T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİMONOSÜLFAT BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMINDA FARKLI AKTİVATÖRLERİN ETKİSİ

Dilan SAĞIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Mayıs, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİMONOSÜLFAT BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMINDA FARKLI AKTİVATÖRLERİN ETKİSİ

Dilan SAĞIR tarafından hazırlanan tez çalışması 28.05.2025 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. Senem YAZICI GÜVENÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gamze VARANK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ, Üye
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kimya Endüstrisi Atıksularının Peroksimonosülfat Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımında Farklı Aktivatörlerin Etkisi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, arka 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.

Dilan SAĞIR

Eşime

ve

Aileme

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde, modelleme çalışmasında ve lisans eğitimimden bu yana benimle olup her aşamalarımda bana yön göstererek akademik yolculuğumda ışık olan değerli danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ'in kıymetli rehberliği ve desteği için teşekkürü bir borç bilirim. Sayın öğrenci dekanımız Prof. Dr. Gamze VARANK ve Prof. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ'ye çalışmamın güçlenmesindeki değerli katkıları için teşekkürlerimi sunarım. Her üç hocama da, bilgilerini ve deneyimlerini cömertçe benimle paylaştıkları için minnettarlığımı ifade eder, katkılarının bu çalışmanın derinliğine önemini vurgulamak isterim.

Deneysel çalışmalarımda değerli desteğini esirgemeyen, birlikte çalıştığımız her aşamada gösterdiği özveri, paylaşımcı yaklaşımı sayesinde bu sürecin verimli ve keyifli geçmesinde emeği çok büyük olan, lisans ve yüksek lisans analiz çalışmalarımızı beraber yürüttüğümüz sevgili arkadaşım Hatice ERCAN'a ve yine tez sürecimde desteğini esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. İrem ÖZEN'e tüm katkıları için içten teşekkür ederim.

En güzel ve en zorlu anlarımda hep yanımda olan, ilgisini ve sevgisini bir an olsun üzerimden çekmeyen ve bu zorlu yolculuğu tamamlamama vesile olan sevgili eşim Malik SAĞIR'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Ayrıca, akademik sürecimde ve kişisel yaşamımda her kararımda yanımda olan, hayat yolculuğumda daima ileriye bakmam gerektiğini bana öğreten, haklarını asla ödeyemeyeceğim değerli anneme ve babama teşekkür ederim. Onların katkıları ve desteği, bu sürecin her aşamasında benim için paha biçilemezdi.

Dilan SAĞIR

(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

1 GİRİŞ 1

2 KİMYA ENDÜSTRİSİ 7

2.1 Kimya Endüstrisi Atıksu Oluşumu ve Karakterizasyonu 10

2.2 Kimya Endüstrisi Atıksuları Arıtma Yöntemleri 12

3 İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ 18

3.1 Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Yöntemleri 22

3.2 PMS Oksidasyonu 24

3.3 PMS Aktivasyon Yöntemleri 26

4 MATERYAL VE METOD 28

4.1 Atıksu Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler 28

4.2 PMS Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri 29

4.3 Deneysel Tasarım 33

5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35

5.1 PMS Bazlı İOP Kontrol Deneyleri 35

5.2 PMS Bazlı İOP için Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz 37

5.3 PMS Bazlı İOP için Model Uygunluğunun Kontrolü 40

5.4 PMS Bazlı İOP için Yüzey Analizleri ve Optimum Sonuçlar 52

5.4.1 PMS Bazlı İOP Üzerine Değişkenlerin Etkisi……..52

5.4.2 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine pH Etkisi…….54

5.4.3 Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Katalizör Dozu Etkisi 56

5.4.4 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Oksidan Dozu Etkisi……. 58

5.4.5 Isı/PMS Prosesi Üzerine Isı Etkisi……... 59

5.4.6 Elektro/PMS Üzerine Uygulanan Akım Miktarı Etkisi……... 60

5.4.7 UV/PMS Üzerine Uygulanan UV Etkisi……..60

5.4.8 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi……... 61

5.5 PMS Bazlı İOP Optimum Sonuçlar ve Proses Maliyetleri 72

6 SONUÇ **76**

KAYNAKÇA **78**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **91**

SİMGE LİSTESİ

H^+	Hidrojen İyonu
$^{\bullet}OH$	Hidroksil Radikali
$^{\bullet}SO_4^-$	Sülfat Radikali
°C	Santigrat Derece
V	Voltmetre
%	Yüzde
A	Amper
Å	Angstrom
cm	Santimetre
dk	Dakika
kg	Kilogram
L	Litre
m^3	Metreküp
mg	Miligram
mL	Mililitre
mS	Milisiemens
nm	Nanometre
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
R^2	Determinasyon Katsayısı
Ri	Başlangıçtaki Kirletici Konsantrasyonu
Rt	t Anındaki Kirletici Konsantrasyonu
sa	Saat

KISALTMA LİSTESİ

3-D	Üç Boyut
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ANOVA	Varyans Analizi
AP	Yeterli Hassasiyet
AY	Akım Yoğunluğu
BBT	Box-Behnken Tasarımı
BDD	Bor Katkılı Elmas
CV	Varyans Katsayısı
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
F	Fisher Testi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
mA	Miliamper
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PAA	Perasetik Asit
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PI	Periyodat
PK	Perkarbonat
PMS	Peroksimonosülfat
PS	Peroksidisülfat
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
TN	Toplam Fosfor
TO	Ters Ozmoz
TOK	Toplam Organik Karbon

TP	Toplam Azot
UF	Ultrafiltrasyon
US	Ultrases
UV	Ultraviyole
V	Volt
W	Watt
µS	Mikrosiemens

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kimya sanayi sektör dağılımı [17] **7**

Şekil 2.2 2022 yılı Türkiye kimya sektörü ihracat verileri (ABD $) [18] **9**

Şekil 3.1 İOP çeşitleri ve sınıflandırılması [39] **19**

Şekil 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneklerinin şematik görünümü **32**

Şekil 5.1 PMS bazlı İOP için kontrol deneyler **36**

Şekil 5.2 PMS bazlı İOP'in pareto grafikleri (KOİ) **49**

Şekil 5.3 PMS bazlı İOP'in pareto grafikleri (UV_{254}) **49**

Şekil 5.4 PMS bazlı İOP üzerinde lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri **51**

Şekil 5.5 Fe/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri **63**

Şekil 5.6 Isı/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri **64**

Şekil 5.7 UV/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri **65**

Şekil 5.8 EC/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri **66**

Şekil 5.9 KOİ giderimi için normal olasılık grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS **68**

Şekil 5.10 KOİ giderimi için deneysel ve tahmini değer grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS **69**

Şekil 5.11 UV_{254} giderimi için normal olasılık grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS **70**

Şekil 5.12 UV_{254} giderimi için deneysel ve tahmini grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS **71**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Kimya endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu **12**
Tablo 3.1 İOP'de aktivasyon yöntemleri **20**
Tablo 3.2 Yaygın kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri **21**
Tablo 3.3 PMS oksidasyonunun etkin olduğu kirletici türleri **25**
Tablo 3.4 PMS aktivasyonuna ait literatür özeti **27**
Tablo 4.1 Kimya endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu ve kullanılan yöntemler/cihazlar **29**
Tablo 4.2 BBT için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri **34**
Tablo 5.1 BBT deney matrisi ile elde edilen gerçek ve tahmini değerler **39**
Tablo 5.2 PMS bazlı İOP'in model cevaplarının istatiksel sonuçları **41**
Tablo 5.3 Fe/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **43**
Tablo 5.4 Isı/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **44**
Tablo 5.5 UV/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **45**
Tablo 5.6 EC/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **46**
Tablo 5.7 PMS bazlı İOP için optimum koşullar ve doğrulanan değerler **73**

ÖZET

KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİMONOSÜLFAT BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMINDA FARKLI AKTİVATÖRLERİN ETKİSİ

Dilan SAĞIR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Kimya endüstrisi, küresel ekonomide önemli bir paya sahip olmakla birlikte pek çok farklı endüstriyel sektörün ihtiyaç duyduğu ham madde veya yardımcı kimyasalların üretimini sağlamaktadır. Üretim için yüksek miktarda su kullanılmakta ve buna bağlı olarak oluşan atıksu dirençli ve kompleks kimyasallar içermektedir. Bu kimyasallar biyolojik olarak parçalanabilir olmadığından konvansiyonel arıtma teknikleri üzerinde inhibe edici etkileri olabilmektedir. Bu nedenle, bu atık suların arıtımı için peroksimonosülfat (PMS) bazlı ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) uygulanabilirliği araştırılmıştır. PMS bazlı İOP'lerinde aktivasyon için demir iyonları (Fe^{+2}), ısı, ultraviyole (UV) ışınları ve elektrik akımı gibi farklı aktivatörler kullanılmış ve arıtma verimi üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Tek başına PMS oksidanı kullanıldığında KOİ giderim verimi %18 olurken, Fe^{+2} iyonlarının kullanıldığı PMS prosesi (Fe/PMS) ile %54.2, ısının

kullanıldığı PMS prosesi (Isı/PMS) ile %41.4, UV ışınlarının kullanıldığı PMS prosesi (UV/PMS) ile %51.6 ve elektrik akımının kullanıldığı PMS prosesi (EC/PMS) ile %82.1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu proseslerin işletme parametrelerinin optimizasyonu için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve Box-Behnken Tasarımı (BBT) kullanılmıştır. Optimum koşullar altında yürütülen doğrulama deneyleri sonucu Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesleri için sırasıyla KOİ giderim verimleri %59.5, %47.5, %57 ve %91; UV_{254} giderim verimleri %83.8, %78.5, %83.0 ve %94.5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, proseslerin KOİ giderim verimlerine bağlı olarak maliyetleri Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesler için sırasıyla 216.8 TL/kg KOİ, 121.3 TL/kg KOİ, 112 TL/kg KOİ ve 20 TL/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, PMS aktivasyonu için kullanılan aktivatör türünün PMS bazlı İOP'lerin performansı üzerinde etkili olduğu, BBT'nin PMS bazlı İOP'ler ile kirletici gideriminin açıklanmasında etkili, uygun ve anlamlı bir yöntem olduğu, proses maliyetleri ve kirletici giderim verimleri bakımından değerlendirildiğinde en efektif prosesin EC/PMS olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kimya Endüstrisi Atıksuyu, İleri Oksidasyon Prosesleri, Peroksimonosülfat, Aktivasyon Yöntemleri, Proses Optimizasyonu

ABSTRACT

EFFECT OF DIFFERENT ACTIVATORS ON TREATMENT OF CHEMICAL INDUSTRY WASTEWATER BY PEROXYMONOSULPHATE BASED ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Dilan SAĞIR

Department of Environmental Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

The chemical industry plays a significant share in the global economy and supplies raw materials or auxiliary chemicals required by many different industrial sectors. A large amount of water is used during production, and consequently, the resulting wastewater contains resistant and complex chemicals. Since these chemicals are not biodegradable, they may have inhibitory effects on conventional treatment methods. Therefore, the applicability of peroxymonosulfate (PMS)-based advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of such wastewater has been investigated. Various activators such as ferrous ions (Fe^{+2}), heat, ultraviolet (UV) radiation, and electric current have been used for the activation of PMS-based AOPs, and their effects on treatment efficiency have been compared. When PMS was used alone as an oxidant, the chemical oxygen demand (COD) removal efficiency was 18%. However, COD removal efficiencies were determined as 54.2% for the PMS process activated with Fe^{+2} (Fe/PMS), 41.4% with heat (Heat/PMS), 51.6% with UV radiation (UV/PMS), and 82.1% with electric current

(EC/PMS). The Response Surface Methodology (RSM) and Box-Behnken Design (BBD) were employed to optimize the operational parameters of these processes. Under optimum conditions, confirmation experiments revealed COD removal efficiencies of 59.5%, 47.5%, 57%, and 91%, and UV254 removal efficiencies of 83.8%, 78.5%, 83.0%, and 94.5% for the Fe/PMS, Heat/PMS, UV/PMS, and EC/PMS processes, respectively. Furthermore, based on COD removal efficiencies, the treatment costs were calculated as 216.8 TL/kg COD for Fe/PMS, 121.3 TL/kg COD for Heat/PMS, 112 TL/kg COD for UV/PMS, and 20 TL/kg COD for EC/PMS. In conclusion, the type of activator used for PMS activation significantly affects the performance of PMS-based AOPs. BBD was found to be an effective, suitable, and meaningful method for describing pollutant removal using PMS-based AOPs. Among the evaluated processes, EC/PMS was determined to be the most effective in terms of both process cost and pollutant removal efficiency.

Keywords: Chemical Industry Wastewater, Advanced Oxidation Processes, Peroxymonosulfate, Activation Methods, Process Optimization

1
GİRİŞ

18. yüzyılda İngiltere'de başlayan Sanayi Devrimi ile üretimdeki artış ve buna bağlı olarak kaynak kullanımı hızlı bir ivmelenme kazanmıştır. Sanayileşmenin etkisiyle kurulan çeşitli endüstriyel faaliyetler her ne kadar insanlığa maddi açıdan ilerleme sağlasa da kaynakların hızlı kullanımı birçok çevresel sorunu da beraberinde getirmiştir. Bu süreçte, kimya sektörü önemli bir rol oynamış ve oldukça geniş bir yelpazeye yayılmaya başlamıştır. Genel olarak kimyasal ürünlerin üretimi, işlenmesi ve dağıtımını kapsayan bu sektör, ilaç, kozmetik, gıda, tarım, enerji ve inşaat gibi farklı kollara ayrılmakta, çeşitli kimyasal reaksiyonlar ve işlemler yoluyla doğal kaynakları kullanarak yeni ürünler geliştirmektedir.

19. yüzyılın sonlarına doğru, kimya sanayileri öncelikle Batı Avrupa'da gelişmiş ve ardından diğer kıtalara yayılmaya başlamıştır. 20. yüzyılın başlarında, kimyasal üretim yapan şirketler arasında kümelenme eğilimi gözlemlenmiş, Fransa başta olmak üzere çeşitli Avrupa ülkelerinde tekelleşen şirketler ortaya çıkmıştır [1]. Bu gelişmeler, kimya endüstrisinin küresel ölçekteki büyümesini pekiştirmiş ve modern kimya endüstrisinin temel yapı taşlarını oluşturmuştur.

Kimya endüstrisi, ekonomik büyüme ve sosyal kalkınmaya önemli katkılarda bulunurken, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirlik açısından bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Kimya endüstrisi faaliyetleri, üretim odağında doğal kaynakları kullanırken bir taraftan da hava, su ve toprak kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açabilmekte ve ekosistemleri tehdit edebilmektedir. Bu nedenle, çevre dostu ve sürdürülebilir üretim yöntemlerinin benimsenmesi, entegre atık yönetimi ve atıksuların etkin bertarafı modern kimya endüstrisinin temel hedeflerinden biri olmalıdır. Sanayi süreçlerinin yoğun enerji tüketimi ve kaynak kullanımı da doğal dengeyi bozarak ciddi çevresel tahribata neden olabilmektedir.

Su, endüstriyel operasyonlarda hayati bir rol oynar ve suyun kalitesi ile güvenilirliği, iş operasyonları ve kârlılık üzerinde doğrudan etkiler yaratmaktadır. Kimya endüstrisi de suyu üretim süreçlerinde, AR-GE faaliyetlerinde, enerji üretiminde ve diğer çeşitli alanlarda kullanmaktadır. Ancak, endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksular, su kaynaklarını kirleterek ekosistemleri dengesini bozmakta ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Arıtılmamış atıksular, su kaynaklarına karıştığında ciddi halk sağlığı riskleri oluşturabilecek zararlı kirleticiler içerebilmektedir. [2]. Bu kirleticiler, endokrin sistemine zarar veren, mutajenik ve kanserojen özellikler gösterebilir. Ayrıca, organik kirleticiler toprak ve sudaki mikrobiyolojik bozunmaya karşı dirençli olup, su ekosistemleri üzerinde zararlı etkiler yapabilmektedir. Bu bileşiklerin varlığı, düşük derişimlerde dahi toksik etki gösterebilir ve canlılar ile hayvanlar üzerinde ciddi sağlık tehditleri oluşturabilmektedir [3]. Endüstriyel deşarjların ekosistem üzerindeki etkileri üzerine 2020-2021 yıllarında Marmara Denizi'nde görülen müsilaj olayından bahsetmek mümkündür. Müsilaj, iklimsel, oşinografik ve ötrofik koşulların etkisiyle planktonik ve bentik mikroalglerin üretimi sonucu, deniz yüzeyini ve alt tabakalarını kaplayan, jelatinimsi, yüzebilir ve kolloidal bir maddenin görünümü olarak tanımlanmaktadır [4]. Koncagül vd. [5] yapmış olduğu çalışmada, Marmara Denizi'nde oluşan müsilajın başlıca sebeplerinden birinin endüstriyel atıksular olduğu ve bunun %80'inin İstanbul ilinden deşarj edilen endüstriyel ve evsel atıksuların oluşturduğu kirlilik yükünün etkisiyle meydana geldiği belirtilmiştir.

Endüstriyel atıksuların uygun arıtma yöntemleri ile işlenmesi ve sonrasında alıcı ortama güvenli bir şekilde deşarj edilmesi, çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük bir öneme sahiptir. Konvansiyonel biyolojik arıtma, fiziksel ve fiziko-kimyasal yöntemler, atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta ancak bu yöntemler, organik kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesinde yetersiz kalmaktadır [6]. Bu durum, daha etkili arıtma tekniklerinin geliştirilmesi ve uygulanmasının hem çevre hem de halk sağlığı açısından kritik bir gereklilik olduğunu göstermektedir.

Endüstriyel atıksuların çevresel sorunlara yol açmasının önlenebilmesi için, bu atıksuların özelliklerinin doğru bir şekilde tanımlanması son derece önemlidir. Her bir sanayi dalı, üretim süreçlerinde kullanılan kimyasal bileşikler ve ürünlerin

kullanım sonrası aşamalarında ortaya çıkan atıklarla, atıksu bileşiminin ve kirletici özelliklerinin şekillendirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu bağlamda, endüstriyel atıksuların organik ve inorganik maddelerinin tanımlanması, kirlilik seviyelerinin tespiti ve kirletici konsantrasyonlarının belirlenmesi, arıtma süreçlerinin etkinliğini artırmak için gerekli olan analizlerin temel unsurlarını oluşturmaktadır.

Atıksu yönetimi, kirleticilerin kaynağında kontrol edilmesi, arıtma süreçlerinin etkin bir şekilde uygulanması ve yeniden kullanım gibi stratejilerle gerçekleştirilir. Arıtma süreçlerinde, organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılır. Ayrıca, atıksuyun geri kazanımı ve yeniden kullanımı, su tüketiminin azaltılmasına ve doğal su kaynaklarının korunmasında etkilidir. Endüstriyel atıksu yönetimi, düzenleyici standartlara uygunluk sağlamak, çevresel etkileri minimize etmek ve sürdürülebilir su kullanımını teşvik etmek için sürekli izleme ve iyileştirme gerektirir [7]. Atıksu karakteristiği, hangi arıtma yöntemlerinin en etkin olacağını belirlemede kritik bir rol oynar. Bu nedenle, atıksuların bileşimi, içerdiği kirleticiler ve kirlilik düzeylerine göre uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi gereklidir. Atık suların çevreye olan etkilerinin daha iyi anlaşılması ve gelişen analitik yöntemlerle yapılan araştırmalar, ileri arıtma teknolojilerinin gelişmiş ülkelerde daha yaygın bir şekilde uygulanmasını sağlamıştır. Günümüzde, ikincil arıtma ve karbonlu kirleticilerin giderilmesi, modern arıtma tesislerinde sıkça kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra, ötrofikasyonun engellenmesi, birçok arıtma tesisinin öncelikli hedeflerinden biri haline gelmiştir. Alıcı suların özelliklerine göre, azot, fosfor veya her ikisinin birden uzaklaştırılması ihtiyacı doğmuştur. Bu noktada, biyolojik ve kimyasal yöntemlerin birlikte kullanılması, çevresel etkilerin en aza indirilmesine olanak sağlar. İleri arıtma teknikleri, suyun kalitesini artırmak ve atıksu içeriğindeki zararlı bileşenleri etkili bir şekilde temizlemek için kritik bir öneme sahiptir [8].

Bunun yanında, atıksuların içeriği, alıcı ortamda yaratacağı uzun vadeli etkileri de belirleyebilir. Yüksek düzeyde toksik bileşikler içeren atıksuların, doğrudan su kaynaklarına deşarj edilmesi ekosistemlerin bozulmasına, su kirliliğine ve hatta insan sağlığını tehdit eden ciddi problemlere yol açabilir. Bu bağlamda, endüstriyel

atıksuların karakterini tanımak ve uygun arıtma yöntemini belirlemek çevre sağlığı açısından çok önemlidir [9, 10].

Çevreyi/alıcı ortamı kirleten, insanların ve tüm diğer canlıların sağlığına olumsuz etki oluşturabilen, muhakkak kontrollü bir şekilde arıtılması gereken atıksulardan biri kimya endüstrisi atıksularıdır. Bu durumun temel nedeni, söz konusu atıksuların içerik bakımından diğer endüstriyel atıksulardan farklı özellikler göstermesidir. Bu atıksular, sektörüne bağlı olarak, biyolojik olarak parçalanamayan veya zor parçalanabilen, yüksek organik kirleticilere sahip atıksulardır. Çoğunlukla yüksek KOİ, TAKM ve toksisite içeriğine sahip olmaları sebebiyle bu atıksular klasik bir aktif çamur sistemi ile etkin ve efektif olarak arıtılamamaktadır. Çünkü klasik bir aktif çamur sistemi organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanmasına dayanırken, kimya endüstrisi atıksuları toksik madde, ağır metal gibi kirleticilere de sahip olduğu için mikroorganizma faaliyetlerini inhibe edebilmektedir. Bu durum, biyolojik arıtmayı olumsuz etkileyip arıtmanın etkinliğini azaltmaktadır. İleri arıtma yöntemleri, dirençli organik içeriğe sahip atıksularda yüksek arıtma verimi sağladıkları için kimya endüstrisi atıksularının arıtılmasında da tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır.

Kimya endüstrisi atıksularının arıtılmasında, yüksek kirletici içerikleri sebebiyle, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmıştır [3, 10, 11]. İOP'ler oksidasyon mekanizmasının gerçekleşmesi için yüksek reaktif etkiye sahip oksidanlara ihtiyaç duymaktadır. En yaygın kullanılan hidrojen peroksit oksidanının bazı sınırlamalarının olması sebebiyle araştırmacılar yeni arayışlara yönlenmişlerdir. Bu kapsamda, yenilikçi ve çevre dostu yeşil oksidanların İOP'de uygulamaları giderek hız kazanmıştır. Literatürde yeşil oksidanlara peroksidisülfat, peroksimonosülfat, perkarbonat, kalsiyum peroksit, perasetik asit örnek olarak verilebilmektedir [12].

Kimya endüstrisi atıksularının arıtılmasında konvansiyonel İOP ve yeşil oksidanlara dayalı İOP üzerine çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, farklı oksidasyon tekniklerinin çeşitli kirleticilere karşı etkinliğini ortaya koymakta; proses koşulları, oksidan türleri ve arıtma verimliliği açısından kapsamlı veriler sunmaktadır.

Gujar ve Gogate [13] tarafından yürütülen çalışma, ultrason destekli Fenton ve ozon proseslerinin gerçek boya atıksuyu arıtımında yüksek KOİ giderimi sağladığını göstermektedir. En yüksek verim %95.12 ile US + Fenton + ozon + kireçleme kombinasyonunda elde edilmiş, ancak ozon sadece işlem süresini kısaltmıştır.

Kausley vd. [14] yılında yapmış olduğu çalışmada, alkid reçine atıksuyunun arıtımı için çeşitli İOP'ler karşılaştırılmış, en düşük enerji tüketimi Fenton prosesinde görülmüştür. Ancak ozon ve H_2O_2 kombinasyonu enerji verimliliği, düşük maliyet ve proses avantajlarıyla en uygun yöntem olarak belirlenmiştir.

Ma vd. [15] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yüksek asidik boya atıksularının arıtımı amacıyla elektro-oksidasyon ve peroksimonosülfat (EO-PMS) kombinasyonu kullanılmış; 6 dakika içerisinde %86 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Süreç sıfırıncı dereceden kinetik göstermiş ve temel aktif türün hidroksil radikali (•OH) olduğu belirlenmiştir. Çalışma, EO-PMS yönteminin hem etkinliği hem de ekonomik uygulanabilirliği açısından endüstriyel ölçekte kullanıma uygun olduğunu ortaya koymuştur.

Güven vd. [16] boya üretim endüstrisi atıksularının arıtımı için PMS ve geçiş metalleri eklenerek uygulanan elektro-oksidasyon (EO) prosesi incelenmiştir. Grafit katot ve Ti/IrO_2, Ti/RuO_2, Ti/SnO_2 anotları kullanılmış; en yüksek KOİ ve gerçek renk giderimi sağlayan anot seçilmiştir. Katalizör etkisini belirlemek amacıyla Fe^{+2}, Cu^{+2} ve Zn^{+2} test edilmiş, en yüksek verim ve düşük maliyet nedeniyle Fe^{2+} tercih edilmiştir. EO/PMS/Fe^{+2} prosesi için akım yoğunluğu, PMS ve Fe^{2+} dozları ile reaksiyon süresi değişkenleri optimize edilmiş; en uygun koşullarda model tahminine göre %74.89 KOİ ve %99.86 renk giderimi elde edilmiştir. Deneysel doğrulamada bu oranlar sırasıyla %74.28 ve %99.03 olarak gerçekleşmiştir. Söndürücü deneyler, proseste hem hidroksil hem de sülfat radikallerinin etkili olduğunu göstermiştir.

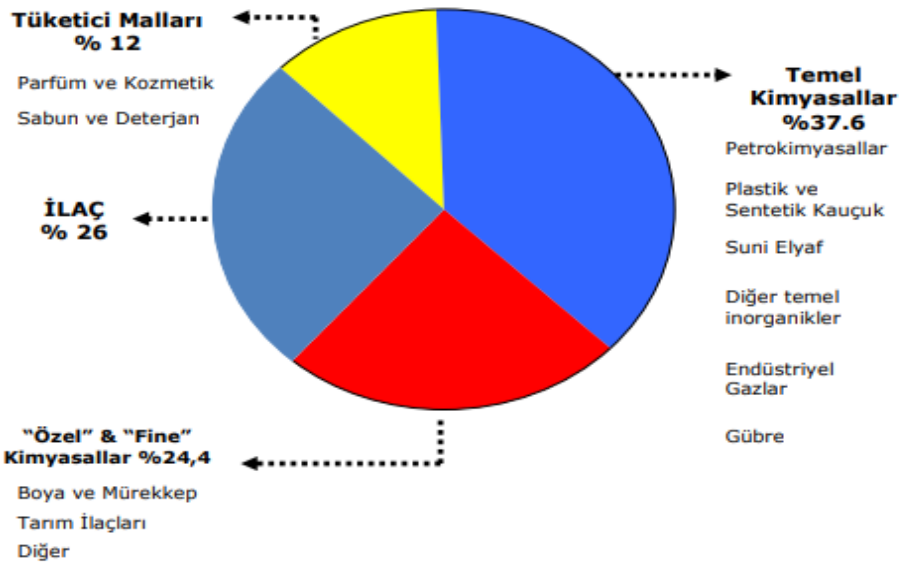
Buthiyappan vd. [11] çalışmasında, batik endüstrisinin atıksularının arıtılmasında Fenton prosesi kullanılmıştır. Fenton prosesi, yüksek reaktif radikaller üreterek organik kirleticileri etkili bir şekilde gideren bir İOP olarak tercih edilmiştir. Optimum koşullarda, Fenton prosesi ile %81.4 KOİ, %70.5 TOK ve %99.6 renk giderimi sağlanmıştır. Çalışma, Fenton prosesinin düşük maliyetli, etkili ve basit

bir İOP olduğunu, aynı zamanda organik bileşiklerin %71'inin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını ve çamurun uygun bertaraf özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, PMS bazlı oksidasyon süreçlerine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır ve bu süreçlerin işletme optimizasyonu için yapılan modelleme çalışmalarına rastlanılmamıştır. Bu durum, PMS'in endüstriyel atıksu arıtımı çalışmalarında kullanımının sınırlı olduğu ve bu alanda gerçek atıksular ile yapılacak uygulamalara ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Bu tez çalışması gerçek, kimya endüstrisi atıksularının PMS bazlı İOP ile arıtımında farklı aktivatörlerin etkisini araştırmış, farklı aktivatörlerin işletme parametreleri ve kirletici giderim verimi üzerindeki etkilerini model geliştirerek ortaya koymuştur. Ayrıca, bu çalışma literatürde benzer atıksuların arıtılmasında karşılaşılan zorluklara çözüm geliştirmeyi, basit fakat etkili bir arıtma yöntemi sunmayı amaçlamıştır. Bu tez çalışması ile kimya endüstrisi atıksularının arıtılmasında daha verimli yöntemlerin keşfi ve uygulanabilirliğine dair geniş bir perspektif sunulması ve alandaki bilgi birikimine özgün bir değer katması hedeflenmiştir.

