T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIZINTI SUYU NANOFİLTRASYON KONSANTRESİNİN İLERİ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESLERİ İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU

Senem YOKUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Haziran, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIZINTI SUYU NANOFİLTRASYON KONSANTRESİNİN İLERİ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU

Senem YOKUŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2024 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. H. Kurtuluş ÖZCAN, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Sızıntı Suyu Nanofiltrasyon Konsantresinin İleri Elektrokoagülasyon Prosesleri İle Arıtımında Proses Optimizasyonu ” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Senem YOKUŞ



Aileme

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2022-4710” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ' e teşekkürü bir borç bilir ve şükranlarımı sunarım. Çalışma kapsamında konu, kaynak ve yöntem açısından her ihtiyaç duyduğumda bana yardımda bulunarak, yol gösteren kıymetli hocam Doç. Dr. Emine CAN GÜVEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın yürütülmesinde vermiş olduğu destek ve olanaklar ile üniversite hayatımın bu son döneminde bana kattığı her bilgi için saygıdeğer hocam Prof. Dr. Gamze VARANK' a teşekkürü borç bilirim.

Teşekkürlerin az kalacağı, diğer tüm üniversite hocalarıma, bana üniversite hayatım boyunca kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için teker teker teşekkürlerimi sunarım. Son olarak bana her daim inanan, güvenen arkadaşlarıma ve beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

Senem YOKUŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **x**
TABLO LİSTESİ **xi**
ÖZET **xii**
ABSTRACT **xiv**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 6
2 SIZINTI SUYU **8**
2.1 Sızıntı Sularının Oluşumu ve Karakterizasyonu 8
2.2 Sızıntı Suyu Membran Konsantresi ve Özellikleri 11
2.3 Sızıntı Suyu Membran Konsantresi Arıtma Yöntemleri 14
3 ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ **17**
3.1 İleri Elektrokoagülasyon Proses Mekanizması 19
3.2 İleri Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Faktörler 23
3.2.1 pH…… 23
3.2.2 Oksidan İlavesi…… 24
3.2.3 Elektrot Malzemesi ve Konfigürasyonu……...25
3.2.4 Uygulanan Elektrik Akımı……... 27
3.2.5 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi…….. 28
3.2.6 Atıksu İletkenliği……..29
3.2.7 Reaksiyon Süresi……... 30
4 VERİ ANALİZİ VE OPTİMİZASYON **31**
4.1 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) 31
4.1.1 Box – Behnken Dizayn…… 32
4.1.2 Deneysel Tasarım……32

5 MATERYAL METOT **34**
5.1 Atıksu Temini ve Karakterizasyon 34
5.2 Deneysel Çalışmalar 34
5.3 Kullanılan Kimyasallar ve Analitik Yöntemler 36
5.4 Deneysel Tasarım 38
6 BULGULAR VE TARTIŞMA **39**
6.1 Kontrol Deneyleri 39
6.2 EC-PS Prosesi 40
6.2.1 Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz..... 40
6.2.2 Bağımsız Değişkenlerin Etkisi..... 54
6.3 EC – HP Prosesi 59
6.3.1 Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz..... 59
6.3.2 Bağımsız Değişkenlerin Etkisi..... 71
6.4 Enerji Tüketim Miktarı 76
7 SONUÇ **77**
KAYNAKÇA **79**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **93**

SİMGE LİSTESİ

i	Akım Değeri
t	Arıtma Süresi
X	Bağımsız Değişkenler
δ	Belirsizlik/Hata Miktarı
f	Cevap Fonksiyonu
k	Faktör Sayısı
ε	Hata
β_{ij}	İnteraktif Katsayılar
ω_{ij}	İnteraktif Katsayılar
δr	İstatistiksel Hata
M	KOİ Giderim Verimi (%)
β_{ii}	Kuadratik Katsayılar
β_i	Lineer Katsayılar
β_0	Sabit Katsayılar
y	Sistem Cevabı

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
ANOVA	Varyans Analizi
AP	Yeterli Kesinlik
APHA	Amerikan Halk Sağlığı Birliği
BBD	Box Behnken Dizayn
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
CV	Varyans Katsayısı
CYY	Cevap Yüzey Metodu
EC	Elektrokoagülasyon
EO	Elektrooksidasyon
F	Fisher Test
HER	Hidrojen Dönüşüm Reaksiyonu
HP	Hidrojen Peroksit
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
OER	Oksijen Dönüşüm Reaksiyonu
ORR	Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu
PS	Persülfat
SET	Spesifik Enerji Tüketimi
SS	Kareler Toplamı
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
TO	Ters Osmoz
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Membran prosesi şematik diyagramı **14**

Şekil 2.2 Membran konsantreleri arıtma seçenekleri **16**

Şekil 3.1 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması **18**

Şekil 3.2 Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot bağlantı sistemleri (a) Paralel bağlı monopolar sistem (b) Seri bağlı monopolar sistem (c) Seri bağlı bipolar sistem **27**

