştir. Mikrofiltrasyon membranları, membran direnci düşük olduğu için, düşük basınç altında işletilmekte ve ortalama olarak 2 bara kadar olan basınçlarda çalıştırılmaktadırlar. Mikrofiltrasyon gözenek çapı 0,1 – 10 µm arasındadır [42]

➤ **Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon membranları, 0,1 – 0,01 µm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır ve mikrofiltrasyonda olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlar askıda katı, kolloid, protein, bakteri gibi makromoleküller yerine sadece küçük moleküller örneğin sızıntı sularındaki inorganik tuzlar ve mikromolekül organiklere ulaşabilir. UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. Ultrafiltrasyon membranlarıyla 1 – 10 bar basınç farkı arasında çalışılır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar, ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır [43]. Ultrafiltrasyon membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1000 – 100000 D (Dalton) = kg/kmol arasındadır [44]. Organik maddeleri parçalara ayırmak için sızıntı suyunda verilen organik kirleticilerin moleküler baskın kütleleri değerlendirmek/ölçmek için ultrafiltrasyon kullanılır. Ultrafiltrasyonun ters ozmozdan önce ön arıtım prosesi olarak etkili olduğu söylenmektedir. Ultrafiltrasyon, ters ozmozun kirlenmesine neden olan daha büyük molekül ağırlığına sahip bileşenleri uzaklaştırmak için kullanılır.

➤ **Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon, özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır, boşluk çapı açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alırlar. Ters osmoz membranlara göre nanofiltrasyonlar daha düşük işletme basınç ihtiyacına ve daha düşük bir enerji tüketime sahipken daha yüksek bir membran akışına sahiptir (yüksek tuz konsantrasyonu ve düşük basınç şartları altında). Ters

osmozda 150 D (kg/kmol) değerinden daha büyük molekül ağırlıklı organik maddeler tutulabilir. Bu ayırma sınırı nanofiltrasyon membranları için 200 D (kg/kmol) değerinin üstündedir. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen, daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direktten dolayı, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyondan daha yüksek basınçlarda işletilirler. Gözenek çapı 0,0005 – 0,007 µm boyutunda olan nanofiltrasyon membranları ile 10 – 20 bar arasında çalışılır [44], [45], [46].

Nanofiltrasyon membranlarının önemli ve farklı bir özellikleri iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir [47]. Nanofiltrasyon membranları ile iki değerlikli iyonların giderimi tek değerlikli iyonların giderimine göre daha yüksek olmaktadır [45]. Nanofiltrasyon, sızıntı sularının arıtımı, gıda endüstrisi, eczacılık ve diğer alanlarda kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon teknolojisi organik, inorganik ve mikrobiyal içerikli maddelerin kontrolü gibi karmaşık su kalite konularına bakış açısı kazandırmak için önerilir [48]. Çoğu yapılan çalışmalarda nanofiltrasyon işlemi uygulanmış sızıntı sularında 60-70% KOİ giderimi ve 50% amonyak giderimi raporlanmıştır. Eğer nanofiltrasyon ile fiziksel metotlar kullanıldığında bu durum 70-80% KOİ giderimiyle birlikte sızıntıdan refrakter maddelerin giderimi de gözlemlenmiştir [4], [49].

➤ **Ters Ozmoz**

Sızıntı sularının arıtılmasında kullanılan yeni prosesler arasında en fazla etkili ve sözü geçenlerden biridir. Geçmişte laboratuvar ve endüstriyel boyuttaki birçok çalışmada sızıntı suyundan kirleticileri ayırmada ters ozmoz performansı başarılı olmuştur. Verimli bir KOİ ve ağır metal giderim verimleri raporlanmıştır. Ters ozmoz yarı geçirimli membrandır ve sızıntı suyu arıtımı için kullanılır ve sızıntı suyundaki daha büyük tanecikleri, molekülleri ve iyonları giderir. İki katmanlı ters ozmoz sızıntı suyu için kullanılır. İşletme basıncı 36-60 bar ve filtreleme kapasitesi 15 l/m²/sa'tir. Ozmoz olayı, suyun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması sonucu meydana gelir. Farklı konsantrasyonlardaki (veya saf çözücü ve çözelti) iki çözelti

yarı geçirgen membran ile ayrıldığı zaman, ozmotik basınç yükselir. Örneğin, biri çözücü için geçirgen olmasına rağmen çözeltiye karşı geçirgen olmayabilir. Su ozmotik basınç ile ozmotik denge sağlanana kadar, saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanması durumunda ise su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçmektedir. Bu olay, yani suyun daha fazla konsantre olan çözüldenden, yüksek basınç ile seyreltilmiş az konsantre çözeltiye doğru akması Ters Ozmoz olarak adlandırılır [42].

2.4 Membran Konsantreleri

Basıncılı membranların en büyük dezavantajlarından bir tanesi konsantrenin ek bir arıtım gerektirmesidir [50], [51]. Membran konsantresi ham besleme suyuunda bulunan kirleticilere ilave olarak ön arıtma proseslerinde kullanılan kimyasalları da içermektedir [51], [52]. Membran konsantresinin içeriği uygulanan membran teknolojisine, besleme suyu kalitesine, ön arıtma metoduna, membran temizleme prosedürlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Membran konsantresinin hacmi ise su kaynağına ve uygulan membran sistemine bağlı olarak besleme suyunun 10%'u ile 60%'ı arasında değişmektedir [51], [53].

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran konsantreleri ağırlıklı olarak askıda katı madde, bulanıklık, makromoleküller içerirken, NF ve TO membran konsantrelerinde sertlik, çok küçük moleküller, sentetik organik bileşikler ve sülfat ve fosfat gibi iyonlar bulunmaktadır [41]. Genel olarak konsantrenin kirletici konsantrasyonları besleme suyuundaki konsantrasyonun iki veya daha fazla katı olabilir. Membran konsantresi kalitesinde değişimler besleme suyu karakteristiği ile doğrudan ilgilidir.

Membran teknolojilerinde karşılaşılan en büyük problemlerinden biri yüksek maliyet diğeri de konsantrenin arıtımıdır. Gelişen teknolojilere bağlı olarak maliyet gün geçtikçe azalmaktadır. Ancak konsantrenin arıtımı bertarafı çok önemli bir dezavantajdır. Konsantreler içerik olarak yüksek tuzluluk konsantrasyonlarının yanında ön arıtma proseslerinde kullanılan kimyasalları ve besleme suyu içeriğinde bulunan tehlikeli bileşikler bünyelerinde bulundurmaktadır. Alıcı ortam üzerinde

membran konsantresinin etkisi; alıcı ortam karakteristiklerine, konsantrenin karakteristiğine, deşarj miktarı, deşarj basıncı gibi faktörlere bağlıdır [51], [54].

Membran konsantrelerinin arıtımında iki seçenek vardır: konsantrenin hacmini azaltmak ve herhangi bir arıtma yöntemi ile spesifik bileşiklerini giderimini sağlamak [50]. Birinci seçenekte depolanması veya yakılması gereken çamur veya katı atık oluşmaktadır. Spesifik kirleticilerin gideriminde oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon, iyon değiştirme gibi çeşitli prosesler uygulanabilir. İkinci alternatif sonucu tekrar kullanılabilir veya alıcı ortama deşarj edilebilir arıtılmış atıksu meydana gelmektedir.



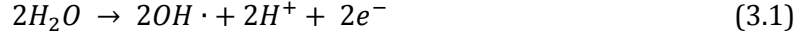
3.1 Elektro-Kimyasal Prosesler

Elektrokimyasal bir tepkimede yük, elektrotla iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör; bir güç kaynağı, bir iletken elektrolit, bir katot ve bir anottan meydana gelmektedir. Anotta yük, reaktif türlerden elektroda geçmek suretiyle oksidasyonu artırırken katotta ise yük, tepkimeye giren türlere geçmek suretiyle oksidasyon azalmaya sebebiyet vermektedir. Oksidasyondaki değişimler türlerin formlarının ve kimyasal niteliklerinin değişmesine neden olmaktadır [55]. Sözü edilen bu metot özellikle endüstriyel atık sularda inorganik ve organik yapıli kirletici maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaya başlanmıştır. BOİ, KOİ, AKM ve renk parametrelerinin değerlerinin azaltılabileceğı görölerek geliştirilmiştir [55], [56]. Elektrokimyasal proseste direkt ve indirekt oksidasyon olmak üzere iki oksidasyon faaliyeti mevcuttur. Direkt oksidasyon faaliyeti anodik yüzeylerde gerçekleşirken indirekt oksidasyon faaliyeti elektrokimyasal proseslerde meydana gelen güçlü oksidant maddelerle meydana gelmektedir [57].

3.1.1 Direkt Oksidasyon

Bu oksidasyon işlemi sistemde kullanılacak elektrotların (anot-katot) yüzeyinde meydana gelmektedir. Oksidasyon tepkimeleri ile organik yapıli kirletici maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu proseste önemli kısım anot kısmıdır. Anot materyali olarak; Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, IrO₂, TiO₂, cam karbon, poroz karbon, fiber karbon, Fe, Al, Pt, Ti gibi maddeler kullanılmaktadır. Katot materyali olaraksa genelde Pt, Ti ve çelik kullanılmaktadır [58], [59]. Bu oksidasyonda katalitik aktivitesi yüksek anotlar yardımıyla suyun hidrolizi sağlanır ve (3.1) eşitliğı kullanılarak OH⁻ radikalleri oluşur.

Organik kirleticilerin ayrışması organik kirletici maddelerin bu radikalleri absorblaması suretiyle meydana getirilmektedir [55], [59].



Bir diğerk oksidasyon mekanizması da yüksek klorür konsantrasyonlarında görölmektedir. Klorür konsantrasyonları anotta yüksek elektro-katalitik aktiviteyle meydana gelmektedir. Serbest klorun anot yüzeyinde su ile tepkimesinde H⁺ iyonları ile hipokloröz asit (ClOH) oluşmaktadır. Böylece hipokloröz asit organik maddelerin parçalanmasında önemli bir rol oynamaktadır [55], [60]. Organik kirlilik türü, katalitik aktivite, akım yoğunluğu ve difüzyon oranı direkt oksidasyon oranını etkileyen parametrelerdir [55].

3.1.2 İndirekt Oksidasyon

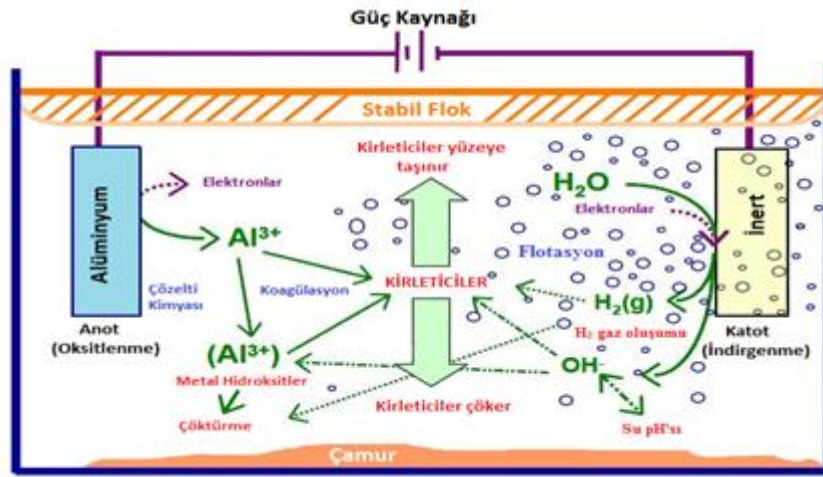
Bu oksidasyon işlemi elektrot yüzeyinde ya da yakınında değil, elektrotlar arasında bulunan su ortamında gerçekleşmektedir [61]. İndirekt oksidasyonda organik maddelerin daha küçük olan bileşenlere parçalanması, direkt oksidasyonda oluşan radikallerin ayrışmalarıyla oluşmuş birincil (O₂, Cl₂ gibi) ve ikincil (H₂O₂, O₃, ClO₂ gibi) oksidantların su ortamına difüze olmalarıyla gerçekleşmektedir. İndirekt oksidasyonun gücü pH, sıcaklık ve difüzyon oranına bağlıdır [55], [60].

3.1.3 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, elektrokimyasal arıtmada kullanılan yaygın bir prosestir. EC prosesi, atıksudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi, böylece stabil çözelti oluşturarak atık sudan ayrılması prensibine dayanır. EC prosesinde elektro koagülasyonla birlikte elektro flotasyon ve elektro oksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır. Bu durum, giderim verimine olumlu etki etmektedir [62]. Koagülasyon işlemleri, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ iyonlarının kimyasal madde şeklinde ilavesi yapılarak gerçekleştirilirken, elektro koagülasyon anot materyali olarak seçili Fe veya Al metalinin elektroliz sırasında çözünerek ortama geçmesiyle gerçekleşmektedir [63].

Literatürde karbon, yumuşak çelik, grafit, titanyum, demir ve alüminyum gibi farklı elektrotlar kullanılmaktadır. Uygulama şartlarında kirlilik giderimin de başarılı ve çok verimli olan demir ve alüminyum olduğu görülmektedir [64]. Gıda, yağ, maden üretim işlemleri atık suları, kâğıt endüstrisi, boya, zeytin işleme prosesi, tekstil endüstrisi, arsenik ve nitrat içerikli atık sular, tabakhane atık suyu ve krom içerikli atık sular gibi birçok atık suyun arıtımında elektro koagülasyon prosesi kullanılmaktadır.

EC reaktörü, basit olarak anot ve katot elektrotun bulunduğu elektrolitik hücre ile anot ve katot elektrotların bağlandığı DC güç kaynağından oluşmaktadır. Elektro koagülasyon prosesinde arıtım mekanizması, ortamın kimyasal özelliği, iletkenlik, pH, partikül boyutu, arıtılacak maddenin kimyasal özellikleri ve miktarı tarafından belirlenir [65]. Şekil 3.1’de elektro koagülasyon prosesi temel bileşenleri ve kirlenici giderim mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 3.1 EC prosesi bileşenleri ve kirlenici giderim mekanizması [66]

Elektro koagülasyonda yaygın olarak demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların uygulanabilirliklerinin kanıtlanmış olmasının yanında ucuz ve kolay temin edilebilir olmaları tercih sebebidir [67]. Bir elektroliz hücresinde anot ve katotta gerçekleşen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
▪ Anot elektron verir.	▪ Katot elektron alır.
▪ Anotta yükseltgenme	▪ Katotta indirgenme
▪ Anodik çözünme: $(Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-)$	▪ Katodik birikme: $(Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu)$
▪ Anyonlar anotta toplanır.	▪ Katyonlar katotta toplanır.
▪ Anolit bölge oluşur.	▪ Katolit bölge oluşur.
▪ Anot oksijen: $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$	▪ Katotta hidrojen: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
▪ Klor var ise: $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	▪ Gazın indirgenmesi: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Demir anot olarak kullanıldığı zaman, elektrolitik sistemde $Fe(OH)_n$ ($n=2$ ya da 3) demir hidroksitler oluşturur. Metal hidroksitlerin oluşumu, (3.2-3.9) eşitlikleri kullanılarak iki mekanizma şeklinde gösterilmektedir.

1. Mekanizma:

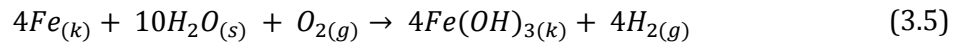
Anot için;



Katot için;

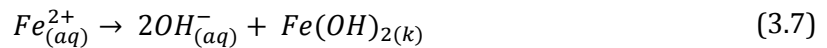


Sonuç;

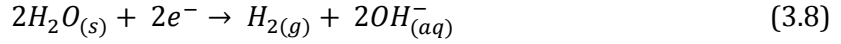


2. Mekanizma:

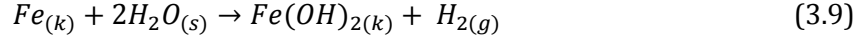
Anot için;



Katot için;



Sonuç;



Elektro koagülasyon prosesinde oluşacak ve kirleticilerin gideriminde etkin rol alacak metal hidroksitlerin türü ortamın pH'ı tarafından belirlenmektedir. Demir elektrotların kullanılmasıyla pH 7-10 aralığında monomerik $Fe(OH)_3$ oluşur, pH 3.5-7 aralığında oluşan kompleksler ise polimerleşme eğilimindedir ve polimerik türler $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(H_2O)^{2+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ ve pH 10'un üzerinde polimerik olan $Fe(OH)^{4-}$ oluşmaktadır [68].

3.2 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($OH\cdot$) üretilmesi prensibine dayanan, ortam sıcaklığı ve basınçlı su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali ($OH\cdot$), ozon (O_3) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2) daha hızlı reaksiyona giren ve büyük ölçüde arıtma maliyetlerini güçlü, seçici olmayan kimyasal oksidanttır [69]. Çoğu ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan $OH\cdot$ radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. İleri oksidasyon proseslerinde, oksidantın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşmektedir. Bu proseslere ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanıldığı kombine yöntemlerle (UV/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/TiO_2) oksidasyon örnek olarak verilebilir. Bu yöntemlerde gerçekleşen reaksiyonlar hedef bileşiğin bir yükseltgenle doğrudan reaksiyonu şeklinde olabildiği gibi hedef kirletici maddenin doğrudan fotolizi ya da oluşturulan geçici radikaller (süperoksit, hidroksil, karbonat radikalleri) ile reaksiyonu şeklinde olabilmektedir. $OH\cdot$ radikali gibi oldukça reaktif

ara ürünlerin oluşturulduğu ileri oksidasyon yöntemleri suda mevcut organik kirleticileri gidermede etkili yöntemlerdir.

İleri oksidasyon prosesleri birçok organik kirletici ile adeta rastgele reaksiyona giren oldukça reaktif serbest radikallerin üretimine dayanmakta ve kirletici ya kısmi oksidasyonla daha az zehirli ve biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ara ve/veya son ürünlere dönüştürülmekte ya da mineralizasyonu sağlanmaktadır. Bu nedenden dolayı, endüstriyel kaynaklı zehirli ve inert kirleticilerin gideriminde ve detoksifikasyonunda, organik maddelerin zincir reaksiyonlar sonucu oluşan serbest radikaller ile oksidatif arıtımına dayanan İOP uygulamaları giderek önem kazanmaktadır. Bazı türlerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Çeşitli oksidantların oksidasyon potansiyelleri

Tür	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Florin	3.03
Hidroksil Radikali (OH $\cdot$)	2.80
Sülfat Radikali (SO $_4$)	2.60
Ozon (O $_3$)	2.07
Persülfat İyonu (S $_2$ O $_8^{2-}$)	2.01
Hidrojen peroksit (H $_2$ O $_2$)	1.78
Perhidroksil Radikali (HO $_2$)	1.70
Permanganakt (MNO $_4$)	1.98
Klordioksit (ClO $_2$)	1.57
Hipokloröz asit (HOCl)	1.49
Klor (Cl)	1.36

İleri oksidasyon prosesleri tanımı altında birçok proses yer almaktadır. Bu sistemlerin çoğu güçlü oksidantların, geçiş metal iyonlarının, ışınların kombinasyonu ile gerçekleştirilir. Sülfat radikali ile ileri oksidasyon son yıllarda gelecek vaat eden arıtım proseslerinden biridir. İleri oksidasyon prosesleri Tablo 3.3’te belirtilmiştir.