2
KİMYA ENDÜSTRİSİ

Kimya sanayi, çok sayıda sektöre hammadde ve ara mal temin eden, üretim süreçlerinin temel bir parçası olan bir endüstri dalıdır. Kimya sektörünün sağladığı bu girdiler, özellikle imalat ve dış ticaret alanlarında büyük bir önem taşır. Çoğu sektörde, üretim süreçlerinin temelinde kimyasal maddeler yer alırken, neredeyse her türlü ürünün üretiminde kimyasal bileşiklerden faydalanılmaktadır. Kimya sanayisi, tarım ilaçlarından ilaç üretimine, tekstilden otomotiv sanayine kadar geniş bir yelpazede ürünlerin üretilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu sektör, aynı zamanda çevre dostu üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve sürdürülebilirlik alanlarında da önemli bir işlev üstlenmektedir. Kimya sanayi, sadece ulusal ekonomilere değil, küresel ticaretin sağlıklı işleyişine de önemli katkılarda bulunmaktadır.



Şekil 2.1 Kimya sanayi sektör dağılımı [17]

Kimya sektörü, çok geniş bir ürün yelpazesiyle faaliyet göstermektedir. Bu sektör, farklı alanlarda üretim yapan birçok ürün kategorisini içermektedir. Bu ürünler arasında organik-inorganik kimyasallar, mineral yakıtlar ve yağlar, gübreler, eczacılık, boya, vernik ve macunlar, kozmetik ve parfümeri ürünleri sabunlar, barut ve patlayıcı maddeler, albüminoid maddeler, fotoğrafçılık ve sinemacılık ekipmanları, çeşitli kimyasallar, plastik ve plastikten mamul eşyalar ve kauçuk ile kauçuktan mamul eşya gibi pek çok farklı kategori bulunmaktadır. Bu geniş ürün yelpazesi, kimya sektörünün endüstriyel süreçler ve günlük yaşamda pek çok alanda önemli bir rol oynamasına olanak tanır [18].

Dünya genelinde kimya sektöründeki bilimsel ilerlemeler, özellikle nanoteknoloji, biyokimya, katalizörler, genetik mühendislik, organik kimya ve polimer kimyası gibi alanlarda kendini göstermektedir. Bu gelişmeler, sektörde daha verimli ve çevre dostu üretim yöntemlerinin ortaya çıkmasına olanak sağlamaktadır. Türkiye'de ise kimya sanayi, daha çok petrokimya, sabun, deterjan, gübre, ilaç, boya ve vernik, sentetik elyaf ve soda gibi temel kimyasal maddelerin ve tüketim ürünlerinin üretildiği tesislerle şekillenmektedir. Türk kimya sanayisi, bu alanlarda hem iç piyasaya hem de dış ticarete önemli katkılar sağlamaktadır, ancak sektördeki bilimsel ve teknolojik ilerlemeler, daha geniş bir yenilik alanına yönelmekte ve potansiyel olarak küresel rekabet gücünü artırmaktadır [18]. Türkiye'de kimya sanayisinin ürettiği ürünlerin yaklaşık üçte biri doğrudan son kullanıcıya sunulurken, geri kalan kısmı imalat sanayi ve hizmet sektörlerine hammadde ya da ara malı olarak tedarik edilmektedir [19].

Şekil 2.2'de ABD doları üzerinden, Türkiye'nin 2022 yıllı kimya sektörü ihracat verileri yer almaktadır. Grafikteki veriler incelendiğinde, en fazla ihracat yapılan kategorinin mineral yağlar ve mumlar olduğu görülmektedir. Plastikler ve plastik mamulleri ile kauçuk ve kauçuktan eşyalar ise sırasıyla ikinci ve üçüncü sırada yer almaktadır.



Şekil 2.2 2022 yılı Türkiye kimya sektörü ihracat verileri (ABD $) [18]

2.1 Kimya Endüstrisi Atıksu Oluşumu ve Karakterizasyonu

Türkiye'de kimya sanayisinin ürettiği ürünlerin yaklaşık üçte biri doğrudan son kullanıcıya sunulurken, geri kalan kısmı imalat sanayi ve hizmet sektörlerine hammadde ya da ara malı olarak tedarik edilmektedir. Türk kimya endüstrisi, petrol, ilaç, sabun, gübre gibi çeşitli kimyasal hammaddelerin ve nihai tüketim ürünlerinin üretildiği işletmelerden oluşmaktadır. Üretimin yaklaşık %70'i ithalatla sağlanırken, kalan %30'u yerli üretimle karşılanmaktadır [19]. Kimya sanayisinin üretim süreçlerinde ortaya çıkan atıksular, içerdikleri çeşitli kirleticiler ve yüksek toksisite düzeyleriyle özel arıtma çözümleri gerektirmektedir. Bu bağlamda, kimya sanayisi için uygun atıksu arıtma yöntemlerinin seçilmesi ve optimize edilmesi, çevresel etkilerin en aza indirilmesi açısından büyük önem taşır.

Endüstriyel atıksuların arıtılması, her endüstriyel sektöre ve hatta her tesise özgü farklı atıksu karakteristiklerine sahip olmasından dolayı dikkatle ele alınması gereken bir süreçtir. Bu atıksuların etkili bir şekilde arıtılabilmesi için, en uygun arıtma teknolojilerinin ve akım şemalarının doğru bir şekilde seçilmesi, tasarlanması ve işletilmesi gerekmektedir [20]. Birçok hükümet, suyun bir insan hakkı olduğunu kabul ederek, su yönetimi konusunda çeşitli araştırmalar yapmış ve bunu yasal düzenlemelerle güvence altına almıştır [10]. Türkiye'de endüstriyel üretimden kaynaklanan atıksuların, deşarj edildikleri kanalizasyon sistemlerinde veya alıcı ortamlarda çevresel sorunlara yol açmaması için, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen deşarj standartlarına uygun bir şekilde arıtılmaları zorunludur [21]. Yönetmelikte belirlenen deşarj standartlarına uyum sağlanabilmesi için, öncelikli olarak endüstriyel atıksuyun bileşenleri ve özelliklerinin tespiti büyük önem arz etmektedir. Bu doğrultuda, atıksuyun kimyasal, fiziksel ve biyolojik niteliklerinin ayrıntılı bir şekilde ele alınmalıdır.

SKKY'de endüstriyel atıksular, gıda, içki, tekstil, petrol, kağıt-karton, metal gibi belli başlı ana ve alt kategorilere ayrılmıştır. Bunlardan biri de SKKY Ek-1 Tablo 14'de yer alan kimya sanayii atıksularıdır [21].

Türkiye'de kimya endüstrisi ülke ekonomisine katkı sağlayan sektörlerin başında gelmektedir. Çevre bilincinin artmasıyla birlikte Türkiye'deki kimya endüstrileri Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri'ne odaklanmaktadır [22]. Kimya endüstrisi,

üretim sürecinde çokça su kullanmakta ve üretim sonunda ise kirletici yükü yüksek olan atıksular oluşturmaktadır. Bu atıksuların etkin arıtımı, çevre ve insan sağlığı üzerindeki oluşabilecek olumsuz etkileri en aza indirmek için oldukça mühimdir.

Kimya endüstrisi biyolojik olarak ayrıştırılamayan/zor ayrıştırılan pek çok çeşitli organik bileşikleri ya üretir ya da üretiminde hammadde olarak kullanılır [23]. Bu durum, üretim neticesinde oluşan atıksuları da arıtılması güç duruma getirir. Kimya endüstrisi atıksuları çeşitli konsantrasyonlarda organik ve inorganik bileşikleri bünyesinde barındırır. Bunlardan bazıları; asitler-bazlar, toksik maddeler, renk, askıda maddedir [24].

Aktaş vd. [23] yapmış olduğu çalışmadaki veriler, beş farklı kimya endüstrisi atıksuyunun birleştiği arıtma tesisinden alınan numunelerin karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır. Atıksuyun KOİ değeri 1571 ± 375 mg/L ile yüksek bir organik kirliliği gösterirken, TN 232 ± 62 mg/L ile önemli bir azot kaynağı olduğunu ortaya koymaktadır. TN değeri 1,4 ± 0,7 mg/L ile daha düşük bir seviyededir. Atıksuyun renk değeri ise 703 ± 234 Pt-Co, görünür kirlenmenin yüksek olduğunu göstermektedir. Elektriksel iletkenlik değeri 9243 ± 1053 µS/cm, çözünmüş iyonların ve minerallerin yoğunluğunu işaret ederken, pH değeri 9.7 ± 0.5 ile alkali karakter taşıdığını göstermektedir. Ayrıca, Yağ ve Gres miktarı 6 ± 4.4 mg/L, suyun yağlı kirliliğini işaret etmektedir. Sülfat konsantrasyonu 2008 ± 285 mg/L ile yüksek bir seviyeye sahipken, Klorür 1500 ± 727 mg/L ile yine çözünmüş iyonlardan biri olarak belirgin bir seviyededir. Bu veriler, kimya endüstrisinden kaynaklanan atıksuyun yüksek kirlilik yüküne sahip olduğunu ve arıtma için kapsamlı bir işlem gerektirdiğini göstermektedir.

Kimya endüstrisi atıksuyu karakterizasyonunun değişkenliğini gösteren bu tablo, farklı çalışmalar arasında büyük farklılıklar olduğunu ortaya koymaktadır. Parametreler, her çalışmanın verilerini yansıttığı koşullara bağlı olarak oldukça farklılık göstermektedir. Örneğin, KOİ değeri Önen [19] çalışmasında 39603 mg/L gibi oldukça yüksek bir seviyede iken, Aktaş vd. [23] çalışmasında bu değer 1571 ± 375 mg/L'ye düşmektedir. Bu, atıksuyun organik yükünün, kimya endüstrisinin üretim süreçlerine ve kullanılan hammaddelere göre değişebileceğini göstermektedir.

Benzer şekilde, TAKM ve TP gibi parametrelerde de büyük farklılıklar vardır. Örneğin, TAKM Önen [19] çalışmasında 1173 mg/L iken, diğer bazı çalışmalarda bu parametre hiç raporlanmamış veya farklı değerler sunulmuştur. Bu da atıksuyun fiziksel ve kimyasal bileşenlerinin üretim tesislerinin özelliklerine bağlı olarak değişebileceğini gösteriyor.

pH değeri için ise Aktaş vd. [23] çalışmasında pH 9.7 ± 0.5 iken, Shi vd. [25] çalışmasında pH değeri 7,4 olarak bulunmuştur. Bu, kimya endüstrisinde kullanılan yine hammadde ve işlemlerin pH üzerindeki etkisini vurgulamaktadır.

Tablo 2.1 Kimya endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	**Konsantrasyon**						
	Aktaş vd. 2019	**Önen 2023**	**Nasr vd. 2007**	**Metin 2022**	**Güvenç vd. 2023**	**Shi vd. 2021**	**Riveros 2018**
KOİ, mg/L	1571 ± 375	39603	2912	7515	4326	250-500	10241
TAKM, mg/L	-	1173	200	627	834	-	16817
Toplam N, mg/L	232 ± 62	1381.6	-	-	-	-	31.5
Toplam P, mg/L	1.4 ± 0.7	15.34	9	-	-	-	77.7
pH	9.7 ±0.5	7.38	7.50	7.85	6.40	7.3-8.3	7.4
Yağ ve gress, mg/L	6 ± 4.4	336	371	-	-	-	89

Sonuç olarak, kimya endüstrisinden kaynaklanan atıksuyun karakterizasyonu, endüstriyel süreçler, kullanılan kimyasallar, tesisin işletme koşulları gibi bir dizi faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu da, atıksu arıtma süreçlerinin tasarımında büyük bir zorluk oluşturur, çünkü her atıksuyun kimyasal bileşimi farklıdır ve bu durum her birine özel arıtma yöntemleri gerektirir.

2.2 Kimya Endüstrisi Atıksuları Arıtma Yöntemleri

Kimya endüstrisi, ürettiği çeşitli kimyasal maddelerin özelliklerine bağlı olarak, atıksu arıtımı açısından ileri atıksu arıtma yöntemleri gerektirmektedir. Endüstriyel

süreçlerde ortaya çıkan atıksular, genellikle yüksek konsantrasyonlarda toksik organik bileşikler, ağır metaller, asidik veya bazik bileşikler gibi zararlı maddeler içermekte olup, bu tür kirleticilerin çevreye zarar vermemesi için konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yanı sıra ileri arıtma tekniklerine ihtiyaç duymaktadır [23]. Kimya endüstrisinin atıksu arıtma sistemleri, genellikle kimyasal oksidasyon, biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu, ters ozmoz gibi özel arıtma teknolojileriyle desteklenir. Bu yöntemler, her tesisin üretim süreçlerine ve atıksu bileşenlerine göre optimize edilerek, atıksuyun çevreye salınımı öncesinde etkili bir şekilde arıtılmasını sağlar. Bu bağlamda, kimya endüstrisi atıksu arıtımı, yalnızca kirleticilerin giderilmesi değil, aynı zamanda kaynakların verimli bir şekilde geri kazanılması amacıyla da tasarlanmış karmaşık ve özelleşmiş süreçlerdir.

Kimya endüstrisi atıksu arıtımı, sadece kirleticilerin ortadan kaldırılmasıyla sınırlı kalmaz, aynı zamanda kaynakların verimli bir şekilde geri kazanılmasını da amaçlayan karmaşık bir süreçtir. Endüstriyel atıksuların özellikleri, kullanılan üretim yöntemlerine göre değişkenlik gösterdiği için, her tesisin ihtiyaçlarına göre özelleştirilmiş arıtma sistemleri gerekmektedir. Kimyasal oksidasyon, organik kirleticilerin ortadan kaldırılmasında etkili bir yöntemken, aktif karbon adsorpsiyonu ve ters ozmoz gibi teknolojiler de kirletici bileşenleri ayrıştırarak geri kazanım sağlar. Bu ileri arıtma süreçleri, çevresel etkileri minimize etmek ve kaynakların daha sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını sağlamak için kritik öneme sahiptir.

İleri atıksu arıtma yöntemleri, geleneksel arıtma sistemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda, su kalitesini arttırmak amacıyla literatürde sıklıkla tercih edilmektedir. 1960'lı yıllarda, ileri arıtım amaçlarıyla yaklaşık 60 farklı yöntem ve teknik denenmiştir. Bugün bu yöntemlerin yarısından fazlası, çeşitli uygulama alanlarında aktif olarak kullanılmaktadır. Atıksuların ileri arıtımında kullanılan başlıca yöntemler aşağıdaki gibidir [26]:

- Membran proses
- İyon değiştirici prosesler
- Adsorpsiyon
- Ozonlama

- Fenton yöntemi
- UV/Ozon/H_2O_2 kombinasyonları
- İleri oksidasyon prosesleri

Membran prosesler, 1960'lı yıllarda deniz suyunun tuzdan arındırılması amacıyla uygulanmıştır. Son 30 yıl içerisinde bu teknolojilerde yaşanan gelişmeler sayesinde, membran prosesleri artık sadece deniz suyu arıtımında değil, aynı zamanda içme suyu üretimi ve atıksu arıtımı gibi çeşitli alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [26]. Membran prosesler temelde seçici geçirgen bir zar/membran aracılığıyla suda istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Membrandan suyun geçişini sağlamak için bir itici kuvvete ihtiyaç duyulur. Su arıtma uygulamalarında bu itici kuvvet çoğunlukla basınçtır. Basıncı esas alan membran prosesleri ise şu şekilde sınıflandırılabilir:

- MF: Mikrofiltrasyon
- UF: Ultrafiltrasyon
- NF: Nanofiltrasyon
- TO: Ters Ozmoz

Mikrofiltrasyonla uzaklaştırılan partiküller genellikle 0.1 ile 1 mikron arasında değişir. Bu işlem sırasında genellikle askıda katı maddeler ve büyük kolloidler tutulurken, makromoleküller ile çözünmüş maddeler membrandan geçebilir. Mikrofiltrasyon, özellikle bakterilerin, flokların ve askıdaki katı maddelerin gideriminde kullanılır. Ultrafiltrasyon işleminde makromoleküllerin ayrılması, 10 ile 1000 Å boyutundaki partiküller için gerçekleştirilir. Küçük moleküller ve çözünmüş tuzlar ise membrandan geçebilmektedir. Bu süreçte uzaklaştırılan maddeler arasında proteinler, kolloidler, mikroorganizma kaynaklı kirleticiler ve büyük organik bileşikler yer alır. Nanofiltrasyon yaklaşık 1 nm boyutundaki partikülleri uzaklaştıran, mikrofiltrasyon ile ters ozmoz arasında çalışan bir membran teknolojisidir. 200-400 Da üzeri organik moleküller ve çözünmüş tuzlar uzaklaştırılır. Ters ozmoz en yüksek düzeyde arıtma sağlayan bir membran teknolojisidir; çözünmüş tuzlar, inorganikler ve 100 Da üzeri organik maddeleri %95-99 oranında uzaklaştırır. Su molekülleri membrandan geçerken kirleticiler tutulur. Su saflaştırma, deniz suyu arıtımı, atıksu geri kazanımı, gıda işleme gibi

birçok alanda kullanılır [27]. Özetle nanofiltrasyon ve ters ozmoz çözeltiden iyonları ayırmak için kullanılırken; mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon sudan askıda katı maddeleri uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır [28].

İyon değiştirme çözelti içerisindeki yüklü bir iyonun sabit katı partiküle elektrostatik olarak bağlı benzer yüke sahip başka bir iyonla yer değiştirdiği tersinir bir reaksiyondur. İyon değiştirici prosesler ile su ve atıksuda istenmeyen anyon ve katyonların uzaklaştırılması sağlanır. İstenmeyen iyonların giderilmesi için anyonik/katyonik iyon değiştirici reçineler kullanılır. Reçine, gözenekli matriks içerisine organik maddelerin polimerizasyonu ile elde edilir [28]. Su yumuşatma işlemlerinde sıklıkla karşımıza çıkan iyon değiştirme prosesi, suya sertlik veren Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları ile Na^{+} iyonun yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Reçinelerin zamanla doygun hale gelmesinin ardından tekrar tekrar kullanılması için rejenerasyon işlemi yapılır. Rejenerasyon, rejenerasyon kimyasalının (örneğin NaCl) aşağı yönlü olarak reçine yatağına beslenmesi ile gerçekleşir.

Adsorpsiyon, farklı fiziksel hallerdeki iki fazın—örneğin sıvı ile sıvı, gaz ile sıvı ya da katı ile gaz—ara yüzeyinde gerçekleşen bir madde birikim sürecidir. Su arıtımı uygulamalarında, bu işlem genellikle kirletici maddelerin (adsorbat) katı bir malzeme (adsorbent) yüzeyine tutunması şeklinde olur. Adsorpsiyonun verimliliği; kullanılan adsorbentin yüzey alanı, kirletici madde miktarı, çözeltinin pH seviyesi, sıcaklık, ortamda bulunan diğer maddeler ve adsorbentin kimyasal-fiziksel özellikleri gibi birçok parametreye bağlı olarak değişkenlik gösterir. Başarılı bir adsorpsiyon için yüksek yüzey alanı, yüksek porozite, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve düşük maliyetli, kolayca rejeneratif adsorbentler tercih edilir. Bu amaçla aktif karbon, metal oksitler (geotit, hematit), zeolit, pomza ve bentonit gibi doğal malzemeler yaygın olarak kullanılmıştır [29]. Adsorpsiyon, çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç ana türde gerçekleşir [30]:

- Fiziksel adsorpsiyon, zayıf Van der Waals kuvvetleriyle oluşur, çok tabakalıdır, tersinir ve genellikle düşük sıcaklıkta görülür.
- Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan ile yüzey arasında kimyasal bağ oluşur; tek tabakalı, güçlü ve tersinmesi zordur, sıcaklıkla artar.
- İyonik adsorpsiyon, zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekimle gerçekleşir; küçük ve yüksek yüklü iyonlar daha iyi adsorbe olur.

Ozonlama, çamur hidrolizini artırmak ve katıların biyolojik parçalanabilirliğini iyileştirmek için kullanılan bir oksidatif arıtma işlemidir. Ozonlama öncesi işlemle, çamurdan metan üretimi belirgin şekilde artar. Örneğin, 33°C'de karışık çamur için yapılan ozonlama işlemi, metan üretiminde %110'lik bir artış sağlarken, kanalizasyon çamurunda ozonlama sonrası metan üretimi 82 mL/g KOİ'den 183 mL/g KOİ'ye yükselmiştir [31]. Staehlin ve Hoigne [32] tarafından yapılan çalışmalarda, ozonlama mekanizmasının pH değerine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Özellikle yüksek pH koşullarında, kompleks bir zincir reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri (•OH) oluşmaktadır. Bu süreç, ozonun hidroksit iyonlarıyla başlattığı reaksiyonlarla tetiklenir ve ortamda bulunan bikarbonat, karbonat ve humik maddeler gibi organik içerikler bu sürece etki eder. Reaksiyonlar sırasında hem radikal-radikal etkileşimleri hem de kirleticilerin doğrudan •OH ile tepkimeye girmesi mümkündür. Nötr pH seviyelerinde ozon ve •OH aynı anda kirleticilerle reaksiyona girebilirken, yüksek pH (pH > 10.3) durumlarında karbonat iyonları, hidroksil radikalleri üzerinde baskın bir yok edici etki gösterir ve bu etki bikarbonatlara göre yaklaşık 20 kat daha fazladır [33].

Fenton reaksiyonu, Fe^{+2} iyonlarının H_2O_2 ile karanlık ortamda verdiği tepkime olarak bilinir ve ilk kez 1894 yılında Fenton tarafından gözlemlenmiştir. Yaklaşık 40 yıl sonra, 1934'te Haber ve Weiss bu reaksiyonun temelinde etkili olan oksidatif türün •OH olduğunu ortaya koymuş ve böylece mekanizma netlik kazanmıştır. Bu yöntem, asidik koşullarda gerçekleşen homojen bir katalitik oksidasyon prosesi olup, temel olarak hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanır. Fenton reaksiyonu, birçok bileşik üzerinde sahip olduğu yüksek oksidasyon gücü sayesinde, son yıllarda su arıtımında etkili ve uygulanabilir bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [34].

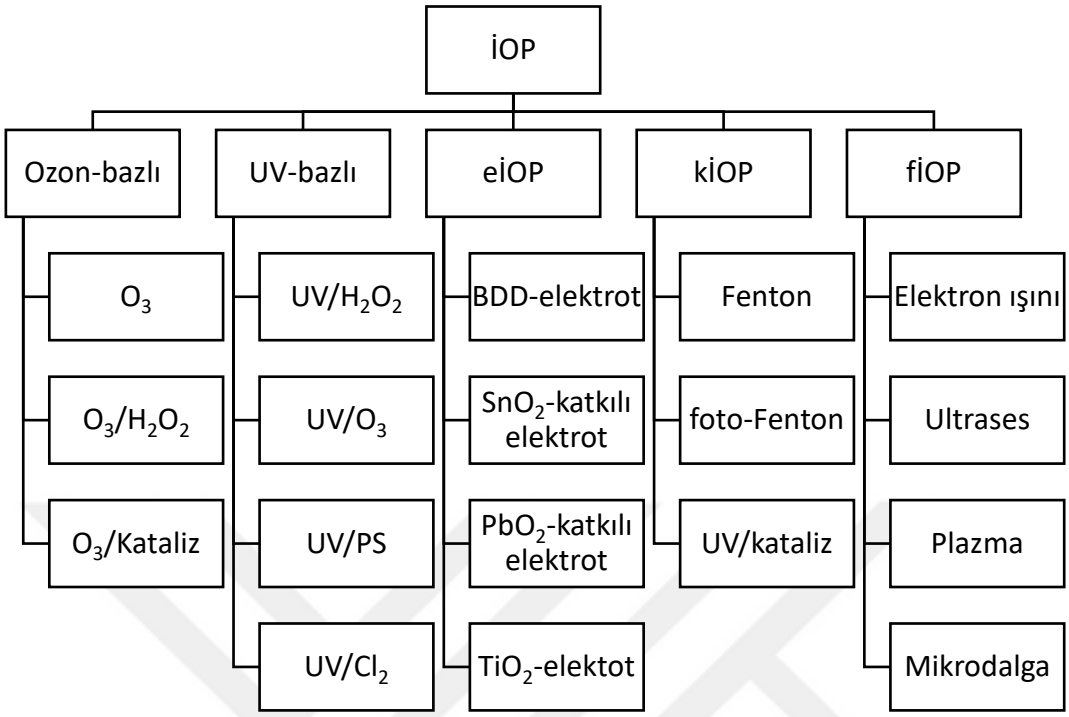
$O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde, oluşan •OH, organik kirleticilerle reaksiyona girerek bunların fotooksidasyonu ve nihai olarak mineralizasyonunu sağlar. Bu sistemde, UV ışığı etkisiyle gerçekleşen elektron transferi, hidrojen peroksitin ozonu parçalamaya başlamasına neden olur. Bu reaksiyon süreci sonucunda yüksek reaktifliğe sahip •OH ortaya çıkar [33]. $UV/Ozon/H_2O_2$ kombinasyonunda, UV ışığı, ozon ve hidrojen peroksitin parçalanmasını hızlandırarak yüksek reaktiviteye sahip hidroksil radikallerinin oluşumunu artırır. Oluşan bu radikaller,

mikrokirleticilerin etkin şekilde oksidasyonunu sağlar. Dirençli bileşiklerin gideriminde yüksek verim sunar. Kombinasyonun etkinliği, dozajlar, pH ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin doğru ayarlanmasına bağlıdır. Uygun koşullarda kullanıldığında, bu yöntem kısa sürede yüksek arıtma performansı sağlar [35].

3
İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İOP, ilk olarak ABD'de Glaze vd. [36] tarafından, özellikle hidroksil radikali olmak üzere oda sıcaklığında serbest radikallerin üretimine dayalı kimyasal süreçler şeklinde tanımlanmıştır. Bu alandaki ilk kapsamlı araştırma, ozonun kısa dalga boyundaki UV-C ışığı ve hidrojen peroksit ile kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir [12]. İOP'ler, son 30 yıl içerisinde yoğun bir şekilde araştırılmış ve geliştirilmiştir. Bu süreçte hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel uygulamalarda kullanımlarına yönelik önemli ilerlemeler kaydedilmiş, buna paralel olarak literatürde bu teknolojilerin mekanizmaları, etkinlikleri ve uygulama alanlarına dair oldukça zengin ve kapsamlı bir bilgi birikimi oluşmuştur [37].

Suty vd. [38], 1975'ten 2000'e kadar olan literatürü incelemiş ve İOP çeşitliliğini vurgulayarak, makale sayısının her on yılda önemli ölçüde arttığını ortaya koymuşlardır. Bu eğilim, İOP'lerin özellikle su arıtımı gibi alanlarda artan uygulama potansiyelini ve önemini yansıtmaktadır. Bu gelişme, İOP'lerin su ve atıksu arıtımındaki etkin ve yenilikçi çözümler sunduğunu göstermektedir [37]. İOP farklı prensiplere ve radikal üretim mekanizmalarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Şekil 3.1'de, İOP'lerin yaygın sınıflandırma kriterlerine göre düzenlenmiş genel bir sınıflandırması yer almaktadır.