Tablo 3.3 İleri oksidasyon prosesleri

İleri Oksidasyon Prosesleri			
Hidroksil radikali ile gerçekleşen reaksiyonlar		Sülfat radikali ile gerçekleşen reaksiyonlar	
Fotokimyasal	Kimyasal	Fotokimyasal	Kimyasal
Fotoliz	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotokimyasal Aktivasyon	Sıcaklık ile Aktivasyon
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Radyoliz		Geçiş metali ile Aktivasyon
O_3/UV	Sonoliz		
UV/TiO_2	Elektron Işınlanması		
Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+} \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)			

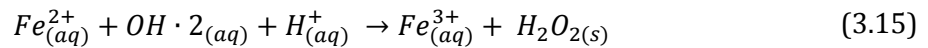
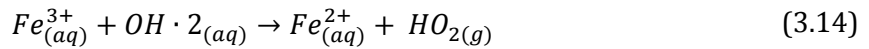
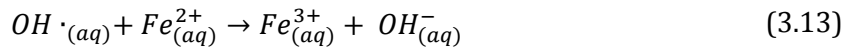
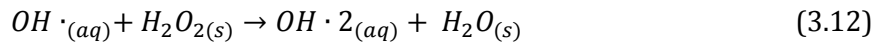
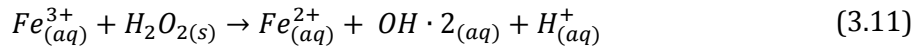
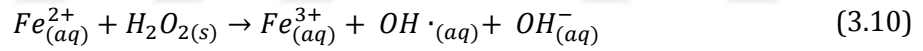
3.2.1 Elektro-Fenton Prosesi

Biyolojik prosesler atık su arıtımında daha ekonomik olmalarından dolayı tercih edilmektedir. Fakat atık su ortamında toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin bulunması halinde biyolojik prosesler görevlerini yapamamaktadırlar. Sözü edilen bu tür atık sularda BOİ, KOİ ile kıyaslandığında çok küçüktür ve bundan dolayı bu atık sular biyolojik arıtıma uygun değildirler. Fiziko-kimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) bu atık suların arıtımında etkili olmasına rağmen, kirleticilerin bir ortamdan diğer bir ortama transferi mevzu bahis olduğundan tercih edilmemektedirler. Bu sebepten ötürü, organik yük ve toksisiteyi azaltmak için özellikle biyolojik arıtmadan önce ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadırlar. Seçici olmayan hidroksil radikalleri tüm organik maddelerle tepkimeye girmekte ve son ürün olarak CO_2 ve H_2O meydana getirirler [70], [71], [72]. Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirletici

maddelerin uzaklaştırılmasının sağlandığı ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılabilmektedir [73].

İlk kez 1894 senesinde H.J.H. Fenton sayesinde etkinliği gözlenen Fenton sisteminin, 1930'lu yıllara kadar mekanizması ortaya çıkarılamamıştır. Fenton 1876 yılında, maleik asidi, H₂O₂ ve düşük konsantrasyonda Fe(II) tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve bunun sonucunda renkli bir ürün elde etmiştir. Maleik asidin, H₂O₂ ile oksidasyonunun Fe²⁺ iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu 1894 senesinde yayınlanan makalede belirtilmiştir [74], [75], [76]. Bu gelişmeden daha sonra H₂O₂/metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidantı olarak kullanılmış ve "Fenton reaktifi" olarak isimlendirilmiştir. Fenton reaktiflerinin mevcut olduğu bir sistemde, gerçek oksidantın Fe²⁺ ve hidrojen peroksit arasında meydana gelen reaksiyonlar sonrasında açığa çıkan OH[•] radikalleri olduğu Haber ve Weiss tarafından 1934 senesinde açıklanmıştır [75], [76].

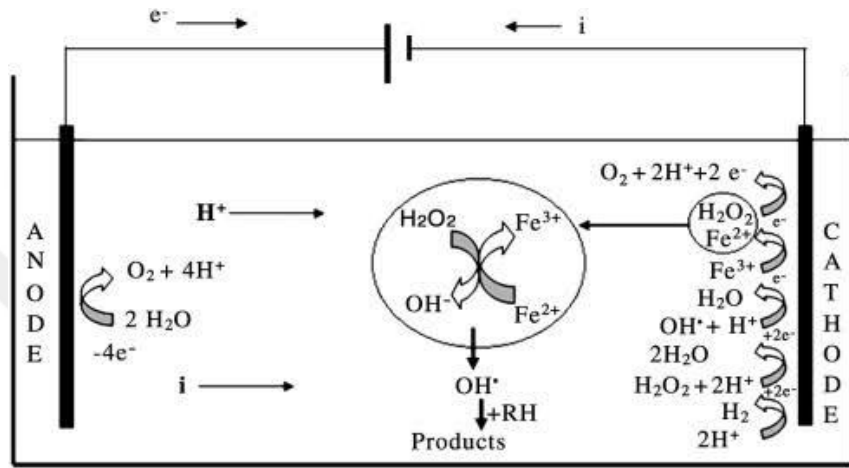
Organik bileşenlerin yokluğunda (3.10-3.16) eşitlikleri yardımıyla klasik fenton serbest radikal mekanizması başlıca bir dizi reaksiyon içerir [21], [77], [78], [79];



Atık su arıtımında kullanılan geleneksel Fenton prosesi hedef atık suya fenton reaktiflerin eklenmesini içerir. Ayrıca harici reaktif H₂O₂ eklenmesi gerekliliğinin zahmeti ve taşınması, depolanması ve baş edilmesi güvenli değildir. Fenton prosesi

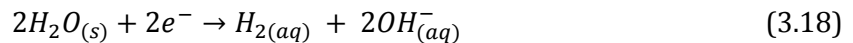
boyunca Fe^{3+} oluşumu demir çamurunun üretimiyle sonuçlanır. Bu geri dönüşlerin üstesinden gelmek için elektrokimyasal oksidasyon metodu olan fentonu bir adım ileri taşıyarak elektro-fenton prosesi olarak geliştirilmiştir.

Elektro-fenton prosesi, elektrokoagülasyon (EC) ve fenton proseslerinin birleşimidir ve her iki prosesin avantajları ve daha fazla $OH^\cdot$ radikalleri elektrik akımı destekli fenton reaksiyonu altında üretilir. Şekil 3.2’de elektro fenton prosesi gösterilmiştir [80], [81], [82], [83].

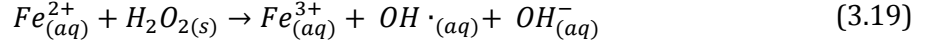


Şekil 3.2 Elektro-fenton prosesi [84]

EF, Fe^{2+} iyonlarının ilave yöntemi ile konvansiyonel fenton işleminden farklıdır. Konvansiyonel fenton prosesinde Fe^{2+} iyonları dışarıdan uygulanırken, EF işleminde Fe^{2+} iyonları demir anotlardan sağlanır [81], [82], [83], [85]. Demir anot çözeltisine (3.17)’de Fe^{2+} iyonları iletilirken aynı anda katotta (3.18)’de su hidrolizi meydana gelir.



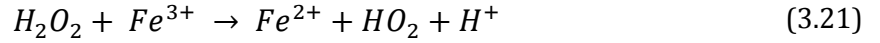
Hidrojen peroksit fenton reaksiyonları (3.19) eşitliği yardımıyla koşullarını sağlamak için eklenir ve Fe^{2+} elektrolitik hücre kurulumuna bağlı olarak katot sürekli olarak rejenere olabilir [80]. E-Fenton işlemi aşağıdaki zincirleme reaksiyonlar ile devam edebilir [86]:



Hidroksil radikalleri ayrıca su oksidasyonu (3.20) kullanılarak yüksek-oksijen aşırı voltaj anot yüzeyinden de üretilir:



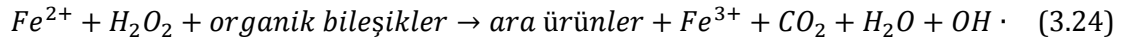
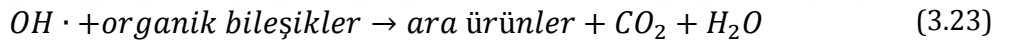
Üretilen demir(III) (3.21) eşitliğinde hidrojen peroksit yayılımı ile azaltılabilir:



Ayrıca (3.21)'de üretilen demir(III) katot yüzeyinde (3.22)'deki Fe^{2+} iyonlarının elektrokimyasal rejenerasyonu yoluyla demir(II)'ye dönüşümü gerçekleşebilir:



Üretilen hidroksil radikalleri aşağıda verilen reaksiyonlar (3.23-3.24) tarafından organik bileşiklerin ayrışması için önemli oksitleyici ajanlardır [87]:



Çözeltinin pH'ına bağlı olarak elektro-fenton prosesiyle eş zamanlı olarak elektro-koagülasyon meydana gelebilir. Literatüre göre elektro-koagülasyonun meydana gelmesi için tercih edilebilir pH aralığı 4-6 arasındadır. Bunun yanı sıra elektro-fenton prosesi için anot ve katot malzeme seçimi de oldukça önemlidir. Örneğin, stabil olmayan bir anot malzeme seçimi sonucunda elektrolit hücresindeki elektrotun bozulmasına sebep olabilir. Platin, elektro-fenton prosesinde anot malzemesi olarak en çok kullanılan materyallerden biridir. Oldukça iyi iletkenliğe ve yüksek akımlarda kimyasal stabiliteye sahip olmasına rağmen çok pahalıdır [84]. Katot malzemesi olarak ise karbon-PTFE, paslanmaz çelik vb. kullanılmaktadır. Bunların yanında elektro-fenton prosesi ile atık su veya sızıntı sularına yapılan optimizasyon çalışmalarında akım, elektrotların türü, elektrotlar arası mesafe,

reaksiyon süresi, H₂O₂ dozajı, Fe²⁺ dozajı, başlangıç pH'ı vb. farklı faktörlerin etkileri ve aynı zamanda birbirleriyle olan etkileri incelenmektedir. Ayrıca fenton prosesini güçlendirmek adına yapılan elektro-fenton prosesinin de farklı çalışmalarda farklı birçok kombinasyonu bulunmaktadır.

Elektro-fenton prosesi sızıntı sularındaki iyi arıtım verimleri ve geleneksel fenton prosesleri ile karşılaştırıldığında ekonomik oluşu ile etkili elektrokimyasal prosestir. Bu proses için sızıntı sularının arıtımındaki optimum pH aralığı literatürde 3-4 arasında olması gerekirken, çoğu düzenli depolama sızıntı sularının pH'ı bu aralıkta değildir ve bunun ayarı için yüksek kimyasal gereklidir. Sızıntı sularının içeriğine bakıldığında pH ayarı yapmak oldukça zordur çünkü içerisindeki askıda maddeler tamponlamaya sebep olurlar ve pH ayarı için çok fazla aside gereksinim duyulur. Dahası, elektro-fenton prosesi için elektrikte gereklidir ve bunun maliyeti oldukça yüksektir. Tüm bu olumsuz veya dezavantaj olarak düşünülen geri dönüşlerin üstesinden gelmek için elektro-fenton prosesi ile diğer arıtım teknolojileri bütünleşmiş halde kullanılabilir. UV radyasyon metodu ile elektro-fenton prosesi birlikte kullanıldığında foto elektro-fenton adını alır ve sızıntı sularındaki arıtımın gelişiminde önemli katkı sağlar.

Hidroksil radikali (HO·), güçlü oksidasyon potansiyeli sayesinde (2.80 V) organik maddelerin oksidasyonunda çoğunlukla kullanılmaktadır. Atık su arıtımında hidroksil radikali üretimi işlemleri birçok şekilde gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal proseslerde kullanılan Ultraviyole ışık (UV), elektromanyetik spektrumun görünür dalga boyundan düşük ($\lambda = 100-390$ nm aralığı) dalga boyu aralığındaki doğal bir bileşenidir. UV ışığı kullanılarak çeşitli prosesler ile hidroksil radikali üretmek mümkündür.

3.2.2 Elektro-Persülfat Prosesi

Fenton reaktifi bazlı ileri oksidasyon proses kısıtlarının üstesinden gelebilmek için birçok yeni metot geliştirilmektedir. İleri oksidasyon proseslerin bir diğer tipi olan sülfat radikali bazlı proseslerine son yıllarda ilgi gittikçe artmıştır. Bu tip proseslerle birçok organik bileşiğin oksidasyonunu yapabilmektedirler. Bu proseslerde en

yaygın kullanılan oksidantlar persülfatlar ($S_2O_8^{2-}$) ve peroksimonosülfatlardır (HSO_5^-). Bu maddeler genellikle stabildir, fakat UV, sıcaklık artışı, geçiş metalleri ile birleşme durumunda sülfat ve hidroksil radikali oluştururlar. Sülfat radikalleri ($SO_4^\cdot$), $OH^\cdot$ radikalleri gibi redoks potansiyelleri 2.5-3.1 V olan çok güçlü oksidantlardır. Bu radikaller pH 1-11 arasında, geniş bir aralıkta birçok organik maddenin oksitlenmesi için kullanılabilir.

Sülfat radikali ($SO_4^\cdot$), termal aktivasyon, persülfatın geçiş metalleriyle (kobalt (Co^{2+}); demir (II) (Fe^{2+}) vb.) aktivasyonu veya yüksek kuantum verimiyle persülfatın fotolizi ile üretilebilmektedir [88], [89], [90], [91]. Termal aktivasyon ile persülfat kullanılarak, $SO_4^\cdot$ üretimi organik kirleticiyi içeren sulu çözeltinin ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir. Fakat bu uygulama prosesin maliyetini artırmakta ve mühendislik açısından da birçok zorluğa sebep olmaktadır. Fotoliz ve geçiş metalleri ile aktivasyon uygulamaları ise son yıllarda araştırılmaya ve uygulanmaya başlanmış $SO_4^\cdot$ üretim prosesleri arasında yer almaktadır. Hidroksil radikaline alternatif olarak, organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyon verebilen, sülfat radikali ($SO_4^\cdot$), gibi yüksek oksitleyici özelliği olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır [92], [93]. $SO_4^\cdot$ radikali oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan (Hidrojen elektroduna karşı $OP = 2.43$ V) çok kuvvetli bir oksidanttır. Bu radikalin tanımlanması optik absorpsiyon spektrofotometresi ile, 440-450 nm dalga boylarındaki maksimum absorbansla ve 460-1600 $M^{-1}cm^{-1}$ arasında değişen molar ekstinksiyon katsayılarıyla gerçekleştirilmiştir [94], [95], [96], [97]. Sülfat radikalinin yarı ömrü Hidroksil radikaline göre daha uzundur yani bir başka ifade ile $HO^\cdot$, hidrojen-atom ayrılması reaksiyonu ile aynı zamanda elektron transfer reaksiyonlarına katılırken, sülfat radikali sadece elektron transfer reaksiyonlarına katılmakta ve bu da sülfat radikalinin yarı ömrünü hidroksil radikaline göre daha uzun olmasına sebep olmaktadır [93]. Aynı zamanda literatürde $SO_4^\cdot$ radikalinin yüksek reaktivitesinin, bunların redoks partneri olan bisülfat/sülfat iyonlarının ayrılan grup olma yetilerinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir [98].

Persülfatın güçlü oksidantlardan bir tanesi olmasının yanında ucuz maliyeti, oda sıcaklığında katı formda olması, depolama ve taşıma kolaylığı, yüksek stabilitesi ve

sudaki yüksek çözünürlüğü gibi diğer oksidantlara karşı avantajları vardır. Bu avantajlar persülfatın, organik madde oksidasyonunda alternatif bir seçim olabileceğini göstermektedir. Persülfat genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları (3.25) eşitliğiyle suda çözündüğünde, kuvvetli bir oksidant olan persülfat ($S_2O_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir (2.01 eV). Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmakla beraber kinetik olarak diğer oksidantlara nazaran organik maddelerle daha yavaş reaksiyona girmektedir.

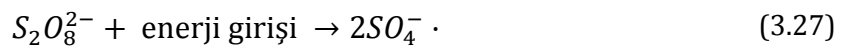


Persülfat oda sıcaklığında (3.26) eşitliği kullanılarak ısı, UV ve metal girişimi ile aktive olur.



Bu radikal OH radikali gibi oldukça güçlü oksidanttır. Aktif persülfat dünya çapında çevresel iyileştirme uygulamalarında kullanılmaktadır. Tamamen ya da kısmen mineralizasyona neden olan organik kimyasal ile reaksiyona girer [99].

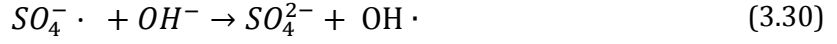
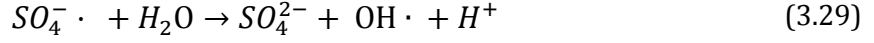
Persülfat bağları UV, ısı veya ultra ses etkileriyle bağları kopar ve iki sülfat radikaline (3.27)'da dönüşür.



Alternatif olarak suyun radyasyonu ile veya metal girişimden gelen elektron donörü ile oksidasyon-redüksiyon ile (3.28) eşitliği kullanılarak persülfat bir adet sülfat radikali üretir.



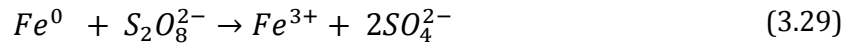
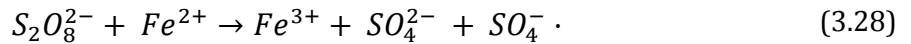
Etkin persülfat indirgeme reaksiyonunun etkisini güçlendirmek için sülfat radikal reaktantıyla (3.29-3.30) yardımıyla ikincil radikaller üretilir. Sülfat radikalleri tüm pH'larda suyla reaksiyona girerek OH $\cdot$ radikali dönüştürür.



pH <7'de sülfat radikalleri dominant reaktiflerdir. Fakat nötr seviyede OH ve sülfat radikalleri reaksiyonda eşit olarak görev alırlar. OH radikalleri geniş aralıklarda organik kirleticileri indirgerler. Zincir reaksiyonları ve daha reaktif oluşumları sentezler. Sülfat radikalleri, nötral pH'te hidroksil radikallerinden daha yüksek redoks potansiyeline (2.5–3.1 V) sahiptirler ve asidik pH'ta oksidasyon için hidroksil radikallerinden daha seçicidirler. OH[·] gibi SO₄^{· -} radikalleri de organik maddelerle elektron transferi, hidrojen alma veya hidrojen verme gibi reaksiyonlara girerler. Bununla beraber, sülfat radikallerinin yarı ömrü hidroksil radikallerinden daha uzundur ve bundan dolayı SO₄^{· -} elektron transferi reaksiyonlarında daha seçicidir ve daha verimli oksidant olarak kabul edilebilmektedirler [100].

SO₄^{· -} radikallerinin üretimi için, persülfat veya peroksimonosülfatlar geçiş metalleri ile termal prosesler ile veya foto katalitik etkilerle aktive edilmektedir. Geçiş metalleri olarak genellikle Fe²⁺, Fe³⁺, Ag⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Ru³⁺, V⁺ kullanılmaktadır. Termal veya foto katalitik etkilerle aktivasyon sırasında kullanılan oksidanta bağlı olarak sülfat radikalleri veya sülfat ve hidroksil radikalleri birlikte oluşabilmektedir [100].

Fe²⁺, sülfat radikali dönüştürmek için persülfat ile reaksiyon girer ve aktivasyon enerjisi 50.23 kJ/mol. Yetersiz demir konsantrasyonu etkisiz persülfat kullanımına neden olur [99].



3.3 EF ve EP Prosesleri ile İlgili Çalışmalar

Sızıntı sularının arıtımı için çok çeşitli arıtım teknikleri mevcut olup yapılan çalışmaların çeşitliliği bunun göstergesidir. Araştırmalar sonucunda bulunması hedeflenen giderimler genel olarak KOİ, TOK, TN, renk vb. parametrelere göre yapılmıştır. Elektro-fenton ve elektro-persülfat ile alakalı yapılmış birçok çalışma

bulunmaktadır. Bu çalışmaların bazıları bizim uyguladığımız gibi nanofiltrason arıtımı sonrası bazıları ters osmoz sonrası bazıları ise farklı parametrelerle, değişkenlerle, elektrot örnekleriyle ve yöntemler ile sızıntı sularının arıtımını araştırmışlardır. Tablo 3.4'te bu alanda yapılan çeşitli sızıntı suyu arıtım çalışmalarını göstermektedir.

Tablo 3.4 EF ve EP ile ilgili çalışmalar

Proses	İşletme şartları	Sonuç	Yorum	Kaynak
Heterojen fenton	Demir-mangan zeolit katalist dozajı pH H ₂ O ₂ konsantrasyonu	700 mg/l zeolit dozajı 0.033 M H ₂ O ₂ pH 3	88.6% KOİ	[101]
Elektro-fenton	+ Akım yoğunluğu	25 mg/l zeolit dozajı 4V akım yoğunluğu	87.5%KOİ Biyolojik olarak bozunabilirlik 0.03 -> 0.52 olmuştur.	[101]
Elektro-fenton	FeSO ₄ dozajı Başlangıç pH Akım Katot alanı etkisi Reaksiyon süresi	10mM dozaj pH 3 30mA akım 20 cm ² alan 6 saat süre	82%TOK 51% TN giderim verimlilikleri	[102]
Elektro-fenton	Başlangıç pH Akım yoğunluğu H ₂ O ₂ dozajı Fe ⁰ dozajı Elektrotlar arası mesafe	pH 2 H ₂ O ₂ dozajı 0.187 mol/l Fe ⁰ dozajı 1.745 g/l 20.6 mA akım 1.8 cm aralık	72.4% KOİ	[103]
Elektro-fenton	Fe ²⁺ kullanımı	-	68.4% KOİ	[103]

Tablo 3.4 EF ve EP ile ilgili çalışmalar (devamı)

Elektrokimyasal Peroksidisülfat Fe³⁺ (UF sonrası NF konsantrasyonu)	KOİ giderimi üzerinde oksidasyon ve koagülasyonun etkileri	Sadece oksidasyon 10.9% KOİ + 54.1% renk giderimi Sadece PS 11.9% KOİ Sadece Fe ³⁺ 26% KOİ PS/Fe ³⁺ 38% KOİ ve PS/Fe ²⁺ 47% KOİ		[104]
Elektro-fenton (TO konsantresi)	Akım Başlangıç pH Başlangıç çözünmüş demir konsantrasyonu	61 mg/l demir konsantrasyonu pH 3 0.4 A	KOİ giderimi 42 g/l'den 16.7 g/l'ye düşmüştür. (60.2%)	[105]
Yığın elektro- fenton reaktörü (NF konsantresi)	Akım Fe ²⁺ dozajı Elektrot çifti Elektrot aralığı	15 mA/cm ² akım 560 mg/l Fe ²⁺ dozajı 9 elektrot çifti 2 mm elektrot aralık	6 saat sonunda 71% toplam KOİ giderimi + 207 k'h/kg KOİ enerji tüketimi	[106]

Bunların dışında yapılan çalışmalarda uygulanan modelleme, matematiksel analiz ve tasarım modelleri de verilerin analizi için çok önemlidir. Kritik şartlar altında H₂O₂'nin rol aldığı deneysel kurulum kullanılarak yaşlı/olgun sızıntı suyunun organik yüklemesinin azaltılması ile ilgili bir çalışma yapılmıştır [107]. 5-level merkezi kompozit tasarım modeli uygulanmış ve cevap yüzey metodolojisi ile birleştirilmiştir. Böylece maksimum cevap elde etmek için çeşitli parametreler optimize edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca KOİ ölçümlerine dayanarak optimum işletme şartlarını tanımlama ve modeli doğrulamak ve etkinliğinin önerilmesi amaçlanmıştır. Başka bir çalışma olan üç boyutlu elektrokimyasal reaksiyon ile okside edilen ham sızıntı suyu çalışmasında da aynı sonuç görülmüştür. Akım arttığında KOİ giderimi artmaktadır. Fakat akım sürekli arttırılırsa klor üretimi güçlenir ve böylece anot oksidasyonu azalır. Sonuç olarak cevap yüzey metodolojisi altında B-B tasarımı modelinin uygunluğu kanıtlanmıştır [108]. Etkisi olmayan verilen cevap yüzey modelinden çıkarılarak çalıştırılmış. Yaklaşık 50 tür kirletici bulunup elektrokimyasal oksidasyon ile 20 organik giderilmiştir. Bir başka çalışmada ise fenton prosesi ile cevap yüzey metodolojisi ve analitik hiyerarşi prosesi kullanılmıştır [109]. Cevap yüzey metodun da KOİ giderimi, SIR, organik giderim/çamur oranı gibi faktörleri optimize etmek aynı zamanda fenton metodu dezavantajlarından biri olan demir kaynaklı çamurun geri dönüşümünü ve geri

kullanımını sağlamaktır. Değişkenler olarak; başlangıç pH, H_2O_2/Fe^{2+} , Fe^{2+} dozajı ve reaksiyon süresini içerir. AHP, $FeSO_4$ ile $FeCl_2$ arasında daha tercih edilebilir katalisti seçmek için KOİ giderimi, SIR ve katalist riski gibi kriterler dikkate alınarak yapılmıştır. AHP ile katalistlerin hangisinin tercih edilmesi gerektiğini farklı kriterlere göre değerlendirilip karar verilmiştir. Analitik hiyerarşi prosesi, daha düşük çamur oluşum ve çevresel riski nedeniyle nedeniyle $FeCl_2$ kullanımını teklif etmiştir. R^2 değeri 0.9171-0.9617 ile tatmin edicidir. H_2O_2/Fe^{2+} oranı ile Fe^{2+} dozajı KOİ giderimi için önemlidir. Fe^{2+} dozajı ve pH SIR için önemlidir. H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve pH ORSR için önemlidir. Optimum değerler ise pH: 6, H_2O_2/Fe^{2+} oranı 20, Fe^{2+} dozajı 170 mM ve reaksiyon süresi ise 105 dk'dır. Optimum şartlarda ekstra yapılan deney sonucunda, KOİ giderimi 64% SIR, 2.75 L/mol ve ORSR 16.70 g/L dir. BOİ/KOİ oranı da 0.21'den 0.52'ye geliştirilmiştir. Yüksek pH değerleri düşük KOİ giderimlerine neden olur ama SIR ve ORSR için tercih edilir. Yüksek pH, fenton prosesinde kullanılabilir ve pH ayarı için düşük kimyasal tüketimine yardımcı olmaktadır.

4.1 Kömürcüoda Katı Atık Tesis Tanıtımı

Avrupa ve Asya yakasında olmak üzere belediye atıklarının bertaraf edildiği iki adet Düzenli Depolama Tesisi bulunmaktadır. İstanbul'da oluşan ve geri kazanılamayan günlük 16.000 ton evsel nitelikli belediye atığının 10.500 tonu Avrupa yakasındaki, 5.500 tonu ise Asya yakasındaki tesislerde düzenli depolama yöntemi ile bertaraf edilmektedir.

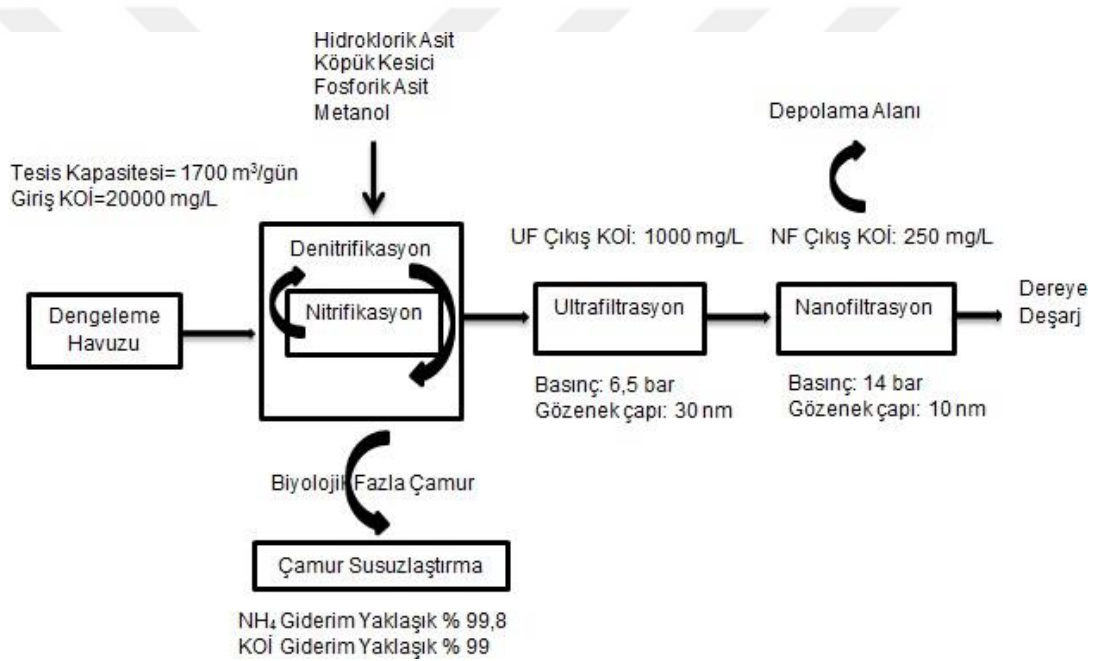
Evsel nitelikli belediye atıklarının düzenli depolanması sonucu oluşan ve atık suya (evsel nitelikli) göre 40 kat daha kirli olan çöp sızıntı suları Odayeri ve Kömürcüoda Atık Bertaraf Tesisleri'nde kurulu bulunan sızıntı suyu arıtma tesislerinde membran biyoreaktör + nanofiltrasyon (MBR+NF) teknolojisiyle arıtılmaktadır. Şekil 4.1'de arıtma tesisinin genel görünüşü resmedilmiştir. Sızıntı suyu Odayeri'nde Kanala Deşarj, Kömürcüoda'da ise alıcı ortama (dereye) deşarj standartlarına uygun olarak arıtılmakta ve çevreye zararsız hale getirilmektedir. Tesis Kapasiteleri Odayeri: 2000 m³/gün ve Kömürcüoda: 1700 m³/gün sızıntı suyunu arıtacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 4.1 Arıtma tesisi genel görünüşü

Düzenli depolama alanında oluşan ve drenaj tabakası ve boruları ile toplanan sızıntı suyunun toplanması amacıyla kurulan toplama havuzları AKM giderimi sağlamak

üzere dairesel tipli çöktürme havuzu olarak tasarlanmıştır. Toplama havuzları düzenli depolama sahalarında oluşan çöp sızıntı suyunun cazibe ile gelmesi için depolama sahalarının en düşük kotlu noktasına yapılmaktadırlar. Sızıntı Suyu Toplama Havuzları 1800 m³/gün kapasiteli iki havuz şeklinde yapılmıştır. Gelen sular savaklandıktan sonra terfi havuzuna alınmakta ve arıtma tesisi biyoreaktör besleme havuzuna terfi ettirilmektedir. Oluşan inert çamur, çamur susuzlaştırma havuzuna taşınmaktadır. Şekil 4.2’de arıtma tesisinin genel akış şeması gösterilmiştir. Sızıntı Suyu Arıtma tesisi biyolojik havuz girişi öncesi tesise sabit debi vermek amacıyla bir Giriş Besleme Havuzu (Pumpit) bulunmaktadır. Bu havuzda bulunan seviye sensörlü dalgıç pompalar (2 adet biri yedek) vasıtasıyla sızıntı suları Biyoreaktör ünitesini beslemektedir.



Şekil 4.2 Arıtma tesisi genel akış şeması

Biyolojik arıtmanın amacı sızıntı suyunun içerisinde bulunan organik kirlilik yükünün mikroorganizmalar ve bakteriler tarafından yok edilerek, sızıntı suyunun biyolojik yönden istenen kriterlere uygun hale getirilmesidir. Biyolojik arıtmanın aktif çamur prosesi aerobik ve anoksik fazlarda nitrifikasyon ve denitrifikasyon sonucunda bakteriler tarafından uygun koşullarda sızıntı suyunun içerdiği kirlilik yükünün giderilmesi esasına dayanır.

Ultrafiltrasyon membranları 4 ayrı skid, 48 adet membran modülünden oluşmaktadır. Her bir ünite ortalama 10-12 m³/sa su arıtmaktadır. Toplam kapasitesi 80 m³'tür. Filtrenin gözeneklerinden geçerek arıtılan bu suya Ultrafiltrasyon süzüntü suyu denilmektedir. Sonuç olarak toplamda ultrafiltrasyon süzüntü suyu yaklaşık 80-85 m³/sa miktarındadır. Filtrelerden geçemeyen kısma ise konsantre denilmektedir. Ultrafiltrasyon konsantre kısmı ultrafiltrasyon membranlarının gözeneklerinden geçemeyen ufak partikülleri, biyolojik kısımdan gelen çamuru ve çamurla beraber KOİ'yi içermektedir. Konsantre kısmı aktif çamuru içerdiği için sistemden çıkmaması istenmektedir bu yüzden ultrafiltrasyon konsantre anoksik havuza geri dönmektedir. Ultrafiltrasyon süzüntü suyu ise nanofiltrasyon membranlarından geçmek amacıyla ultrafiltrasyon süzüntü toplama tankında toplanmaktadır. Ultrafiltrasyon membranlarının filtreleri 30 nm çapında gözeneklere sahiptir. Çalışma prensibi basınç üzerine kurulmuştur. Ultrafiltrasyon membranlarına giren su 6,4 bar basınçla filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır ve her bir modülden geçtikçe yaklaşık 1 bar'lık bir düşüş gözlenmektedir.

Ultrafiltrasyon membranlarından geçen ultrafiltrasyon süzüntü suyu içerisinde virüsler, suya sertlik veren kalsiyum magnezyum iyonları, suya renk veren demir mangan iyonları, biyolojik kirleticilerden pestisitler, bir miktar KOİ kirlilik yükü ve tuz bulunmaktadır. Bu su Nanofiltrasyon membranlarından geçtikten sonra; renk, sertlik, virüsler, pestisitler giderilirken KOİ yükü belli bir oranın (<250) altına düşürülmektedir. Nanofiltrasyon süzüntü suyunda sadece +- İyonlar ve tuz bulunmaktadır. Nanofiltrasyon membranlarında çalışma prensibi basınca bağlıdır. Nanofiltrasyon membranları 3 ayrı skid, 180 adet membran modülünden oluşmaktadır. Her bir ünite ortalama 25 m³/sa su arıtmaktadır. Toplam kapasitesi 75 m³'tür. Yaklaşık 4-18 bar'lık basınçla modüllerin en altından giriş yapan ultrafiltrasyon süzüntü e suyu çıkışta kirlilik yüklerinden arınarak nanofiltrasyon süzüntü suyu olarak dere deşarj kriterlerine uygun olarak dereye deşarj edilir.

Nanofiltrasyon membranlarından geçemeyen ve konsantre olarak açığa çıkan kısım (giren debinin 10-15% arası) tekrar sisteme verilmemektedir. Çünkü içerisinde ilave kirlilik yükü içermektedir. Bu kısım depolama sahasına geri devrettirilmektedir.

4.2 Numune Alma ve Karakterizasyon

Bu çalışmada kullanılan sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantre örnekleri İstanbul'da bulunan bir belediye katı atık depolama alanından elde edilmiştir. Anaerobik biyolojik arıtma sonrası nitrifikasyon-denitrifikasyon süreçleri ham sızıntı suyuna uygulanmıştır ve daha sonra sistemden çıkan atık su önce ultrafiltrasyon sonra nanofiltrasyon proseslerine maruz kalmıştır. Belediye katı atık sızıntı suyu arıtma tesisinden çıkan konsantre toplanmış ve sonraki arıtım için 4°C'de saklanmıştır. Örnekler Amerikan Halk Sağlığı Birliği tarafından önerilen Standart Yöntemlere göre korunmuş ve analiz edilmiştir [110] . Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantre karakterizasyonu Tablo 4.1'de ortalama değerleri ve aralık değerleri gösterilmektedir. Parametreler için standart sapmaların, standart yöntemlerde verilen aralıklar içinde olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.1 Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantre karakterizasyonu

	Aralık Değer	Ortalama Değer
pH	7.8-8.1	7.95
KOİ, mg/L	5100-5400	5250
AKM, mg/L	110-135	122.5
İletkenlik (mS/cm)	15.41-16.85	16.13
Klorür, mg/L	7250-7320	7285
Renk, Pt/Co	9380-9500	9440

Tablo 4.1'e bakıldığında bu çalışma için önemli değerler KOİ ve renk değerleri olmaktadır. Bu değerler baz alınarak ölçümler ve hesaplamalar yapılmıştır.

4.3 Deneysel Çalışma ve Analitik Metot

9 cm çapında ve 13 cm yüksekliğinde laboratuvar ölçekli pleksiglas reaktör kullanılmıştır. Reaktörün özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Elektrot setleri (iki anot ve iki katot elektrot) dört monopolar (MP) paralel demir plakadan (6 cm genişlik × 11.5 cm yükseklik ve 0.1 cm kalınlığında) oluşur ve her biri 46.2 cm² etkili bir alana sahiptir. Elektrotlar birbirinden 1.5 cm ayrı yerleştirildi. Çökelmiş

malzemeyi çamur odasından çekmek için reaktörün dibine bir vana yerleştirildi. Her set için 600 ml sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantre numunesi kullanılmıştır. Numunelerin yüksek klorür konsantrasyonu nedeniyle elektrolit çözeltisi eklenmemiştir. Elektrolar aseton ile temizlendi ve demir elektrotlar üzerindeki kirlenme her set öncesinde 5 dakika boyunca 100 cm³ HCl ve 200 cm³ hexamethylenetetramine sulu çözelti karışımına daldırılıp çıkarılmıştır [111], [112].

Tablo 4.2 Reaktör özellikleri

Elektrotlar	
Malzeme	Demir (Fe)
Şekil	Silindirik
Boyut (cm)	6 cm genişlik w × 11.5 cm uzunluk
Kalınlık (cm)	0.1 cm
Adet	4
Plaka düzeni	Paralel
Bağlama modu	Monopolar paralel
Etkili alan (cm²)	46
Reaktör Karakteristiği	
Reaktör modeli	Kesikli
Boyutları	9 cm çap ve 13 cm uzunluk
Hacim ml	500 ml
Elektrot aralığı (mm)	15 mm
Güç/Enerji Kaynağı	
Voltaj değeri (V)	0-30
Akım değeri (A)	0-5

Kullanılan tüm kimyasallar analitik-reaktif sınıfında bulunmaktadır. Her çalışma seti ortam sıcaklığında yapılmıştır. Modelden oluşturulan matris ile çalışma setleri hazırlanmıştır. Bu çalışma setlerinde belirlenen değişkenlerin aralık seçimlerine göre setler oluşturulmuş ve alınan sonuçlar ile elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri için optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Numunelerin pH'ı H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılarak matriste belirlenen değerlere göre ayarlanmıştır. Aynı şekilde çıkış iletkenlik ve pH değerleri de kaydedilmiştir. Elektrik akımı açılmadan önce elektrolitik reaktöre istenilen miktarda peroksit ve persülfat eklenmiştir. Her çalışma seti sonunda, yüzeyde kalan ve çöken malzemeler uzaklaştırılmıştır ve çıkış

numunesi pipet yardımıyla reaktörden alınmıştır ve daha sonra polietilen şişelerde birkaç saatliğine çökmesi için bırakılmıştır. Son olarak, çökme işlemi sonunda yüzeyde bulunan supernatant sıvı toplanıp, standart yöntemlere göre korunmuş [110] ve karakterizasyonu için saklanmıştır.

Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi karakterizasyonu APHA (2005)'de verilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. pH değeri Jenway 3040 Ion Analyser ile iletkenlik değeri ise AGB-1001 μ P Conductivity and Temperature meter kullanılarak ölçülmüştür. Arıtma öncesi ve sonrası NF konsantresi KOİ konsantrasyonları APHA 5220-C (kapalı reflüks titrimetrik metot), Optima SP-300 model spektrofotometresi (Şekil 4.3) kullanılarak renk ölçümleri yapılmıştır. Gerekli seyreltme işlemleri yapılarak 50 ml'lik kuvarz küvetlere konulup okumalar gerçekleştirilmiştir. Klorür konsantrasyonları 4500-Cl- metotlarına göre belirlenmiştir. Tüm numuneler analizden önce 0,45 μ m gözenek çapına sahip filtreden süzölmüştür.