Şekil 3.1 İOP çeşitleri ve sınıflandırılması [39]

Günümüzde İOP çevre ve su arıtım teknolojilerinde, özellikle geleneksel yöntemlerle giderilemeyen kirleticilere karşı etkili bir çözüm olarak öne çıkar. Bu proseslerin temelini hidroksil ($\bullet OH^-$) ve sülfat ($\bullet SO_4^-$) radikalleri oluşturur. Hidroksil radikalleri, eşleşmemiş elektronları sayesinde oldukça reaktif olup, çoğu organik kirletici ile yüksek hızda reaksiyona girer. Ozon, hidrojen peroksit ve UV ışığı gibi kaynaklar kullanılarak bu radikaller çeşitli kombinasyonlarla üretilebilir. Uygulamada yaygın olarak kullanılan sistemler arasında H_2O_2/UV, O_3/UV, TiO_2/UV, O_3/H_2O_2, Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) ve foto-Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2/UV) gibi prosesler yer alır. Bu yöntemler, özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında, yüksek oksidasyon gücü ve hızlı reaksiyon kinetiği sayesinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır [27, 12]. Bu kapsamlı gelişmeler doğrultusunda, İOP'de kullanılan başlıca aktivasyon yöntemleri Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1 İOP'de aktivasyon yöntemleri [12]

Homojen Aktivasyon Yöntemleri	Heterojen Aktivasyon Yöntemleri
Elektrik akımı	Geçiş metalleri ve metal oksitler
Isı enerjisi	Aktif karbon
Mikrodalga	Manyetik kompozitler
UV ışınları	Metal nanopartiküller
Güneş ışınları	Katalitik kimyasallar (TiO_2, ZnO vb.)
Ultrases	Doğal mineraller
Alkali şartlar	Biyoçar
İkincil Oksidan	

İOP etkinliğini belirleyen en temel faktörlerden biri, kullanılan oksidanın oksidasyon potansiyelidir. Bu potansiyeller, radikallerin ya da oksitleyici ajanların kirleticilerle ne kadar hızlı ve etkili şekilde reaksiyona girebileceğini belirler. İOP'lerde başlıca kullanılan oksitleyici türlerin başında hidroksil radikali (•OH), sülfat radikali ($\bullet SO_4^-$), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve serbest klor (Cl_2) gelir. Bu türlerin standart oksidasyon potansiyelleri, çevresel uygulamalarda hangi ajanların daha güçlü oksidantlar olarak tercih edilmesi gerektiğine dair önemli ipuçları sunar. Aşağıda yer alan tablo, çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyellerini karşılaştırmalı olarak sunmakta ve hangi türlerin daha reaktif olduğunu ortaya koymaktadır [12, 40].

Tablo 3.2 Yaygın kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri [40]

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Flor [F_2]	3.0
Hidroksil Radikali [$\bullet OH^-$]	2.8
Sülfat Radikali [$\bullet SO_4^-$]	2.5-3.1
Ozon [O_3]	2.1
Persülfat [$S_2O_8^{-2}$]	2.1
Peroksimonosülfat [HSO_5^-]	1.8
Hidrojen Peroksit [H_2O_2]	1.8
Permanganat [MnO_4^-]	1.7
Klor dioksit [ClO_2]	1.5

Tablo 3.2 incelendiğinde, en yüksek oksidasyon potansiyeline sahip oksidan 3.0 V ile flor iken, bunu 2,8 V ile hidroksil radikali 2.5–3.1 V aralığında değişen değerleriyle sülfat radikali izlemektedir. Bu yüksek potansiyelli türler, özellikle dirençli organik kirleticilerin parçalanmasında etkin rol oynamaktadır. O_3, PS ve PMS ise yaklaşık 2.1–1.8 V aralığında oksidasyon potansiyeline sahip olup, orta düzeyde güçlü oksidanlar olarak tanımlanabilir. Daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan hidrojen peroksit permanganat ve klor dioksit ise sırasıyla 1.8 V, 1.7 V ve 1.5 V değerleriyle listelenmektedir. Bu bağlamda, oksidan seçimi yapılırken hem hedef kirleticilerin kimyasal özellikleri hem de ilgili oksidanın oksidasyon potansiyeli dikkate alınmalıdır. Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip türler, özellikle ileri arıtım aşamalarında tercih edilmekte ve proses verimliliğini doğrudan etkilemektedir [39].

3.1 Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Yöntemleri

Su ve atıksu arıtımı alanında, kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Son yıllarda, İOP'ler çevre dostu ve yüksek verimliliği ile dikkat çekmektedir. Bu yöntemler, özellikle organik ve inorganik kirleticilerin parçalanmasını sağlayan güçlü oksitleyici ajanlar kullanılarak uygulanmaktadır [33]. Bunlar arasında sülfat radikalleri ($\bullet SO_4^-$) bazlı sistemler, oldukça etkili sonuçlar sunmaktadır. Sülfat radikali, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bir serbest radikal olup, özellikle su arıtma ve kirletici giderme süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu sistemlerin etkinliği, son yıllarda yapılan araştırmalarla giderek daha fazla doğrulanmış, yeni teknolojiler ve yöntemler geliştirilmiştir.

Sülfat radikalleri bazlı ileri oksidasyon prosesleri (SR-İOP), alternatif ve gelişmiş arıtma yöntemleri olarak değerlendirilmektedir. 2000'lerin başında, bazı teknik kısıtlamaları aşmak için toprak ve yeraltı suyu temizliği amacıyla tanıtılan peroksidisülfatlar (PS), bu sefer $\bullet SO_4^-$ bazlı reaksiyonları başlatmak üzere hidrojen peroksit (HP) gibi aktive edilmiştir. PS ile gerçekleştirilen İOP'lerin avantajları arasında daha yüksek serbest radikal oluşum verimi, $\bullet SO_4^-$ için daha yüksek seçicilik ve PS kullanımına bağlı depolama ve taşıma maliyetlerinin düşmesi bulunmaktadır [41].

SR-İOP, organik kirleticileri zararsız CO_2 ve H_2O'ya oksitlemek için yüksek reaktiflik gösteren sülfat radikalleri kullanır. $\bullet SO_4^-$ organik kirleticilerle reaksiyon mekanizmaları üç ana reaksiyon yoluyla açıklanabilir:

1) Hidrojen soyutlama: $\bullet SO_4^-$ organik bileşiklerle ana reaksiyonu, hidrojen soyutlamadır. Bu mekanizma, alkanlar, organik asitler, alkoller, eterler, lipitler gibi bileşiklerde görülür. Sülfat ve organik maddenin etkileşimi, Khusan S.L. tarafından hidrojenin tutularak gerçekleştirildiği kanıtlanmış bir süreçtir.
2) Elektron transferi: $\bullet SO_4^-$ benzen ve aromatik bileşiklerle olan reaksiyonları, temel olarak elektron transferi ile şekillenir.
3) Ekleme reaksiyonu: Alkenler ve alkinler gibi doymamış bağlara sahip bileşiklerde $\bullet SO_4^-$ radikali, genellikle ekleme reaksiyonu aracılığıyla etki eder. Bu reaksiyon, $\bullet SO_4^-$ tek bir elektron eklemesiyle gerçekleşir; bağ

kırıldıktan sonra, radikal aktif olarak doymamış bağa saldırır ve organik sülfat ekleme reaksiyonları meydana gelir. Sonrasında, $\bullet SO_4^-$ ve elektronik kırılma oluşumu gerçekleşir [42, 43].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda "yeşil oksidanlar" tabiri literatürde yerini almıştır. Yeşil oksidanlar, çevre dostu özellikleri ile bilinen ve genellikle toksik olmayan bileşiklerdir. Bu oksidanlar arasında ozon, PS, PMS, PK, PAA ve PI gibi maddeler bulunmaktadır [12]. Bu yeşil oksidanlar, su arıtma, kirleticilerin giderilmesi atık yönetimi, tarım, enerji üretimi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfat radikalleri, bu yeşil oksidanların etkinliğini artırarak toksik maddelerin oksidasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, sülfat radikalleri, yeşil oksidanlar arasında önemli bir yer tutar [44].

Sülfat radikali, çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Bunlar arasında termal aktivasyon, PS ve PMS bileşiklerinin geçiş metalleriyle (örneğin, kobalt (Co^{+2}) ve demir (II) (Fe^{+2})) aktivasyonu ve yüksek kuantum verimine sahip fotoliz yöntemleri bulunmaktadır. Bu süreçler, sülfat radikalinin etkinliğini artırmak için kullanılmaktadır. Son yıllarda, sülfat radikali gibi yüksek oksitleyici özelliklere sahip diğer radikallerin oksidasyon uygulamalarındaki potansiyelinin araştırılması giderek artmaktadır. Bu radikallerin, su arıtma ve kirlilik kontrolü gibi alanlarda kullanımı üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır [45]. Sülfat radikalleri, hidroksil radikaline benzer şekilde 2.5-3.1 V arasında redoks potansiyeline sahip çok güçlü oksidanlardır. Bu radikaller, pH 1 ila 11 arasında geniş bir yelpazede birçok organik maddenin oksitlenmesinde etkili bir şekilde kullanılabilir [45]. Bu radikalin tanımlanması, 440–450 nm dalga boylarında maksimum absorbans gösteren optik absorpsiyon spektrofotometrisi kullanılarak yapılmıştır [45].

Hidroksil radikali gibi, sülfat radikali de organik maddelerle elektron transferi, hidrojen alma veya verme gibi reaksiyonlara katılır. Ancak, sülfat radikallerinin yarı ömrü hidroksil radikallerine göre daha uzundur. Bu özellikleri sayesinde, sülfat radikalleri elektron transferi reaksiyonlarında daha seçici davranır ve daha verimli oksidanlar olarak kabul edilmektedir [45].

Sülfat radikallerinin üretimi, PS veya PMS'lerin geçiş metalleri ile termal işlemler veya fotokatalitik etkilerle aktive edilmesi yoluyla gerçekleşir. Genellikle

kullanılan geçiş metalleri arasında Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ag^{+}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Ru^{+3} ve V^{+} bulunmaktadır. Aktivasyon sırasında kullanılan oksidanın türüne bağlı olarak, sülfat radikalleri ya da sülfat ve hidroksil radikalleri birlikte oluşabilir. PS ve PMS'ten üretilen sülfat radikalleri atıksulardaki çoğu organik maddeleri geniş bir pH aralığında ($1 \leq pH \leq 10.5$) oksitleyebilir [45].

3.2 PMS Oksidasyonu

SR-İOP etkin verimleri sebebiyle birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfat bazlı radikaller çeşitli yollardan elde edilebilir. Bunlardan biri de PMS aktivasyonudur [45]. Sülfat radikali üretiminde yüksek reaktivitesi ve potansiyeli sebebiyle ileri oksidasyon proseslerinde PMS kullanımı popülerlik kazanmıştır [43].

PMS genellikle literatürde $HOOSO_3-$ olarak bahsedilmektedir, özellikle su arıtımında kullanılan etkili bir oksidan olarak dikkat çekmektedir [44]. PMS, güçlü oksidan özellikleri sayesinde çeşitli organik kirleticilerin, özellikle ilaç ve endüstriyel atıkların gideriminde önemli bir rol oynamaktadır. PMS proseslerinin temel çalışma mekanizması, farklı aktivasyon yöntemleriyle PMS'nin aktive edilmesi, ardından sülfat ve hidroksil radikallerinin üretilmesidir. Bu radikaller, kirleticileri okside ederek ara bozunma ürünlerine veya tam mineralizasyon ürünleri olan karbondioksit (CO_2) ve suya (H_2O) dönüştürülmesini sağlar. Bu süreç, su arıtımında etkin bir yöntem olarak öne çıkmaktadır [45].

PMS ile gerçekleştirilen İOP'leri, geleneksel yöntemlerle giderilmesi zor olan çeşitli kalıcı organik kirleticilere karşı oldukça etkilidir. Özellikle farmasötik bileşikler, pestisitler, boyar maddeler, fenolik bileşikler ve endüstriyel atık sular içerisindeki organikler üzerinde yüksek bozunma verimleri elde edilmiştir. Aşağıdaki tabloda, PMS'nin oksidatif gücünün etkili olduğu kirletici grupları ve örnek kirleticiler özetlenmiştir:

Tablo 3.3 PMS oksidasyonunun etkin olduğu kirletici türleri [40, 46]

Kirletici Grubu	Örnek Kirleticiler
İlaç ve Farmasötikler	Diclofenac, Carbamazepine, Ibuprofen
Boyar Maddeler	Methylene Blue, Rhodamine B, Acid Orange 7
Pestisitler	Atrazine, Chlorpyrifos
Fenolik Bileşikler	Bisfenol A, Fenol, Nonilfenol
Endüstriyel Organikler	Benzen, Toluen, PAH (Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar)

PMS, Caro's asidinden (H_2SO_5) türetilmiştir. Bu asit, aynı zamanda persülfürik, peroksimonosülfürik ve peroksisülfürik asit olarak da bilinir [47]. PMS, genellikle üçlü potasyum tuzu formunda ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) ticarileştirilmiş olan Okson® markasıyla satılmaktadır. Okson®'un ana dezavantajı, yapısında aktive edilemeyen iki "ölü" sülfat tuzunun bulunmasıdır. Ancak, PMS aktivasyonu yalnızca sülfat radikali üretmekle kalmaz, aynı zamanda hidroksil radikali de oluşmasına neden olur [47].

PMS beyaz renkli suda kolay çözülen O-O bağı mesafesi 1.453 Å olan toz yapılı bir kimyasaldır [47]. pH 6'nın altında veya pH 12'de stabil bir yapıda kalırken, pH 9'da en zayıf stabiliteyi sergiler. PMS, suya kolaylıkla çözünerek > 250 g/L oranında çözünür ve bu çözelti asidik özellik gösterir [45, 48].

3.3 PMS Aktivasyon Yöntemleri

PMS'nin çoğu kirletici ile doğrudan reaksiyonu oldukça yavaş olduğundan aktivasyon gerekmektedir. Aktive edildiğinde, kirleticilerin parçalanmasında önemli bir rol oynayan sülfat radikali üretilir. Ayrıca, PMS aktivasyonunun bir diğer değerli ürünü hidroksil radikalidir. Sülfat radikali, 2.5-3.1 V aralığında yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip güçlü bir oksidan olup, PMS veya PS aktivasyonu sırasında peroksit bağının kopması ile üretilir [48].

PMS'nin aktivasyonu, homojen ve heterojen kataliz yöntemleriyle gerçekleştirilebilir. Homojen kataliz, genellikle fiziksel aktivasyon (ısı, UV, ultrason) ve kimyasal aktivasyon (metal iyonları, alkali maddeler, fenoller) süreçlerini kapsar. Heterojen kataliz ise esas olarak metal bazlı katalizörler (kobalt, demir, manganez bazlı) ve karbon bazlı katalizörler (karbon nanotüpler, nanoelmaslar) kullanılarak yapılır. PMS aktivasyonu üzerine literatürdeki birkaç çalışmanın özeti Tablo 3.4'de verilmiştir [47].

Tablo 3.4 PMS aktivasyonuna ait literatür özeti [49]

Aktivasyon Türleri	Aktivatörler	Sülfat Radikali Üretiminde Temel Reaksiyon	Mekanizma	Referanslar
Termal Aktivasyon	Isı	$HSO_5 + ısı \rightarrow \cdot SO_4^- + \cdot HO$	O-O bağının parçalanması	Zhao vd.,2013 Wang & Wang,2018
Fotolitik Aktivasyon	UV	$HSO_5 + hv \rightarrow \cdot SO_4^- + \cdot HO$	O-O bağının parçalanması	Yang Q. vd., 2019
Ultrasonik Aktivasyon	Ses dalgaları	$HSO_5^- + ses\ dalgası \rightarrow + \cdot SO_4^- + OH + H^+$	Frekans, süre	Chen & He,2021
Kimyasal Aktivasyon	Alkalin	$HSO_5^- \rightarrow SO_5^{2-} + H^+$ $HSO_5^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_2O_2$ $SO_5^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O_2$ $H_2O_2 \rightarrow HO^- + H^+$ $H_2O_2 \rightarrow \cdot 2OH$ $H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow \cdot HO_2 + H_2O$ $\cdot HO_2^- \rightarrow H^+ + \cdot O_2^-$ $\cdot HO + \cdot O_2^- \rightarrow 1\ O_2 + OH^-$ $2H^+ + \cdot 2O_2^- \rightarrow 1\ O_2 + H_2O_2$ $HSO_5^- + SO_5^{2-} \rightarrow HSO_4^- + \cdot SO_4^- + 1\ O_2$	PMS'den hidrojen peroksite hidroliz	Fernandes vd.,2018
Kimyasal Aktivasyon	Geçiş metal iyonları (Fe, Co, Mn vb.)	$HSO_5^- + M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + OH^- + \cdot SO_4^{2-}$	Tek elektron transferi	Liu L vd.,2019
Kimyasal Aktivasyon	Karbon bazlı materyaller	$HSO_5^- + C - \pi \rightarrow C - \pi^+ + \cdot SO_4^- + OH^-$ $HSO_5^- + C - \pi^+ \rightarrow C - \pi + \cdot SO_5^- + H^+$	Tek elektron transferi	Zhao vd.,2017

4
MATERYAL VE METOD

4.1 Atıksu Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler

Bu çalışmada kullanılan kimya endüstrisi atıksuları, çeşitli endüstriler için boya, mum, pigment, reçine, silikon, glikoksal ve köpük kontrol ajanları gibi birçok yardımcı kimyasal ürün üreten ve Çorlu/Tekirdağ bölgesinde işletilen bir firmadan temin edilmiştir. Kimya endüstrisi atıksuları, arıtma tesisi dengeleme havuzundan alınmış ve laboratuvar ortamına getirilmiştir. Laboratuvar çalışmaları süresince atıksu numuneleri +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Kullanılan atıksuyun karakterizasyonu ve kullanılan yöntemler Tablo 4.1'de verilmiştir. Atıksu numunelerinin KOİ, sülfat ve TAKM parametrelerini ölçmek için Tablo 4.1'de verilen APHA – Standart Metotlar kullanılmıştır [50]. pH ve iletkenlik değerleri için WTW Multi 9620 IDS multimetre kullanılmıştır. Aromatik bileşenlerin göstergesi olan UV_{254} parametresi WTW 6600 PhotoLab Spektrofotometre ile 254 nm dalga boyunda yapılan ölçüm ile belirlenmiştir.

Proseslerin KOİ ve UV_{254} giderim verimleri (%) Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R\ giderim\ verimi\ (\%) = \left(\frac{R_i - R_t}{R_i}\right) x100 \qquad (4.1)$$

Burada R kirletici parametreyi, R_t t anındaki kirletici konsantrasyonunu, R_i başlangıç anındaki kirletici konsantrasyonunu ve t reaksiyon süresini (dk) ifade etmektedir.

Tablo 4.1 Kimya endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu ve kullanılan yöntemler/cihazlar

Parametre	Değer	Yöntem/Cihaz
pH	6.1	WTW 9620 IDS multimetre
İletkenlik, mS/cm	2.72	WTW 9620 IDS multimetre
KOİ, mg/L	2112	APHA-5220C
Sülfat, mg/L	631.5	APHA-4500-SO_4^{-2}E.
TAKM, mg/L	670	APHA-2540B
UV_{254}, abs	0.33	WTW 6600 UV-Vis

Kontrol deneyleri zamana bağlı olarak yürütülmüş ve Eşitlik 4.2 kullanılarak birinci dereceden reaksiyon kinetiği hesaplanmıştır. Kontrol deneyleri zamanla KOİ giderim verimlerine bağlı olarak değerlendirilmiştir.

$$1.derece: \frac{-d(KO\dot{I})}{dt} = k_1(KO\dot{I})\ veya\ ln\frac{KO\dot{I}_i}{KO\dot{I}_t} = k_1 t \quad (4.2)$$

Burada $KO\dot{I}_i$ ve $KO\dot{I}_t$ sırasıyla giriş ve t anındaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), k reaksiyon hız sabitini (1/dk) temsil etmektedir.

4.2 PMS Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Kimya endüstrisi atıksularına, PMS'nin oksidan olarak kullanıldığı İOP'ler uygulanmıştır. Aktivatör olarak Fe^{+2} iyonlarının kullanıldığı Fe/PMS, ısının kullanıldığı Isı/PMS, ultraviyole ışınlarının kullanıldığı UV/PMS ve elektrik akımının kullanıldığı EC/PMS olmak üzere dört farklı İOP'nin performansı karşılaştırılmıştır.

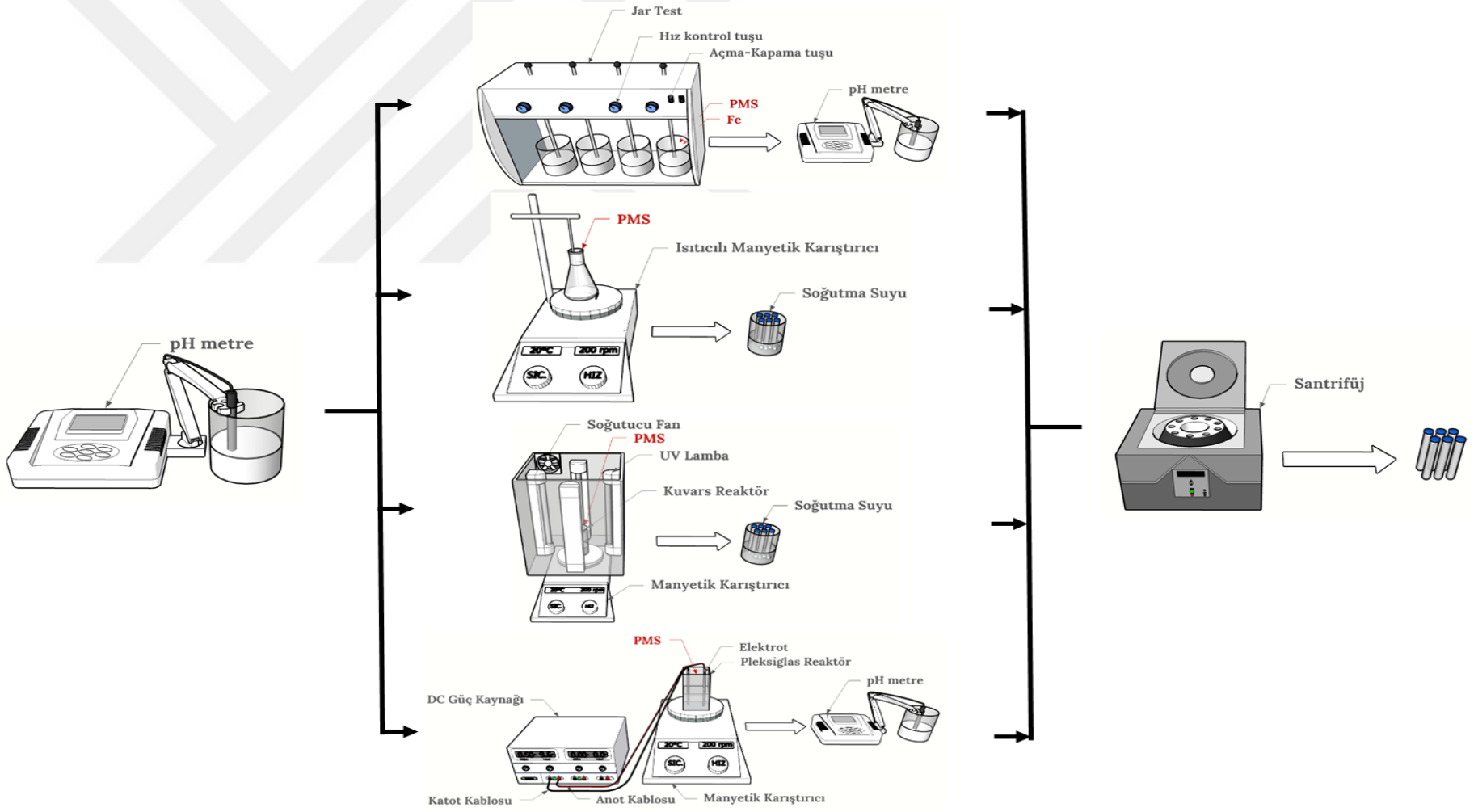
Fe/PMS prosesi 500 mL kapasiteli cam beher içerisinde 150 mL atıksu ile yürütülmüştür. Deneysel çalışmanın şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmiştir. Reaksiyon öncesi, numunelerin başlangıç pH değerleri 1 N H_2SO_4 veya 1N NaOH

kullanılarak istenilen değerlere ayarlanmıştır. pH ayarlaması yapılan numunelere önceden belirlenen miktarlarda PMS dozlaması yapılmıştır. Fe/PMS çalışmaları 200 dk hızlı karıştırma oda sıcaklığında yürütülmüştür. Reaksiyon süresi sonunda numunelerin pH değeri $Fe(OH)_x$'lerin kolayca çökelebileceği pH 7.5 değerine getirilmiştir. pH ayarlaması yapılan numuneler 4000 devir/dk hızda 5 dakika boyunca santrifüjlenip, elde edilen üst fazda KOİ ve UV_{254} analizleri gerçekleştirilmiştir.

Isı/PMS prosesi 250 ml'lik cam erlende 150 ml atıksu numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon başlamadan önce atıksuyun pH seviyesi 1N H_2SO_4 veya 1N NaOH kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Ardından atıksu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek ayarlanan sıcaklığa gelinceye kadar ısıtılmış ve numune içerisinde yerleştirilen prob yardımıyla sıcaklık sabit tutulmuştur. Belirlenen sıcaklığa gelen numunelere istenilen miktarda PMS ilave edilerek tam karışımı sağlamak için atıksu 200 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca veya reaksiyon süresi sonunda alınan numuneler hemen soğutulmuştur. Alınan numunelerde KOİ ve UV_{254} ölçümleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

UV/PMS prosesi bir fotoreaktör, bir manyetik karıştırıcı, 4 UVC lamba, bir soğutucu fan ve yalıtım çeperlerinden oluşan deney düzeneğinde yürütülmüştür (Şekil 4.1). UV/PMS prosesinde 8 cm iç çap ve 16 cm yüksekliğe sahip silindirik kuvars reaktör ve reaktörden 5 cmlik eşit uzaklıklara yerleştirilen 8 W gücünde UVC lambalar kullanılmaktadır. İşletme güvenliğini sağlamak ve UV ışınların dışarı kaçışını engellemek için deney düzeneği üzerine yalıtım yapılmıştır. Deneysel çalışmaya başlamadan önce UV lambalar 10 dakika boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon başlamadan önce atıksuyun pH seviyesi 1N H_2SO_4 veya 1N NaOH kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. UV/PMS çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numunelere önceden belirlenen miktarda PMS ilave edilerek tam karışımı sağlamak için atıksu 200 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca veya reaksiyon süresi sonunda alınan numuneler hemen soğutulmuştur. Alınan numunelerde KOİ ve UV_{254} ölçümleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

EC/PMS prosesi bir doğrudan güç kaynağı, bir elektroliz reaktörü, demir elektrotlardan oluşan bir anot ve bir katot çifti ile bir manyetik karıştırıcıdan oluşan deney düzeneği kullanılır (Şekil 4.1). EC/PMS deneyleri 10.5*7.5*5.5 cm boyutlara sahip pleksiglas malzemeden yapılmış bir elektroliz reaktör ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisine hurda Fe malzemeden yapılmış 11.5*6*0.2 cm boyutlara sahip 1 anot ve 1 katot toplam 2 elektrot yerleştirilmiş ve 150 mL atıksu hacmi ile çalışılmıştır. Reaksiyon başlamadan önce atıksuyun pH seviyesi 1N H_2SO_4 veya 1N NaOH kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Deney setleri 200 rpm hızda manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. pH seviyesi ayarlanan atıksuya elektrotlar daldırılıp elektrot bağlantıları yapılıp, istenilen miktarda PMS ilave edilmiş ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda numunelerin pH değeri $Fe(OH)_x$'lerin kolayca çökelebileceği pH 7.5 değerine getirilmiştir. pH ayarlaması yapılan numuneler 4000 devir/dk hızda 5 dakika boyunca santrifüjlenip, elde edilen üst fazda KOİ ve UV_{254} analizleri edilmiştir.