Şekil 4.3 Optima SP-300 model spektrofotometre cihazı

Biyolojik ayrışabilirlik BOİ₅/KOİ oranı esas alınarak ile belirlenecektir. Biyolojik ayrışabilir ve biyolojik ayrışamaz KOİ fraksiyonlarını (persülfat ve persülfat/peroksit ile oksidasyon proseslerinden önce ve sonra) tespit etmek için 100 mL'lik sızıntı suyu numuneleri hava pompası (model – AP-3500) yardımıyla havalandırılacaktır. Yeterli karıştırmayı sağlamak üzere numuneler manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılacaktır. Havalandırma süresince numune miktarını sabit tutmak için, buharlaşma sebebiyle meydana gelen su kayıpları distile su ilave edilerek telafi edilecektir [113]. Havalandırmadan önce numunelerin KOİ (KOİ_i) konsantrasyonu analiz edilecektir. Her 24 saatte bir KOİ değerleri (17 gün boyunca)

analiz edilmeye devam edilecektir ve en düşük KOİ değeri KOİ_f olarak belirlenecektir [114]. Biyolojik ayrışabilir KOİ fraksiyonu (4.1)'deki gibi hesaplanır (KOİ_{bi}):

$$KOİ_{bi} = KOİ_i - KOİ_f \quad (4.1)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanır. KOİ_f değeri biyolojik olarak ayrılmış KOİ fraksiyonu olarak düşünülebilir. Çözünebilir KOİ fraksiyonunun belirlemek için ZnSO₄ koagülasyon metodunu kullanılır. 1 ml 0.6 M ZnSO₄ çözeltisi 100 ml numuneye ilave edilir, Koagülant ilave edilmeden önce 5M NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak numunenin pH değeri 10.5 olarak ayarlanır. Numune manyetik karıştırıcı kullanılarak yüksek hızda (yaklaşık 200 rpm) 1 dakika boyunca, düşük hızda (30 rpm) yaklaşık 5 dakika boyunca karıştırılır. Numune 1 saat süresince çökemeye bırakılır. Çökelme sonrası duru fazdan alınan 30 ml'lik numune 0,45 µm gözenek çapına sahip membran filtreden geçirilir. Numunenin KOİ değeri analiz edilir, elde edilen değer KOİ_s olarak ifade edilir. Giriş KOİ değerinden KOİ_s değeri çıkarılarak partiküler KOİ (PKOİ) değeri tespit edilir. Çözünür ve partiküler KOİ değerleri (4.2) ve (4.3) eşitlikleri kullanılarak hesaplanır:

$$KOİ_s \% = [KOİ_s - KOİ] \times 100 \quad (4.2)$$

$$PKOİ \% = [(KOİ - KOİ_s) / KOİ] \times 100 \quad (4.3)$$

Eşitlikte KOİ toplam KOİ (mg/L), PKOİ partiküler KOİ (mg/L), KOİ_s ise toplam çözünür KOİ (mg/L)'dir. Toplam çözünür KOİ biyolojik olarak ayrışabilir ve biyolojik olarak ayrışamaz fraksiyonları içerir. KOİ_{bi} biyolojik ayrışabilir çözünür KOİ olarak ifade edilir, biyolojik olarak ayrışamaz çözünür KOİ ise KOİ_s değerinden KOİ_{sbi} değeri çıkarılarak elde edilir [115]. KOİ_{sbi} (biyolojik olarak ayrışabilir çözünür KOİ) ve KOİ_{subi} (biyolojik olarak ayrışamaz çözünür KOİ) değerleri (4.4) ve (4.5) eşitlikleri kullanılarak hesaplanır:

$$KOİ_{sbi} \% = [KOİ_{bi} - KOİ_s] \times 100 \quad (4.4)$$

$$KOI_{subi}\% = [(KOI_s - KOI_{bi}) / KOI_s] \times 100 \quad (4.5)$$

KOI_{sbi} (biyolojik olarak ayrışabilir çözünür KOI) ve KOI_{subi} (biyolojik olarak ayrışamaz çözünür KOI), KOI_{bi} biyolojik olarak ayrışabilir KOI , KOI_s toplam çözünür KOI değerini ifade eder [116].

4.4 Deneyisel Tasarım ve Statiksel Analiz

Cevap Yüzey Metodolojisi (RSM); deneyisel tasarımın önemli bir dalı ve eleştirel bir metodoloji; kontrol edilen deneyisel faktörler ile gözlenen sonuçlar arasındaki ilişkileri değerlendiren ampirik bir modelleme tekniğinden oluşur. Tepki yüzeyi prosedürleri sadece sistemin veya sürecin mekanizmasını anlamak amacıyla değil, aynı zamanda optimum çalışma koşullarının veya belirli çalışma özellikleri karşılayan faktörlerinin belirlenmesi amacıyla da kullanılır [117], [118]. Dahası, minimum sayıda deney ile arıtma metodunu içeren ana parametrelerin etkilerini ve onların olası ilişkilerini değerlendiren, uygun deneyisel tasarım metodunu seçmek için esastır. RSM geniş miktar bilgi sağlar ve cevap üzerinde bağımsız değişkenlerin etkileşimini gözlemlemek için az sayıda deneyle çalıştırıldığından dolayı daha ekonomiktir. Sonuç olarak prosesin karakterizasyonu, optimizasyonu ve modellenmesi için ileri istatistiksel tasarımlar geniş çapta kullanılmaktadır. Optimize edilmeye ihtiyacı olan parametreler arasındaki etkileşim cinsinden prosesin daha iyi anlaşılabilirliğini kazandırmak için bize olanak sağlar [107].

Merkezi kompozit tasarım, cevap yüzey metodolojisi altında, genel denemeyi en az sayıda deneme ile hata ve değişkenlerin etkileri üzerinde yeterli veriyi sağlayan en yaygın tasarımıdır. Ayrıca, merkezi kompozit tasarım modeli, doğrudan çift taraflı etkileşim ve eğrisel değişken etkileri hakkında yararlı veriler sunar [119] [120].

Bu çalışmada dört faktörlü ve beş seviyeli merkezi kompozit deneyisel tasarım, merkez noktada üç replika ile toplam 30 deney elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri için kullanılmıştır. Statgraphics Centurion XVI.I yazılım programı, matematiksel modelleme, tasarım ve optimizasyon için kullanılmıştır. Elektro-Fenton prosesinde kullanılan değişkenler (bağımsız faktörler) peroksit dozu A, akım yoğunluğu B, pH C ve reaksiyon süresi D olurken, elektro-persülfat sürecinde

kullanılan değişkenler persülfat dozu A, akım yoğunluğu B, pH C ve reaksiyon süresi D olmuştur. KOİ ve renk giderimleri (sırasıyla Y_1 ve Y_2) yanıt/cevap (bağımlı faktörler) olarak kabul edilmiştir. Proses değişkenlerinin kodlanmış değerleri ve bunların ön deneylerle belirlenen aralıkları Tablo 4.3'te sunulmuş ve sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin EF ve EP prosesleri için kullanılan tam faktöriyel tasarımı Tablo 4.4'te verilmiştir. Yanıtların değerleri işlemin performansına (KOİ ve renk giderim verimliliği) göre belirlenmiştir.

Tablo 4.3 Elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri için bağımsız değişkenler

	Sembol	Faktör	Kodlanan değişkenler				
			-2	-1	0	1	2
Elektro-Fenton	A	H ₂ O ₂ /KOİ oranı	0.4	0.8	1.2	1.6	2
	B	Akım (A)	0.5	1.25	2	2.75	3.5
	C	pH	2	2.5	3	3.5	4
	D	Reaksiyon Süresi	5	15	25	35	45
	Sembol	Faktör	Kodlanan değişkenler				
			-2	-1	0	1	2
Elektro-Persülfat	A	S ₂ O ₈ /KOİ oranı	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
	B	Akım (A)	0.5	1.25	2	2.75	3.5
	C	pH	3	5	7	9	11
	D	Reaksiyon Süresi	5	15	25	35	45

Tablo 4.4 EF ve EP prosesleri için kullanılan model matris tasarımı

					EF				EP			
Çalışma	A	B	C	D	H ₂ O ₂ /KOİ A	Akım B	pH C	Elektroliz süresi D	S ₂ O ₈ /KOİ A	Akım B	pH C	Elektroliz süresi D
1	+1	+1	+1	+1	1.6	2.75	3.5	35	3.5	2.75	9	35
2	+1	+1	+1	-1	1.6	2.75	3.5	15	3.5	2.75	9	15
3	+1	+1	-1	+1	1.6	2.75	2.5	35	3.5	2.75	5	35
4	+1	+1	-1	-1	1.6	2.75	2.5	15	3.5	2.75	5	15
5	+1	-1	+1	+1	1.6	1.25	3.5	35	3.5	1.25	9	35
6	+1	-1	+1	-1	1.6	1.25	3.5	15	3.5	1.25	9	15
7	+1	-1	-1	+1	1.6	1.25	2.5	35	3.5	1.25	5	35
8	+1	-1	-1	-1	1.6	1.25	2.5	15	3.5	1.25	5	15
9	-1	+1	+1	+1	0.8	2.75	3.5	35	1.5	2.75	9	35
10	-1	+1	+1	-1	0.8	2.75	3.5	15	1.5	2.75	9	15
11	-1	+1	-1	+1	0.8	2.75	2.5	35	1.5	2.75	5	35
12	-1	+1	-1	-1	0.8	2.75	2.5	15	1.5	2.75	5	15
13	-1	-1	+1	+1	0.8	1.25	3.5	35	1.5	1.25	9	35
14	-1	-1	+1	-1	0.8	1.25	3.5	15	1.5	1.25	9	15
15	-1	-1	-1	+1	0.8	1.25	2.5	35	1.5	1.25	5	35
16	-1	-1	-1	-1	0.8	1.25	2.5	15	1.5	1.25	5	15
17	+2	0	0	0	2	2	3	25	4.5	2	7	25
18	-2	0	0	0	0.4	2	3	25	0.5	2	7	25
19	0	+2	0	0	1.2	3.5	3	25	2.5	3.5	7	25
20	0	-2	0	0	1.2	0.5	3	25	2.5	0.5	7	25
21	0	0	+2	0	1.2	2	4	25	2.5	2	11	25
22	0	0	-2	0	1.2	2	2	25	2.5	2	3	25
23	0	0	0	+2	1.2	2	3	45	2.5	2	7	45
24	0	0	0	-2	1.2	2	3	5	2.5	2	7	5
25	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25
26	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25
27	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25
28	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25
29	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25
30	0	0	0	0	1.2	2	3	25	2.5	2	7	25

İstatistiksel hesaplamalar için seçilen bağımsız değişkenler aşağıdaki gibi (4.6) eşitliği kullanılarak boyutsuz kodlanmış değerlere dönüştürülür. [108];

$$x = \frac{x_i - x_0}{\Delta x} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (4.6)$$

X_i bağımsız değişkenin boyutsuz kodlanmış değeri, X_0 merkez noktadaki X_i değeri ve ΔX ise değişim adım değeridir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi için, yanıt değişkeni aşağıda verilen kuadratik polinom (4.7) eşitliği kullanılarak ikinci dereceden bir model ile ayarlanmaktadır [108];

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.7)$$

Y öngörülen cevap, X_i ve X_j bağımsız değişkenler, β_0 sabit katsayı, β_i , β_{ii} ve β_{ij} doğrusal, kuadratik ve etkileşim etkisi katsayıları, k bağımsız değişkenlerin sayısı ve ε ise rastgele hatadır.

ANOVA (Varyans Analizi), verileri analiz etmek ve süreç değişkenleri ile yanıtlar arasındaki etkileşimi elde etmek için kullanılmıştır. Üç boyutlu araziler ve bunların ilgili kontür çizimlerinin etkilerine göre dört faktör (oksidant dozu, pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi) üç düzeyde geliştirilmiştir. Uygun polinom modelinin kalitesi R^2 katsayısı ile ifade edilmiştir ve istatistiksel önem Fisher F-testi ile kontrol edilmiştir. Model terimleri 95% güvenilirlik düzeyi ile p-değeri ve F-değeri ile değerlendirilmiştir.

5.1 Model Gelişimi, Regresyon Analizi ve Optimizasyonu

Elektro-fenton ve elektro-persülfat prosesleri kullanılarak tanımlanan KOİ ve renk giderim kodlanmış değişkenlerin regresyon eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir (5.1-5.4):

EF prosesi ile KOİ giderimi eşitliği, %;

$$= +63.64 + 0.4975A + 4.88B - 2.09C - 7.34D + 2.90AB + 0.9800C + 1.00AD + 0.1637BC - 4.91BD + 0.0963CD - 2.69A^2 - 4.36B^2 - 0.5215C^2 - 4.54D^2 \quad (5.1)$$

EF prosesi ile renk giderimi eşitliği, %;

$$= +89.29 + 3.83A + 2.29B - 1.06C + 3.22D + 0.5325AB - 0.2962AC - 0.4262AD + 1.57BC - 1.13BD + 0.1175CD - 2.26A^2 - 1.77B^2 + 0.6127C^2 - 2.49D^2 \quad (5.2)$$

EP prosesi ile KOİ giderimi eşitliği, %;

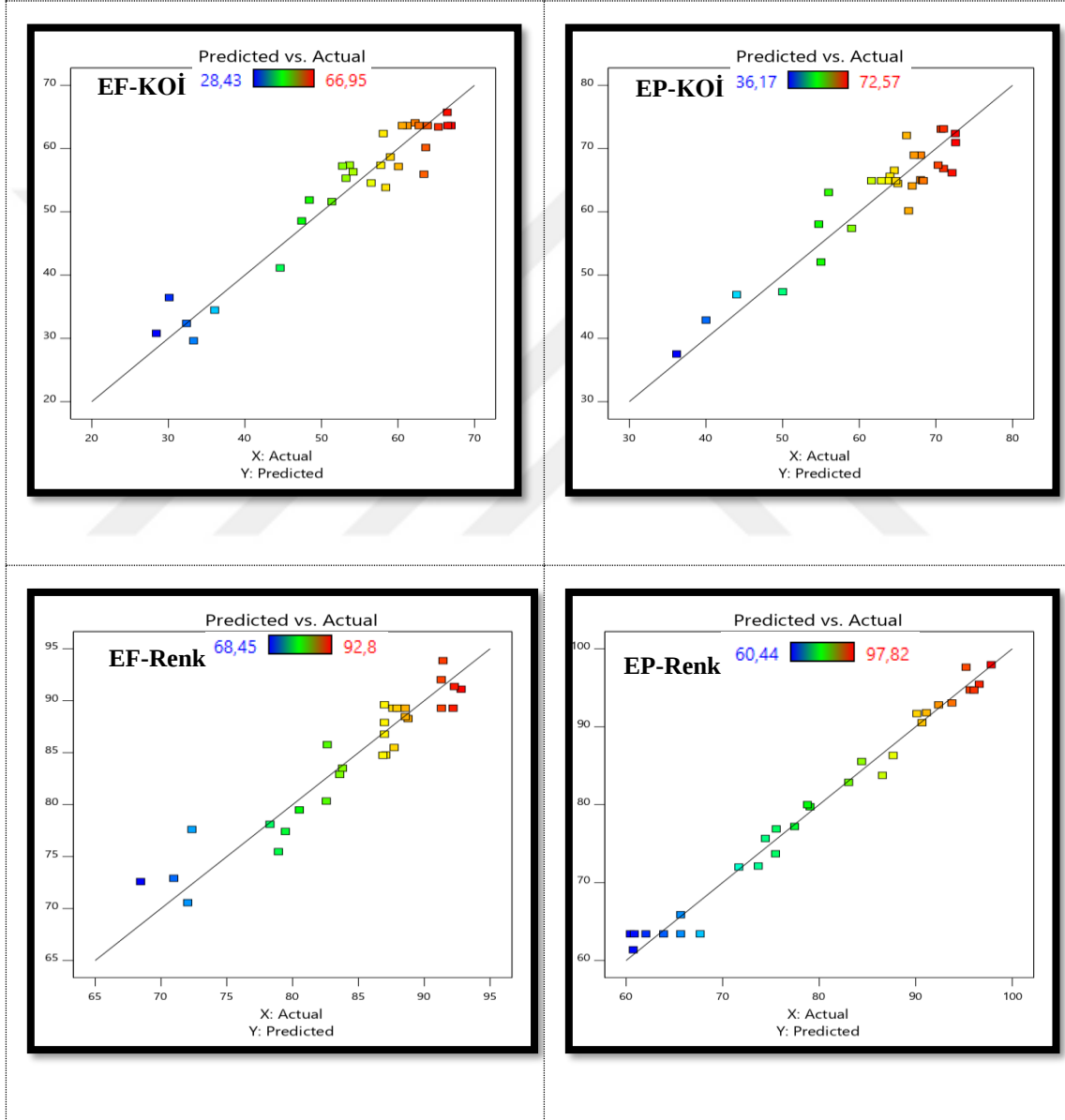
$$= +64.93 + 4.54A + 1.34B - 1.47C + 6.12D + 0.2656AB + 3.10AC - 2.88AD + 1.13BC - 2.72BD + 1.56CD - 2.23A^2 + 0.8382B^2 + 1.05C^2 - 2.45D^2 \quad (5.3)$$

EP prosesi ile renk giderimi eşitliği, %;

$$= +63.42 + 7.86A - 2.63B - 0.7337C + 0.0771D + 1.56AB + 0.4219AC + 0.0569AD + 3.21BC + 2.82BD - 1.07CD + 3.42A^2 + 5.46B^2 + 8.19C^2 + 3.41D^2 \quad (5.4)$$

Eşitliklerdeki katsayıların pozitif işaretli olması onların sinerjik etkisine yani birlikte eş etkiye yaratmaları anlamına geliyorken, negatif olmaları ise antagonistik etki yani zıt çalışmaları anlamına gelmektedir. Eşitlik (5.3)'te açıkça görülüyor ki EP prosesinde KOİ giderimi üzerinde başlangıç pH değişkeni hariç diğer tüm işletme değişkenlerinin tekli yani (A,B,D) şeklindeki yapıları pozitif etkiye sahiptir. Reaksiyon süresi ve başlangıç pH, EF prosesinde KOİ giderimi üzerinde negatif etkiye sahipken, akım yoğunluğu ve H₂O₂/KOİ oranı pozitif etkiye sahiptir (5.1). Eşitlik

(5.2) ve (5.4) görülüyor ki EP prosesi için dozaj ve reaksiyon süresi pozitif etki, akım ve pH ise negatif etkiye sahip fakat EF prosesinde pH hariç diğer değişkenlerin tekil etkileri renk giderimi üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Tablo 5.1’ de her iki prosesin giderim verimleri yukarıdaki eşitlikler kullanılarak ön görülebilir. Her iki prosesin KOİ ve renk giderim verimlerinin deneysel ve öngörülen değerlerinin birbirine çok yakın olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 5.1’ de giderim verimliliği için öngörülen ve gerçek değer çizimleri gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Giderim verimliliği için öngörülen ve gerçek değer çizimleri

Tablo 5.1 CCD kullanılarak her iki proses için deneysel ve tahmini cevaplar

Std	Faktörler					Giderim verimleri, %							
	AEF	AEP	B	C	D	EF				EP			
						Den. KOİ	Tahm. KOİ	Den. Renk	Tahm. Renk	Den. KOİ	Tahm. KOİ	Den. Renk	Tahm. Renk
1	0.8	1.5	1.25	2.5	15	44.61	41.14	78.92	75.48	55.00	52.07	87.66	86.32
2	1.6	3.5	1.25	2.5	15	32.37	32.37	83.79	83.51	66.44	60.18	97.82	97.96
3	0.8	1.5	2.75	2.5	15	56.50	54.58	78.28	78.11	59.00	57.39	65.65	65.88
4	1.6	3.5	2.75	2.5	15	53.68	57.41	88.77	88.28	64.57	66.57	86.55	83.76
5	0.8	1.5	1.25	3.5	15	36.05	34.47	72.03	70.57	36.17	37.53	79.05	79.74
6	1.6	3.5	1.25	3.5	15	33.29	29.62	79.45	77.42	54.71	58.05	93.75	93.06
7	0.8	1.5	2.75	3.5	15	47.42	48.57	80.51	79.49	50.00	47.37	73.69	72.13
8	1.6	3.5	2.75	3.5	15	53.21	55.32	88.56	88.47	68.00	68.96	90.12	91.69
9	0.8	1.5	1.25	2.5	35	65.29	63.44	87.08	84.78	72.54	72.40	83.05	82.86
10	1.6	3.5	1.25	2.5	35	59.00	58.68	92.80	91.11	67.15	68.97	95.63	94.73
11	0.8	1.5	2.75	2.5	35	52.75	57.25	83.58	82.90	71.00	66.85	75.48	73.70
12	1.6	3.5	2.75	2.5	35	62.25	64.09	92.29	91.37	65.03	64.49	91.11	91.81
13	0.8	1.5	1.25	3.5	35	60.06	57.16	82.56	80.35	66.91	64.11	71.67	72.00
14	1.6	3.5	1.25	3.5	35	54.14	56.32	87.71	85.49	70.67	73.09	84.40	85.55
15	0.8	1.5	2.75	3.5	35	51.36	51.62	86.86	84.75	56.00	63.08	74.42	75.67
16	1.6	3.5	2.75	3.5	35	58.08	62.38	91.29	92.03	71.00	73.13	96.58	95.45
17	0.4	0.5	2	3	25	48.42	51.87	68.45	72.60	44.00	46.92	60.74	61.39
18	2	4.5	2	3	25	58.40	53.86	86.97	87.91	68.00	65.08	92.37	92.81
19	1.2	2.5	0.5	3	25	30.11	36.45	72.35	77.62	64.00	65.60	90.65	90.52
20	1.2	2.5	3.5	3	25	63.39	55.95	86.97	86.79	72.57	70.96	78.78	79.99
21	1.2	2.5	2	2	25	66.44	65.74	91.42	93.86	66.17	72.09	95.21	97.64
22	1.2	2.5	2	4	25	57.76	57.37	86.97	89.62	72.11	66.19	96.04	94.70
23	1.2	2.5	2	3	5	28.43	30.80	70.97	72.91	40.00	42.89	75.55	76.89
24	1.2	2.5	2	3	45	63.63	60.17	82.63	85.77	70.29	67.39	77.45	77.20
25	1.2	2.5	2	3	25	66.95	63.64	87.61	89.29	68.25	64.93	60.44	63.42
26	1.2	2.5	2	3	25	63.86	63.64	92.19	89.29	64.77	64.93	65.65	63.42
27	1.2	2.5	2	3	25	61.22	63.64	88.14	89.29	63.71	64.93	60.85	63.42
28	1.2	2.5	2	3	25	60.56	63.64	87.93	89.29	62.88	64.93	62.04	63.42
29	1.2	2.5	2	3	25	66.50	63.64	88.55	89.29	68.36	64.93	67.67	63.42
30	1.2	2.5	2	3	25	62.75	63.64	91.30	89.29	61.60	64.93	63.88	63.42

Varyans analizi (ANOVA) şeklindeki kuadratik cevap yüzey modelinin sonuçları Tablo 5.2’de gösterilmiştir. ANOVA sonuçların toplam varyasyonunu iki bileşende böler: modelle ilişkili varyasyon ve deneysel hatayla ilişkili varyasyon. Bunlar, modeldeki varyasyonun kalan hatayla ilişkili olanlarla karşılaştırıldığında önemli olup olmadığını gösterir [121], [122] [123]. Bu karşılaştırma, modelin ortalama karesi ile kalan hata arasındaki oran olarak tanımlanabilecek F değeri ile gerçekleştirilir. F değeri, f-dağılımının ölçülü değerinden büyükse, modeldeki belirli bir serbestlik derecesi için anlamlı bir düzeyde, modelin deneysel sonuçların iyi bir belirleyicisi olduğu sonucuna varılabilir [124], [125]. Her iki proste, geliştirilen modellerin F-değerleri tablolanmış F-değerinden (2.352 95% önem) modelin yeterliliğini doğrulayan yüksek olarak belirlenmiştir (Tablo 5.2). F değeri ile ilgili P değeri, F değerinin yeterince büyük olup olmadığını göstermek için kullanılır. F değeri ile ilgili P değeri, F değerinin yeterince büyük olup olmadığını göstermek için kullanılır. P-değerleri, 0,05'ten düşük (95% anlamlılık düzeyinde) regresyon modelinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu doğrularken, 0.001'den düşük P değerleri regresyon modelinin istatistiksel olarak yüksek derecede anlamlı olduğunu doğrulamaktadır [62]. 0,05'ten büyük P değeri anlamsızdır, çünkü ilgili katsayısının modelde önemsiz olduğunu gösterir. Her iki modelin p-değerleri 0.05'ten çok daha düşük bulundu.

Tablo 5.2 Tahmin edilen cevap yüzeyi kuadratik modelinin regresyon parametrelerinin varyansının (ANOVA) analizi

Proses	Model	R ²	Ayarlanmış R ²	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F-değeri	Prob>F	Açıklama
EF	KOİ	92.44	85.37	3565.71	254.69	13.09	< 0.0001	Son Derece Önemli
	Renk	89.76	80.20	1183.98	84.57	9.39	< 0.0001	Son Derece Önemli
EP	KOİ	88.20	77.19	2340.19	167.16	8.01	0.0001	Önemli
	Renk	98.33	96.78	4515.23	322.52	63.21	< 0.0001	Son Derece Önemli

Regresyon katsayısı (R^2) deneysel veriler ile öngörülen yanıtlar arasındaki korelasyonu nicel olarak değerlendirir [124]. İki satır; biri tahmin edilen verilerin deneysel verilere eşit olduğunu doğrulayan mükemmel uyum, diğeri ise kareli hataların en aza minimizasyonuna dayalı regresyon analizi ile elde edilir. $Y = ax + b$ denklemi ile verilere uyan bu çizginin korelasyon katsayısı da (R^2)'yi sunar. R^2 1.0'a yakın regresyon çizgisinin verilere mükemmel bir şekilde uyduğunu gösterir. EF ve EP proseslerinde; öngörülen değerler, 92.44% ve 88.20% R^2 değerleri olan deneysel değerler ile eşleşir, bu da KOİ giderim varyasyonlarının 7.56%'unun EF işlemindeki bağımsız değişkenler ve 11.80%'sının EP proseslerinde model tarafından cevabı açıklanamadığını ima ederken; öngörülen değerler, 89.76% ve 98.33% R^2 değerleri olan deneysel değerler ile eşleşir, bu da renk giderim varyasyonlarının 10.24%'unun EF işlemindeki bağımsız değişkenler ve 1.67%'sının EP proseslerinde model tarafından cevabı açıklanamadığını ima etmektedir. Ayarlanmış R^2 (Adj- R^2), hesaplamalarında serbestlik derecelerini kullanarak örnek boyutu ve modeldeki terimlerin sayısını düzelteren uygun bir R^2 -değerinin uyum derecesinin ölçüsüdür. Bir modelde çok sayıda terim varsa ve çok büyük bir örnek boyutu değilse, ayarlanan R^2 , R^2 'den gözle görülür şekilde daha küçük olabilir [121]. Bir değişken eklendiğinde, R^2 değeri değişkenin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı konusunda bağımsız bir artış gösterir [126], [127]. Bu nedenle, bazı araştırmacılar ayarlanmış R^2 kullanmayı tercih eder. Muhtemelen bir değişkenin eklenmesiyle ayarlanmış R^2 değerinde bir artış gözlenmez. Ayrıca, gereksiz değişkenler eklendikçe, ayarlanmış R^2 'nin değeri genellikle bir azalma gösterir. EF prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 85.37% ve 80.20% olarak bulunurken, EP prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla 77.19% ve 96.78% olarak belirlendi. Ayarlanmış R^2 değerlerinin R^2 değerlerine yakın olduğu bulunur.

C.V. modelin tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir ve bu değer 10%'un altında olması modelin makul bir şekilde tekrarlanabilir olduğunu ifade eder. EF prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen C.V. değerleri sırasıyla 8.18% ve 3.55% olarak, EP prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen C.V. değerleri sırasıyla 7.29% ve 2.83% olarak belirlendi. Tüm değerler 10%'un altında

olduğundan, modelin makul bir şekilde tekrarlanabilir olduğu söylenebilir. Yeterli hassasiyetin değeri 4'ten yüksek olması, modelin tasarım alanında gezinmek için kullanılabileceğini belirten yeterli sinyale sahip olduğunu doğrular [128], [129]. EF prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen yeterli hassas değerler sırasıyla 11.57 ve 10.97 olarak, EP prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen yeterli hassas değerler sırasıyla 11.01 ve 22.89 olarak belirlendi. Tüm yeterli hassasiyet değerleri 4'ten yüksektir. Ve standart sapma değerinin düşük düzeyi, elde edilen veri noktalarının beklenen değerlere yakın olarak dağıldığını gösterir. EF prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen standart sapma değerleri sırasıyla 4.41 ve 3.00 olarak, EP prosesi ile KOİ ve renk giderimi için elde edilen standart sapma değerleri sırasıyla 4.57 ve 2.26 olarak belirlendi.

Tablo 5.3'te verilen EF prosesi ile KOİ gideriminin kuadratik modeli ANOVA sonuçlarından görülüyor ki akım, başlangıç pH ve reaksiyon süresinin doğrusal katsayıları, $H_2O_2/KOİ$ oranı ile akım ve akım ile reaksiyon süresi arasındaki etkileşim katsayıları, $H_2O_2/KOİ$ oranı, akım ve reaksiyon süresinin kuadratik katsayıları önemli etkiye sahipken, $H_2O_2/KOİ$ oranının doğrusal katsayısı, $H_2O_2/KOİ$ oranı ile başlangıç pH oranı arasındaki etkileşim katsayıları, $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi, akım ve başlangıç pH, başlangıç pH ve reaksiyon süresi, başlangıç pH'nın kuadratik katsayısı KOİ gideriminde önemsiz etkiye sahiptir. Tablo 5.3'ten de görüleceği gibi, renk giderimi için başlangıç pH'ı hariç tüm doğrusal katsayıların önemli bir etkisi varken, akım ve başlangıç pH arasındaki etkileşim hariç tüm etkileşim katsayıları önemsiz etkiye sahiptir. Ayrıca, başlangıç pH'ı hariç tüm kuadratik katsayıları renk giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

EP prosesi ile KOİ ve renk giderimi için kuadratik modelin ANOVA sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4'te görüldüğü gibi, $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresinin hem doğrusal hem de kuadratik katsayılar arasında önemli bir etkiye sahip olduğunu, ancak lineer ve kuadratik katsayıların geri kalanının KOİ giderimi üzerinde önemsiz etkisi olduğunu göstermektedir. $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ile başlangıç pH, $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ile reaksiyon süresi ile akım ve reaksiyon süresi arasındaki etkileşim katsayıları önemli etkiye sahiptir, ancak etkileşim katsayıları geri kalanı KOİ giderimi üzerinde önemsiz etkiye sahiptir.

Tablo 5.4' ün renk giderimi bölümüne bakıldığında, $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ve akımın lineer katsayıları önemli etkisi olduğunu, başlangıç pH'ı ve reaksiyon süresinin ise renk giderimi üzerinde önemsiz etkisi olduğunu göstermiştir. $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı ile akım, akım ve başlangıç pH, akım ve reaksiyon süresi ve ayrıca tüm kuadratik katsayıları arasındaki etkileşim katsayıları önemli etkiye sahiptir.

Tablo 5.3 EF prosesi için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	KOİ GİDERİMİ					RENK GİDERİMİ				
	Kareler Toplamı	df	Ort. Kare	F-değ.	P-değ.	Kareler Toplamı	df	Ort. Kare	F-değ.	P-değ.
Model	3565.71	14	254.69	13.09	< 0.0001	1183.98	14	84.57	9.39	< 0.0001
A- $H_2O_2/KOİ$	5.94	1	5.94	0.3053	0.5887	351.75	1	351.75	39.05	< 0.0001
B-Akım (A)	570.38	1	570.38	29.32	< 0.0001	126.23	1	126.23	14.01	0.0020
C-pH	105.00	1	105.00	5.40	0.0346	26.97	1	26.97	2.99	0.1041
D-Reaksiyon Süresi (dk)	1293.60	1	1293.60	66.49	< 0.0001	248.20	1	248.20	27.55	< 0.0001
AB	134.56	1	134.56	6.92	0.0189	4.54	1	4.54	0.5036	0.4888
AC	15.37	1	15.37	0.7899	0.3882	1.40	1	1.40	0.1559	0.6985
AD	16.08	1	16.08	0.8266	0.3776	2.91	1	2.91	0.3227	0.5784
BC	0.4290	1	0.4290	0.0221	0.8839	39.50	1	39.50	4.39	0.0537
BD	385.53	1	385.53	19.82	0.0005	20.39	1	20.39	2.26	0.1533
CD	0.1482	1	0.1482	0.0076	0.9316	0.2209	1	0.2209	0.0245	0.8777
A ²	199.06	1	199.06	10.23	0.0060	139.91	1	139.91	15.53	0.0013
B ²	521.16	1	521.16	26.79	0.0001	86.03	1	86.03	9.55	0.0075
C ²	7.46	1	7.46	0.3834	0.5451	10.30	1	10.30	1.14	0.3019
D ²	565.09	1	565.09	29.05	< 0.0001	169.52	1	169.52	18.82	0.0006
Kalan	291.82	15	19.45			135.12	15	9.01		
Uyum Eksi.	256.50	10	25.65	3.63	0.0837	116.13	10	11.61	3.06	0.1146
Saf Hata	35.32	5	7.06			18.99	5	3.80		
Cor Toplam	3857.53	29				1319.10	29			
R ²	0.9244					0.8976				
Ayarlanmış R ²	0.8537					0.8020				
C.V. %	8.18					3.55				
Yeterli Hassasiyet	11.57					10.97				

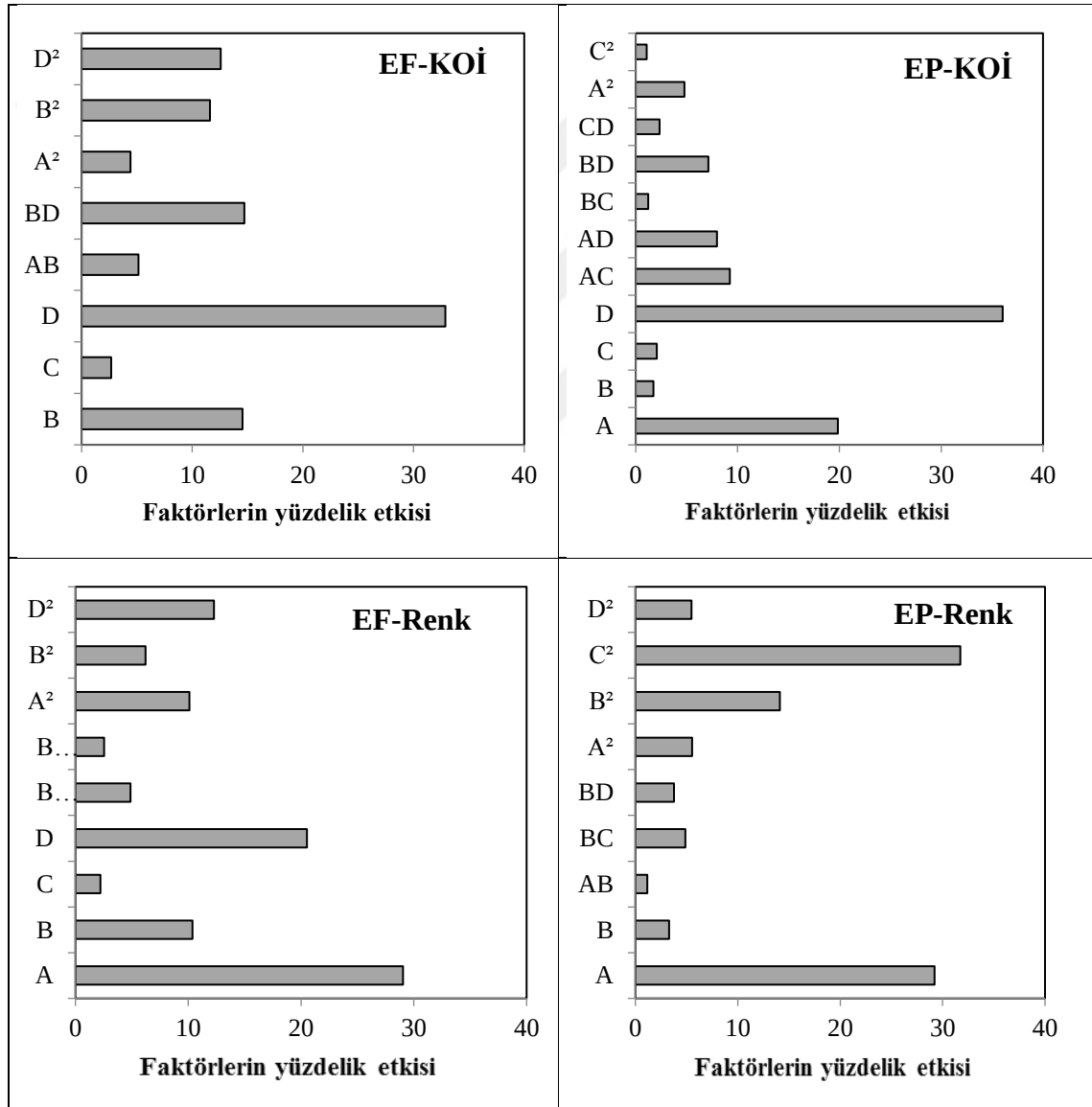
Tablo 5.4 EP prosesi için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	KOİ GİDERİMİ					RENK GİDERİMİ				
	Kareler Toplamı	df	Ort. Kare	F-değ.	P-değ.	Kareler Toplamı	df	Ort. Kare	F-değ.	P-değ.
Model	2340.19	14	167.16	8.01	0.0001	4515.23	14	322.52	63.21	< 0.0001
A-S₂O₈²⁻/KOİ	494.59	1	494.59	23.70	0.0002	1481.30	1	1481.30	290.34	< 0.0001
B-Akım (A)	43.07	1	43.07	2.06	0.1714	166.27	1	166.27	32.59	< 0.0001
C-pH	52.19	1	52.19	2.50	0.1347	12.92	1	12.92	2.53	0.1324
D-Reaksiyon Süresi (dk)	900.25	1	900.25	43.13	< 0.0001	0.1426	1	0.1426	0.0280	0.8695
AB	1.13	1	1.13	0.0541	0.8192	38.91	1	38.91	7.63	0.0145
AC	154.07	1	154.07	7.38	0.0159	2.85	1	2.85	0.5581	0.4666
AD	133.11	1	133.11	6.38	0.0233	0.0518	1	0.0518	0.0101	0.9211
BC	20.41	1	20.41	0.9778	0.3384	164.54	1	164.54	32.25	< 0.0001
BD	118.21	1	118.21	5.66	0.0310	127.18	1	127.18	24.93	0.0002
CD	39.03	1	39.03	1.87	0.1916	18.34	1	18.34	3.59	0.0774
A²	136.77	1	136.77	6.55	0.0218	320.68	1	320.68	62.85	< 0.0001
B²	19.27	1	19.27	0.9234	0.3518	817.47	1	817.47	160.23	< 0.0001
C²	30.35	1	30.35	1.45	0.2465	1838.35	1	1838.35	360.32	< 0.0001
D²	164.21	1	164.21	7.87	0.0133	318.10	1	318.10	62.35	< 0.0001
Kalan	313.07	15	20.87			76.53	15	5.10		
Uyum Eksi.	273.47	10	27.35	3.45	0.0919	35.89	10	3.59	0.4416	0.8729
Saf Hata	39.59	5	7.92			40.64	5	8.13		
Cor Toplam	2653.26	29				4591.76	29			
R²	0.8820					0.9833				
Ayarlanmış R²	0.7719					0.9678				
C.V. %	7.29					2.83				
Yeterli Hassasiyet	11.01					22.89				

Grafiksel Pareto analizi faktörlerin etkisi hakkında önemli bilgilere sahip olmasını sağlar. EF ve EP prosesleri ile sızıntı suyu NF konsantresinden KOİ ve renk giderimindeki her parametrenin katkı değeri aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (5.5)$$

Burada b_i faktörü i 'nin sayısal katsayı etkisidir. Şekil 5.2'de grafiksel Pareto analizi verilmiştir. Pareto analizinde katkı değeri "1" in altında olan parametrelerin etkisi ihmal edilmiştir.