Şekil 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneklerinin şematik görünümü

4.3 Deneysel Tasarım

PMS bazlı İOP'lerinin proses değişkenlerinin optimize edilmesi ve modellenmesi için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve Box-Behnken Tasarım (BBT) uygulanmıştır. CYY ile farklı tasarım modelleri kullanılabilmektedir. Bu tasarım modelleri birbirinden deneysel noktaların seçimi ve deney seti sayısı ile ayrılmaktadır. Bu çalışmada uygulanan BBT, faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarım içermeyen ikinci dereceden (kuadratik) bir tasarım yöntemidir. BBT yönteminde, deneysel noktalar herhangi iki değişkenin oluşturduğu köşeler arasındaki merkezlerde konumlandırılır [51, 52]. BBT, Merkezi Kompozit Tasarım'a (MKT) veya kısmi faktöriyel MKT'ye kıyasla daha az sayıda deney seti gerektirir. BBT, tüm tasarım modelleri arasında maksimum verime ulaşmak için uygulanması gereken deney sayısı bakımından en avantajlı olan alt tasarım modellerinden biridir [53, 54, 55]. Üç faktörlü ve üç seviyeli BBT'ye göre gerçekleştirilecek deney setlerinin sayısı, Eşitlik 4.3 ile belirlenmektedir [56]:

$$N = 2K(K-1) + C_0 \tag{4.3}$$

Burada K, faktör sayısını; C_0 ise merkez nokta sayısını ifade etmektedir.

PMS bazlı İOP'de BBT için belirlenen bağımsız proses değişkenleri olarak atıksu pH değeri, aktivatör miktarı (Fe^{+2}, Isı, UV ve EC) ve PMS dozu, model cevapları (bağımlı değişkenler) olarak da KOİ ve UV_{254} giderim verimleri seçilmiştir. PMS bazlı İOP'lerin işletme şartlarının minimum ve maksimum değer aralıkları kontrol deneyleri ile belirlenmiştir. Kontrol deneyleri 60 dk'lık uzun reaksiyon sürelerinde yürütülmüştür. Değer aralıkları belirlendikten sonra YYY ve BBT yardımıyla deney matrisi oluşturulmuştur. PMS bazlı İOP'nin bağımsız değişken seviyeleri -1, 0 ve +1 olarak düzenlenmiştir. PMS bazlı İOP için faktörlerin değer aralıkları ve kod seviyesi Tablo 4.2'de verilmiştir.

Bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki fonksiyonel ilişki, aşağıda verilen ikinci dereceden çok değişkenli regresyon denklemine göre değerlendirilmiştir (Eşitlik 4.4):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k=1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{4.4}$$

Bu denklemde y, cevap değişkenini; x_i ve x_j, bağımsız değişkenleri; β_o, sabit terimi; β_i, lineer katsayıları; β_{ii}, kuadratik katsayıları; β_{ij}, etkileşim katsayılarını ve ε, hata terimini ifade etmektedir. k ise değişken sayısını göstermektedir.

Tablo 4.2 BBT için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Proses	**Bağımsız Değişkenler**	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
	pH	A	5	7	9
Fe/PMS	Fe^{+2}, mM	B	0.25	0.75	1.25
	PMS, mM	C	2	5	8
	Bağımsız Değişkenler	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
	pH	A	5	7	9
Isı/PMS	Sıcaklık, °C	B	30	50	70
	PMS, mM	C	2	5	8
	Bağımsız Değişkenler	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
	pH	A	5	7	9
UV/PMS	UVC, lamba sayısı	B	2	3	4
	PMS, mM	C	2	5	8
	Bağımsız Değişkenler	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
	pH	A	5	7	9
EC/PMS	AY, mA/cm^2	B	0.25	0.50	0.75
	PMS, mM	C	2	5	8

5
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 PMS Bazlı İOP Kontrol Deneyleri

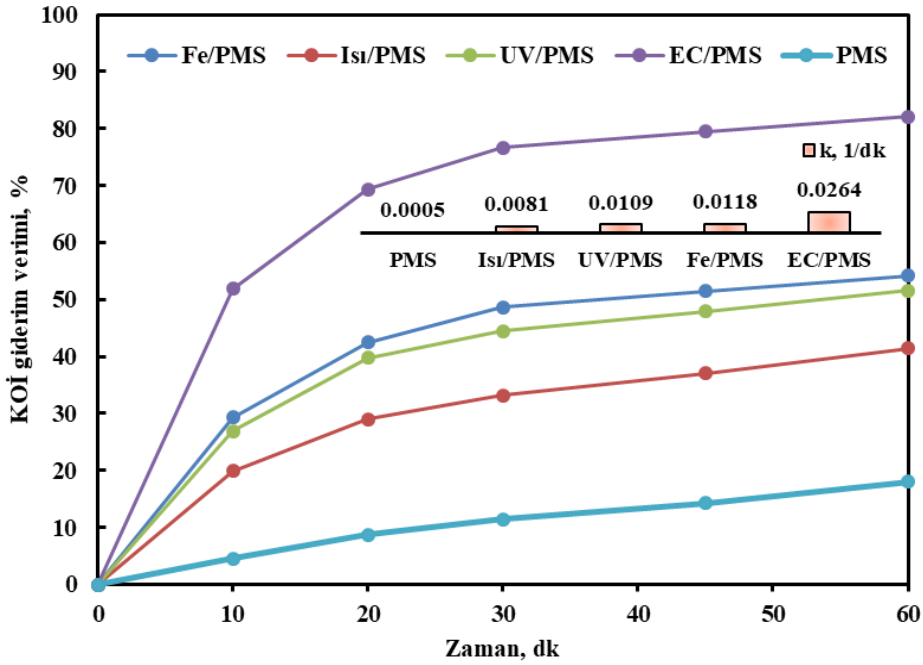
PMS bazlı İOP'inde etkili aktivatörleri belirlemek için kontrol deneyleri yürütülmüştür. Kontrol deneylerinde aktivatör olarak Fe^{+2} iyonlarının kullanıldığı proses Fe/PMS, sıcaklığın kullanıldığı proses Isı/PMS, UV ışınlarının kullanıldığı proses UV/PMS ve elektrik akımının kullanıldığı proses EC/PMS çalışılmıştır. Kontrol deneyleri 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca KOİ giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiş ve birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli çözümlemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de verilmiştir. Tek başına PMS oksidanı kullanılan proses ile KOİ giderimi % 18 ile sınırlı kalmıştır. KOİ giderim verimleri EC/PMS>Fe/PMS>UV/PMS>Isı/PMS olarak sırasıyla %82.1, %54.2, %51.6 ve %41.4'tür. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi her bir aktivatörün PMS aktivasyonu üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ve KOİ giderim verimini arttırdığı anlaşılmıştır. Ayrıca, aktivatör olarak elektrik akımının kullanıldığı EC/PMS prosesi ile en yüksek KOİ giderim verimine ulaşıldığını söylemek mümkündür. Proseslerin reaksiyon hızlarını belirlemek için birinci dereceden kinetik model ile çözümleme yapılmıştır. PMS'nin tek başına kullanıldığı proses için reaksiyon hızı 0.0005 1/dk olmasına rağmen aktivatör kullanımı ile reaksiyon hızları artış göstermiştir. Reaksiyon hızları Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve EC/PMS prosesleri için sırasıyla 0.0081 1/dk, 0.0109 1/dk, 0.0118 1/dk ve 0.0264 1/dk olarak hesaplanmıştır. PMS bazlı İOP'nin daha yüksek KOİ giderim verimi sağlamalarının sebebi kullanılan aktivatörlerden kaynaklanmaktadır. PMS Fe^{+2} iyonları, ısı, UV ışınları ve elektrik akımı ile aktive edildiğinde, oksidasyon potansiyeli PMS'den çok daha yüksek olan sülfat ve hidroksil radikalleri doğrudan oluşmaktadır (Eşitlik 5.2) [57]. PMS aktivasyonunun temel mekanizması, PMS'nin yapısındaki O–O bağlarının kırılmasıdır. Uygulanan aktivasyon ile sağlanan enerji, O–O bağının

kırılmasına neden olarak Eşitlik 5.1'de gösterildiği gibi sülfat radikallerinin oluşmasına yol açabilir. Serbest radikaller ile organik maddeler arasındaki reaksiyonlar sonucunda, bazı ara ürünler oluşur ve bu süreçte organik madde kısmen veya tamamen CO_2 ve H_2O'ya mineralize edilir (Eşitlik 5.2) [58]. PMS bazlı İOP'in KOİ giderim verimi zaman bağlı artış göstermiş, özellikle ilk 20 dakikalık reaksiyon süresinde proseslerin KOİ giderim verimi büyük oranda sağlanmıştır. Bu kapsamda, PMS bazlı İOP'i işletme parametrelerinin optimizasyonu için bir sonraki bölümde BBT uygulanmıştır. Proseslerin uygulanması ve ekonomik analizi üzerinde reaksiyon süresinin kısıtlayıcı olması sebebiyle optimizasyon çalışmalarında reaksiyon süresi 15 dakikada sabit tutulmuştur.

$$HSO_5^- \rightarrow \cdot SO_4^- + \cdot HO \qquad (5.1)$$

$$\begin{matrix} Fe^{+2} \\ Sıcaklık \\ UV \\ Elektrik\ akımı \end{matrix}$$

$$\cdot SO_4^- + \cdot OH + organik\ bileşikler \rightarrow yan\ ürünler + CO_2 + H_2O + SO_4^{-2} \qquad (5.2)$$



Şekil 5.1 PMS bazlı İOP için kontrol deneyler

5.2 PMS Bazlı İOP için Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz

PMS bazlı İOP'nin arıtma performansını arttırmak ve proses değişkenlerinin proses üzerindeki etkilerini belirlemek optimizasyon çalışmaları yapmak gerekmektedir. Kesikli kimyasal proseslerde proses parametrelerinin optimize edilmesi için CYY ve BBT yaygın olarak kullanılmaktadır. CYY çeşitli uygulama adımlarından oluşmaktadır.

- Bağımsız proses değişkenlerinin belirlenmesi ve seviye aralıklarının oluşturulması
- BBT ile deney matrislerinin belirlenmesi ve deneysel çalışmaların yürütülmesi
- Elde edilen deneysel sonuçlara bağlı olarak regresyon analizinin yapılması
- İstatiksel verilerin tespiti ve model uygunluğunun doğrulanması
- Sayısal analiz ile optimum proses değişkenleri ve seviyelerinin belirlenmesidir.

Çalışmada kimya endüstrisi atıksularının arıtımı üzerinde etkin proses/ler geliştirmek için BBT uygulanarak deneysel tasarım geliştirilmiş, proses değişkenleri ve proses cevapları tanımlanmış ve aralarındaki ilişki değerlendirilerek optimum işletme şartları belirlenmiştir.

BBT, her bir Y= f(x) cevabının A, B ve C bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak tahmin edildiği ve eşitliklerde verilen bir sabit, üç birinci dereceden etki (A,B,C), üç kuadratik etki (A^2, B^2, C^2) ve üç interaktif (AB, AC, BC) etkinin toplanarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Deneysel verilerin, proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olan KOİ ve UV_{254} giderim verimlerini (%) temsil eden polinom modele uygunluğu Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılarak analiz edilmiş ve model denklemleri Eşitlik 5.3-5.4-5.5-5.6-5.7-5.8-5.9-5.10'da verilmiştir. Pozitif model terimleri değişkenin sistem cevapları üzerinde pozitif etkiye, negatif model terimleri ise değişkenin sistem cevapları üzerinde negatif etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

$$KOİ_{Fe/PMS},\% = +43.77 - 4.70A + 6.49B + 2.31C + 0.2000AB - 0.6500AC + 1.07BC + 2.48A^2 + 2.40B^2 + 4.90C^2 \quad (5.3)$$

$$UV_{254_{Fe/PMS}},\% = +79.40 - 4.14A + 6.61B + 5.70C - 0.0500AB + 0.3750AC - 3.63BC - 5.05A^2 - 6.15B^2 - 0.0750C^2 \quad (5.4)$$

$$KOİ_{Isı/PMS},\% = +40.43 - 3.59A + 2.70B + 4.34C - 0.7000AB + 1.72AC - 1.05BC + 0.0958A^2 + 0.4208B^2 - 0.4042C^2 \quad (5.5)$$

$$UV_{254Isı/PMS},\% = +62.80 - 4.51A + 4.35B + 10.44C + 2.13AB + 1.70AC - 1.23BC + 0.5000A^2 + 0.5250B^2 + 1.5C^2 \quad (5.6)$$

$$KOİ_{UV/PMS},\% = +41.60 - 4.76A + 5.07B + 4.71C - 1.35AB - 0.8250AC + 0.4500BC - 3.26A^2 + 1.71B^2 + 3.39C^2 \quad (5.7)$$

$$UV_{254UV/PMS},\% = +68.80 - 4.44A + 2.85B + 3.41C - 1.80AB + 1.78AC - 0.5000BC - 3.91A^2 + 5.41B^2 + 3.29C^2 \quad (5.8)$$

$$KOİ_{EC/PMS},\% = +70.37 - 6.48A + 8.22B + 8.38C + 0.4750AB + 2.37AC - 1.68BC - 3.22A^2 + 3.43B^2 + 2.18C^2 \quad (5.9)$$

$$UV_{254_{EC/PMS}},\% = +88.07 - 4.08A + 3.87B + 6.22C + 0.4500AB + 0.5500AC + 1.50BC - 6.36A^2 - 3.26B^2 - 1.76C^2 \quad (5.10)$$

PMS bazlı İOP'in cevapları olan KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için Eşitlik 5.3-5.4-5.5-5.6-5.7-5.8-5.9-5.10'da kullanılarak elde edilen tahmini ve gerçek değerler Tablo 5.1'de listelenmiştir. Tablo 5.1'de görülmektedir ki Fe/PMS prosesi için KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %37.4-%60.8 ve %56.5-%83.1 aralığında, Isı/PMS prosesi için KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %30.9-%48.1 ve %48.3-%78.9 aralığında, UV/PMS prosesi için KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %28.0-%57.2 ve %59.3-%83.5 aralığında, EC/PMS prosesi için KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %52.7-%91.6 ve %69.7-%95.2 aralığında değişiklik göstermektedir. Tablo 5.1'den de açık olarak görülmektedir ki model tahminleri ile deneysel sonuçlar birbirine yakındır.

Tablo 5.1 BBT deney matrisi ile elde edilen gerçek ve tahmini değerler

Faktör				Fe/PMS				Isı/PMS				UV/PMS				EC/PMS			
				KOİ , %		UV_{254}, %		KOİ, %		UV_{254}, %		KOİ, %		UV_{254}, %		KOİ, %		UV_{254}, %	
Set	A	B	C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	-	-	0	47.2	47.2	65.8	65.7	41.2	41.1	66.1	66.1	41.4	41.1	70.9	70.1	69.2	69.3	79.1	79.1
2	1	-	0	37.4	37.4	57.6	57.5	35.2	35.4	53.1	52.8	28.0	28.9	64.3	64.8	55.5	55.4	70.0	70.0
3	-	1	0	59.7	59.7	78.9	79.0	48.1	47.9	70.3	70.6	49.4	48.5	79.9	79.4	84.7	84.8	86.0	85.9
4	1	1	0	50.7	50.7	70.5	70.6	39.3	39.4	65.8	65.8	41.4	41.7	66.1	66.9	72.9	72.8	78.7	78.7
5	-	0	-	52.7	52.9	73.7	73.1	41.3	41.1	61.1	60.6	40.9	40.9	70.4	70.9	70.6	69.8	78.9	78.3
6	1	0	-	44.6	44.8	64.7	64.1	30.9	30.5	48.4	48.1	34.2	33.1	59.3	58.5	52.7	52.1	69.7	69.1
7	-	0	1	59.2	58.9	83.1	83.7	45.9	46.3	77.8	78.0	50.9	52.0	73.5	74.2	81.2	81.8	89.1	89.7
8	1	0	1	48.5	48.2	75.6	76.2	42.4	42.6	71.9	72.4	40.9	40.8	69.5	68.9	72.8	73.6	82.1	82.6
9	0	-	-	43.7	43.4	56.5	57.2	32.1	32.4	48.3	48.8	37.1	37.4	70.5	70.7	57.0	57.7	73.9	74.4
10	0	1	-	54.6	54.3	77.2	77.7	39.5	39.9	59.7	59.9	45.8	46.6	77.5	77.4	76.8	77.5	78.6	79.2
11	0	-	1	45.6	45.9	76.4	75.9	43.5	43.1	72.4	72.1	46.7	45.9	78.5	78.6	78.5	77.8	84.5	83.9
12	0	1	1	60.8	61.0	82.6	81.9	46.7	46.4	78.9	78.4	57.2	56.9	83.5	83.3	91.6	90.9	95.2	94.6
13	0	0	0	43.9	43.9	78.8	79.4	40.5	40.4	63.7	62.8	39.2	41.6	68.4	68.8	70.7	70.4	88.8	88.1
14	0	0	0	44.9	43.9	80.4	79.4	41.3	40.4	63.0	62.8	43.5	41.6	70.5	68.8	68.6	70.4	86.5	88.1
15	0	0	0	42.8	43.9	79.0	79.4	39.5	40.4	61.7	62.8	42.1	41.6	67.5	68.8	71.8	70.4	88.9	88.1

5.3 PMS Bazlı İOP için Model Uygunluğunun Kontrolü

Geliştirilen modellerin istatistiksel olarak anlamlılığını değerlendirmek ve model uygunluğunun kontrolü veri analizinin en önemli adımıdır. Bu amaçla, ANOVA analizi yapılarak geliştirilen modele ait bazı istatiksel veriler ve katsayılar elde edilmiştir. Her bir PMS bazlı proses ile değerlendirilen model cevapları için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 5.3-5.4-5.5-5.6'da verilmiştir. ANOVA sonuçları, model ile ilgili varyasyon ve deneysel hata ile ilgili varyasyon olmak üzere toplam varyasyonu iki alt bileşene ayırır. Bu iki varyasyonun karşılaştırılması ile modelin anlamlı olup olmadığı belirlenir [59, 60]. Fisher test (F), model ortalama kareler değerinin, artık ortalama kareler değerine bölümü ile elde edilmektedir [61]. Fisher test ile regresyon katsayıların anlamlılığı test edilmiştir. Yüksek F değerleri cevaptaki varyasyonun çoğunun regresyon modelleri ile açıklanabildiği ve $p < 0.05$ değerleri %95 güvenilirlik seviyesinde modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu; $p < 0.0001$ değerleri %99.99 güvenilirlik seviyesinde regresyon katsayılarının ve modellerin istatistiksel olarak çok anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Buna ilave olarak 0.05 değerinin altında uygunluk eksikliği değerleri modelin deneysel çalışmaya uygunluğunu doğrulamaktadır.

Model F değerleri, Fe/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 131.4 ve 119.3 olarak; Isı/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 72.8 ve 193.3 olarak; UV/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 25.5 ve 36.5 olarak; EC/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 94.4 ve 66.2 olarak belirlenmiş olup F değerleri yeterince büyüktür şeklinde yorumlanabilir.

Aynı zamanda p değerleri her iki prosesin iki cevabı için de 0.05 değerinden düşük olarak tespit edilmiştir. Büyük F değerleri ve düşük p değerleri modellerin anlamlılığının göstergesidir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 PMS bazlı İOP'in model cevaplarının istatiksel sonuçları

	Fe/PMS		**Isı/PMS**		**UV/PMS**		**EC/PMS**	
	KOİ	UV_{254}	KOİ	UV_{254}	KOİ	UV_{254}	KOİ	UV_{254}
Kareler Toplamı	681.04	1019.23	331.46	1230.84	675.29	557.76	1578.43	756.04
Kareler Ortalaması	75.67	113.25	36.83	136.76	75.03	61.97	175.38	84.00
F-değeri	131.4	119.3	72.8	193.30	25.5	36.49	94.4	66.2
P-değeri	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0013	0.0005	<0.0001	0.0001
R^2	0.9958	0.9954	0.9924	0.9971	0.9778	0.9850	0.9942	0.9917
Ayarlanmış R^2	0.9882	0.9870	0.9788	0.9920	0.9380	0.9580	0.9836	0.9767
Yeterli hassasiyet	38.2	33.3	30.1	44.0279	19.6580	23.2236	34.8684	27.8
Varyans Katsayısı %	1.55	1.33	1.76	1.31	4.11	1.83	1.90	1.37

Model uygunluğu kontrolü pek çok istatiksel parametre üzerinden yapılmaktadır. Bu parametrelerden ilki determinasyon katsayısı (R^2)'dır. Tahmin yeteneği yüksek bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması beklenmektedir [62]. Bir diğer uygunluk parametresi ayarlanmış R^2 değeridir. Modeldeki terim sayısı arttıkça istatiksel olarak anlamlılığa bakılmaksızın R^2 değeri yükselmektedir. Bu durumda, deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri değerlendirilir [63]. Bu iki determinasyon katsayısı arasındaki büyük farklılık modelin anlamlı olmayan terimleri içerdiğinin bir göstergesidir. Fark, model tarafından tahmin edilen ve deneysel veriler arasındaki farklılık olup, model uygunluğunun kontrolünde önemli bir etkiye sahiptir. Bağımlı değişken (cevap) üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça, ayarlanmış R^2 değeri artmakta; anlamlı etkisi olmayan bağımsız değişken ilave edildikçe ayarlanmış R^2 değeri düşmektedir. Bu nedenle,

anlamlı olmayan bağımsız değişken sayısı arttıkça R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki fark artmaktadır [64]. Tablo 5.2'dan görülmektedir ki tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür. Tüm modeller için elde edilen yüksek R^2 değerleri (R^2>0.80) regresyon modelinin deneysel değerlere uyduğunun ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi mükemmel bir şekilde açıkladığının göstergesidir.

Varyans katsayısı (CV), model uygunluğunun kontrolünde değerlendirilen bir diğer parametredir. CV değeri, model tahmini standart hata değerinin, gerçek değerin ortalama değerine bölünmesi ile hesaplanmaktadır ve modelin tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Modelin tekrarlanabilir olması için CV değerinin %10'un üzerinde olması istenmez [62, 64, 65]. Yeterli hassasiyet (AP), sinyal-ses oranı indeksi olarak tanımlanmaktadır. AP, tasarım noktalarında tahmin edilen değer aralıkları ile ortalama tahmini hatayı karşılaştırmaktadır. AP değeri 4'ten büyük olduğunda, AP değerleri cevaplar için yeterli sinyali göstermekle birlikte kuadratik modelin tasarım alanının yönünü belirlemek için kullanılabileceği şeklinde yorumlanmaktadır [66, 67]. Tüm modeller için elde edilen CV değerleri 10'dan küçük, AP değerleri ise 4'ten büyüktür. Tüm proseslerin basit teknikler ile kontrol edilebilir olması sebebiyle, bu sonuçların CV değerleri için rasyoneldir denilebilir.

Model uygunluğu kontrolünde bir diğer parametre ise model uygunsuzluğu testidir. Model uygunsuzluğu testi, deneysel çalışma sınırları içinde veri noktalarını temsil eder ve model hatasını ölçmek için kullanılır. Test, model hatasını ölçmek için tekrarlanan deneysel tasarım noktalarını (genellikle merkez noktalar) kullanarak artık hata/saf hata oranını baz almaktadır. Bu nedenle, model uygunsuzluğu test değerinin anlamsız olması istenmektedir. Model uygunsuzluğunun anlamsız olması, proses cevaplarının seçilen değişken aralıklarında giderim verimlerini tahmin etmek için uygun olduğunun göstergesidir (- ve + değer aralıkları) [68]. Model uygunsuzluğunun anlamlı olması ise modellerde açıklanamayan sistematik varyasyonların olabileceğine işaret etmektedir. Fe/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.20 ve 1.42; Isı/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.37 ve 0.48; UV/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.39 ve 0.53;

EC/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.50 ve 0.48 olarak belirlenmiştir.

Fe/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi p değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.8871 ve 0.4395; Isı/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi p değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.7868 ve 0.7301; UV/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi p değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.7739 ve 0.7063; EC/PMS prosesi model uygunsuzluğu testi p değerleri KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için sırasıyla 0.7173 ve 0.7291 olarak belirlenmiştir (Tablo 5.6).