Şekil 5.2 EF ve EP prosesleri ile KOİ ve renk giderimi için Pareto eğrisi

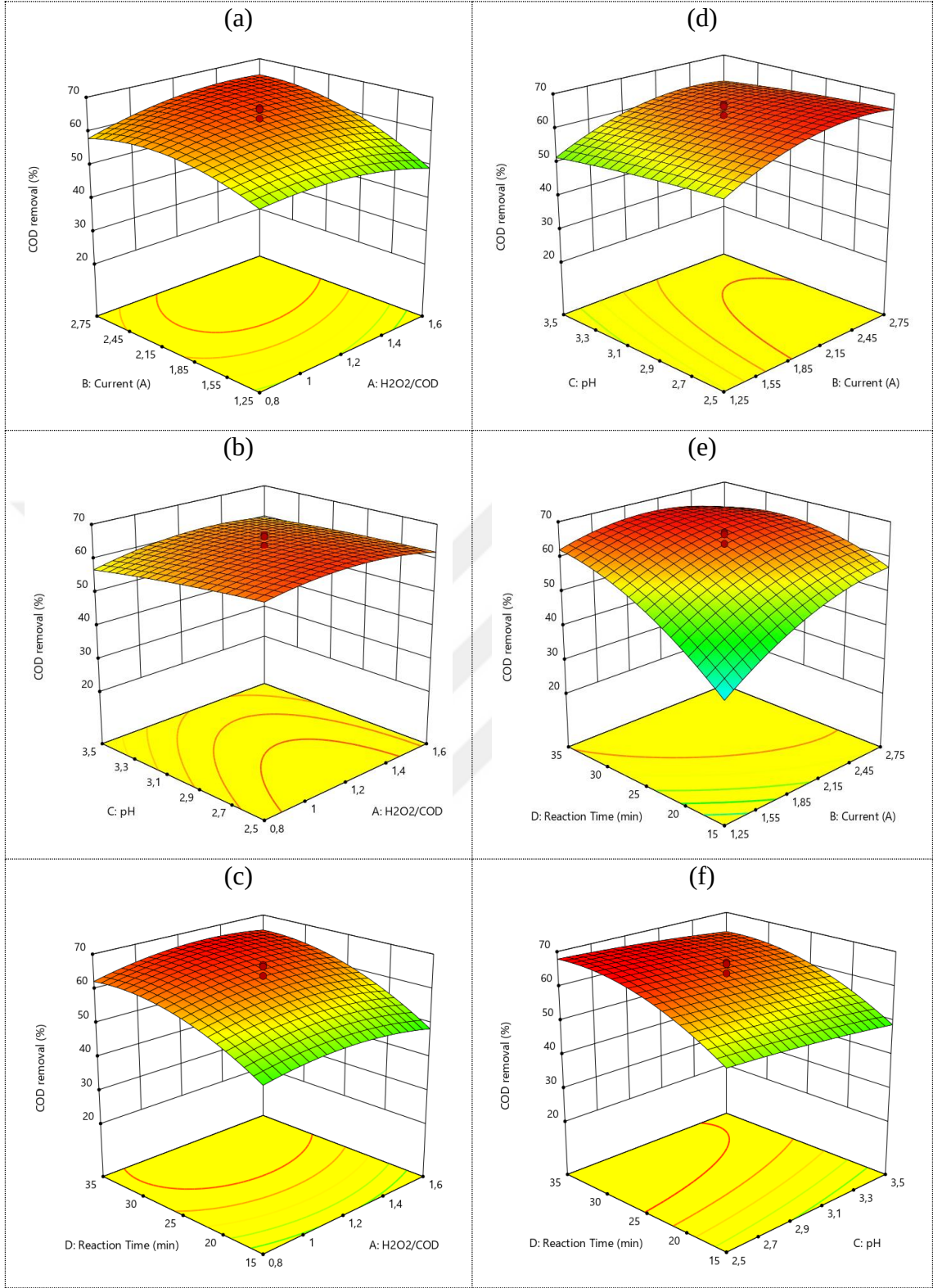
Şekil 5.2'den reaksiyon süresinin (32.86), akım x reaksiyon süresinin (14.70), akımın (14.52), reaksiyon süresinin x reaksiyon süresinin (12.57) ve akım x akımın (11.59) EF işlemi ile KOİ gideriminde en etkili olduğu görülmektedir. EF işlemi ile rengin gideriminde, $H_2O_2/KOİ$ oranı (29.03), reaksiyon süresi (20.52), reaksiyon süresi x reaksiyon süresi (12.27), akım (10.38) ve $H_2O_2/KOİ$ oranı x $H_2O_2/KOİ$ oranı (10.11) en etkili olanlardır. EP işlemi için reaksiyon süresi x reaksiyon süresi (36.05) ve $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı (19.84) KOİ gideriminde en etkili olanlardır. Şekil 5.2'ye göre pH x pH (31.72), $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı (29.21) ve akım x akım (14.10) renk gidermede en etkili olanlardır. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA sonuçlarına uygundur.

5.2 Her İki Proses İçin Operasyonel Değişkenlerin Etkisi

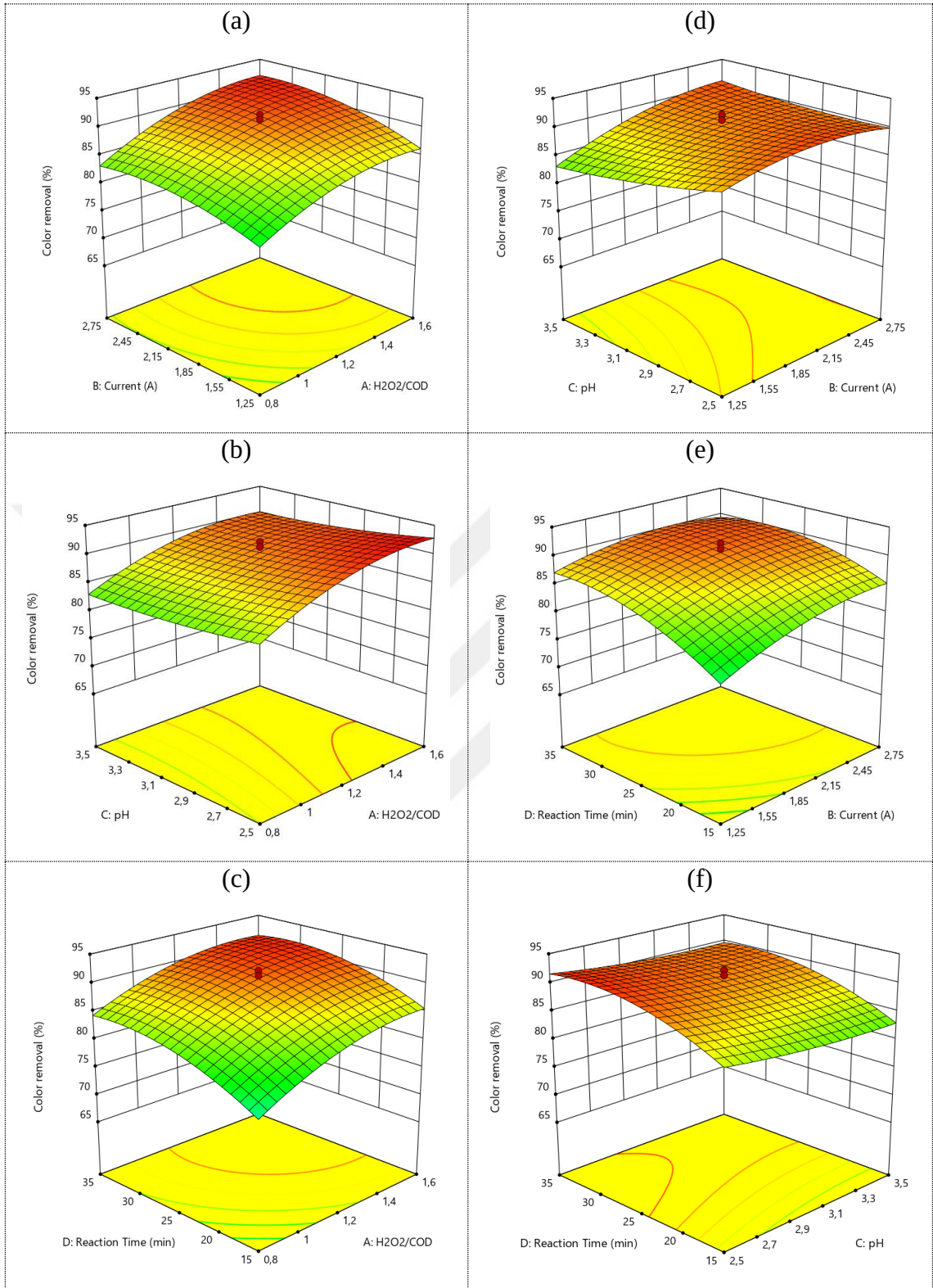
RSM denklemleri ile çizilen cevap yüzeyi çizimleri Şekil 5.3-5.6'da gösterilmiştir. Yüzey tepkisi ve kontur çizimlerinde, bir değişken merkezi düzeyde tutulur ve diğer iki değişken deneysel aralıklar içinde değişir. Şekil 5.3-5.6'dan tüm cevap yüzey çizimlerinin net zirvelere sahip olduğu görülebilir, yani cevapların maksimum değerleri için en uygun koşullar tasarım alanındaki tüm değişkenlere atfedilir.

Uygulanan akım hem arıtma sürecinin performansı hem de enerji maliyeti üzerinde etkili olduğundan dolayı, EF prosesi için en önemli parametrelerden biridir. Maksimum KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum akım değeri 2.27 olup, Şekil 5.3'ten (a, d ve e) giderim veriminin optimum değerden uzaklaştıkça azaldığı görülebilir. Düşük akım değerlerinde H_2O_2 oluşumu yeterli değildir ve yüksek akım değerlerinde, O_2 ve H_2 anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar nedeniyle birikir ve yerleşir. Bu nedenle, maksimum KOİ gideriminin minimum maliyetle elde edeceği geçerli değerlerin belirlenmesi EF işlemi için çok önemlidir.

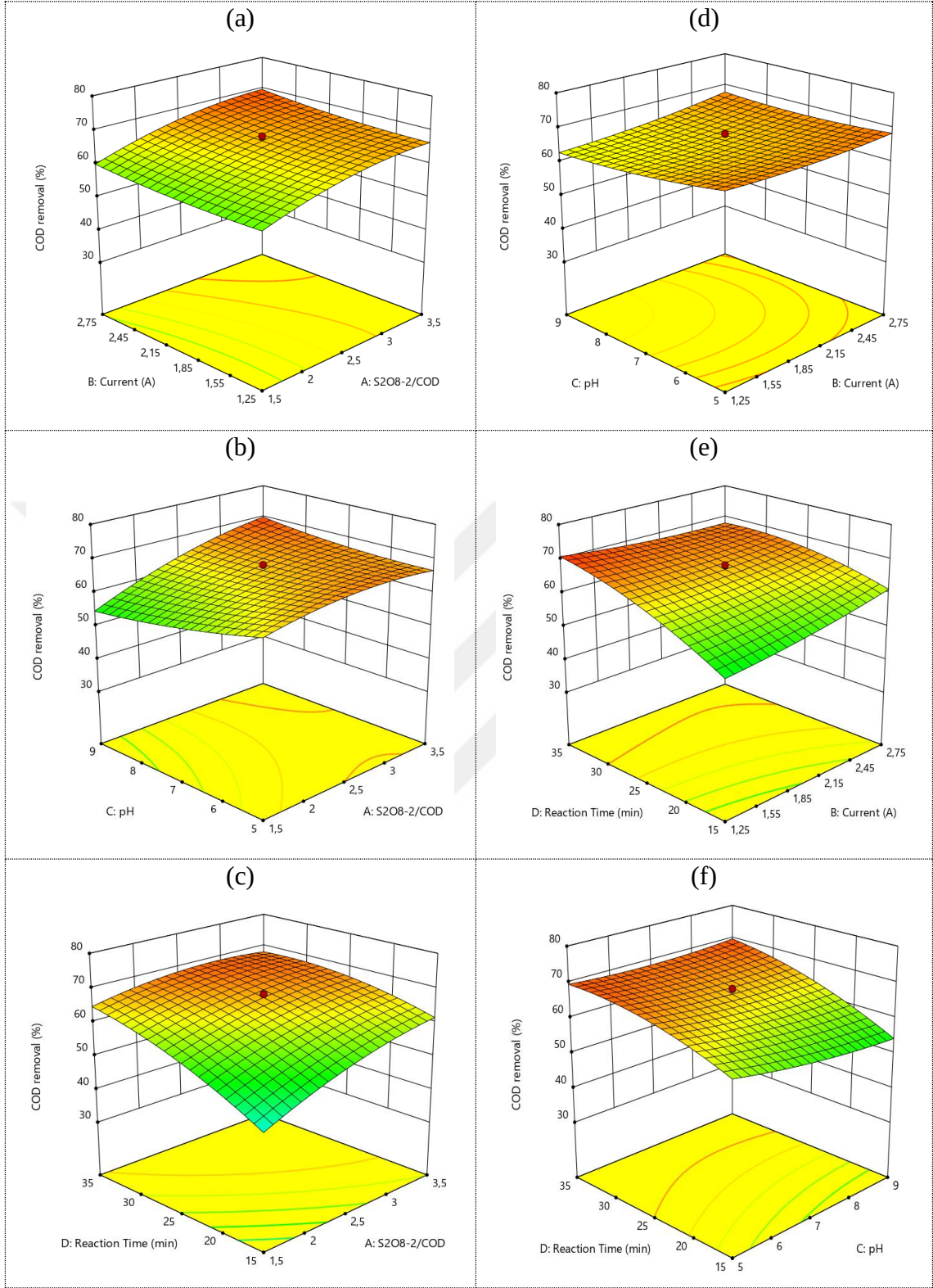
Reaksiyon süresinin NF konsantresinden KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 5.3'te verilmiştir (c, e ve f). KOİ giderim verimliliğinin belirli bir reaksiyon süresine kadar arttığı ve reaksiyon süresi arttıkça verimliliğin azaldığı gözlemlenebilir.



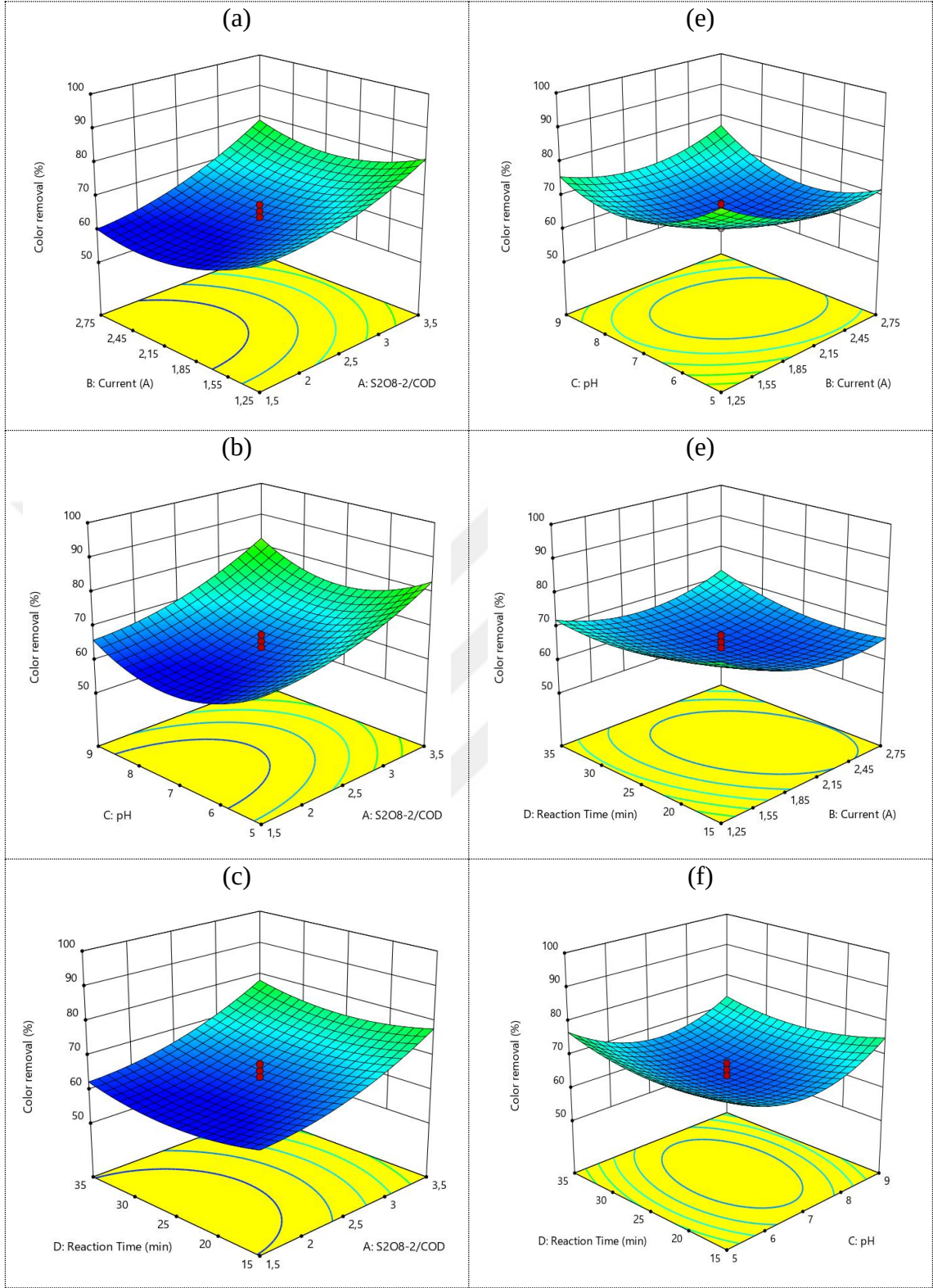
Şekil 5.3 EF prosesi ile KOİ giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) H₂O₂/KOİ oranı and akım b) H₂O₂/KOİ oranı ve pH c) H₂O₂/KOİ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi



Şekil 5.4 EF prosesi ile renk giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) H₂O₂/KOİ oranı and akım b) H₂O₂/KOİ oranı ve pH c) H₂O₂/KOİ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi



Şekil 5.5 EP prosesi ile KOİ giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) S₂O₈²⁻/KOİ oranı and akım b) S₂O₈²⁻/KOİ oranı ve pH c) S₂O₈²⁻/KOİ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi



Şekil 5.6 EP prosesi ile renk giderimi için 3-D cevap yüzey grafikleri a) S₂O₈²⁻/KOİ oranı and akım b) S₂O₈²⁻/KOİ oranı ve pH c) S₂O₈²⁻/KOİ oranı ve reaksiyon süresi d) akım and pH e) akım ve reaksiyon süresi f) pH ve reaksiyon süresi

EF işleminde organik madde ilk 30 dakikada hızla bozulur. Güçlü asidik koşullar altında, Fe elektrotlardan çözünerek Fe^{2+} 'ye oksitlenir ve hidroksil radikal oluşumu ile sonuçlanan anot ve katot arasında belirli miktarda H_2O_2 formları oluşur. Bu oksidanlar atık sudaki organik maddeleri kısa sürede oksitlerler ve sonra giderim verimliliği azalır, reaksiyon yavaş yavaş istikrarlı hale gelir. İşlem devam ettikçe, H^+ tüketimine bağlı olarak pH değeri artmaya başlar ve nötr değerlere yaklaşır. Bu noktada EF prosesi, yüksek pH değerlerinde gözlenen $Fe(OH)_n$ oluşumuna bağlı olarak baskın rol oynayan elektrokoagülasyon (EC) sürecine yol verir [130]. Askıya alınan organik maddelerin bir kısmı oksitlenmeden yerleşme eğilimindedir. Bu pH değerlerinde sadece EF ve EC süreçleri aktif olmaz, aynı zamanda uzun reaksiyon zamanlarında enerji tüketimi artar ve işletme maliyetinde artışa neden olur [131].

EF prosesi için optimum pH aralığı 2 ile 4 arasındadır [84]. Atıksudaki organik maddelerin ayrıştırılması için yeterli miktarda hidroksil radikal oluşumunu sağlayan H_2O_2 düşük pH değerlerinde üretilmektedir. 5'in üzerindeki pH değerlerinde Fe^{2+} oksitlenir ve $Fe(OH)_3$ 'e dönüşür. Böylece oluşan hidroksil radikal miktarı önemli ölçüde azalır. Bu çalışmada EF prosesi için pH aralığı 2 ile 4 arasında seçildiğinden, bu pH aralığında KOİ giderim veriminde anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 5.3 b, d ve f).

Oksidant miktarı önemli ölçüde organik kirletici giderimini etkileyen parametrelerden biridir. Belirli bir değere kadar, H_2O_2 miktarı arttıkça KOİ giderimi oranı artar ve optimum değere ulaştıktan sonra kaldırma verimi azalır. Bu azalma, serbest hidroksil radikallerin tüketimi ile ortaya çıkan aşırı peroksit miktarı ile açıklanabilir [132]. Sonuç olarak, EF prosesi ile KOİ giderimi için en etkili parametrelerin uygulanan akım ve reaksiyon süresi olduğu sonucuna varılabilir. Akım ve reaksiyon süresi tepki düzeyine kadar arttıkça, KOİ giderim verimliliği artmakta ve bu değerden sonra bir düşüş gözlemlenmektedir.

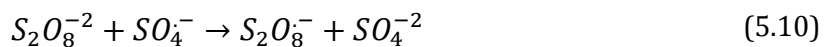
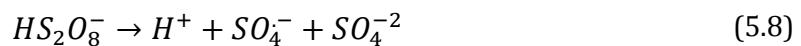
Şekil 5.5'te (e)'de, EP prosesi ile KOİ gideriminde akım ve reaksiyon süresinin etkisi verilmiştir. Şekil'de görüldüğü gibi, uygulanan akımın reaksiyon süresi ve değeri persülfat aktivasyonunu doğrudan etkiler, çünkü Faraday yasasına göre katalizör ve pıhtılaşması olan $Fe(II)$ oluşumu artan reaksiyon süresine ve akıma bağlı olarak artmaktadır.

Organik maddenin uzaklaştırılması iki mekanizma üzerinde gerçekleşir:

Koagülasyon (ile $(Fe(OH)_n)$ ve oksidasyon (SO_4^-). Şekil 5.5 (b) $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranının ve pH'ın KOİ giderimi üzerindeki etkisini göstermektedir. 5-9 pH değerinin KOİ giderimi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu durum iki şekilde açıklanabilir; Fe bazlı koagülasyon mekanizması 4-9 pH aralığında etkilidir ve bu aralıkta pH'dan bağımsızdır. İkinci olarak, sülfat radikalleri asidik koşullar altında aktiftir. ($pH < 7$), ve hidroksil iyonlarının varlığında hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerine dönüşürler ($pH > 7$), ve hidroksil radikalleri organik bileşiklerin bozunmasında en etkili, güçlü oksidanttır [133], [134], [135].



Şekil 5.5 'de (c)'de reaksiyon süresi ve $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranının etkisi görülmektedir. Sabit akım değerlerinde reaksiyon süresi arttıkça elektrotlardan daha fazla demir iyonu çözülür ve demir konsantrasyonu $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranını aktive eder. $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranındaki artış sülfat radikal oluşumu olasılığını arttırır. $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranı yüksek değerlere ulaştığında, çözeltideki sülfat radikallerinin miktarı artar ve çözeltideki aşırı sülfat radikalleri, persülfat oluşumu ile ortaya çıkan organik maddeye tekrar tepki göstermek yerine birbirleriyle reaksiyona girer (5.9) [136]. Persülfat sülfat radikallerine göre daha zayıf bir oksidan olduğundan, organik maddenin uzaklaştırılması verimi de azalır. Benzer sonuçlar Rao ve ark. [137] ve Caferzadeh ve ark. [138] tarafından elde edildi. Organik maddenin EP prosesi ile uzaklaştırılmasında reaksiyon süresi ve $S_2O_8^{2-}/KOİ$ oranının en önemli faktörler olduğu Şekil 5.5'ten çıkarılabilir.



Modelin optimizasyonu için tanımlanan deneysel aralıklarda maksimum KOİ ve renk giderimi elde etmek amacıyla kuadratik programlama kullanılmıştır. Tablo 5.5'te, EF ve EP prosesleri ile KOİ ve renk giderimi için en uygun koşullar gösterilmiştir. Optimum koşullarda EF prosesi ile sırasıyla 67.1% KOİ ve 93.3% renk giderim verimi elde edilirken, sırasıyla 72.6% KOİ ve 97.9% renk giderim verimi EP prosesi ile elde edildi. Sonuçlar, giderim oranlarını etkileyen değişkenleri optimize etme ve CCD ile maksimum giderim verimliliğini elde etme stratejisinin başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.5 Proses değişkenlerinin maksimum giderim verimleri için optimum çalışma koşulları

Şartlar	EF		EP	
	KOİ	Renk	KOİ	Renk
A: H₂O₂ or S₂O₈²⁻ /KOİ	1.42	1.49	1.72	3.5
B: Akım (A)	2.27	2.18	1.26	1.25
C: pH	2.9	2.5	5.0	5.0
D: Reaksiyon süresi, dk	30.3	27.6	34.8	15
Maks. Giderim verimi, %	67.1	93.3	72.6	97.9

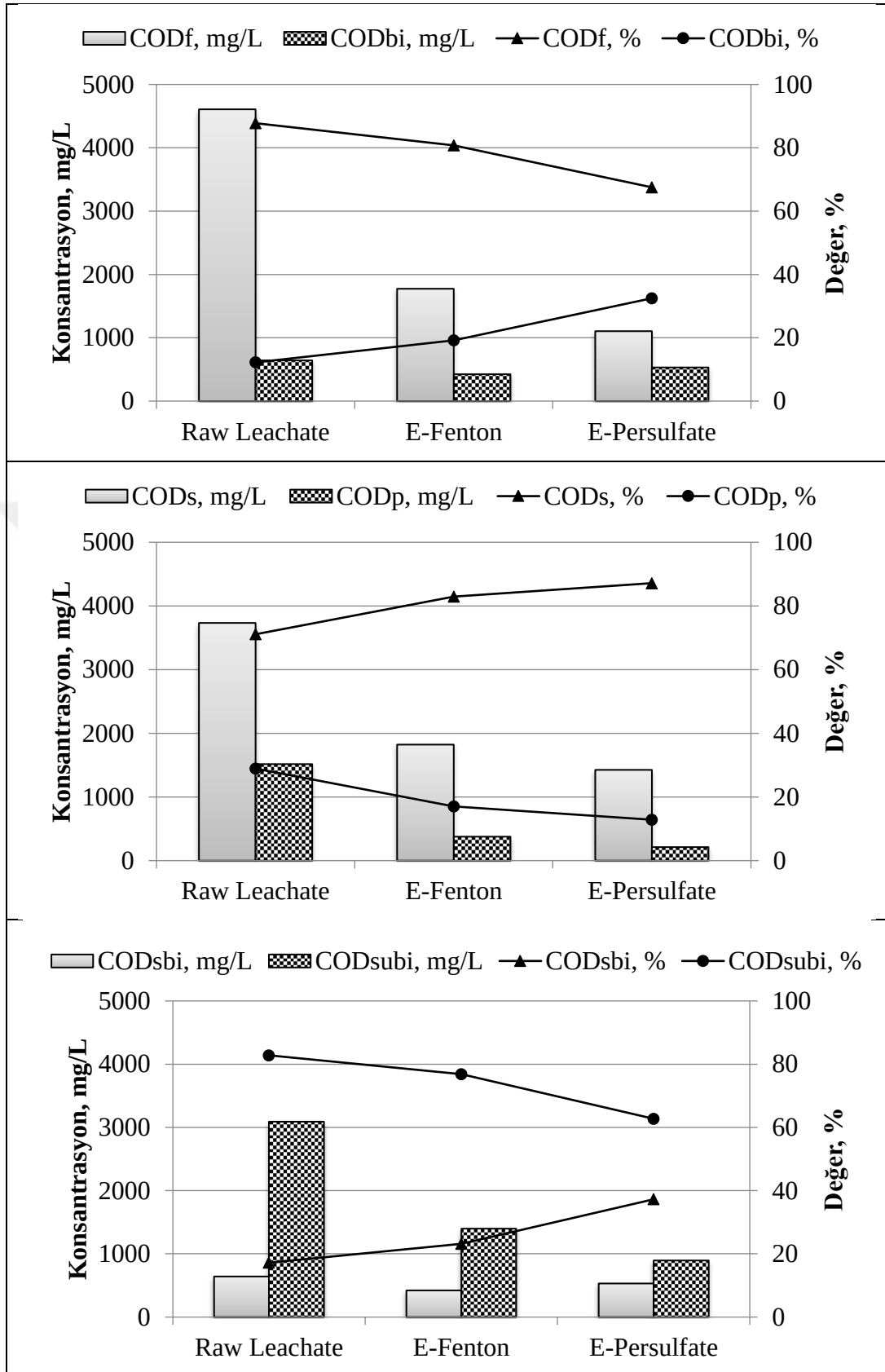
5.3 Nanofiltrasyon Konsantresinin KOİ Fraksiyonları Üzerine Elektro-Fenton ve Elektro-Persülfat Proseslerinin Etkisi

KOİ fraksiyonu, sızıntı suyu kalitesinin değerlendirilmesi ve arıtma yönteminin belirlenmesi için en önemli parametredir. Toplam KOİ iki ana fraksiyona ayrılır; biyolojik olarak parçalanabilen (biyobozunur) ve biyolojik olarak parçalanamayan KOİ (inert KOİ). Biyobozunur olmayan KOİ fraksiyonu çözünür ve partikül fraksiyonlara ayrılırken, biyobozunur KOİ fraksiyonu çözünebilir kolayca biyolojik olarak parçalanabilir ve partiküler yavaş biyolojik parçalanabilir fraksiyonlara ayrılır [139].

Oksidasyon proseslerinin biyobozunur ve biyobozunur olmayan KOİ fraksiyonları üzerindeki etkisi Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.7'de EF ve EP proseslerinden sonra biyobozunur KOİ fraksiyonlarının (KOİ_(bi)) sırasıyla 12.2%'den 19.2% ve 32.5%'e yükseldiği görülürken, biyobozunur olmayan KOİ fraksiyonlarının (KOİ_(ubi)) ise EF ve EP proseslerinden sonra sırasıyla 87.8%'den 80.8%'e ve 67.5%'e düştüğü

görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda stabilize depo sahası sızıntı suyuna gelişmiş oksidasyon prosesi ile biyobozunur KOİ fraksiyonu için iyileştirme gerçekleştiği bildirilmiştir [113], [116]. EP ve EF proseslerinden önce ve sonra sızıntı suyu NF konsantresinin çözünür ve partikül KOİ fraksiyonlarını sunar. Gelişmiş oksidasyon proseslerinin stabilize sızıntı suyunun biyolojik bozunabilir ve çözünebilir özellikleri üzerine etkisi ile ilgili önceki çalışmaların sonuçları, çözünmez organiklerin çözünür organiklere dönüştürülebileceğini ortaya koymuştur [114], [115], [116]. Sızıntı suyu NF konsantresinin çözünür KOİ ($KOI_{(s)}$) ve partikül KOİ ($KOI_{(p)}$) fraksiyonları sırasıyla 71.1% ve 28.9% olarak belirlendi. $KOI_{(s)}$ fraksiyonu sırasıyla 83.0% ve 87.2% EF ve EP süreçleriyle yükselmiştir. EF ve EP proseslerinde çözünür KOİ giderim verimi sırasıyla 51.2% ve 61.8% olarak belirlenirken, partikül KOİ giderim verimi EF ve EP proseslerinde sırasıyla 75.3% ve 86.2% olarak saptamıştır. Sonuçlar, Ebu Amr ve ark., [113] ve Hilles [116] tarafından sonuçlandırılanlarla tutarlıdır.

Sızıntı suyundaki toplam çözünür KOİ ($KOI_{(s)}$) fraksiyonu iki alt fraksiyona ayrılır; biyobozunur çözünür KOİ ($KOI_{(sbi)}$) ve biyobozunur olmayan çözünür KOİ ($KOI_{(subi)}$) [113]. NF konsantresinin $KOI_{(sbi)}$ ve $KOI_{(subi)}$ fraksiyonları 17.2% ve 82.8% olarak belirlendi. $KOI_{(sbi)}$ fraksiyonu sırasıyla %23.2 ve %37.3'e yükselirken, $KOI_{(subi)}$ fraksiyonları ise EF ve EP proseslerinden sonra 76.8% ve 62.7%'e düşmüştür.



Şekil 5.7 Oksidasyon prosesleri öncesi ve sonrası sızıntı suyu NF konsantrasyonunun KOİ fraksiyonları

5.4 Sonuç ve Öneri

Bu çalışmada, EF ve EP prosesleri ile yüksek inert içerikli sızıntı suyu NF konsantresinin arıtımı için en uygun deneysel koşulları belirlemek adına Merkezi Kompozit Tasarım kullanılarak cevap yüzey metodolojisi yaklaşımı benimsenmiştir. Gelişmiş oksidasyon proseslerinden olan Elektro-Fenton prosesi ile KOİ giderimi için optimum koşullar $H_2O_2/KOİ$ oranı 1.42, reaksiyon süresi 30.3 dk, akım yoğunluğu 2.2735 A ve başlangıç pH'ı 2.9 iken renk giderimi için ise sırasıyla 1.49, 27.6 dk, 2.18 A ve 2.5'tir. Bir diğer yöntem olan Elektro-Persülfat prosesi ile KOİ giderimi için optimum koşullar $S_2O_8/KOİ$ oranı 1.72, reaksiyon süresi 34.8 dk, akım yoğunluğu 1.26 A ve başlangıç pH'ı 5.0 iken renk giderimi için ise sırasıyla 3.5, 15 dk, 1.25 A ve 5.0'dır. Optimum koşullar altında, EF prosesi kullanılarak 67.1% KOİ giderim verimi ve 93.3% renk giderimi ile sonuçlanırken, EP prosesi kullanılarak 72.6% KOİ ve 97.9% renk giderimi ile sonuçlanmıştır. Varyans analizi, ikinci dereceden regresyon modelinin deneysel verilerle tatmin edici bir şekilde ayarlanmasını sağlayarak iyi bir belirleme değerleri katsayısı gösterdi. Ayrıca EF ve EP proseslerinin sızıntı suyu NF konsantresinin biyolojik ve çözünabilir fraksiyonları üzerindeki etkisi belirlendi. Optimize edilmiş koşullarda sızıntı suyu NF konsantresinin biyobozunur KOİ fraksiyonu artmış ve çözünmez KOİ fraksiyonu önemli ölçüde çözünür fraksiyona dönüştürülmüştür. Hem EF hem de EP prosesleri, biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyu NF konsantresinden yüksek KOİ giderimi ve NF konsantresinin biyolojik bozunabilirliğini artırmak için güçlü teknikler olarak önerilebilir.

- [1] X. Liu, X.-M. Li, Q. Yang, X. Yue, T.-T. Shen, W. Zheng, K. Luo, Y.-H. Sun ve G.-M. Zeng, «Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation process using iron-based caagulants: optimization by response surface methodology,» Chem. Eng. J., cilt 200, pp. 39-51, 2012.
- [2] H. Sun, Y. Peng ve X. Shi, «Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitritation and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite,» Bioresource Tech., cilt 177, pp. 337-345, 2015.
- [3] H. Wang, Y.-n. Wang, X. Li, Y. Sun, H. Wu ve D. Chen, «Removal of humic substances from reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) concentrated leachate using continuously ozone generation-reaction treatment equipment,» Waste Manage., cilt 56, pp. 271-279, 2016.
- [4] S. Renou, J. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan ve P. Moulin, «Landfill leachate treatment: Review and opportunity,» J. Hazard. Mater., cilt 150, no. 3, pp. 468-493, 2008.
- [5] R. He, X. Wei, M. Chen, Y. Su ve B.-H. Tian, «Effects of concentrated leachate injection modes on stabilization of landfilled waste,» Environ. Sci. Pollut. Res. Int., cilt 23, no. 4, pp. 3333-3341, 2016.
- [6] H. Wang, Y. Wang, Z. Lou, N. Zhu ve H. Yuan, «The degradation processes of refractory substances in nanofiltration concentrated leachate using micro-ozonation,» Waste Manage., cilt 69, pp. 274-280, 2017.
- [7] P. S. Calabrò, S. Sbaffoni, S. Orsi, E. Gentili ve Carlo Meoni, «The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at an Italian site,» J. Hazard. Mater., cilt 181, no. 1-3, pp. 962-968, 2010.
- [8] I. A. Talalaj ve P. Biedka, «Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis,» Ecol. Eng., cilt 85, pp. 185-192, 2015.
- [9] M. Awasthi, J. Zhao, P. G. Soundari, S. Kumar, H. Chen, S. K. Awasthi, Y. Duan, T. Liu, A. Pandey ve Z. Zhang, «Sustainable Management of Solid Waste,» %1 içinde Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches, Çin, Shaanxi, Elsevier, 2019, pp. 79-99.
- [10] I. V. Muralikrishna ve V. Manickam, «Solid Waste Management,» %1 içinde Environmental Management-Science and Engineering for Industry, Hindistan, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 431-462.

- [11] S. Mishra, D. Tiwary, A. Ohri ve A. K. Agnihotri, «Impact of municipal solid waste landfill leachate on groundwater quality in Varanasi, India,» *Groundw. Sustain. Dev.*, cilt 9, 2019.
- [12] S. Singh, N. J. Raju, W. Gossel ve P. Wycisk, «Assessment of pollution potential of leachate from the municipal solid waste disposal site and its impact on groundwater quality, Varanasi environs, India,» *Arab. J. Geosci.*, cilt 9, no. 131, pp. 1-12, 2016.
- [13] T. Rajendiran, C. Sabarathinam, T. Chandrasekar ve M. Prasanna, «Delineation of natural and anthropogenic process controlling hydrogeochemistry of layered aquifer sequence,» *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A*, cilt 84, pp. 95-108, 2014.
- [14] N. J. Raju, P. Ram ve S. Dey, «Groundwater quality in the lower Varuna River basin, Uttar Pradesh,» *J. Geol. Soc. India*, cilt 73, pp. 178-192, 2009.
- [15] B. Bhalla, M. Saini ve M. Jha, «Assessment of municipal solid waste landfill leachate treatment efficiency by leachate pollution index,» *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, cilt 3, no. 1, pp. 8447-8454, 2014.
- [16] D. R. Reinhart, «Full-Scale experiences with leachate recirculating landfills: case studies,» *Waste Manage. Res.*, cilt 14, no. 4, pp. 347-365, 1996.
- [17] E. Akkaya, A. Demir ve G. Varank, «Unbiodegradable (Inert) COD in leachate,» *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 3, pp. 228-237, 2011.
- [18] M. S. Bilgili, Katı atık düzenli depo sahalarında atıkların aerobik ve anaerobik ayrışması üzerine sızıntı suyu geri devrinin etkileri, İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri, 2006.
- [19] Z. Youcai, «Leachate Generation and Characteristics,» %1 içinde *Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste*, Shanghai, Butterworth Heinemann, 2018, pp. 1-30.
- [20] T. H. Christensen, P. Kjeldsen, P. L. Bjerg, D. L. Jensen, J. B. Christensen, A. Baun, H.-J. Albrechtsen ve G. Heron, «Biogeochemistry of landfill leachate plumes,» *Appl. Geochem.*, cilt 16, no. 7-8, pp. 659-718, 2001.
- [21] P. Kjeldsen, M. Barlaz, A. P. Rooker, A. Baun, A. Ledin ve T. H. Christensen, «Present and long-term composition of MSW landfill leachate,» *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, cilt 32, no. 4, pp. 297-336, 2002.
- [22] M. A. Nanny ve N. Ratasuk, «Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates,» *Water Res.*, cilt 36, no. 6, pp. 1572-1584, 2002.
- [23] D. Alkalay, L. Guerrero, J. M. Lema ve R. R. Mendez, «Review: Anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: The problem of refractory

- and toxic components,» *World J. Microb. Biot.*, cilt 14, no. 3, pp. 309-320, 1998.
- [24] E. Akkaya, Sızıntı sularının havasız çamur yataklı reactor ve mikrofiltrasyonlu biyoreaktör sistemi ile arıtılabilirliğinin araştırılması, İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri, 2009.
- [25] J. Bohdziewicz ve A. Kwarcia, «The application of hybrid system UASB Reactor-RO in landfill leachate treatment,» *Desalination*, cilt 222, no. 1-3, pp. 128-134, 2008.
- [26] E. P. A. (EPA), *Landfill Manual – Landfill Site Design*, Wexford, Ireland, 2000.
- [27] H. Timur ve I. Öztürk, «Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate,» *Water Res.*, cilt 33, no. 15, pp. 3225-3230, 1999.
- [28] B. Inanç ve B. Ç. A. Saatçi, «Characterization and anaerobic treatment of sanitary landfill leachate in İstanbul,» *Water Sci. Technol.*, cilt 41, no. 3, pp. 223-230, 2000.
- [29] Z. Li, S. Zhou ve J. Qiu, «Combined treatment of landfill leachate by biological and membrane filtration technology,» *Environ. Eng. Sci.*, cilt 24, no. 9, pp. 1245-1256, 2007.
- [30] S. Özgöçmen, Düzenli depolama sahaları sızıntı suları, kontrol ve bertaraf yöntemleri ve bir uygulama, Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [31] J. M. Lema ve R. M. R. Blazquez, «Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review,» *Water, Air, Soil Poll.*, cilt 40, pp. 223-250, 1988.
- [32] J. Berrueta, A. Gutierrez ve G. Fueyo, «Anaerobic treatment of leachates in a pilotscale UASB: Strategy of start-up,» *Chem. Tech. Biotechnol.*, cilt 67, pp. 302-314, 1996.
- [33] Z. Youcai, «Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste,» %1 içinde *Physical and Chemical Treatment Processes for Leachate*, Shanghai, Butterworth Heinemann, 2018, pp. 31-183.
- [34] R. Jarboui, F. Sellami, C. Azri, N. Gharsallah ve E. Ammar, «Olive mill wastewater evaporation management using PCA method case study of natural degradation in stabilization ponds (Sfax, Tunisia),» *J. Hazard. Mater.*, cilt 176, no. 1-3, pp. 992-1005, 2010.
- [35] B. Meyssami ve A. B. Kasaeian, «Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation,» *Bioresource Technol.*, cilt 96, pp. 303-307, 2005.