Tablo 5.3 Fe/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	176.72	1	176.72	306.9	< 0.0001	ÇA
B-Fe^{+2}, mM	336.70	1	336.70	584.7	< 0.0001	ÇA
C-PMS, mM	42.78	1	42.78	74.3	0.0003	A
AB	0.1600	1	0.1600	0.28	0.6207	AS
AC	1.69	1	1.69	2.93	0.1474	AS
BC	4.62	1	4.62	8.03	0.0365	A
A^2	22.69	1	22.69	39.4	0.0015	A
B^2	21.34	1	21.34	37.1	0.0017	A
C^2	88.80	1	88.80	154.2	< 0.0001	ÇA
Artık	2.88	5	0.5758			
Model Uygunsuzluğu	0.6725	3	0.2242	0.20	0.8871	AS
Saf hata	2.21	2	1.10			
Toplam Korelasyon	683.92	14				
UV_{254}	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	136.95	1	136.95	144.24	< 0.0001	ÇA
B-Fe^{+2}, mM	349.80	1	349.80	368.41	< 0.0001	ÇA
C-PMS, mM	259.92	1	259.92	273.74	< 0.0001	ÇA

Tablo 5.3 Fe/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

AB	0.0100	1	0.0100	0.0105	0.9222	AS
AC	0.5625	1	0.5625	0.5924	0.4763	AS
BC	52.56	1	52.56	55.36	0.0007	A
A²	94.16	1	94.16	99.17	0.0002	A
B²	139.65	1	139.65	147.08	< 0.0001	ÇA
C²	0.0208	1	0.0208	0.0219	0.8882	AS
Artık	4.75	5	0.9495			
Model Uygunsuzluğu	3.23	3	1.08	1.42	0.4395	AS
Saf hata	1.52	2	0.7600			
Toplam Korelasyon	1023.98	14				

Tablo 5.4 Isı/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalama	F	p	Yorum
A-pH	102.96	1	102.96	203.55	< 0.0001	ÇA
B-Sıcaklık, °C	58.32	1	58.32	115.29	0.0001	A
C-PMS, mM	150.51	1	150.51	297.55	< 0.0001	ÇA
AB	1.96	1	1.96	3.87	0.1061	AS
AC	11.90	1	11.90	23.53	0.0047	A
BC	4.41	1	4.41	8.72	0.0318	A
A²	0.0339	1	0.0339	0.0670	0.8060	AS
B²	0.6539	1	0.6539	1.29	0.3071	AS
C²	0.6031	1	0.6031	1.19	0.3247	AS
Artık	2.53	5	0.5058			
Model Uygunsuzluğu	0.9025	3	0.3008	0.37	0.7868	AS
Saf hata	1.63	2	0.8133			
Toplam Korelasyon	333.99	14				

Tablo 5.4 Isı/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

UV_{254}	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalama	F	p	Yorum
A-pH	162.90	1	162.90	230.25	< 0.0001	ÇA
B-Sıcaklık, °C	151.38	1	151.38	213.96	< 0.0001	ÇA
C-PMS, mM	871.53	1	871.53	1231.85	< 0.0001	ÇA
AB	18.06	1	18.06	25.53	0.0039	A
AC	11.56	1	11.56	16.34	0.0099	A
BC	6.00	1	6.00	8.48	0.0333	A
A^2	0.9231	1	0.9231	1.30	0.3051	AS
B^2	1.02	1	1.02	1.44	0.2841	AS
C^2	8.31	1	8.31	11.74	0.0187	A
Artık	3.54	5	0.7075			
Model Uygunsuzluğu	1.48	3	0.4925	0.48	0.7301	AS
Saf hata	2.06	2	1.03			
Toplam Korelasyon	1234.38	14				

Tablo 5.5 UV/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	Kareler toplamı	Df	Kareler ortalama	F	p	Yorum
A-pH	181.45	1	181.45	59.31	0.0006	A
B-UVC, lamba sayısı	206.04	1	206.04	67.35	0.0004	A
C-PMS, mM	177.66	1	177.66	58.07	0.0006	A
AB	7.29	1	7.29	2.38	0.1833	AS
AC	2.72	1	2.72	0.8899	0.3888	AS
BC	0.8100	1	0.8100	0.2647	0.6288	AS
A^2	39.30	1	39.30	12.85	0.0158	A
B^2	10.83	1	10.83	3.54	0.1187	AS
C^2	42.37	1	42.37	13.85	0.0137	A

Tablo 5.5 UV/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

Artık	**15.30**	**5**	**3.06**			
Model Uygunsuzluğu	5.68	3	1.89	0.39	0.7739	AS
Saf hata	9.62	2	4.81			
Toplam Korelasyon	690.58	14				

UV_{254}	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	157.53	1	157.53	92.75	0.0002	A
B-UVC, lamba sayısı	64.98	1	64.98	38.26	0.0016	A
C-PMS, mM	93.16	1	93.16	54.85	0.0007	A
AB	12.96	1	12.96	7.63	0.0397	A
AC	12.60	1	12.60	7.42	0.0416	A
BC	1.0000	1	1.0000	0.5888	0.4775	AS
A^2	56.52	1	56.52	33.28	0.0022	A
B^2	108.17	1	108.17	63.68	0.0005	A
C^2	39.91	1	39.91	23.49	0.0047	A
Artık	8.49	5	1.70			
Model Uygunsuzluğu	3.75	3	1.25	0.53	0.7063	AS
Saf hata	4.74	2	2.37			
Toplam Korelasyon	566.26	14				

Tablo 5.6 EC/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	335.41	1	335.41	180.58	< 0.0001	ÇA
B-AY, mA/cm^2	541.20	1	541.20	291.39	< 0.0001	ÇA
C-PMS, mM	561.13	1	561.13	302.11	< 0.0001	ÇA

Tablo 5.6 EC/PMS prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

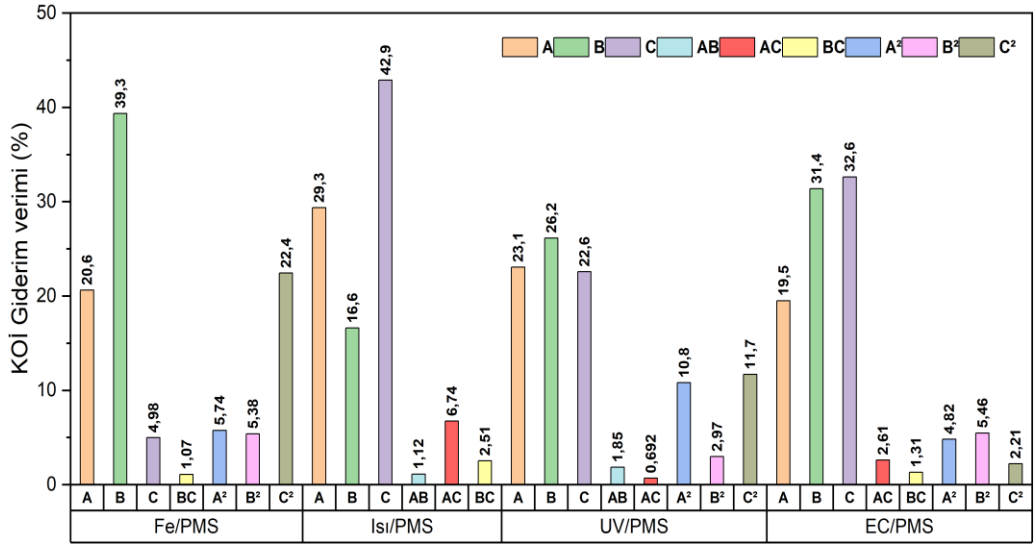
AB	**0.9025**	**1**	**0.9025**	**0.4859**	**0.5168**	**AS**
AC	22.56	1	22.56	12.15	0.0176	A
BC	11.22	1	11.22	6.04	0.0574	AS
A^2	38.30	1	38.30	20.62	0.0062	A
B^2	43.42	1	43.42	23.38	0.0047	A
C^2	17.53	1	17.53	9.44	0.0277	A
Artık	9.29	5	1.86			
Model Uygunsuzluğu	4.00	3	1.33	0.50	0.7173	AS
Saf hata	5.29	2	2.64			
Toplam Korelasyon	1587.72	14				

UV_{254}	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	132.85	1	132.85	104.74	0.0002	A
B-AY, mA/cm^2	120.12	1	120.12	94.71	0.0002	A
C-PMS, mM	310.00	1	310.00	244.42	< 0.0001	ÇA
AB	0.8100	1	0.8100	0.6386	0.4605	AS
AC	1.21	1	1.21	0.9540	0.3736	AS
BC	9.00	1	9.00	7.10	0.0447	A
A^2	149.27	1	149.27	117.69	0.0001	A
B^2	39.20	1	39.20	30.91	0.0026	A
C^2	11.42	1	11.42	9.00	0.0301	A
Artık	6.34	5	1.27			
Model Uygunsuzluğu	2.66	3	0.8850	0.48	0.7291	AS
Saf hata	3.69	2	1.84			
Toplam Korelasyon	762.38	14				

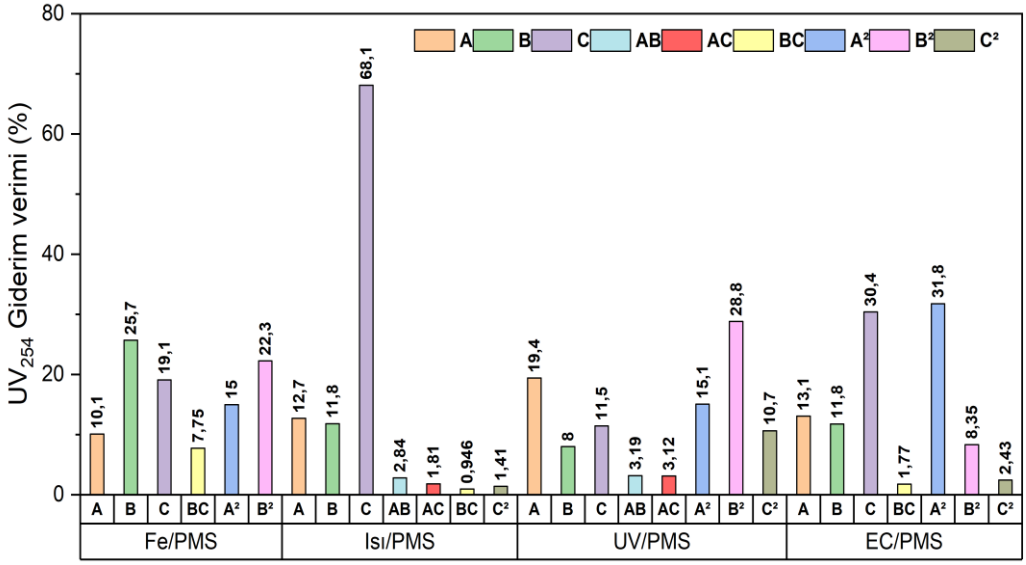
Pareto analizi elde edilen sonuçların yorumlanmasında kullanılmaktadır ve aşağıda verilen eşitlik yardımıyla uygulanmaktadır. Her bir parametrenin (lineer, kuadratik veya interaktif) sistem cevapları olan KOİ ve UV_{254} giderim verimlerine katkısı hesaplanmış ve bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği analizi Şekil 5.2-5.3'de verilmiştir.

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} x100 \ (i \neq 0) \tag{5.11}$$

Bağımlı değişkenler üzerinde bağımsız değişkenleri standardize etkileri ve aralarındaki etkileşimleri Pareto grafiği ile ifade edilmektedir. Şekil 5.2-5.3'de PMS bazlı İOP ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için Pareto grafikleri çizilmiştir. Etkileşim yüzdesi 1'den küçük olan katsayılar grafiğe eklenmemiştir. Pareto grafiğinde her bir barın uzunluğu her bir faktörün cevap üzerinde standardize etkisinin boyutunu göstermektedir [69]. Kısa olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları düşük, uzun olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları yüksek düzeydedir şeklinde yorum yapılabilir. Şekil 5.2'den görülmektedir ki Fe/PMS prosesi ile KOİ giderimi için pH, Fe^{+2} dozu ve PMS*PMS dozu en yüksek etkiye sahipken, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesleri ile KOİ giderim verimi için tüm lineer parametreler en yüksek etkiye sahiptir. Şekil 5.3'deki gibi UV_{254} giderim verimleri için en yüksek etkiye sahip parametreler Fe/PMS prosesi için Fe^{+2}, Fe^{+2}* Fe^{+2}, PMS; Isı/PMS prosesi için PMS, pH, Fe^{+2}; UV/PMS Fe^{+2}*Fe^{+2}, pH, pH*pH; EC/PMS pH*pH, PMS, pH' dır. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA analizi sonuçları ile uyumludur.



Şekil 5.2 PMS bazlı İOP'in pareto grafikleri (KOİ)



Şekil 5.3 PMS bazlı İOP'in pareto grafikleri (UV_{254})

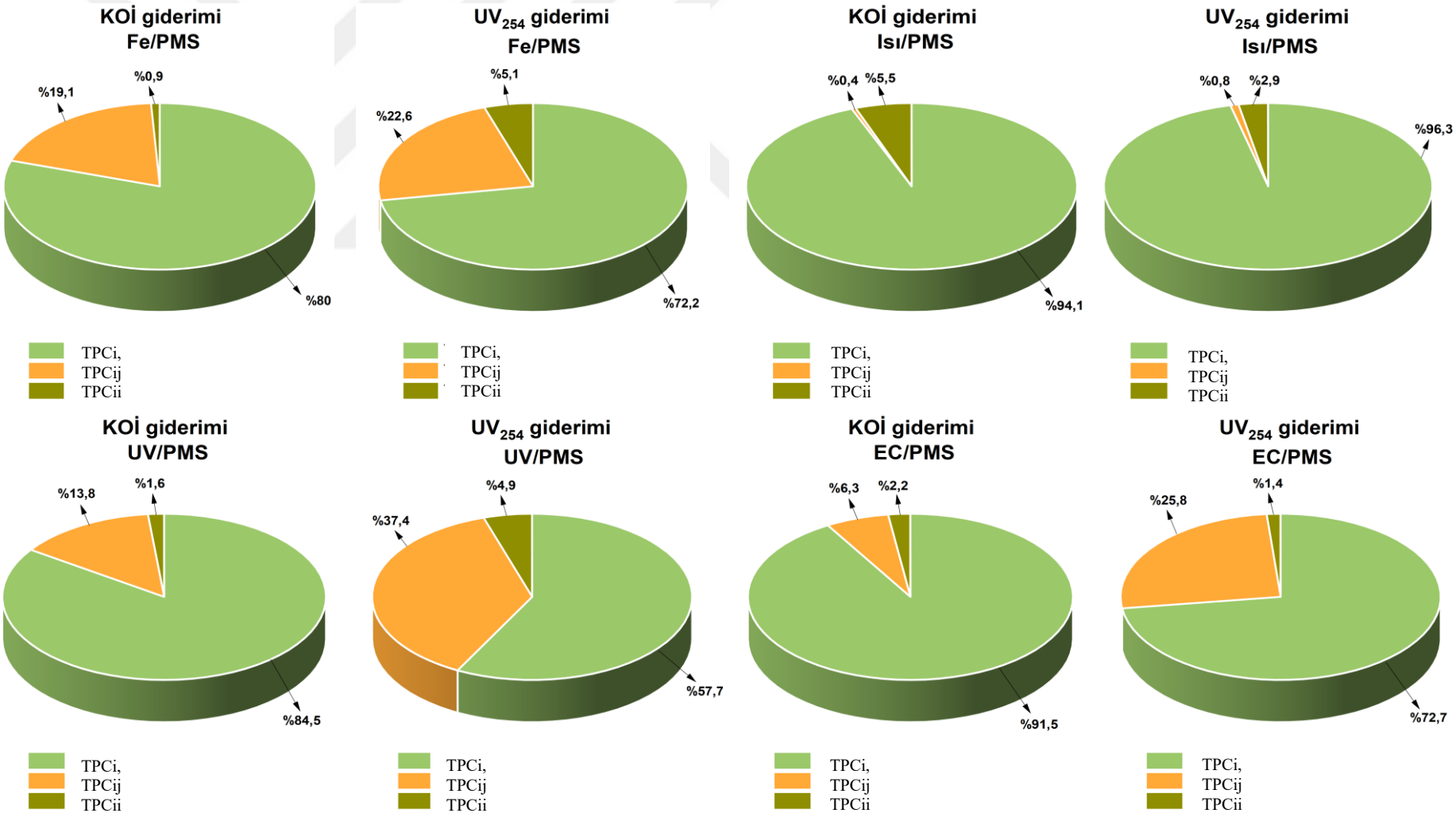
ANOVA da her bir model bileşeni için kareler toplamı tanımlanmış ve Tablo 5.3-5.4-5.5-5.6'da verilmiştir. Her model bileşeninin katkı yüzdeleri ilgili terimin kareler toplamı ve toplam kareler toplamı değeri baz alınarak hesaplanmaktadır. Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdesi değerleri bağımsız değişkenlerin arasındaki rölatif değerler esas alınarak belirlenmektedir [70, 71]. Katkı yüzdesi hesaplarında aşağıda verilen Eşitlikler (5.12-5.13-5.14) kullanılmıştır [69].

$$TPC_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} SS_i}{\sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} SS_i + SSii + SSij} x100 \quad (5.12)$$

$$TPC_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^{n} SS_{ii}}{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} SS_i + SSii + SSij} x100 \quad (5.13)$$

$$TPC_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} SS_{ij}}{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} SS_i + SSii + SSij} x100 \quad (5.14)$$

Burada TPCi, TPCij ve TPCii sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdelerini, SSi, SSij, ve SSii sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamını temsil etmektedir. Lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin katkı yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Şekil 5.4'ten görülmektedir ki birinci dereceden (lineer) terimler PMS bazlı İOP için en yüksek katkı yüzdelerine sahiptir. Isı/PMS prosesi hariç tüm prosesler için en düşük katkı yüzdesine interaktif terimler sahiptir. Bu durum, Isı/PMS prosesi haricinde tüm prosesler için bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimlerin KOİ ve UV_{254} giderim verimleri tahmininde yüksek etkiye sahip değildir şeklinde yorumlanabilir. KOİ ve UV_{254} giderim verimleri üzerinde lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin toplam katkı yüzdeleri değerlendirildiğinde lineer parametrelerin en fazla paya sahip olduğu görülmektedir. Her ne kadar bu konuda spesifik olarak daha detaylı çalışmaların yapılması gerekli olsa da şu söylenebilir ki Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesleri ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri ile her bir tekil parametre arasında doğrudan ve lineer bir ilişkinin mevcudiyeti söz konusudur. İnteraktif terimlerin katkı payı yüksekse proses üzerinde değişkenlerin birleşik davranışları baskındır ve proses değişkenler arasındaki kompleks reaksiyonlar üzerinden gerçekleşiyor demektir. Isı/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için interaktif terimlerin etkisi yüksek olduğundan kompleks reaksiyonların etkisinden söz etmek mümkündür. Toplam kareler toplamı değerleri baz alınarak hesaplanan toplam katkı yüzdeleri sonuçları, ANOVA sonuçları ve Pareto grafikleri ile uyumludur.



Şekil 5.4 PMS bazlı İOP üzerinde lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri

5.4 PMS Bazlı İOP için Yüzey Analizleri ve Optimum Sonuçlar

İki faktörün fonksiyonu olarak çizilen üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri, diğer tüm faktörler belli değerlerde sabit tutularak izlenmek istenen iki faktörün cevaplar üzerinde bireysel ve interaktif etkilerini anlamaya yardımcı olmaktadır. 3D cevap yüzey grafikleri çiziminde model eşitlikleri baz alınmaktadır. Regresyon modeli üç bağımsız değişkene sahip olduğundan dolayı bir değişken merkezde sabit tutulur ve diğer iki değişkenin belirlenen değer aralığında izlenerek cevapta meydana gelen değişim belirlenir. Lineer olmayan üç boyutlu cevap yüzeyleri her bir bağımsız değişken ile giderim verimi arasında kayda değer bir etkileşim olduğunun göstergesidir [69]. Elde edilen sonuçları daha iyi anlamak ve yorumlamak için regresyon modelleri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri olarak görselleştirilmiş KOİ ve UV_{254} verimlerini ifade eden grafikler Şekil 5.5-5.6-5.7-5.8'de verilmiştir.

5.4.1 PMS Bazlı İOP Üzerine Değişkenlerin Etkisi

Diğer İOP'lerinde olduğu gibi atıksu veya çözeltinin pH değeri PMS oksidasyonu üzerinde etkin olan en önemli parametrelerden biridir. pH değeri çoğu durumda hedef kirletici formunu etkilediği gibi kullanılan oksidan üzerinden uygulanan yöntemi de etkilemektedir. Her ne kadar PS ve PMS benzer yapıda oksidanlar olsa da işletme parametreleri arasında özellikle pH etkisi bu oksidanlar üzerinde aynı değildir. PS farklı pH değerlerinde stabil iken PMS pH 6'nın altında ve 12'nin üzerinde stabildir. pH 9 civarında en düşük stabiliteye göstermekte ve bu pH değerinde neredeyse yarısı SO_5^{-2}'ye dekompoze olmaktadır [72]. Asidik ve bazik şartlarda PMS efektif bir şekilde dekompoze olmamaktadır. pH 4–8.5 aralığında PMS 'nin pKa ($pKa_1<0$ and $pKa_2 = 9.4$) değerlerine bağlı olarak PMS HSO-5 formunda bulunmaktadır ki istenen aktivasyon ile dekompozisyon için istenen form budur [58]. Diğer yandan PMS yüksek pH değerlerinde kendi kendine ayrışma özelliği göstermektedir ki bu özellik PMS'nin oksidasyon kapasitesini ve kirletici giderim performansını düşürmektedir [73]. PMS'nin farklı yöntemler ile aktivasyonu sonucu dekompoze olduğunda hem sülfat radikalleri hem de hidroksil radikalleri oluşumu görülür ve ortamda baskın serbest radikal türü pH değerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

UV/PMS prosesinde iki mekanizma etkindir. Birinci mekanizmada UV aktivasyonunda PMS'nin O-O bandı kırılarak sülfat radikalleri oluşur (Eşitlik 5.15). İkinci mekanizmada ise su UV etkisinde elektron ve hidroksil radikali oluşturur ve oluşan elektronlar daha sonra PMS'yi aktive ederek sülfat radikali meydana getirir (Eşitlik 5.16-5.17).

$$HSO_5^- + UV \rightarrow \cdot SO_4^- + \cdot OH \quad (5.15)$$

$$H_2O + UV \rightarrow H^\circ + \cdot OH \quad (5.16)$$

$$HSO_5^- + H^\circ \rightarrow \cdot SO_4^- + H_2O \quad (5.17)$$

PMS ısı aktivasyonunda sülfat ve hidroksil radikalleri aynı anda ancak pH değerine bağlı olarak farklı oranlarda meydana gelmektedir. Isı aktivasyonu yüksek enerji gereksinimi nedeniyle büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir. Çünkü PMS aktivasyonu için en az 40 °C sıcaklık değerlerinin üzerine çıkmak gerekmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde PMS'nin O-O bağları kırılarak sülfat ve hidroksil radikalleri meydana gelmektedir (Eşitlik 5.18). Isı ile aktivasyonun diğer aktivasyon yöntemlerine kıyasla avantajı daha düşük reaksiyon süresine ihtiyaç duyulmasıdır [74].

$$HSO_5^- + ısı \rightarrow \cdot SO_4^- + \cdot OH \quad (5.18)$$

Geçiş metali bazlı aktivasyon yönteminde homojen ve heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Homojen sistemlerde, metal iyonları veya metal oksitler ile PMS aktivasyonunda iki mekanizma etkindir (Eşitlik 5.19). Redüksiyon mekanizmasında metallerin redoks potansiyeli ile PMS aktivasyonu arasından pozitif korelasyon bulunmaktadır.

$$HSO_5^- + M^n \rightarrow M^{n+1} + \cdot SO_4^- + OH^- \quad (5.19)$$

Metal elektron alıcı olarak kullanıldığında ise PMS yapısındaki O-H bağının kırılmasına bağlı olarak organik madde degradasyon performansı düşmektedir. PMS aktivasyonunda en iyi performansı Co ve Fe^{+2} göstermektedir [57]. Fe^{+2} ile

PMS aktivasyonunda sülfat radikali oluşumu görülürken Fe^{+3} ile PMS aktivasyonunda PMS radikali oluşmaktadır (Eşitlik 5.20-5.21) Fe^{+2} aktivasyonu sonucu daha yüksek redoks potansiyeline sahip reaktif radikalleri meydana gelmektedir [58].

$$Fe^{+2} + HSO_5^- \rightarrow Fe^{+3} + \cdot SO_4^- + OH^- \quad (5.20)$$

$$Fe^{+3} + HSO_5^- \rightarrow \cdot SO_5^- + Fe^{+2} + H^+ \quad (5.21)$$

Homojen sistemlerde kütle transferi sınırlıdır ve çözeltide katalizörler serbest olarak hareket etmektedir. Homojen katalizörlerin çözeltiden ayırılmasının zorluğu önemli bir faktör olup yeniden kullanımı de pek mümkün olmamaktadır. Özellikle kompleks atıksuların arıtımında yüksek katalizör dozlamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Çıkış sularında katalizör kalıntıları göz önüne alınması gereken bir diğer konudur. Ayrıca stokiyometrik katalizör miktarının altında ve üstündeki değerlerde serbest radikal oluşumu da etkilenmektedir.

5.4.2 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine pH Etkisi

Farklı yöntemlerle de olsa PMS aktivasyonu sonucu sülfat radikali oluşumu için en uygun pH değerleri 5-7 aralığıdır. UV/PMS sistemlerinde pH < 7 değerlerinde özellikle 3-5 aralığında sülfat radikali oluşumu maksimumdur. pH 7-9 aralığında sülfat radikalleri ve hidroksil radikalleri sistemde birlikte yer almaktadır (Eşitlik 5.22). Alkali pH değerlerinde özellikle pH 12 civarlarında sülfat radikalleri hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ilave hidroksil radikalleri oluşumu meydana gelmektedir ve pH 12 değerinin üzerinde hidroksil radikalleri dominant türdür (Eşitlik 5.23) [57]. Yüksek pH değerlerinde hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli düştüğü gibi sülfat ve hidroksil radikallerinin birbirleri ile reaksiyonu sonucu radikal sayısı düşer ve proses performansı azalır (Eşitlik 5.24) [75, 76].

$$\cdot SO_4^- + H_2O \leftrightarrow \cdot OH + H^+ + SO_4^{-2} \quad (5.22)$$

$$\cdot SO_4^- + OH^- \rightarrow \cdot OH + SO_4^{-2} \quad (5.23)$$

$$\cdot SO_4^- + \cdot OH \rightarrow H^+ + SO_4^{-2} + \frac{1}{2}O_2 \quad (5.24)$$

Fe bazlı aktivasyon sistemlerinde pH değeri kritik bir parametredir. Bunun nedeni pH değerinin hem oksidan çözünürlüğünü etkilemesi hem de ortamda mevcut radikal türünü belirlemesidir. Buna ilave olarak hedef kirleticilerin ve Fe türlerinin yapısal formu üzerinde de etkilidir [77, 78]. Geçiş metalleri ile aktivasyonda ise geçiş metali formları pH değerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Alkali şartlarda hidroksit çökeltileri oluşurken asidik şartlarda hidrat türleri meydana gelmektedir ki bu durum metalin aktivatör olarak kullanılabilirliğini önemli oranda etkilemekte ve nihai olarak proses performansını düşürmektedir [58, 79].

Fe bazlı homojen oksidasyonda genellikle düşük pH değerleri tercih edilmektedir. Fe^{+2} pH değeri 2-9 aralığında kolaylıkla çözünebilir formdadır ancak pH 4'ün üzerinde Fe^{+2} Fe^{+3}'e dönüşmeye başlar Fe^{+3}'ün PMS aktivasyonu kabiliyeti Fe^{+2}'ye kıyasla daha düşüktür. Fe^{+3} pH 3'ün üzerinde demirhidroksit olarak çökmeye başlar. Ortamdaki katyon sayısı düşer ve çamur oluşumu görülür. pH değeri 3'ün üzerine çıkınca oluşan Fe^{+2} ve Fe^{+3} kompleksleri ($FeOH^+$, $Fe(OH)_2$, $FeOH^{+2}$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$, $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_4^-$), PMS'yi serbest Fe^{+2} gibi efektif bir şekilde aktive edemez [80]. Kuvvetli asidik şartlar da $(Fe(H_2O))^{+2}$ ve $Fe(OH)^{+2}$ oluşumu görülür ki bu bileşikler Fe^{+2}'nin ulaşılabilirliğini düşürerek aktivasyon performansını da düşürmektedir [81].

pH 9'un üzerine çıktığında oksihidroksilperik asit $Fe(OH)_3$•, $Fe(OH)_4^-$, $FeOH^{+3}$ ve $Fe_2(OH)_3^{+4}$ oluşur. Bu Fe türleri PMS aktivasyonu üzerinde etkili değildir [79, 82]. Elektroliz aktivasyonlu PMS oksidasyonunda da benzer durum mevcuttur. Proseste anot ve katot olarak Fe plakalar kullanılmış ve akım uygulaması sonucu Fe anottan çözünerek çözeltiye karışmıştır. Elektro-PMS prosesinde de Fe aktivasyonlu PMS prosesinde olduğu gibi nötral ve alkali pH değerlerine yaklaştıkça oluşan Fe türlerinin PMS aktivasyonu üzerinde etkin olmaması nedeniyle proses performansı düşmektedir.

Kuvvetli asidik şartlarda hidrojen iyonları sülfat ve hidroksil radikalleri engelleyici olarak hareket eder (Eşitlik 5.25-5.26). [79]. Düşük pH değerlerinde (pH 5'in altında) hidrojen iyonları hidroksil ve sülfat radikalleri ile reaksiyona girerek ortamda radikal türlerinin miktarının düşmesine neden olur [57].

$$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \quad (5.25)$$

$$\cdot SO_4^- + H^+ + e^- \rightarrow \cdot HSO_4^- \quad (5.26)$$

Buna ilave olarak alkali şartlarda bikarbonat/karbonat oluşumu görülmektedir ki bu karbonat türlerinin radikal engelleyici olduğu bilinmektedir [83].

Çalışmada uygulanan tüm aktivasyon yöntemlerinde optimum pH değerini belirlemek için 5-7-9 pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş ve çizilen cevap yüzey grafiklerinden görülmüştür ki optimum pH değerleri 5-6.5 aralığında değişiklik göstermiştir. Optimum pH değerlerine kadar giderim verimleri artmış, optimum değerlerden sonra ise giderim verimleri düşüş göstermiştir (Şekil 5.5-5.6-5.7-5.8).

5.4.3 Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Katalizör Dozu Etkisi

Fe^{+2} aktivasyonlu PMS oksidasyonunda sülfat radikali oluşumu ve oluşan sülfat radikallerinin organik madde degradasyonu aşağıdaki eşitlikler ile açıklanmaktadır (Eşitlik 5.27-5.28-5.29)

$$Fe^{+2} + HSO_5^- \rightarrow Fe^{+3} + \cdot SO_4^- + +OH^- \quad (5.27)$$

$$SO_4^- \cdot + organik\ madde \rightarrow ara\ \text{ürün}ler + CO_2 + H_2O \quad (5.28)$$

$$OH \cdot + organik\ madde \rightarrow ara\ \text{ürün}ler + CO_2 + H_2O \quad (5.29)$$

Elektro PMS prosesinde ise öncelikle meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir (Eşitlik 5.30-5.31). Anot ve katotta meydana gelen Fe^{+2} çözeltiye karıştıktan sonra proses Eşitlik 5.28-5.29'te verilen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmektedir.