- [36] E. I. El-Shafey, P. F. M. Correia ve M. R. d. Carvalho, «An integrated process of olive mill wastewater treatment,» Sep. Sci. Technol., cilt 40, pp. 2841-2869, 2005.
- [37] R. Sarika, N. Kalogerakis ve D. Mantzavinos, «Treatment of olive mill effluents, Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with polyelectrolytes,» Environ. Int., cilt 31, pp. 297-304, 2005.
- [38] C. Belaid, M. Kallel, M. Khadhraou, G. Lalleve, B. Elleuch ve J. F. Fauvarque, «Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolorization,» J. Appl. Electrochem., cilt 36, pp. 1175-1182, 2006.
- [39] M. Panizza ve G. Cerisola, «Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes,» Water Res., cilt 40, pp. 1179-1184, 2006.
- [40] F. Şengül, A. Özer, E. Ç. Çatalkaya, E. Oktav, H. Evcil, O. Çolak ve Y. Sağer, Zeytin karasuyu arıtımı projesi, İzmir: DEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2003.
- [41] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, M. & E. Inc. ve F. Burton, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill: McGraw-Hill Education, 2003.
- [42] B. K. Mert, Deri sanayi atıksularından membran teknolojisi ile Cr (III) geri kazanımının araştırılması, Bursa: UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2009.
- [43] İ. Koyunca, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [44] B. Kaleli, Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması, İstanbul: İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2006.
- [45] İ. Koyuncu ve D. Topacık, Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılmasında membran teknolojisi uygulamalarının değerlendirilmesi, İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [46] M. Niaounakis ve C. Halvadakis, «Olive processing waste management: Literature review and patent survey,» Pergamon, 2006.
- [47] H. Barlas, Suların arıtımında ileri teknolojiler, İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Ders Notları, 2002.
- [48] Y. Peng, «Perspectives on technology for landfill leachate treatment,» Arab. J. Chem., cilt 79, 2013.

- [49] D. Trebouet, J. P. Schlumpf, P. Jaouen ve F. Quemeneur, «Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes,» *Water Res.*, cilt 35, no. 12, pp. 2935-2942, 2001.
- [50] B. V. d. Bruggen, L. Lejon ve C. Vandecasteele, «Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes,» *Environ. Sci. Technol.*, cilt 37, no. 17, pp. 3733-3738, 2003.
- [51] P. Chelme-Ayala, D. W. Smith ve M. G. El-Din, «Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review,» *Can. J. Civ. Eng.*, cilt 36, no. 6, pp. 1107-1119, 2009.
- [52] M. Ahmed, W. H. Shayya, D. Hoey, A. Mahendran, R. Morris ve J. Al-Handaly, «Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants,» *Desalination*, cilt 130, no. 2, p. 155, 2000.
- [53] P. Malmrose, J. Lozier, M. Mickley, R. Reiss, J. Russell ve J. Schaefer, «AWWA membrane residuals management subcommittee report: Current perspectives on residuals management for desalting membranes,» *J. Am. Water Works Ass.*, cilt 96, no. 12, pp. 73-87, 2004.
- [54] R. Einav ve F. Lokiec, «Environmental aspects of a desalination plant in Ashkelon,» *Desalination*, cilt 156, no. 1-3, pp. 79-85, 2003.
- [55] J. M. Ochando-Pulido, V. Verardo, A. S. Carretero ve A. Martinez-Ferez, «Analysis of the concentration polarization and fouling dynamic resistances under reverse osmosis membrane treatment of olive mill wastewater,» *J. Ind. Eng. Chem.*, cilt 31, pp. 132-141, 2015.
- [56] T. H. Ergüder, E. Güven ve G. Demirer, «Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors,» *Process Biochem.*, cilt 36, no. 3, pp. 243-248, 2000.
- [57] H. Kiai, M. C. García-Payo, A. Hafidi ve M. Khayet, «Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high-quality water production,» *Chem. Eng. Process*, cilt 86, pp. 153-161, 2014.
- [58] A. E. Abbassi, H. Kiai, A. Hafidi, M. C. García-Payo ve M. Khayet, «Treatment of olive mill wastewater by membrane distillation using polytetrafluoroethylene membranes,» *Sep. Purif. Technol.*, cilt 98, no. 98, pp. 55-61, 2012.
- [59] J. M. Ochando-Pulido, M. D. Victor-Ortega, G. Hodaifa ve A. Martinez-Ferez, «Physicochemical analysis and adequation of olive oil mill wastewater after advanced oxidation process for reclamation by pressure-driven membrane technology,» *Sci. Total Environ.*, cilt 503, pp. 113-121, 2015.

- [60] A. Cassano, C. Conidi ve E. Drioli, «Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment,» *Water Res.*, cilt 45, no. 10, pp. 3197-3204, 2011.
- [61] A. Zirehpour, A. Rahimpour, M. Jahanshahi ve M. Peyravi, «Mixed matrix membrane application for olive oil wastewater treatment: Process optimization based on Taguchi design method,» *J. Environ. Manage.*, cilt 132, pp. 113-120, 2014.
- [62] M. Kumar, F. I. A. Ponselvan, J. R. Malviya, V. C. Srivastava ve I. D. Mall, «Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 165, no. 1-3, pp. 345-352, 2009.
- [63] Y. Avşar, U. Kurt ve T. Gönüllü, «Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 148, no. 1-2, pp. 340-345, 2007.
- [64] D. Ghosh, C. Medhi ve M. K. Purkait, «Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections,» *Chemosphere*, cilt 73, no. 9, pp. 1393-1400, 2008.
- [65] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. P. Torres ve D. Cocke, «Electrocoagulation (EC) – Science and Applications,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 84, no. 1, pp. 29-41, 2001.
- [66] P. K. Holt, G. W. Barton, M. Wark ve C. A. Mitchell, «A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation,» *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, cilt 211, no. 2-3, pp. 233-248, 2002.
- [67] X. Chen, G. Chen ve P. L. Yue, «Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation,» *Sep. Purif. Technol.*, cilt 19, no. 1-2, pp. 65-76, 2000.
- [68] İ. A. Şengil ve M. Özacar, «Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 166, no. 2-3, pp. 1488-1494, 2009.
- [69] G. A. Loraine ve W. H. Glaze, «Destruction of vapor phase halogenated methane by means of ultraviolet photolysis,» %1 içinde *Proceedings of the 47th industrial waste conference*, West Lafayette, Indiana, USA, Purdue University, 1992.
- [70] N. S. S. Martínez, J. F. Fernández, X. F. Segura ve A. S. Ferrer, «Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton's reagent,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 101, no. 3, pp. 315-322, 2003.
- [71] U. Bali, E. Çatalkaya ve F. Şengül, «Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 114, no. 1-3, pp. 159-166, 2004.

- [72] E. Gürtekin ve N. Şekerdağ, Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi, Denizli: Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2008.
- [73] J. C. Donini, J. Kan, J. Szykarczuk, T. A. Hassan ve K. L. Kar, «The operating cost of electrocoagulation,» Can. J. Chem. Eng., cilt 72, no. 6, pp. 1007-1012, 1994.
- [74] H. Fenton, «Oxidation of tartaric acid in the presence of iron,» J. Chem. Soc., cilt 65, pp. 1279-1288, 1894.
- [75] F. Kaplan, Zeytin karasuyundaki toksik fenolik bileşiklerin farklı karbon elektrotlar kullanılarak elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları, Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [76] E. Deliktaş, Kâğıt endüstrisi atıksularının elektro-fenton prosesi ile arıtılması, Konya: Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [77] A. Fernandes, M. J. Pacheco, L. Ciríaco ve A. Lopes, «Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future,» Appl. Catal. B, cilt 176, pp. 183-200, 2015.
- [78] Y. Deng ve J. D. Englehardt, «Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment,» Waste Manage., cilt 27, no. 3, pp. 380-388, 2007.
- [79] C. A. Martínez-Huitle ve E. Brillas, «Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review,» Appl. Catal. B, cilt 87, no. 3-4, pp. 105-145, 2009.
- [80] A. Martins, M. L. Wilde, T. G. Vasconcelos ve D. M. Henriques, «Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton,» Sep. Purif. Technol., cilt 50, no. 20, pp. 249-255, 2006.
- [81] J. Virkutyte, E. Rokhina ve V. Jegatheesan, «Optimisation of electro-fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology,» Bioresource Technol., cilt 101, no. 5, pp. 1440-1446, 2010.
- [82] Z. Qiang, J.-H. Chang ve C. P. C.-p. Huang, «Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in fenton oxidation processes,» Water Res., cilt 37, no. 6, pp. 1308-1319, 2003.
- [83] H. Liu, X.-Z. Li, Y. Leng ve C. Wang, «Kinetic modeling of electro-fenton reaction in aqueous solution,» Water Res., cilt 41, no. 5, pp. 1161-1167, 2007.
- [84] P. V. Nidheesh ve R. Gandhimathi, «Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview,» Desalination, cilt 299, pp. 1-15, 2012.

- [85] A. Akyol, O. T. Can, P. E. Demirbas ve M. Kobya, «A comparative study of electrocoagulation and electro-fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant,» *Sep. Purif. Technol.*, cilt 112, pp. 11-19, 2013.
- [86] S. Mohajeri, H. A. Aziz, M. H. Isa, M. A. Zahed ve M. N. Adlan, «Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-fenton technique,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 176, no. 1-3, pp. 749-758, 2009.
- [87] N. I. Kabdaşlı, T. Arslan, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci ve O. Tunay, «Organic matter and heavy metal removals from complexed metal plating effluent by the combined electrocoagulation/fenton process,» *Water Sci. Technol.*, cilt 61, no. 10, pp. 2617-2624, 2010.
- [88] K.-C. Huang, Z. Zhao, G. E. Hoag, A. Dahmani ve P. A. Block, «Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation,» *Chemosphere*, cilt 61, pp. 551-560, 2005.
- [89] R. Johnson, P. Tratnyek ve R. O. Johnson, «Persulfate persistence under thermal activation conditions,» *Environ. Sci. Technol.*, cilt 42, no. 24, pp. 9350-9356, 2009.
- [90] C. Liang ve C. J. Bruell, «Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, cilt 47, no. 9, pp. 2912-2918, 2008.
- [91] V. Mora, J. A. Rosso, G. C. L. Roux, D. O. Mártire ve M. Gonzalez, «Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants,» *Chemosphere*, cilt 75, no. 10, pp. 1405-1409, 2009.
- [92] G. P. Anipsitakis ve D. D. Dionysiou, «Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt,» *Environ. Sci. Technol.*, cilt 37, no. 20, pp. 4790-4797, 2003.
- [93] G. P. Anipsitakis, D. D. Dionysiou ve M. A. Gonzalez, «Cobalt-Mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions,» *Environ. Sci. Technol.*, cilt 40, no. 3, pp. 1000-1007, 2006.
- [94] L. Dogliotti, «Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical allions,» *J. Phys. Chem.*, cilt 71, no. 8, pp. 2511-2516, 1967.
- [95] O. P. Chawla ve R. W. Fessenden, «Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of peroxysulfate (SO₄.1,2),» *J. Phys. Chem.*, cilt 79, no. 24, pp. 2693-2700, 1975.

- [96] W. J. McElroy ve S. J. Waygood, «Kinetics of the reactions of the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radical with SO_4 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O and Fe^{2+} ,» J. Chem. Soc. Faraday Trans., cilt 86, no. 14, pp. 2557-2564, 1990.
- [97] K. Clarke, R. Edge, E. J. Land, S. Navaratnam ve T. G. Truscott, «The sulphate radical is not involved in aqueous radiation oxidation processes,» Radiat. Phys. Chem, cilt 77, no. 1, pp. 49-52, 2008.
- [98] L. Dogliotti ve E. Hayon, «Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions,» J. Phys. Chem., cilt 71, no. 8, pp. 2511-2516, 1977.
- [99] L. W. Matzek ve K. E. Carter, «Activated persulfate for organic chemical degradation: A review,» Chemosphere, cilt 151, pp. 178-188, 2016.
- [100] W. Yuru, Degradation of synthetic organic compounds by sulfate- and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes, Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University Department of Civil and Structural Engineering, 2012.
- [101] T. Sruthi, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh ve P. V. Nidheesh, «Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous fenton and electro-fenton processes,» Chemosphere, cilt 210, pp. 38-43, 2018.
- [102] Y. Wang, X. Li, L. Zhen, H. Zhang, Y. Zhang ve C. Wang, «Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate,» J. Hazard. Mater, cilt 229, pp. 115-121, 2012.
- [103] Z. Wang, J. Li, W. Tan, X. Wu, H. Lin ve H. Zhang, «Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis,» Sep. Purif. Technol., cilt 208, pp. 3-11, 2018.
- [104] Y.-H. Cui, W.-J. Xue, S.-Q. Yang, J.-L. Tu, X.-L. Guo ve Z.-Q. Liu, «Electrochemical/peroxydisulfate/ Fe^{3+} treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration,» Chem. Eng. J., cilt 353, pp. 208-217, 2018.
- [105] A. Fernandes, L. Labiadh, L. Ciríaco, M. J. Pacheco, A. Gadri, S. Ammar ve A. Lopes, «Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: Evaluation of operational parameters,» Chemosphere, cilt 184, pp. 1223-1229, 2017.
- [106] Y. Hu, Y. Lu, G. Liu, H. Luo, R. Zhang ve X. Cai, «Effect of the structure of stacked electro-Fenton reactor on treating nanofiltration concentrate of landfill leachate,» Chemosphere, cilt 202, pp. 191-197, 2018.
- [107] P. Kirmizakis, C. Tsamoutsoglou, B. Kayan ve D. Kalderis, «Subcritical water treatment of landfill leachate: Application of response surface methodology,» J. Environ. Manage., cilt 146, pp. 9-15, 2014.

- [108] H. Zhang, X. Ran, X. Wu ve D. Zhang, «Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology,» J. Hazard. Mater., cilt 188, pp. 261-268, 2011.
- [109] 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., cilt 104, pp. 150-160, 2016.
- [110] APHA, WPCF, A.W.W.A., Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st, Washington, DC: American Public Health Association (APHA), 2005.
- [111] E. Gengec, M. Kobya, P. E. Demirbas, A. Akyol ve K. Oktor, «Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation,» Desalination, cilt 286, p. 200, 2012.
- [112] G. Varank ve M. E. Sabuncu, «Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes: modeling and optimization,» Desalin. Water Treat., cilt 56, no. 1, pp. 1-22, 2014.
- [113] S. A. Amr, H. A. Aziz ve M. J. K. Bashir, «Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone,» Water Sci. Appl., cilt 4, p. 231, 2014.
- [114] S. S. A. Amr, H. A. Aziz, M. N. Adlan ve M. J. K. Bashir, «Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process,» Chem. Eng. J., cilt 221, pp. 492-499, 2013.
- [115] S. S. A. Amr, H. A. Aziz ve M. N. Adlan, «Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process,» Waste Manage., cilt 33, no. 6, pp. 1434-1441, 2013.
- [116] A. H. Hilles, S. S. A. Amr, R. A. Hussein, A. I. Arafa ve O. D. El-Sebaie, «Effect of persulfate and persulfate/H₂O₂ on biodegradability of an anaerobic stabilized landfill leachate,» Waste Manage., cilt 44, pp. 172-177, 2015.
- [117] T. Ölmez, «The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology,» J. Hazard. Mater., cilt 162, no. 2-3, pp. 1371-1378, 2009.
- [118] R. H. Myers ve D. C. Montgomery, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 2nd ed., USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [119] A. L. Ahmad, S. Ismail ve S. Bhatia, «Optimization of coagulation–flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology,» Environ. Sci. Technol., cilt 39, no. 8, pp. 2828-2834, 2005.

- [120] L. Mohajeri, H. A. Aziz, M. H. Isa ve M. A. Zahed, «A statistical experiment design approach for optimizing biodegradation of weathered crude oil in coastal sediments,» *Bioresource Technol.*, cilt 101, no. 3, pp. 893-900, 2010.
- [121] A. R. Khataee, «Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S2O82-process,» *Pol. J. Chem. Technol.*, cilt 11, no. 4, pp. 38-45, 2009.
- [122] F. Harrelkas, A. Azizi, A. Yaacoubi, A. Benhammou ve M. N. Pons, «Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon,» *Desalination*, cilt 235, no. 1-3, pp. 330-339, 2009.
- [123] A. Aleboyeh, N. Daneshvar ve M. B. Kasiri, «Optimization of CI Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology,» *Chem. Eng. Process.*, cilt 47, no. 5, pp. 827-832, 2008.
- [124] A. R. Khataee, M. Zarei ve S. K. Asl, «Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO2 nanoparticles combined with photoelectro-fenton process: optimization of operational parameters,» *J. Electroanal. Chem.*, cilt 648, no. 2, pp. 143-150, 2010.
- [125] A. R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad ve H. Ashassi-Sorkhabi, «Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions,» *Chem. Eng. Process.*, cilt 64, pp. 68-78, 2013.
- [126] J. Kumar ve A. Bansal, «Photocatalytic degradation in annular reactor: Modelization and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology (RSM),» *J. Environ. Chem. Eng.*, cilt 1, pp. 398-405, 2013.
- [127] N. Rastkari, N. Eslami, S. Nasser, E. Piroti ve A. Asadi, «Optimizing parameters on nanophotocatalytic degradation of ibuprofen using UVC/ZnO processes by response surface methodology,» *Pol. J. Environ. Stud.*, cilt 26, no. 2, pp. 785-794, 2017.
- [128] L. P. Wong, M. H. Isa ve M. J. K. Bashir, «Disintegration of palm oil mill effluent organic solids by ultrasonication: Optimization by response surface methodology,» *Process Saf. Environ.*, cilt 114, pp. 123-132, 2018.
- [129] M. J. K. Bashir, J. H. Lim, S. S. A. Amr, L. P. Wong ve Y. L. Sim, «Post treatment of palm oil mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique,» *J. Clean Prod.*, cilt 208, pp. 716-727, 2019.
- [130] M. Sun, F. Chen, J. Qu, H. Liu ve R. Liu, «Optimization and control of Electro-Fenton process by pH inflection points: A case of treating acrylic fiber manufacturing wastewater,» *Chem. Eng. J.*, cilt 269, pp. 399-407, 2015.

- [131] X. Zhou, Z. Hou, L. Lv, J. Song ve Z. Yin, «Electro-Fenton with peroxi-coagulation as a feasible pre-treatment for high-strength refractory coke plant wastewater: Parameters optimization, removal behavior and kinetics analysis,» *Chemosphere*, cilt 238, p. 124649, 2020.
- [132] S. Ahmadzadeh ve M. Dolatabadi, «Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment,» *J. Mol. Liq.*, cilt 254, pp. 76-82, 2018.
- [133] R. Hazime, Q. H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber ve J. M. Chovelon, «Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈,» *Appl. Catal. B-Environ.*, cilt 144, pp. 286-291, 2014.
- [134] M. Ahmadi, F. Ghanbari ve M. Moradi, «Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals,» *Water Sci. Technol.*, cilt 72, no. 11, pp. 2095-2102, 2015.
- [135] M. Ahmadi ve F. Ghanbari, «Optimizing COD removal from greywater by photoelectro-persulfate process using Box-Behnken design: assessment of effluent quality and electrical energy consumption,» *Environ. Sci. Poll. Res.*, cilt 23, pp. 19350-19361, 2016.
- [136] S. Akbari, F. Ghanbari ve M. Moradi, «Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: Applying low current density for oxidation mechanism,» *Chem Eng J*, cilt 294, pp. 298-307, 2016.
- [137] Y. F. Rao, L. Qu, H. Yang ve W. Chu, «Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 268, pp. 23-32, 2014.
- [138] N. Jaafarzadeh, M. Omidinasab ve F. Ghanbari, «Combined electrocoagulation and UV-based sulfate radical oxidation processes for treatment of pulp and paper wastewater,» *Process Saf. Environ.*, cilt 102, pp. 462-472, 2016.
- [139] M. S. Bilgili, A. Demir, E. Akkaya ve B. Ozkaya, «COD fractions of leachate from aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors,» *J. Hazard. Mater.*, cilt 158, no. 1, pp. 157-163, 2008.
- [140] G. Tchobanoglous, H. Theisen ve S. A. Vigil, *Integrated solid waste management, engineering principles and management issues*, New York: McGraw-Hill, 1993.

İletişim Bilgisi: kaandncr17@gmail.com

Makaleler

1. Kaan Dincer; Senem Yazici Guvenc; Gamze Varank, (2019) Performance of electrocoagulation and electro-fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate, J. Water Process Eng., 31. doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100863
2. Kaan Dincer; Gamze Varank; Senem Yazici Guvenc; Ahmet Demir, (2020) Concentrated leachate treatment by electro-fenton and electro-persulfate processes using central composite design, Int. J. Environ. Res., doi.org/10.1007/s41742-020-00269-y
3. Kaan Dinçer; Gamze Varank; Senem Yazici Guvenc, (2019) Optimization of color removal of leachate nanofiltration concentrate by electro-peroxymonosulfate oxidation process, Journal of Applied Biological Sciences - ICNES, ISSN: 1307-1130, E-ISSN: 2146-0108