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{+2}_{(sulu)} + 2e^-(anot) \quad (5.30)$$

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2}(katot) \quad (5.31)$$

Eşitlik 5.25-5.27 ve Eşitlik 5.28-5.29'de Fe^{+2}/PMS ve elektro/PMS oksidasyonu üzerinde Fe+2 etkisi verilmiştir. Fe^{+2} dozu arttıkça organik madde giderim verimleri artmakta ancak optimum dozdan sonra giderim verimleri düşmektedir. Bunun nedeni optimum dozdan sonra Fe^{+2} dozlanması veya daha yüksek oranda Fe^{+2}'nin anottan çözünerek çözeltiye karışması halinde fazla Fe^{+2}'nin hedef kirletici ile reaksiyona girmek yerine sülfat ve hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmesidir. (Eşitlik 5.32-5.33). Fe^{+2} iyonlarının sülfat ve hidroksil radikalleri ile reaksiyon hızı PMS ile reaksiyon hızından çok daha yüksektir [84].

$$Fe^{+2} + \cdot SO_4^{-} \rightarrow Fe^{+3} + SO_4^{-2} \quad (5.32)$$

$$Fe^{+2} + \cdot OH \rightarrow Fe^{+3} + \cdot OH^{-} \quad (5.33)$$

Organik madde degradasyonunda Fe^{+3} /PMS oksidasyon hızı Fe^{+2} /PMS oksidasyon hızına oranla daha düşüktür bu nedenle daha düşük miktarda organik madde degrade olmaktadır. Diğer aktivasyon yöntemler (ısı, UV, US, elektroliz…) ile PMS aktivasyonunda hidroksil ve sülfat radikalleri oluşmaktadır. Fe(II)/PMS prosesinde ise sülfat ve hidroksil radikallerine ilave olarak ferril türleri de oluşmaktadır ($FeIVO^{+2}$) [57, 85]. Oluşan Fe (IV) türleri hidroksil ve sülfat radikalleri ile kıyaslandığında organik madde degradasyonunda daha düşük reaktivite özelliğine sahiptir ancak yine de kirletici degradasyonuna önemli oranda katkı sağlamaktadır [86]. Eşitlik 5.34'de ferril türlerinin oluşumu Eşitlik 5.35 ve 5.36 de ise istenmeyen yan reaksiyonların oluşumu görülmektedir. Eşitlik 5.34'da ortamda bulunan fazla Fe^{+2}'nin Eşitlik 5.36'de ise ortamda bulunan fazla PMS'nin ferril türleri ile reaksiyonları verilmiştir. Eşitlik 5.35'de verilen reaksiyon sonucunda PMS radikalleri, Eşitlik 5.37'de verilen reaksiyon sonucunda ise Fe^{+3} oluşumu meydana gelmektedir [81, 85].

$$Fe^{+2} + HSO_5^{-} \rightarrow Fe^{IV}O^{+2} + SO_4^{-2} + H^{+} \quad (5.34)$$

$$Fe^{+2}(+2H^{+}) + Fe^{IV}O^{+2} \rightarrow +2Fe^{+3} + H_2O \quad (5.35)$$

$$HSO_5^- + Fe^{IV}O^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + \cdot SO_5^- + OH^- \quad (5.36)$$

$$Fe^{IV}O^{+2} + H^+ \rightarrow Fe^{+3} + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \quad (5.37)$$

5.4.4 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Oksidan Dozu Etkisi

Ortamda fazla PMS bulunması halinde ise fazla PMS sülfat radikalleri, hidroksil radikalleri veya Fe^{+3} iyonları ile reaksiyona girmekte ve düşük reaktiflik özelliğine sahip PMS radikalleri ($\cdot SO_5^-$) meydana gelmektedir (Eşitlik 5.38-5.39-5.40) [81, 87].

$$HSO_5^- + \cdot SO_4^- \rightarrow \cdot SO_5^- + SO_4^{-2} + H^+ \quad (5.38)$$

$$HSO_5^- + \cdot OH \rightarrow \cdot SO_5^- + OH^- \quad (5.39)$$

$$Fe^{+3} + HSO_5^- \rightarrow Fe^{+2} + \cdot SO_5^- + H^+ \quad (5.40)$$

Proses verimini düşüren yan reaksiyonların gerçekleşmesinin nedeni ortamda fazla Fe^{+2} ve PMS bulunması ile ilgilidir (Eşitlik 5.41-5.45) Yan reaksiyonların meydana gelmesini engellemek için oksidan ve katalizör kontrollü olarak ilave edilmelidir. Ortamda fazla Fe^{+2} ve fazla PMS bulunması halinde yüksek miktarda sülfat ve hidroksil radikalleri oluşmaktadır ve ortamda optimum dozlardan fazla katalizör ve oksidan olması halinde sülfat radikalleri birbirleri ile, hidroksil radikalleri birbirleri ile ve sülfat radikalleri hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmektedir.

$$\cdot SO_4^- + \cdot SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{-2} \quad (5.41)$$

$$\cdot SO_4^- + \cdot OH \rightarrow HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (5.42)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (5.43)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow \cdot HO_2 \rightarrow H_2O \quad (5.44)$$

$$\cdot OH + \cdot HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O \quad (5.45)$$

Literatürde yapılan çalışmalarda oksidan dozu arttıkça giderim verimlerinin artış gösterdiği, daha sonra artış hızının yavaşladığı, optimum dozun üzerine çıkıldığında ise giderim verimlerinin düşüş gösterdiği raporlanmıştır [88]. Şekil 5.5-5.6-5.7-5.8'den görülmektedir ki tüm proseslerde optimum PMS dozundan sonra kirletici giderim verimleri düşmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

5.4.5 Isı/PMS Prosesi Üzerine Isı Etkisi

Isı/PMS prosesi üzerinde sıcaklık etkisini ortaya koymak için 20-80 °C sıcaklık aralığında deneysel çalışmalar yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'dan görülmektedir ki sıcaklık arttıkça giderim verimleri artmaktadır. Isı/PMS proseslerinde sıcaklığa bağlı olarak giderim verimlerinde ve reaksiyon hızlarında meydana gelen artış iki temel neden ile açıklanabilir: i) yüksek sıcaklık PMS'nin O-O bantlarının kırılmasına katkı sağlamaktadır ki bu durum sülfat radikali oluşumuna pozitif yönde etki etmektedir [89, 90]. ii) Moleküllerin termal hareketi yüksek sıcaklıkta daha yoğundur ve yoğun termal hareket reaktif radikal türler ile organik substrat arasındaki çarpışma sayısını arttırarak reaksiyon hızını arttırmaktadır [91, 92]. Ancak şunu da unutmamak gerekir ki tüm organik bileşikler için yüksek sıcaklık yüksek giderim verimi demek değildir. Diğer faktörlere benzer olarak ısı aktivasyonlu PMS proseslerinde sıcaklık optimum değerde olmalıdır. Yüksek sıcaklık değerlerinde çok fazla sülfat radikali oluşacağı için sülfat radikalleri de birbirlerini yok edebilir. Dahası hidroksil radikali miktarı da yüksek olacağı için radikaller birbirleri ile reaksiyona girecek, radikal miktarı düşecek ve giderim verimleri de düşecektir [93]. Isı/PMS prosesinde 30-70 °C sıcaklık aralığında çalışılmış ve sıcaklık arttıkça kirletici giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. 70 °C sıcaklığa yaklaşıldığında bu artış durmuş, optimum sıcaklık değeri 66°C olarak belirlenmiştir. (Şekil 5.6) Sıcaklığın daha da yükselmesi

halinde giderim verimlerinde düşüş beklenmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur [80, 94, 95].

5.4.6 Elektro/PMS Üzerine Uygulanan Akım Miktarı Etkisi

Elektro/PMS proseslerinde akım yoğunluğu kritik faktörlerden biridir. Uygulanan akım değeri organik madde gideriminde pozitif etkiye sahiptir. Organik maddelerin anot yüzeyine transferi kinetik olarak sınırlandırılmadığı sürece akım yoğunluğu arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır [96, 97, 98, 99, 100]. Yapılan çalışmalarda dirençli organik kirletici gideriminde akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak kirletici giderimin arttığı raporlanmıştır [101, 102, 103]. Uygulanan akım miktarı arttıkça daha fazla miktarda Fe çözünerek çözeltiye karışmakta ve daha fazla oranda PMS'yi aktive ederek daha fazla miktarda serbest radikali oluşumu sağlamaktadır. Bunun yanında artan akım yoğunluğu bazı yan reaksiyonların oluşmasına, dolaylı olarak enerji maliyetinin artmasına ve akım veriminin düşmesine neden olmaktadır [99, 104]. Akım yoğunluğu belirlenirken akım verimi ve giderim oranı aynı anda göz önüne alınmalıdır. Buna ilave olarak artan akım yoğunluğu aynı zamanda sıcaklığı da arttırmaktadır dolayısıyla sıcaklık ve akım yoğunluğunu da optimize edilmelidir.

5.4.7 UV/PMS Üzerine Uygulanan UV Etkisi

UV/PMS prosesinde PMS aktivasyonu çeşitli mekanizmalar üzerinden açıklanabilir. Bu mekanizmaların birincisi UV enerji uygulaması ile PMS O-O bağları kırılarak sülfat ve hidroksil radikalleri oluşumudur [98, 105]. İkinci mekanizma su moleküllerini harekete geçirerek elektron oluşumu sağlar ve oluşan elektronlar PMS'yi elektron iletimi üzerinden aktive eder [106, 107]. Ayrıca UV fotolizi sonucu H_2O doğrudan dekompoze olarak hidroksil radikallerine dönüşür [108]. UV/PMS prosesi ile organik madde degradasyonu doğrudan fotoliz yolu ile veya serbest radikalleri ile dolaylı olarak gerçekleşmektedir [103]. Her ne kadar doğrudan fotoliz verimi UV aktivasyonlu oksidasyon verimine oranla çok düşük olsa da ışık gücü her iki mekanizma üzerinde de etkilidir. Işık yoğunluğu arttıkça foton üretim oranı artmakta ve daha yüksek foton akısı elde edilmektedir [109, 110]. Buna bağlı olarak da fotodegradasyon verimi artmaktadır. UV gücü arttıkça

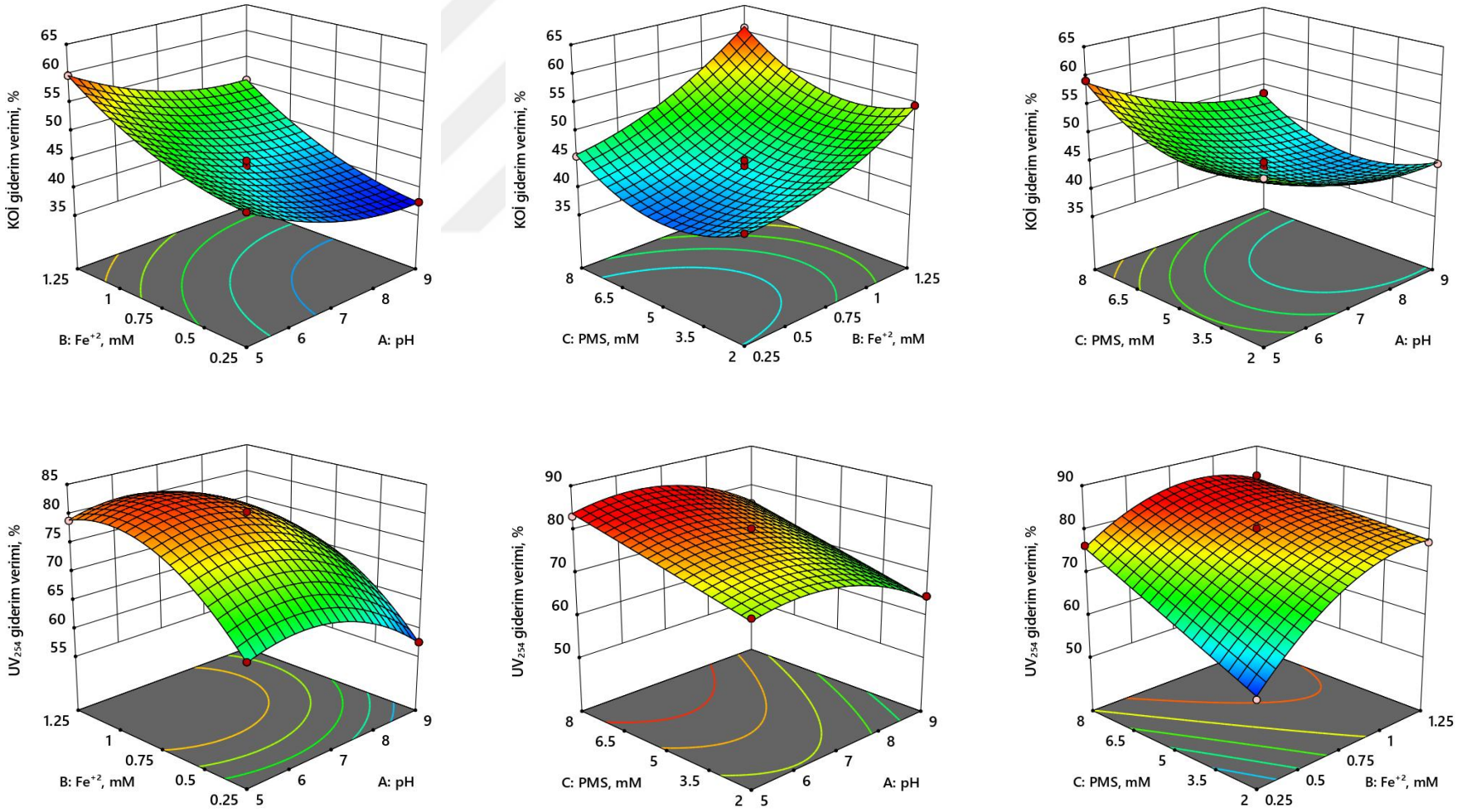
UV gücü ile daha fazla oksidan aktive olarak daha fazla miktarda serbest radikal oluşmaktadır. Aynı zamanda artan UV güce bağlı olarak radikal oluşum hızı da artacaktır [87]. Şekil 5.7'da UV/PMS prosesinde ışık yoğunluğuna bağlı olarak giderim verimlerinde elde edilen değişimler verilmiştir. Şekil 5.7'den görülmektedir ki lamba sayısı arttıkça giderim verimleri artmaktadır. Bir lambadan elde edilen güç 8 W değerindedir. Optimum lamba sayısı 4 olarak belirlenmiş olup maksimum kirletici giderim verimlerinin elde edildiği güç 32 W'tır. Uygulanan enerjinin daha yüksek değerlere çıkması halinde radikal engelleyici etkiden dolayı giderim verimlerinin düşmesi beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar He vd. [111] tarafından yapılan çalışma sonuçları ile uyumludur.

5.4.8 Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve Elektro/PMS Prosesleri Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

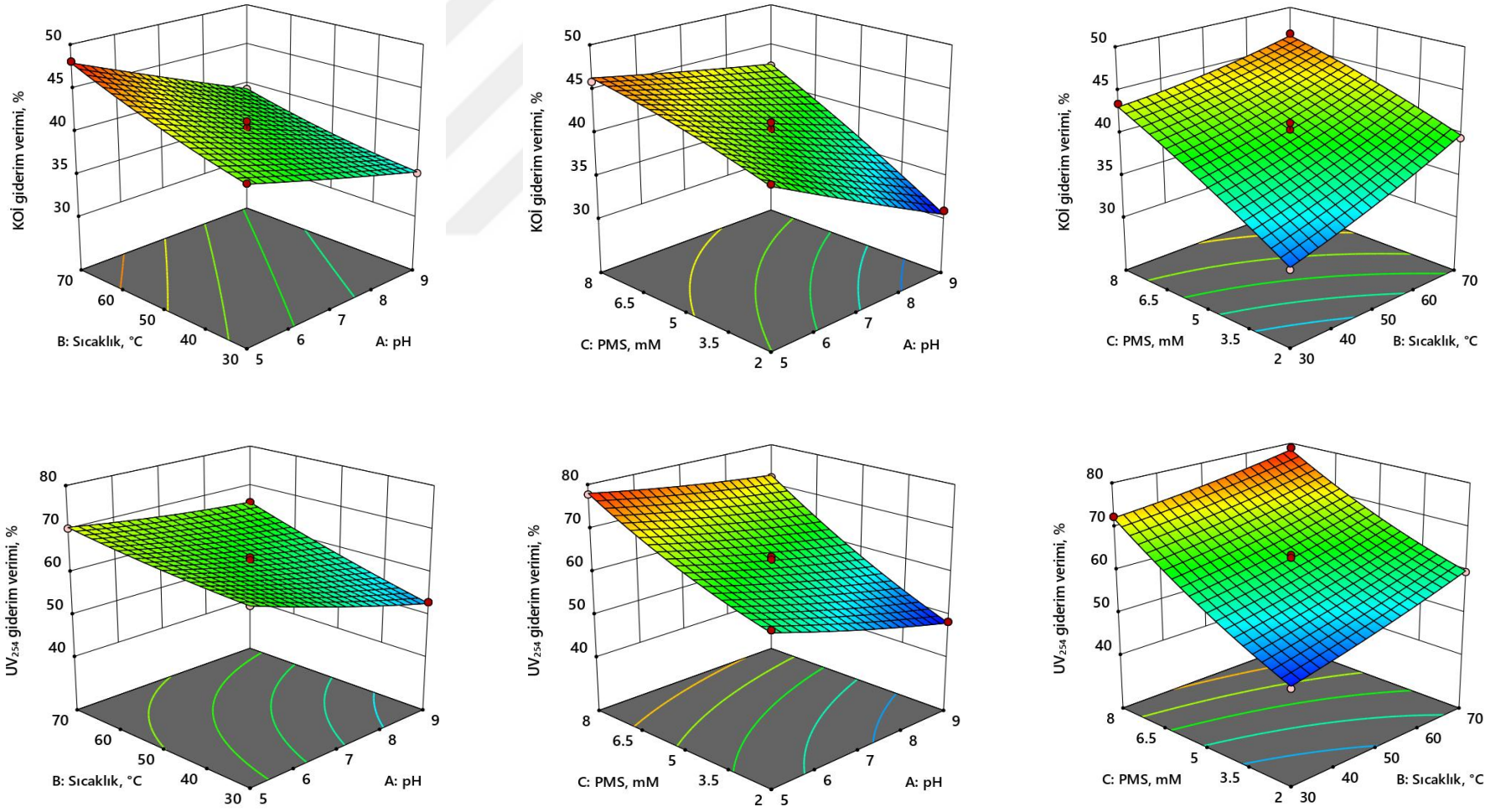
Farklı aktivasyon yöntemlerinin uygulandığı PMS oksidasyonu proseslerinde optimum pH değeri, optimum oksidan dozu, katalizör dozu ve akım miktarının belirlenmesinde reaksiyon süresi sabit olarak 15 dakika seçilmiştir. Bu değer yapılan ön çalışmalarda belirlenmiştir. Ön çalışmalarda görülmüştür ki ilk 15 dakikada hızlı bir giderim söz konusudur ancak 15 dakikadan sonra giderim hızı düşmektedir. Reaksiyon hızının ve ayrışma veriminin yüksek olduğu ilk aşamada ana reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Reaktif türler oluşmakta ve oluşan reaktif türler organik maddeler ile reaksiyona girmektedir. İkinci kısımda ise reaksiyon hızının ve ayrışma verimin düşmesinin nedeni istenmeyen yan reaksiyonların meydana gelmesidir. Zamana bağlı giderim veriminin düşmesinin bir diğer nedeni ise degrade olabilecek organik madde konsantrasyonun zamana bağlı olarak azalmasıdır.

Elektro/PMS prosesinde Faraday Kanunu'na bağlı olarak reaksiyon süresi PMS aktivasyonunu doğrudan etkilemektedir [112]. Reaksiyon süresi arttıkça giderim verimlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Reaksiyon süresinin artması ile giderim verimlerinin artmasının nedeni ise reaksiyon süresi arttıkça elektrotlardan daha fazla miktarda Fe^{+2} iyonunun çözünerek çözeltiye karışması ve daha fazla miktarda PMS'nin aktive olmasıdır. UV/PMS prosesinde de artana reaksiyon süresine bağlı olarak daha fazla PMS UV ışığına maruz kalacağı, daha fazla PMS aktive olacağı

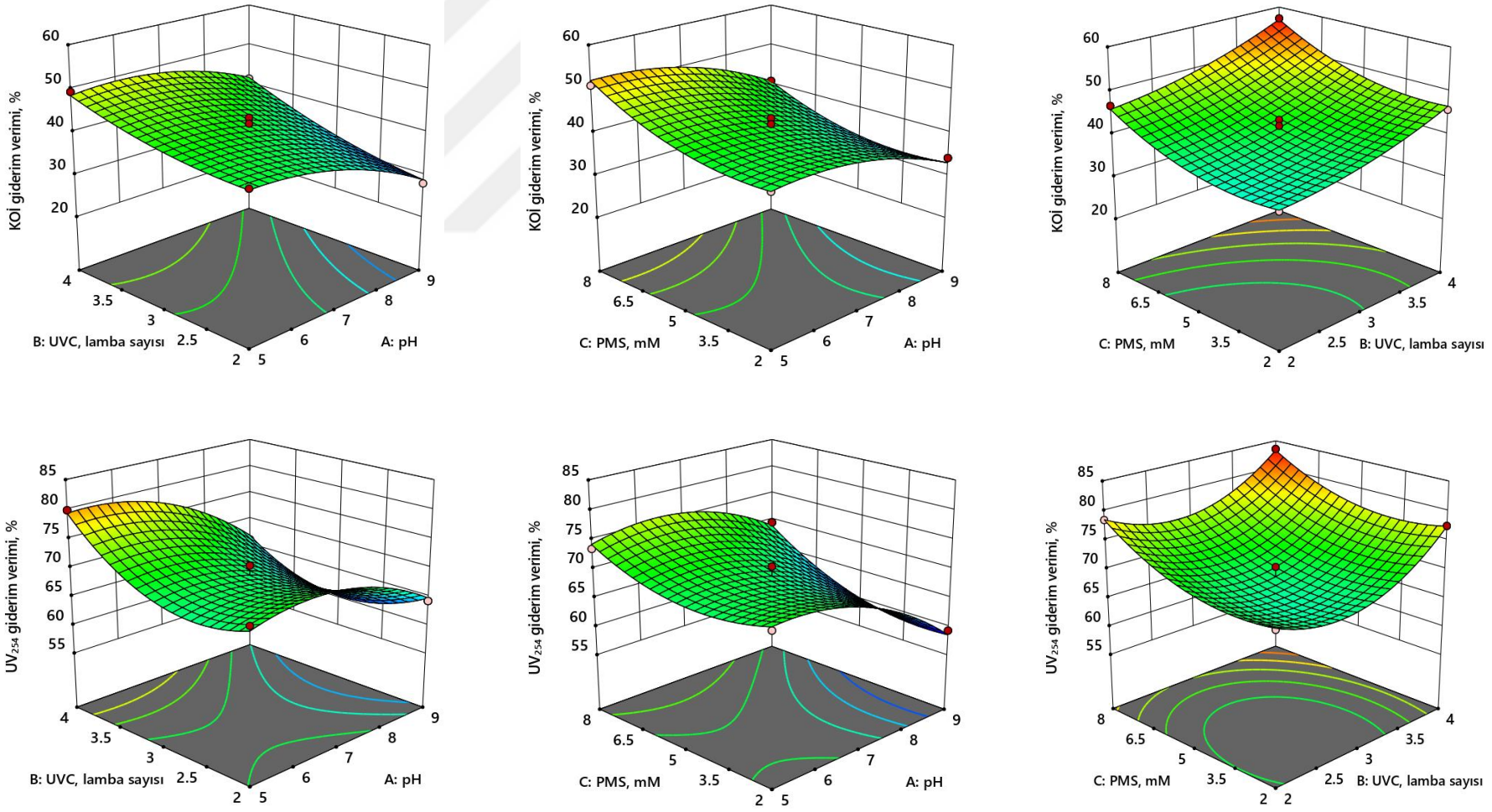
ve daha fazla miktarda sülfat ve hidroksil radikali oluşacağı için giderim verimleri artacaktır. Isı/PMS prosesinde de benzer reaksiyonlar gerçekleşerek giderim verimleri artacaktır. Ancak bu proseslerde göz önünde bulundurulması gereken en önemli konu enerji tüketimidir.



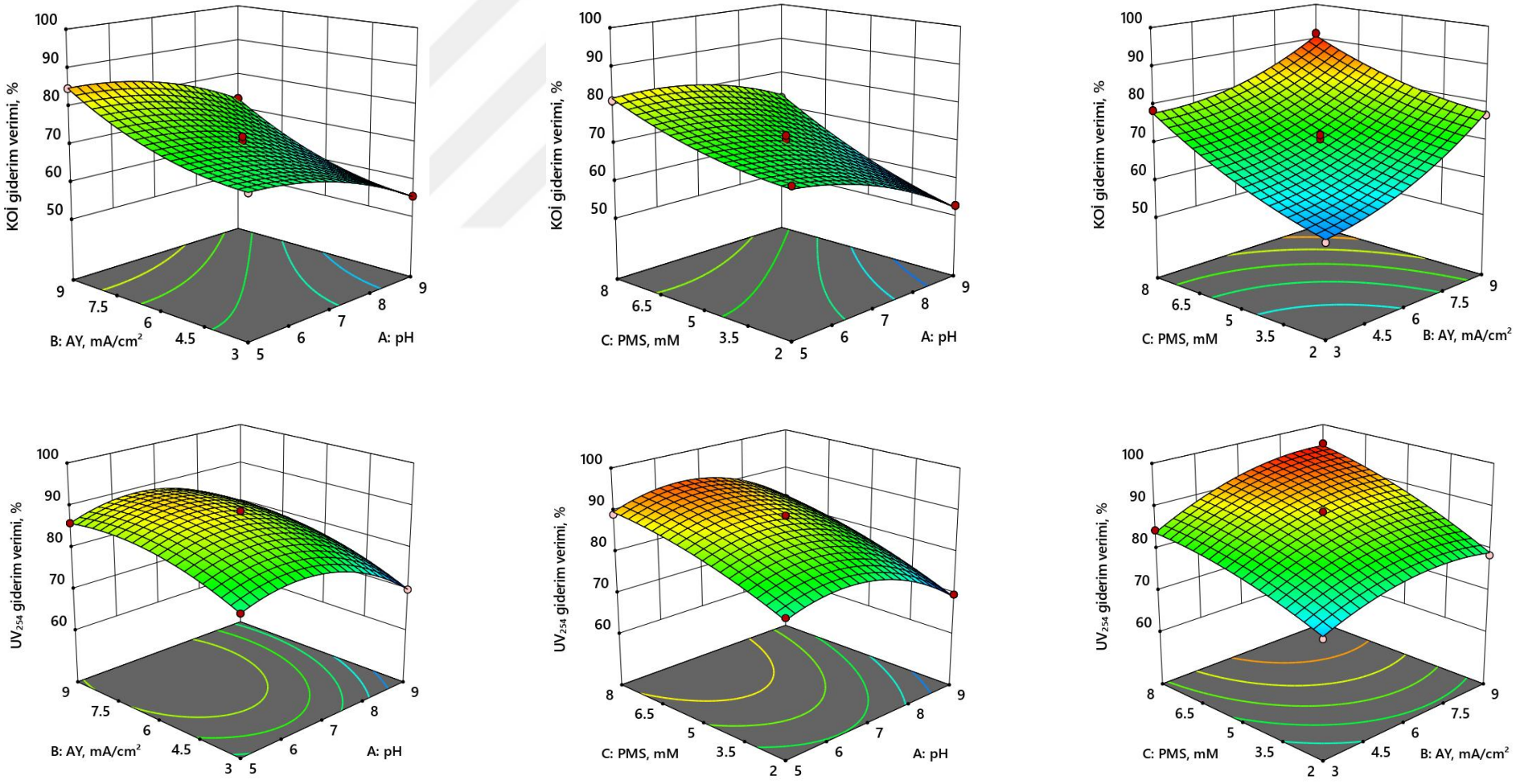
Şekil 5.5 Fe/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri



Şekil 5.6 Isı/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri



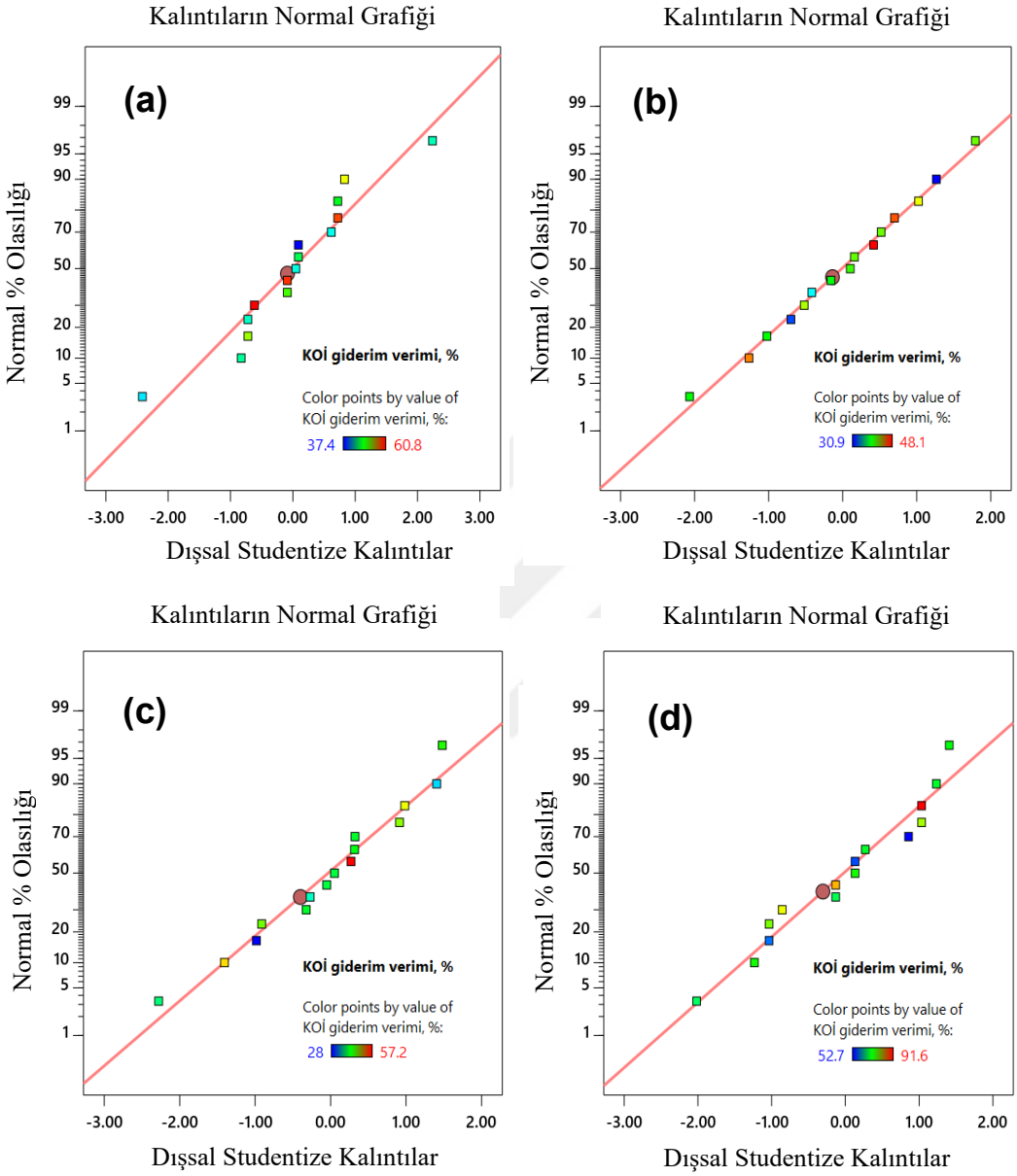
Şekil 5.7 UV/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri



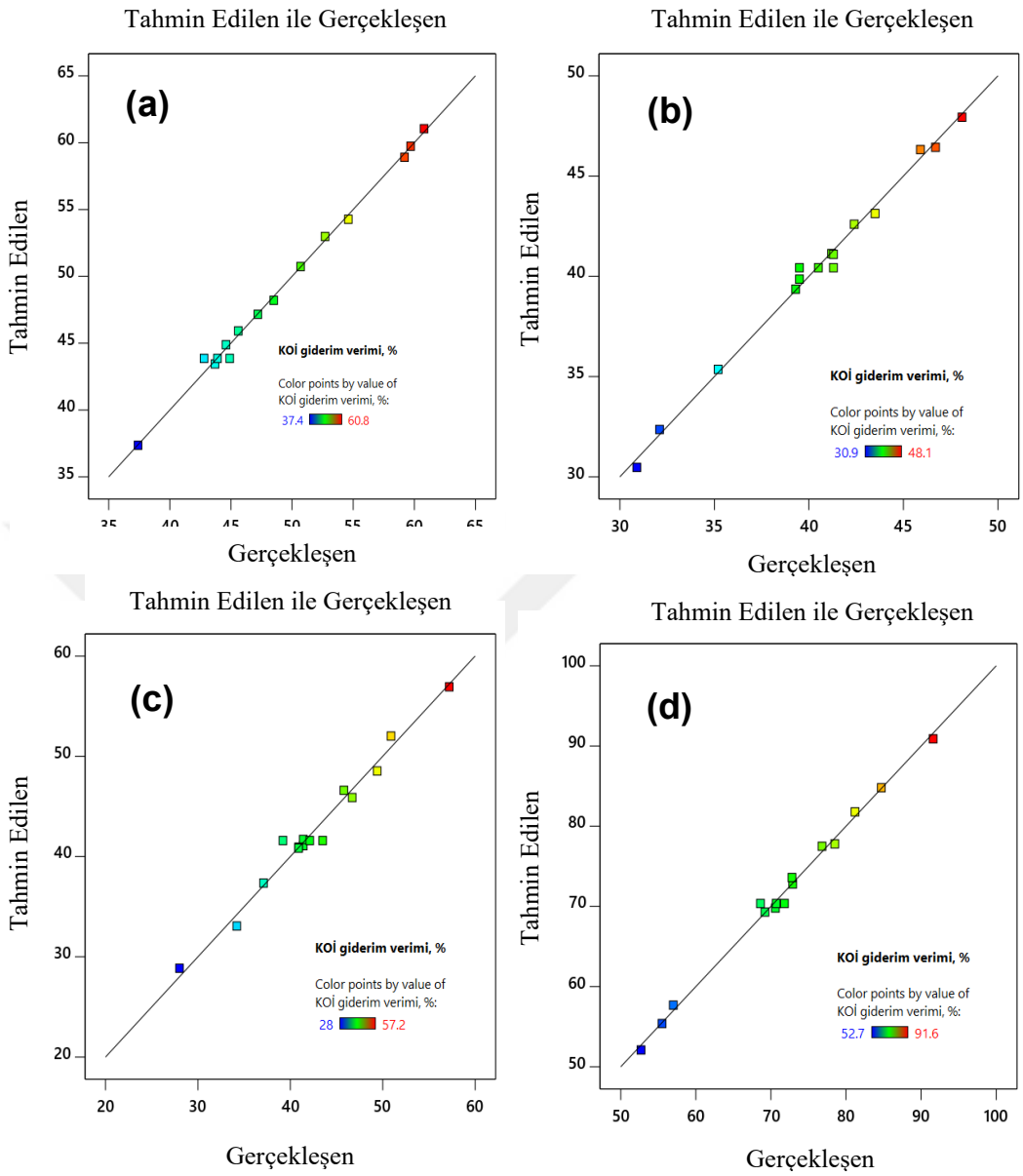
Şekil 5.8 EC/PMS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimleri için 3 boyutlu yüzey grafikleri

Modelin yeterliliğini doğru şekilde değerlendirebilmek adına parametrelerin optimize edilmesi büyük önem taşımaktadır. KOİ ve UV254 giderim verimlilikleri için gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişki ve geliştirilen modelin yeterliliği açısından, normal dağılım grafikleri ve gerçek-tahmin değerlerini gösteren grafikler çizilmiştir (Şekil 5.9-5.10-5.11-5.12). Normal olasılık grafiği, artıkların beklenen değerlere karşı çizildiği bir grafiktir. Bu grafikte dikey eksen artıkların normal dağılımını, yatay eksen ise bağımsız değişkenleri temsil eder. Eğer noktalar yatay eksen boyunca rastgele dağılmış ve düz bir çizgi oluşturuyorsa, hata terimlerinin normal dağıldığı ve doğrusal regresyon modelinin verilen veriler için uygun olduğu kabul edilir; aksi takdirde, doğrusal olmayan bir modelin daha uygun olabileceği düşünülür [113]. Şekil 5.9 ve Şekil 5.11'de gösterilen artıkların normal olasılık grafikleri, varyans sapması olmadan düz bir çizgi oluşturmaktadır. Bu durum, deneysel verilerin normal dağıldığını göstermekte ve dolayısıyla geliştirilen modellerin yeterliliğini doğrulamaktadır. Tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırıldığı grafik, genellikle beklenen (tahmin edilen) değerler ile gözlemlenen (gerçek) değerler arasındaki ilişkiyi ortaya koyar. Bu grafik genellikle sıfır model ile önerilen modelin karşılaştırılmasına hizmet eder ve tahmin edilen değerlerin gerçek ölçüm değerlerine karşı çizilmesiyle modelin performansını görselleştirir. İyi bir model uyumu için, noktaların dar güven aralıkları içinde yer alan uyumlu çizgiye yakın olması beklenir [114]. Eğer noktalar ortalamadan çok uzağa, sola veya sağa dağılmışsa, bu noktalar uyum çizgisini kendilerine doğru çekme eğilimindedir. Çizgiden belirgin şekilde uzak olan noktalar ise potansiyel aykırı değerler olarak kabul edilir ve bu durum modelin doğruluğunu olumsuz yönde etkileyebilir [115]. Şekil 5.10 ve Şekil 5.12, KOİ ve UV254 giderimi için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırıldığı grafikleri göstermekte olup, gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ortaya koymaktadır. Noktaların uyum çizgisi boyunca sıkıca kümelenmesi, modelin veriye iyi uyduğunu ve tahmin sonuçları ile deneysel veriler arasında güçlü bir uyum bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, modelin güvenilirliğini desteklemektedir. Tahmin edilen değerlerin deneysel verilere yakınlığı, geliştirilen modelin, maksimum kirletici giderim verimliliği sağlamak için optimum deneysel koşulların belirlenmesinde uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu durum,

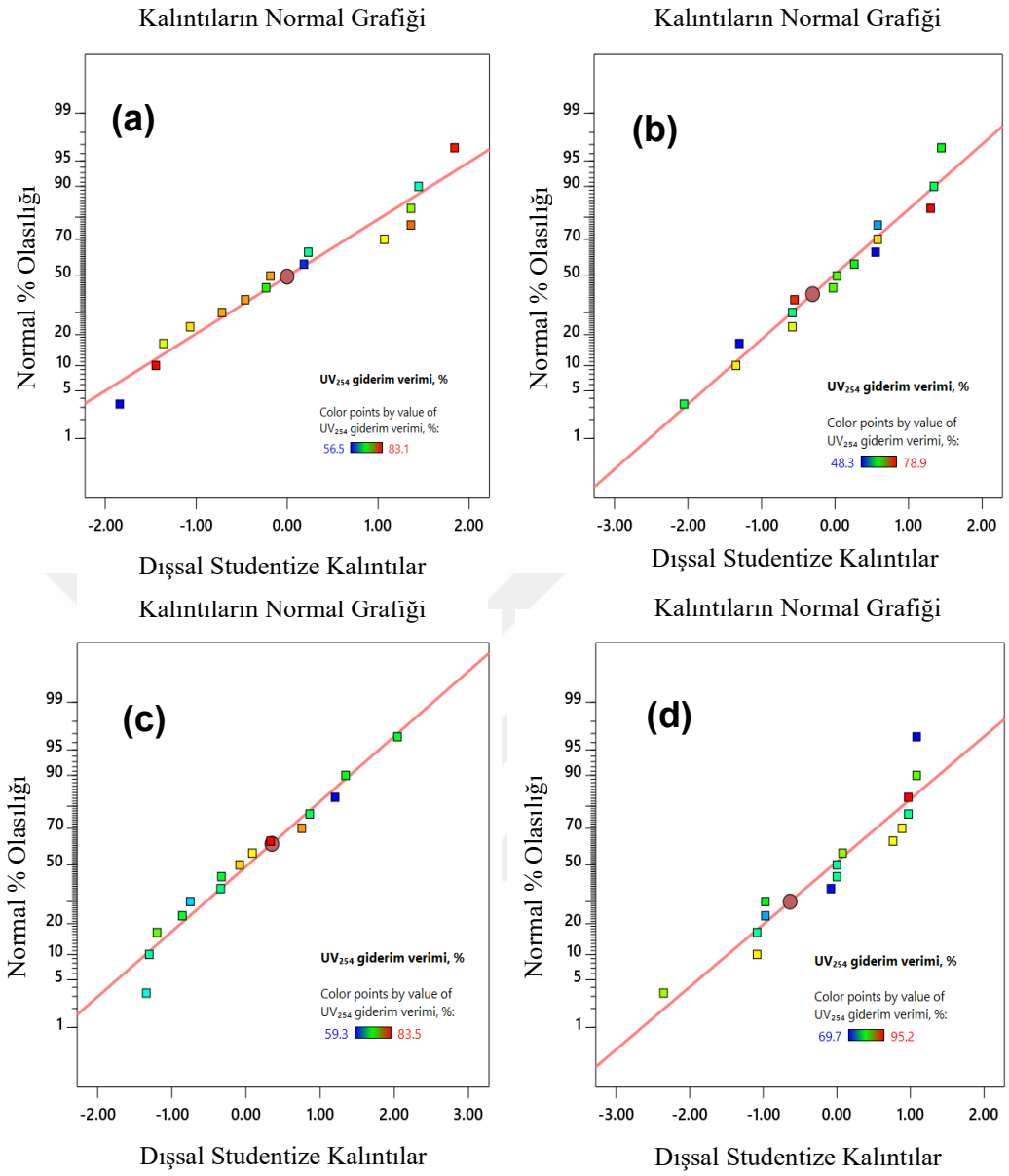
verilerin normal dağıldığını ve modelin kirletici giderimini yüksek bir hassasiyetle doğru şekilde tahmin ettiğini göstermektedir.



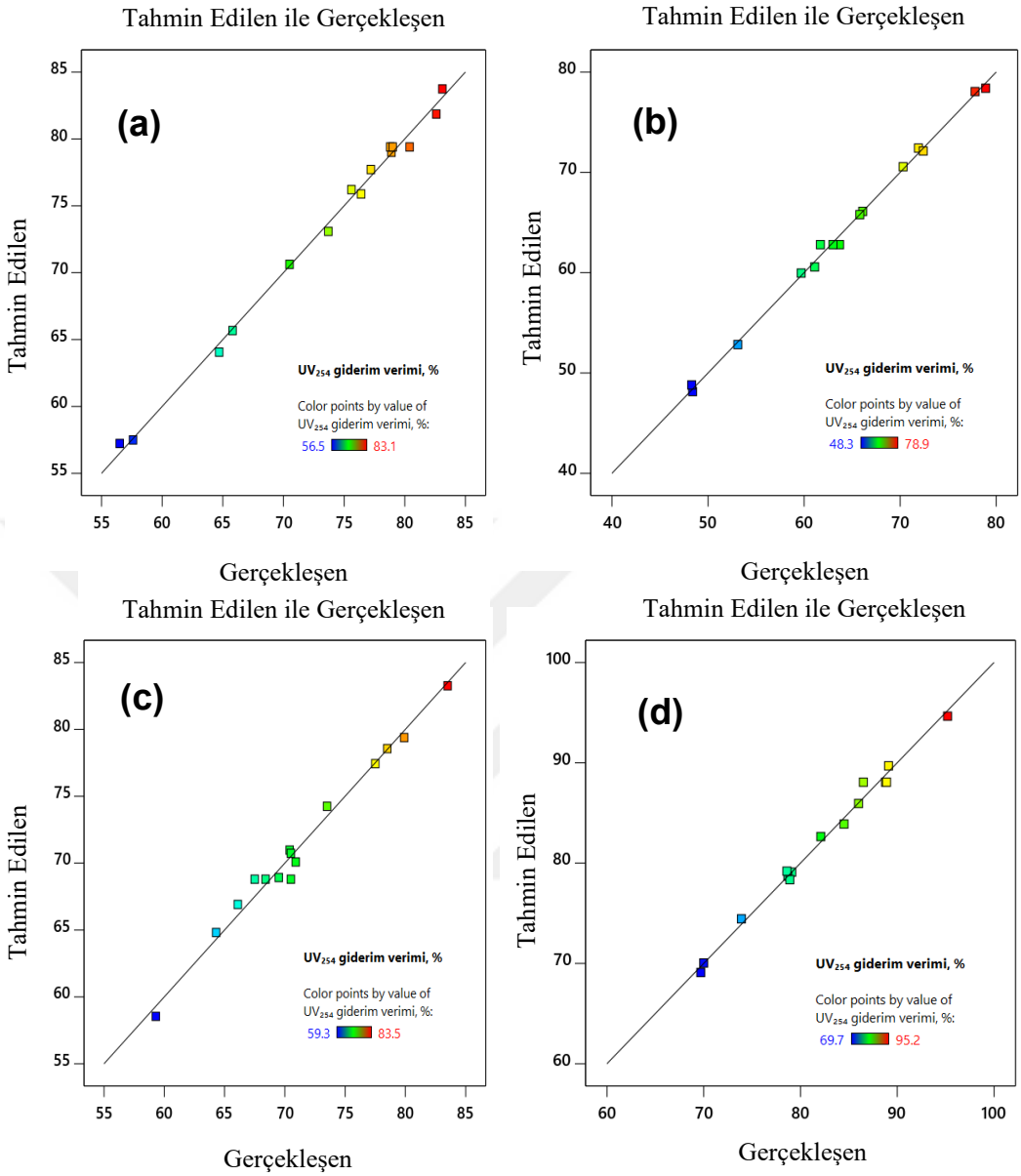
Şekil 5.9 KOİ giderimi için normal olasılık grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS



Şekil 5.10 KOİ giderimi için deneysel ve tahmini değer grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS



Şekil 5.11 UV_{254} giderimi için normal olasılık grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS



Şekil 5.12 UV_{254} giderimi için deneysel ve tahmini grafikleri, a) Fe/PMS, b) Isı/PMS, c) UV/PMS, d) EC/PMS

5.5 PMS Bazlı İOP Optimum Sonuçlar ve Proses Maliyetleri

PMS bazlı İOP için sayısal analiz ile maksimum KOİ ve UV_{254} giderim verimleri için optimum deneysel şartlar belirlenmiştir. Optimum deneysel koşullar ve validasyon sonuçları Tablo 5.7'de verilmiştir. Fe/PMS prosesi için pH 5.2, Fe^{+2} dozu 0.98 mM ve PMS dozu 7.81 mM; Isı/PMS prosesi için pH 5.0, sıcaklık 66.1 °C ve PMS dozu 7.99 mM; UV/PMS prosesi için pH 5.8, UVC lamba sayısı 3.9 ve PMS dozu 7.98 mM; pH 6.5, akım yoğunluğu 8.9 ve PMS dozu 7.9 olarak belirlenmiştir. Seçilen optimum şartlarda modeller çalıştırılmış ve model tarafından Fe/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 60.9 ve % 84.2; Isı/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 48.4 ve %79.1; UV/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 57.7 ve % 83.6; EC/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 91.6 ve % 95 olarak tahmin edilmiştir. Model tahminlerine göre doğrulama deneyleri yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.7'de verilmiştir. Validasyon deneyleri ile Fe/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 59.5 ve % 83.8; Isı/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 47.5 ve %78.5; UV/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 57.0 ve % 83.0; EC/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 91.0 ve % 94.5 olarak bulunmuştur. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki hata %5'ten düşük bulunmuş olup elde edilen düşük hata değeri BBT proses optimizasyonun uygun ve doğru olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.7 PMS bazlı İOP için optimum koşullar ve doğrulanan değerler

Proses	Model	pH	Aktivatör (mM,°C,lamba sayısı, mA/cm^2)	PMS, mM	Tahmini değer, %	Deneysel değer, %
Fe/PMS	KOİ giderim verimi, %	5.2	0.98	7.81	60.9	59.5
	UV_{254} giderim verimi, %	5.2	0.98	7.81	84.2	83.8
Isı/PMS	KOİ giderim verimi, %	5.0	66.1	7.99	48.4	47.5
	UV_{254} giderim verimi, %	5.0	66.1	7.99	79.1	78.5
UV/PMS	KOİ giderim verimi, %	5.8	3.9	7.98	57.7	57.0
	UV_{254} giderim verimi, %	5.8	3.9	7.98	83.6	83.0
EC/PMS	KOİ giderim verimi, %	6.5	8.9	7.9	91.6	91.0
	UV_{254} giderim verimi, %	6.5	8.9	7.9	95.0	94.5

Optimum koşullar altında, PMS bazlı İOP için proses maliyeti aktivasyon maliyetleri üzerinden hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda her bir prosesin maliyet bileşenleri farklılık göstermektedir. Proses maliyetleri; Fe/PMS prosesi için kimyasal maliyetinden; Isı/PMS ve UV/PMS prosesleri için enerji tüketiminden; EC/PMS prosesi için enerji tüketimi ve elektrot maliyetinden oluşmaktadır. Proses maliyetleri, Eşitlik 5.46 kullanılarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda belirlenen PMS dozunun birbirine çok yakın olması nedeniyle PMS kullanımından kaynaklanan maliyet ile atıksu pH'nın ayarlanması için düşük miktarlarda kullanılan kimyasalın maliyeti ihmal edilmiştir.

$$PM = KM + EM + EL \tag{5.46}$$

Burada, PM birim atıksu için proses maliyetini (TL/m^3), KM proseste kullanılan kimyasal maliyetini (TL/m^3), EM proseste uygulanan enerji maliyetini (TL/m^3) ve EL EC/PMS proses için elektrot maliyetini (TL/m^3)) temsil etmektedir.

Proses maliyeti bileşenlerinden KM, Fe/PMS prosesi için Eşitlik 5.47 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$KM = (A * a) + (O * b) \tag{5.47}$$

Burada, A proseste aktivatör olarak kullanılan kimyasalın miktarını (kg/m^3) ve a aktivatör kimyasalının 2024 yılı için birim pazar fiyatını (TL/kg) temsil etmektedir.

Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesleri için EM Eşitlik 5.48 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EM = ET * c \tag{5.48}$$

Burada, ET proseste uygulanan enerji tüketim miktarını (kWh/m3) ve c 2024 yılı için elektrik birim fiyatını (TL/kWh) temsil etmektedir. ET değeri, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesleri için sırasıyla Eşitlik 5.49-5.50-5.51'ye göre hesaplanmıştır [116].

$$ET_{Isı/PMS} = \frac{m * c_p * (T - T_o)}{3600 * V} \tag{5.49}$$

Burada, m atıksu miktarını (kg), cp suyun özgül ısı kapasitesini (4,18 kJ/kg °C), T reaksiyon sıcaklığını (°C), To oda sıcaklığını (25 °C), V atıksuyun hacimi (m^3) ve 3600 kJ ile kWh arasındaki dönüşüm faktörünü göstermektedir.

$$ET_{UV/PMS} = \frac{P * t * 1000}{V * 60} \tag{5.50}$$

Burada, P UVC lambalarının gücünü (kW), t reaksiyon süresi (dk), V atıksuyun hacmini (m3), Ci ve Cf kirleticinin giriş ve çıkış konsantrasyonunu temsil etmektedir.

$$ET_{EC/PMS} = \frac{U * i * t}{V} \quad (5.51)$$

Burada, U uygulanan voltajı (V), i uygulanan elektrik akımını (A), t reaksiyon süresini (s), ve V atık su hacmini (m^3) temsil eder.

Ayrıca EC/PMS prosesinde diğerlerinden farklı olarak çözünebilir demir elektrot maliyetinin de proses maliyetine dahil edilmesi gerektiğinden elektrot maliyeti (EL) Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EL = \frac{i * t * M_w}{z * F * V} \quad (5.52)$$

Burada, i uygulanan elektrik akımını (A), t reaksiyon süresini (s), M_w demirin moleküler ağırlığını (g/mol), V atık su hacmini (m^3), z aktarılan elektron sayısını ve F Faraday sabitini göstermektedir (96487 C/mol).

Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesler için proses maliyetleri sırasıyla 272.4 TL/m^3, 121.7 TL/ m^3, 134.7 TL/m^3 ve 38.4 TL/ m^3 olarak hesaplanmıştır. Proseslerin KOİ giderim verimlerine bağlı olarak giderilen kirletici bazındaki maliyetleri ise Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesler için sırasıyla 216.8 TL/kg KOİ, 121.3 TL/kg KOİ, 112 TL/kg KOİ ve 20 TL/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Proses maliyetleri ve kirletici giderim verimleri bakımından değerlendirildiğinde en efektif prosesin EC/PMS olduğu ve PMS aktivasyonunda elektrik akımına bağlı olarak Fe iyonlarının aktivasyon potansiyelinin yüksek olduğu görülmüştür.

6
SONUÇ

Kimya endüstrisi atıksularının PMS bazlı İOP ile efektif olarak arıtımında farklı aktivatörlerin etkisi araştırılmıştır. Dirençli organik kirletici degradasyonunun hedeflendiği bu çalışmada aktivatör olarak Fe^{+2} ilavesi, ısı, UV ışınları ve elektriksel alan uygulaması gerçekleştirilmiştir. İlk olarak PMS'nin aktivatörler ile aktivasyon kapasitesindeki artışın tespiti için kontrol deneyleri yürütülmüştür. Kontrol deneyleri ile KOİ giderimleri ve birinci dereceden reaksiyon kinetikleri hesaplandığında, her bir aktivatörün PMS aktivasyonunu pozitif yönde etkilediği ve KOİ giderim verimlerinin arttığı belirlenmiştir. KOİ giderim verimleri EC/PMS>Fe/PMS>UV/PMS>Isı/PMS olarak sırasıyla %82.1, %54.2, %51.6 ve %41.4' olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon hızları ise Isı/PMS, UV/PMS, Fe/PMS ve EC/PMS prosesleri için sırasıyla 0.0081 1/dk, 0.0109 1/dk, 0.0118 1/dk ve 0.0264 1/dk olarak hesaplanmıştır. Bu dört farklı proses için işletme parametreleri YYY ve BBT ile optimize edilmiş ve proses üzerindeki etkileri istatiksel olarak analiz edilmiştir. Tüm modeller için elde edilen yüksek R^2 değerleri (R^2>0.80) regresyon modelinin deneysel değerlere uyduğunu ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi mükemmel bir şekilde açıkladığını göstermiştir. Optimum deneysel koşullar; Fe/PMS prosesi için pH 5.2, Fe^{+2} dozu 0.98 mM ve PMS dozu 7.81 mM; Isı/PMS prosesi için pH 5.0, sıcaklık 66.1 °C ve PMS dozu 7.99 mM; UV/PMS prosesi için pH 5.8, UVC lamba sayısı 3.9 ve PMS dozu 7.98 mM; EC/PMS prosesi için pH 6.5, akım yoğunluğu 8.9 mA/cm^2 ve PMS dozu 7.9 mM olarak belirlenmiştir. Validasyon deneyleri ile Fe/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 59.5 ve % 83.8; Isı/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 47.5 ve %78.5; UV/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 57.0 ve % 83.0; EC/PMS prosesi KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla % 91.0 ve % 94.5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, proseslerin KOİ giderim

verimlerine bağlı olarak maliyetleri hesaplanmış ve Fe/PMS, Isı/PMS, UV/PMS ve EC/PMS prosesler için sırasıyla 216.8 TL/kg KOİ, 121.3 TL/kg KOİ, 112 TL/kg KOİ ve 20 TL/kg KOİ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, proses maliyetleri ve kirletici giderim verimleri bakımından değerlendirildiğinde en efektif prosesin EC/PMS olduğu ve PMS aktivasyonunda elektrik akımına bağlı olarak Fe iyonlarının aktivasyon potansiyelinin yüksek olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] C. Oğur, «Kimya Endüstrisi Atıksularının Koagülasyon - Flokülasyon ve Potasyum Persülfat Oksidasyonu ile Arıtımı,» *T.C. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* pp. ORCID: 0009-0005-3588-1092, Temmuz 2024.

[2] B. J. Singh, A. Chakraborty ve R. Sehgal, «A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers,» *Journal of Environmental Management,* cilt 348, no. 119230, 2023.

[3] M. O. Awaleh ve Y. D. Soubaneh, «Waste Water Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies,» *Hydrology,* pp. DOI: 10.4172/2157-7587.1000164, 2014.

[4] F. E. Kayhan, «Müsilaj Sorunu ve Karakterizasyonu,» *Doğanın Sesi,* pp. 4-16, Haziran 2022.

[5] M. Koncagül, N. E. D. ve A. Yinanç, «Dünyada ve Marmara Denizi'nde Müsilaj Oluşumu ve Etkileri,» *European Journal of Engineering and Applied Sciences,* pp. 73-79, 2022.

[6] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase ve S. P. Gumfekar, «Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review,» *Chemical Engineering and Processing:Process Intensification,* cilt 109, pp. 178-189, 2016.

[7] D. Yıldız, «Suyun Sürdürülebilir Kullanımı,» 14 Haziran 2022. [Çevrimiçi]. Available: https://www.tarimhukuku.org/suyun-surdurulebilir-kullanimi/. [Erişildi: 9 Mart 2025].

[8] S. Yıldız, O. Ö. Namal ve M. Çekim, «Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler,» *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.,* cilt 1, no. 1, 2013.

[9] A. Akkoyunlu, M. Karpuzcu ve S. Şeneş, «Endüstriyel Atıksuların Arıtılması».

[10] B. Kavurucu, E. Ekmen, Ö. Yaman, S. Y. Yazan, N. Kanmaz ve Ü. Ünver, «Türkiye'de Endüstriyel Su Tüketimi ve Arıtımı,» *İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi,* cilt 3, no. 1, pp. 19-33, 2022.

[11] A. Buthiyappan, A. A. A. Raman ve W. M. A. W. Daud, «Development of an advanced chemical oxidation wastewater treatment system for the batik industry in Malaysia,» *Royal Society of Chemistry,* cilt 6, no. 25222, 15 Şubat 2016.

[12] İ. A. Alaton ve G. Varank, İleri Oksidasyon Prosesleri El Kitabı, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, 2024.

[13] S. K. Gujar ve P. R. Gogate, «Application of hybrid oxidative processes based on cavitation for the treatment of commercial dye industry effluents,» *Ultrasonics Sonochemistry,* cilt 75, no. 105586, 5 Mayıs 2021.

[14] S. B. Kausley, K. S. Desai, S. Shrivastava, P. R. Shah, B. R. Patil ve A. B. Pandit, «Mineralization of alkyd resin wastewater: Feasibility of different advanced oxidation process,» *Journal of Environmental Chemical Engineering,* p. 3690–3701, 2 Nisan 2018.

[15] J. Ma, J. Lu, Y. Liu ve Z. Fan, «Industrial potential of electro-oxidation and peroxymonosulfate coupling for efficient organic degradation in acidic dye wastewater,» *Process Safety and Environmental Protection,* p. 1572–1583, 25 Eylül 2024.

[16] E. Can-Güven, S. Y. Güvenç, F. İlhan ve G. Varank, «Application of combined EO/PMS/Me^{2+} process in organic matter and true color removal from paint manufacturing industry wastewater,» *Environmental Research,* no. 113451, 5 Mayıs 2022.

[17] «Türk Kimya Sanayi,» Sanayi Genel Müdürlüğü, 2010.

[18] «Sektörel Rapor - Kimya Sektörü,» İhracat Genel Müdürlüğü Kimya Ürünleri ve Özel İhracat Daire Başkanlığı, 2023.

[19] R. ÖNEN, *Kimya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımı ve Geri Kazanımı,* Antalya, 2023.

[20] Ö. K. E. D. Agne Karlikanovaite, «Endüstriyel atıksuların KOİ bileşenleri ve biyolojik arıtılabilirlikleri: Tekstil ve bira endüstrisi örnekleri,» *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü,* pp. 3-10, Mayıs 2012.

[21] Ş. v. İ. D. B. Çevre, «Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği,» *Resmi Gazete,* no. 25687, 31.12.2004.

[22] S. Önce ve N. Tokgöz, «New Rules Of Business Conduct: An Investigation,» *"İş, Güç" Endüstri İlişkileri ve İnsan Kaynakları Dergisi,* cilt 11, no. 2, pp. 187-206, Nisan 2009.

[23] Ö. Aktaş, E. Şahinkaya, M. Yüceyurt ve M. Uludağ, «Kimya Endüstrisi Atık Suyunun Pilot Ölçekte Anaerobik/Anoksik/Aerobik Membran Biyoreaktörde Arıtımı,» *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences,* p. 148, 2019.

[24] F. A. Nasr, H. S. Doma, H. S. Abdel-Halim ve S. A. El-Shafai, «Chemical Industry Wastewater Treatment,» Water Pollution Research Department Cairo University, Cario, 2004.

[25] Y.-T. Shi, X. Meng, L. Yao ve M. Tian, «A full-scale study of nanofiltration: Separation and recovery of NaCl and Na2SO4 from coal chemical industry wastewater,» *Desalination,* cilt 517, no. 115239, 2021.

[26] B. Kaleli, «Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerin Kullanımının Araştırılması,» İstanbul, 2006.

[27] P. D. Y. Ardalı, «İleri Arıtım Prosesleri,» [Çevrimiçi]. Available: file:///C:/Users/ASUS/Downloads/İLERİ%20ARITIM%20PROSESLERİ-SATEK.pdf.

[28] M. L. Davis, Su ve Atıksu Mühendisliği, Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., 2015, pp. 12-2.

[29] S. T. Akgül, Ş. Ş. K. Bekaroğlu ve N. Ö. Yiğit, «Adsorpsiyon Ve İyon Değişimi Prosesleriyle İçme,» *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi,* cilt 24, no. 3, 2019.

[30] A. Güngördü, «Atıksulardan İleri Arıtım Yöntemleri ile Antibiyotik Giderimi,» *Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* 2018.

[31] L. Nazari, S. Sarathy, D. Santoro, D. Ho ve C. C. Xu, « 3- Recent advances in energy recovery from wastewater sludge,» *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, 2018, pp. 67-100.

[32] J. Staehlin ve J. Hoigne, «Decomposition of ozone in water: rate of initiationby hydroxide ions and hydrogen peroxide,» *Environmental Science and Technology,* cilt 16, no. 10, pp. 676-681, 1 Ekim 1982.

[33] M. Y. Kılıç ve K. Kestioğlu, «Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması,» *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,* cilt 13, no. 1, 2008.

[34] A. B. Yalabık, «K-Asit'in Foto-Fenton İleri Oksidasyonunun Modellenmesi, Optimizasyonu ve Toksisitelerinin İncelenmesi,» İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[35] S. A. Çakır, «Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV/H2O2, UV/Ozon,UV/H2O2-Ozon) ile Muamele Edilmesi,» Hacettepe Üniversitesi, 2018.

[36] W. H. Glaze, J.-W. Kang ve D. H. Chapin, «The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,» *Ozone: Science & Engineering,* cilt 9, no. 4, pp. 335-352, 10 Temmuz 1987.

[37] S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, London: IWA Publishing, 2004.

[38] H. Suty, C. D. Traversay ve M. Cost, «Applications of advanced oxidation processes: present and future,» *Water Science Technology,* cilt 49, no. 4, pp. 227-233, Şubat 2004.

[39] A. Olabi ve S. Yıldız, «İleri Oksidasyon Prosesleri Kentsel ve Endüstriyel Atıksu Arıtım Temelleri ve,» 2021.

[40] S. Guerra-Rodríguez, E. Rodríguez, D. N. Singh ve J. Rodríguez-Chueca, «Assessment of Sulfate Radical-Based AdvancedOxidation Processes for Water and WastewaterTreatment: A Review,» *Water,* 2018.

[41] İ. A. Alaton ve S. Farasat, «The Use of Peroxides as Green Oxidants for Color Removal from Textile Industry Wastewater,» *Advance Research in Textile Engineering Austin Publishing Group,* p. 2, 08 Şubat 2023.

[42] Q. Zhao, Q. Mao, Y. Zhou, J. Wei, X. Liu, J. Yang, L. Luo, J. Zhang, H. Chen, H. Chen ve L. Tang, «Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications,» *Chemosphere,* cilt 184, pp. 224-238, 2017.

[43] R. Xiao, Z. Luo, Z. Wei ve S. Luo, «Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies,» *Current Opinion in Chemical Engineering,* cilt 19, p. 51–58, 2018.

[44] E. Vitz, J. W. Moore, J. Shorb, X. Prat-Resina, T. Wendorff ve A. Hahn, «LibreTexts Chemistry,» [Çevrimiçi]. Available: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Exemplars_and_Case_Studies/Exemplars/Environmental_and_Green_chemistry/Green_Oxidation_Catalyst. [Erişildi: Pazar Ekim 2024].

[45] W. Yuru, «Degradation of Synthetic Organic Compound by Sulfate and Hydroxyl Radical Based Advanced Oxidation Process,» *The Hong Kong Polythecnic University Department of Civil and Structure Enginerring,* March 2012.

[46] C. Dong, Q. Yi, J. He, M. Xing ve J. Zhang, «Evolution of singlet oxygen in peroxymonosulfate activation: a review,» *Royal Society of Chemistry,* cilt 1, no. 103, 2023.

[47] H. Erdem, «Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu,» %1 içinde *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 2020.

[48] F. Ghanbari, M. Morardi ve M. Morardi, «Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxymonosulfate: Compared with zero valent copper,» *Journal of Environmental Chemical Engineering,* cilt 2, pp. 1846-1851, 2014.

[49] X. Xia, F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Qiaoyang, J. Jiang, G. Zhang ve Q. Zhao, «A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism,» *Sec. Green and Sustainable Chemistry,* cilt 8, no. 20, 27 Kasım 2020.

[50] APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,* cilt 23, Washington, 2017.

[51] J. Rumky, M. Ncibi, R. B.-C. A. Deb ve M. Sillanpää, «Optimization of integrated ultrasonic-Fenton system for metal removal and dewatering of anaerobically digested sludge by Box-Behnken design,» *Science of The Total Environment,* cilt 645, pp. 573-584, 15 Aralık 2018.

[52] Y. Z. S. Q. F. Y. X. &. Z. K. Wu, «Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM).,» *Journal of Hazardous Material,* cilt 180, no. 1-3, pp. 456-465, 2010.

[53] M. Ahmadi, H. R. Motlagh, N. Jaafarzadeh, A. Mostoufi, R. Saedi, G. Barzegar ve S. Jorfi, «Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO2 nano-composite.,» *of Environmental Management,* cilt 186, pp. 55-63, 2017.

[54] S. Khodadoust ve M. Ghaedi, «Application of response surface methodology for determination of methyl red in water samples by spectrophotometry method,» *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros,* cilt 133, pp. 87-92, 2014.

[55] M. Mohadesi ve A. Shokri, «Treatment of oil refinery wastewater by photo-Fenton process using box–Behnken design method: kinetic study and energy consumption,» *Int. J. Environ. Sci. Technol.,* cilt 16, pp. 7349-7356, 2019.

[56] K. Thirugnanasambandham, K. Shine, H. A. Aziz ve M. Gimenes, «Biodiesel synthesis from waste oil using novel microwave technique: Response surface modeling and optimization,» *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects,* cilt 39, no. 7, pp. 1-7, 2016.

[57] J. Wang ve S. Wang, «Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminant,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 334, pp. 1502-1517, 11 Kasım 2018.

[58] F. Ghanbari ve M. Moradi, «Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review.,» *Chemical Engineering Journall,* cilt 30, no. 1, pp. 41-62, 15 Şubat 2017.

[59] A. Aleboyeh, N. Daneshvar ve M. B. Kasiri, «Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensificatio,* cilt 47, no. 5, pp. 827-832, 15 Nisan 2008.

[60] S. Santos ve R. A. R. Boaventura, «Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite,» *Applied Clay Science,* cilt 42, pp. 137-145, 2008.

[61] İ. Arslan-Alaton, G.Tureli ve T. Olmez-Hanci, «Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* cilt 202, pp. 142-153, 2009.

[62] R. Davarnejad, M. Mohammadi ve A. F. Ismail, «Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison,» *Journal of Water Process Engineering,* cilt 3, pp. 18-25, Eylül 2014.

[63] D. Montgomery, *Introduction to Design of Experiments.,* 2010.

[64] S.-N. Nam, H. Cho, J. Han, N. Her ve J. Yoon, «Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD),» *Process Safety and Environmental Protection,* cilt 113, pp. 10-21, Ocak 2018.

[65] 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 Safety and Environmental Protection,* cilt 104, pp. 150-160, 2016.

[66] M. Darvishmotevalli, A. Zarei, M. Moradnia, M. Noorisepehr ve H. Mohammadi, «Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: Prediction by RSM method,» *MethodsX,* cilt 6, pp. 1101-1113, 2019.

[67] A. A. L. Zinatizadeh, A. R. Mohamed, A. Z. Abdullah, M. D. Mashitah, M. H. Isa ve G. D. Najafpour, «Process modeling and analysis of palm oil mill effluent treatment in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor using response surface methodology (RSM),» *Water Research,* cilt 40, pp. 3193-3208, Ekim 2006.

[68] D. Öztürk ve A. E. Yılmaz, «Investigation of electrochemical degradation of Basic Red 13 dye in aqueous solutions based on COD removal: numerical optimization approach,» *International Journal of Environmental Science and Technology ,* no. 17, pp. 3099-3110, 2020.

[69] K. Yetilmezsoy, S. Demirel ve R. J. Vanderbei, «Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design,» *Journal of Hazardous Materials,* cilt 171, pp. 551-562, 15 Kasım 2009.

[70] D. Hamidi, M. B. Fard, K. Yetilmezsoy, J. Alavi ve H. Zarei, «Application of Orchis mascula tuber starch as a natural coagulant for oily-saline wastewater treatment: Modeling and optimization by multivariate adaptive regression splines method and response surface methodology,» *Journal of Environmental Chemical Engineering,* cilt 9, no. 3, 2021.

[71] M. Gholami, B. A. Souraki ve A. Pendashteh, «Electro-activated persulfate oxidation (EC/PS) for the treatment of real oilfield produced water: Optimization, developed numerical kinetic model, and comparison with thermal/EC/PS and EC systems,» *Process Safety and Environmental Protection,* cilt 153, pp. 384-402, Eylül 2021.

[72] E. Saputra, «Catalytic Oxidation of Toxic Organics in Aqueous Solution for Wastewater Treatment,» *Curtin University,* 2013.

[73] Y. Wang ve W. Chu, «Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode,» *Water Research,* cilt 45, no. 13, pp. 3883-3889, 2011.

[74] S. Sonawane, M. Rayaroth, V. Landge, K. Fedorov ve G. Boczkaj, «Thermally activated persulfate-based Advanced Oxidation Processes — recent progress and challenges in mineralization of persistent organic chemicals: a review,» *Curr. Opin. Chem. Eng.,* cilt 37, no. 100839, 2022.

[75] A. Romero, A. Santos ve G. F. Vicente, « Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage,» *Chem. Eng. J.,* cilt 162, p. 257–265, 2010.

[76] S. Rodriguez, D. C. L. Vasquez, A. Romero ve A. Santos, « Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI),» *Chemosphere,* no. 101 , pp. 86-92, 2014.

[77] Y. Wang, X. Zhao, D. Cao, Y. Wang ve Y. Zhu, «Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C3N4 hybrid. Applied Catalysis B: Environmental,,» *Applied Catalysis B: Environmental,* cilt 211, pp. 79-88, 15 Ağustos 2017.

[78] M. Xu, J. Li, Y. Yan, X. Z. J. Yan, Y. Zhang, B. Lai, X. Chen ve L. Song, «Catalytic Degradation of Sufamethoxazole through peroxymonosulfate activated wtih expanded graphite loaded CoFe2O4 particles,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 369, pp. 403-413, 2019.

[79] Z. Honarmandrad, X. Sun, Z. Wang, M. Naushad ve G. Boczkaj, «Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – A review,» *Water Resources and Industry,* cilt 29, no. 100194, 2023.

[80] H. Liu, J. Yao, L. Wang, X. Wang, R. Qu ve Z. Wang, «Effective degradation of fenitrothion by zero-valent iron powder (Fe-0) activated persulfate in aqueous solution: kinetic study and product identification,» *Chemistry Engineering Journal,* cilt 358, pp. 1479-1488, 2019.

[81] S. Xiao, M. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Y. Liu, X. Yang ve Q. Liang, «Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogenous ways: a review,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 384, no. 123265, 2020.

[82] L. Zhou, W. Zheng, Y. Ji, J. Zhang, C. Zeng ve Y. Zhang, «Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system,» *J. Hazardous Mater,* cilt 263, p. 422–430, 2013.

[83] Y. Ji, C. Dong, D. Kong ve J. Lu, «New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: kinetics, reaction products and transformation mechanisms,» *J. Hazard. Mater,* cilt 285, pp. 491-500, 2015.

[84] Y. Wang ve W. Chu, « Degradation of 2, 4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode,» *Water Research,* cilt 13, no. 45, pp. 3883-3889, Temmuz 2011.

[85] Z. Wang, W. Qiu, S. Pang, Y. Gao, Y. Zhou, Y. Cao ve J. Jiang, «Relative contribution of ferryl ion species (Fe (IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes,» *Water Research,* cilt 172, no. 115504, 1 Nisan 2020.

[86] H. Dong, Y. Li, S. Wang, W. Liu, G. Zhou, Y. Xie ve X. Guan, «Both Fe (IV) and radicals are active oxidants in the Fe (II)/peroxydisulfate process,» *Environmental Science,* cilt 7, no. 3, pp. 219-224, 12 Şubat 2020.

[87] H. Milh, D. Cabooter ve R. Dewil, «Degradation of sulfamethoxazole by ferrous iron activated peroxymonosulfate: Elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 430, 15 Şubat 2022.

[88] T. Ö. Hancı ve İ. A. Alaton, «Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol,» *Chemical Engineering Journal,* pp. 10-16, 2013.

[89] J. Ali, A. Shahzad, J. Wang, J. Ifthikar, W. Lei, G. G. Aregay, Z. Chen ve Z. Chen, «Modulating the redox cycles of homogenous Fe(III)/PMS system through constructing electron rich thiomolybdate centres in confined layered double hydroxides,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 408, 2021.

[90] C. Hu, X. Zhang, M. Li, Y. Wang, J. Yang ve J. Wang, «Peroxymonosulfate activation by a metal-free biochar for the degradation of sulfamethoxazole: Performance and mechanism,» *Bioresour. Technol.,* cilt 314, no. 124243, 2020.

[91] J. Rodríguez-Chueca, E. Alonso ve D. N. Singh, «"Photocatalytic Mechanisms for Peroxymonosulfate Activation through the Removal of Methylene Blue: A Case Study,» *Int. J. Environ. Res. Public Health,* cilt 16, no. 2, p. 198, 2019.

[92] Y. Li, J. Hu, Y. Zou, L. Lin, H. L. H. Liang, B. Li ve X. Li, «Catalytic Activity Enhancement by P and S Co-Doping of a Single-Atom Fe Catalyst for Peroxymonosulfate-Based Oxidation,» *SSRN Electron. J.,* 2022.

[93] S. Yuan, P. Liao ve Alshawabkeh A.N., «Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater.,» *Environ. Sci. Technol.,* cilt 48, p. 656–663, 2014.

[94] N. Zrinyi ve A. L.-T. Pham, «Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution,» *Water Research,* cilt 120, pp. 43-51, Eylül 2017.

[95] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu ve Q. Zhou, «Heat-activated Persulfate Oxidation of Atrazine: Implications for Remediation of Groundwater Contaminated by Herbicides,» *Chemical Eng. J.,* cilt 263, p. 45–54, 2015.

[96] L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang ve L. Lei, «Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants,» *Chemosphere,* cilt 210, p. 516–523, 2018.

[97] Frontistis Z, D. Mantzavinos ve S. Meriç, «Removal of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation- sodium persulfate process,» *J Environ Manage,* cilt 223, p. 878–887, 2018.

[98] J. Huang, X. Li, M. Ma ve D. Li, «Removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate from aqueous solution by UV/peroxymonosulfate: Influencing factors and reaction pathways,» *Chem. Eng.,* pp. 182-191, 2017.

[99] C. Martinez-Huitle, M. Rodrigo ve I. Sires, «Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review,» *Chem. Rev.,* cilt 115, no. 24, p. 13362–13407, 2015.

[100] D. Zhi, Y. Lin, L. Jiang, Y. Zhou, A. Huang, J. Yang ve L. Luo, «Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates: A review,» *Journal of Environmental Management,* cilt 260, 15 Nisan 2020.

[101] W. Chen, Y. Jhou ve C. Huang, «Mineralization of dinitrotoluenes in indusrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation,» *Chem. Eng. J.,* cilt 252, pp. 166-172, 2014.

[102] H. Song, F. Hu ve Y. Peng, «Non-thermal plasma catalysis for chlorobenzene removal over CoMn/TiO2 and CeMn/ TiO2: synergistic effect of chemical catalysis and dielectric constant,» *Chem Eng J.,* pp. 447-454, 2018.

[103] T. Song, G. Li, R. Hu, Y. Liu, H. Liu ve Y. Gao, «Degradation of Antibiotics via UV-Activated Peroxodisulfate or peroxymonosulfate: A review,» cilt 12, no. 1025, 2022.

[104] J. Cai, M. Zhou ve W. Yang, « Removal and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation,» *Chemosphere,* cilt 212, pp. 784-793, 2018.

[105] K. Dibene, I. Yahiaoui, L. Yahia Cherif, S. Aitali, A. Amrane ve F. Aissani-Benissad, «Paracetamol degradation by photo-activated peroxydisulfate

process (UV/PDS): kinetic study and optimization using central composite desing,» *Water Science Technologies,* pp. 1404-1415, 2020.

[106] M. Pirsaheb, H. Hossaini ve H. Janjani, «An overview on ultraviolet persulfate based advances oxidation process for removal of antibiotics from aqueous solutions: a systematic review,» *Desalination,* pp. 382-395, 2019.

[107] P. Xie, J. Ma, W. Liu, J. Zou, S. Yue, X. Li, M. Wiesner ve J. Fang, «Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate:contrbutions of hydroxyl and sulfate radicals,» *Water Res.,* pp. 223-233, 2015.

[108] X. Lei, Y. Lei, X. Zhang ve X. Yang, «Treating disinfection byproducts with UV or solar irradiation and in UV advanced oxidation processes: a review,» *J. Hazard. Mater.,* cilt 408, no. 124435, 2021.

[109] R. R. Chowdhury, P. A. Charpentier ve M. B. Ray, «hotodegradation of 17β-estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* cilt 219, no. 1, pp. 67-75, 5 Mart 2011.

[110] T. Li, Q. Zhang, C. Li, W. Ai ve L. Zhang, «Efficient photolytic degradation of disinfection by-products by using a high photon flux UV system: monochloroacetic acid, dichloroacetic acid and trichloroacetic acid.,» *Water Science and Technology: Water Supply,* cilt 18, no. 6, pp. 2063-2070, 14 Kasım 2018.

[111] L. He, H. Chen, L. Wu, Z. Zhang, Y. Ma, J. Zhu, J. Liu, X. Yan, H. Li ve L. Yang, «Synergistic heat/UV activated persulfate for the treatment of nanofiltration concentrated leachate,» *Ecotoxicology and Environmental Safety,* cilt 208, 15 Ocak 2021.

[112] 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,» *Environmental Science and Pollution Research,* cilt 23, no. 19, Ekim 2016.

[113] Z. Bagewadi, S. Mulla ve H. Ninnekar, «Optimization of endoglucanase production from Trichoderma harzianum strain HZN11 by central composite design under response surface methodology,» *Biomass Conv Bioref,* cilt 8, pp. 305-316, 2018.

[114] A. F. M. Nor, M. Z. Hassan, Z. A. Rasid, S. A. A. Aziz, S. Sarip ve M. Y. Md Daud, «Optimization on tensile properties of kenaf/multi-walled CNT hybrid composites with box-behnken design.,» *Applied Composite Materials,* no. 28, pp. 607-632, 2021.

[115] S. M. Haque, «Box–Behnken experimental design for optimizing the HPLC method to determine hydrochlorothiazide in pharmaceutical formulations and biological fluid,» cilt 352, 15 Nisan 2022.

[116] W.-J. Xue, Y.-H. Cui, Z.-Q. Liu, S.-Q. Yang, J.-Y. Li ve X.-L. Guo, «Treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration by electrochemically assisted heat activation of peroxydisulfate,» *eparation and Purification Technology,* cilt 231, no. 115928, 16 Ocak 2020.

[117] S. Y. Güvenç, E. C. Güven, D. İ. Çifçi ve G. Varank, « Biodegradability enhancement and sequential treatment of real chemical industry wastewater by chemical coagulation and Electro-Fenton processes,» *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification,* cilt 194, no. 109598, 2023.

[118] R. Riveros, «Chemical treatment and reuse applications for latex paint industry wastewater,» *Desalination and Water Treatment,* cilt 103, p. 290–295, 2018.

[119] S. O. Ganiyu, P. V. Nidheesh ve M. A. Oturan, «Synthesis and application of nanostructured iron oxides heterogeneous catalysts for environmental applications,» *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation,* 2022.

[120] İ. Bayraktar, «Tekstil Boya Banyosu Atıksularının Ozon, Persülfat ve Peroksimonosülfat Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı,» Tekirdağ, 2012.

[121] M. S. Uçkan, Persülfat ve Peroksimonosülfat Oksidasyonu ile Kentsel Atıksuların Arıtımı, TEKİRDAĞ: T.C. Tekirdap Namık KEmal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , 2022.

[122] S. Wacławeka, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. Padil, M. Černík ve D. Dionysiou, «Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review,» *Chemical Engineering Journal,* 19 Temmuz 2017.

[123] F. Z. J. L. H. Y. L. W. Q. L. J. J. G. Z. Q. Z. Xinhui Xia, «A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism,» *Sec. Green and Sustainable Chemistry,* p. 8, 2020.

[124] S. R. Pouran, A. A. Aziz ve W. M. A. W. Daud, «Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* cilt 21, pp. 53-69, 2015.

[125] M. Y. Kılıç Ve K. Kestioğlu, «Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması,» cilt 13, no. 1, 2008.

[126] L. Liu, Z. Chen, J. Zhang, D. Shan, Y. Wu ve L. Bai, «Treatment of idustrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts a review,» *Journal of Water Process Engineering,* no. 102122, 2021.

[127] C. S. Rodrigues, L. M. Madeira ve R. A. Boaventura, «Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes –Performance analysis with costs reduction,» *Journal of Environmental Chemical Engineering,* p. 1027–1039, 2014 Mart 2014.

[128] J. Ma, J. Lu ve Z. F. Yong Liu b, «Industrial potential of electro-oxidation and peroxymonosulfate coupling for efficient organic degradation in acidic dye wastewater,» *Process Safety and Environmental Protection,* p. 1572–1583, 25 Eylül 2024.

[129] H. Song, L. Yan ve J. Ma, «Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: efficiency, mechanism and influencing factors,» *Water Res.,* cilt 116, pp. 182-193, 2017.

[130] Z. Wang, W. Qiu, S. Pang, Y. Zhou, Y. Gao, C. Guan ve J. Jiang, «Further understanding the involvement of Fe (IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe (II) for oxidative water treatment,» *Chemical Engineering Journal,* cilt 371, pp. 842-847, 2019.

[131] Y. Wu, S. Zhou, F. Qin, X. Ye ve K. Zheng, «Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM),» *J. Hazard. Mater.,* cilt 180, pp. 456-465, 15 Ağustos 2010.

[132] J. N. M. C. B.-C. R. C. D. A. &. S. M. Rumky, «Optimization of integrated ultrasonic-Fenton system for metal removal and dewatering of anaerobically digested sludge by Box-Behnken design.,» *Science of the Total Environment,* cilt 645, pp. 573-584, 2018.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

[1] Dilan SAĞIR, Senem YAZICI GÜVENÇ, Deniz İzlen ÇİFÇİ, Emine CAN GÜVEN, Gamze VARANK, Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Kullanıldığı Peroksimonosülfat Oksidasyonu ile Endüstriyel Atıksuların Arıtımı. 14. Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 28 Aralık 2024, Türkiye.