Şekil 5.1 Elektrokoagülasyon deney düzeneği **36**

Şekil 6.1 KOİ giderim verimi üzerine EC, EC-PS ve EC-HP prosesleri etkisi (0.25 A, 1.25 g/L PS, 37 mM HP) **39**

Şekil 6.2 EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için deneysel ve tahmini veriler **48**

Şekil 6.3 EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için normal olasılık diyagramları **49**

Şekil 6.4 EC-PS prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için pareto grafikleri **50**

Şekil 6.5 EC-PS prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin katkı yüzdeleri **51**

Şekil 6.6 EC-PS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için 3D grafikleri **57**

Şekil 6.7 EC-PS prosesi ile renk ve TOK giderimi için 3D grafikleri **58**

Şekil 6.8 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için deneysel ve tahmini veriler **67**

Şekil 6.9 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için normal olasılık diyagramları **68**

Şekil 6.10 EC-HP prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için pareto grafikleri **69**

Şekil 6.11 EC-HP prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin katkı yüzdeleri **70**

Şekil 6.12 EC-HP prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için 3D grafikleri **74**

Şekil 6.13 EC-HP prosesi ile renk ve TOK giderimi için 3D grafikleri **75**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri **10**

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri (devamı) **11**

Tablo 2.2 Atıksu arıtma uygulamalarında membran performans karakteristikleri **14**

Tablo 2.3 Membran prosesleri bertaraf metotları **15**

Tablo 5.1 Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi karakterizasyonu **34**

Tablo 6.1. Bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri **40**

Tablo 6.2 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi **41**

Tablo 6.3 EC-PS procesi model istatistiksel analiz özeti **42**

Tablo 6.4 EC-PS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları **44**

Tablo 6.5 EC-PS prosesi ile TOK ve renk gidermi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları **45**

Tablo 6.6 EC-PS prosesi için optimum deneysel şartlar ve maksimum kirletici giderim verimleri **53**

Tablo 6.7 Bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri **59**

Tablo 6.8 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi **60**

Tablo 6.8 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar (devamı) **61**

Tablo 6.9 EC-HP prosesi için geliştirilen model ANOVA sonuçları **62**

Tablo 6.10 EC-HP prosesi ile KOI ve UV254 giderimi için geliştirilen kuadratik modellerin ANOVA sonuçları **64**

Tablo 6.11 EC-HP prosesi ile renk ve TOK giderimi için geliştirilen kuadratik modellerin ANOVA sonuçları **65**

Tablo 6.12 EC-HP prosesi için optimum deneysel şartlar ve maksimum kirletici giderim verimleri **71**

ÖZET

Sızıntı Suyu Nanofiltrasyon Konsantresinin İleri Elektrokoagülasyon Prosesleri ile Arıtımında Proses Optimizasyonu

Senem YOKUŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Bu çalışmada, sızıntı suyu nanofiltrasyon (NF) konsantresinin arıtımında alüminyum elektrotların kullanıldığı, peroksit ve persülfatın harici olarak ilave edildiği ileri elektrokoagülasyon prosesinin performansı araştırılmıştır. Kontrol deneyleri gerçekleştirildikten sonra proseslerin işletme parametrelerinin optimizasyonu, cevap yüzey yöntemi ve Box Behnken dizaynı ile gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı gerçekleştirilen kontrol deneyleri sonucunda elde edilen verilerin birinci ve ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu test edilmiş ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Gerek KOİ giderim verimleri gerekse reaksiyon hızları bakımından değerlendirme yapıldığında proses sıralaması EC-PS>EC-HP>EC şeklinde bulunmuştur. Her iki proseste kullanılan kuadratik model için proses değişkenleri oksidant dozu, uygulanan elektrik akımı, başlangıç pH değeri ve reaksiyon süresi ve sistem cevapları KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri olarak belirlenmiştir. EC-PS prosesinde optimum şartlar altında (PS dozu: 0.59 g/L; akım: 0.71 A; pH: 5 ve reaksiyon süresi: 31.4 dakika) KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri model tarafından sırasıyla %65, %56.6, %75.7 ve %88.4 olarak, EC-HP prosesinde optimum şartlar altında (HP dozu: 27.3 mM; akım: 0.6 A; pH: 5 ve reaksiyon süresi: 45 dakika) KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim

verimleri model tarafından sırasıyla 62.2%, 55.3%, 73.9%, ve 85.9% olarak tahmin edilmiştir. Kuadratik modelin tahmin yeteneğini değerlendirmek için gerçekleştirilen validasyon deneyleri sonucu ise KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri EC-PS prosesi için sırasıyla %62.3, %53.1, %71.7 ve %85.4 olarak; EC-HP prosesi için sırasıyla 57.3%, 52.0%, 68.3%, ve 85.0% olarak bulunmuştur. Her iki proses ile sistem cevapları olan KOİ, UV_{254}, TOK ve renk giderim verimleri için geliştirilen matematiksel modellerin tümünün korelasyon katsayıları (R^2) 1'e yakın, ayarlanmış R^2 değerleri R^2 değerine yakın olarak bulunmuş olup, bu değerler Box Behnken dizayn yönteminin EC-PS ve EC-HP prosesi ile sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden kirletici gideriminin açıklanmasında etkili, uygun ve anlamlı olduğunun göstergesidir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki EC-PS ve EC-HP prosesleri sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden kirletici gideriminde etkili yöntemlerdir.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı suyu nanofiltarsyon konsantresi, ileri elektrokoagülasyon, persülfat, peroksit, Box Behnken Tasarımı.

ABSTRACT

Process Optimization in the Treatment of Leachate Nanofiltration Concentrate by Advanced Electrocoagulation Processes

Senem YOKUŞ

Department of Environmental Engineering
Master of Science

Supervisor: Assoc Prof. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

In this study, the performance of the advanced electrocoagulation process, in which aluminum electrodes were used and peroxide and persulfate were added externally, was investigated in the treatment of leachate nanofiltration (NF) concentrate. After the control experiments were carried out, the optimization of the operating parameters of the processes was carried out using the response surface method and Box Behnken design. The suitability of the data obtained as a result of time-dependent control experiments to the first and second order kinetic model was tested and the reaction rate constants were calculated. When evaluated in terms of both COD removal efficiencies and reaction rates, the process sequence was found to be EC-PS>EC-HP>EC. For the quadratic model used in both processes, process variables were determined as oxidant dose, applied electric current, initial pH value and reaction time, and system responses were COD, TOC, UV_{254} and color removal efficiencies. In the EC-PS process, under optimum conditions (PS dose: 0.59 g/L; current: 0.71 A; pH: 5 and reaction time: 31.4 minutes), COD, TOC, UV_{254} and color removal efficiencies were determined by the model as 65%, 56.6%, 56.6%, respectively. COD, TOC, UV_{254} and color removal efficiencies in the EC-HP process under optimum conditions (HP dose: 27.3 mM; current: 0.6 A; pH: 5 and reaction time: 45 minutes) were 75.7% and 88.4%, respectively, according to the

model. It was estimated at 55.3%, 73.9%, and 85.9%. As a result of the validation experiments carried out to evaluate the predictive ability of the quadratic model, COD, TOC, UV_{254} and color removal efficiencies were 62.3%, 53.1%, 71.7% and 85.4%, respectively, for the EC-PS process; For the EC-HP process, it was found to be 57.3%, 52.0%, 68.3%, and 85.0%, respectively. The correlation coefficients (R^2) of all mathematical models developed for COD, UV_{254}, TOC and color removal efficiencies, which are the system responses of both processes, were found to be close to 1, and the adjusted R^2 values were found to be close to the R^2 value, and these values were found to be close to the EC-PS of the Box Behnken design method. and it is an indication that it is effective, appropriate and meaningful in explaining the pollutant removal from leachate nanofiltration concentrate with the EC-HP process. The study results showed that EC-PS and EC-HP processes are effective methods for pollutant removal from leachate nanofiltration concentrate.

Keywords: Leachate nanofiltration concentrate, advanced electrocoagulation, persulfate, peroxide, Box Behnken Design

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Katı atıklar, tüm dünyada yaygın olarak düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Yağmur sularının depolama sahası boyunca akışı sonucu yüksek oranda kirlilik içeriğine sahip sızıntı suları oluşumu meydana gelmektedir. Sızıntı sularının özellikleri gerek kirletici türleri gerekse kirletici konsantrasyonu bakımından yüksek oranda değişiklik göstermektedir. Sızıntı suyu karakteri, depolanan atığın tipine, mevsime ve yağış miktarına, sahanın hidrolojisine, atığın sıkıştırılma oranına, depo sahası yaşına, depo dizaynına ve işletme şartlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Meydana gelen yüksek kirliliğe sahip sızıntı sularının arıtma metodu seçimi, sızıntı suyu kompozisyonuna ve özelliklerine bağlıdır. Yüksek BOİ/KOİ oranına sahip sızıntı sularına biyolojik arıtma uygulanırken, düşük BOİ/KOİ oranına sahip, toksik bileşen konsantrasyonları yüksek sızıntı suları için fizikokimyasal yöntemler tercih edilmektedir (Deng & Englehardt, 2006; Goi vd., 2010).

Yüksek BOİ/KOİ oranına sahip sızıntı sularının arıtımında yaygın olarak aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma metotları uygulanmaktadır (Chan vd., 2009). Son zamanlarda birçok ülkede uygulamaya konulan doğrudan atıksu deşarjı kriterlerini sağlamak için sadece biyolojik arıtma yeterli olmamaktadır (Alvarez-Vazquez vd., 2004; Robinson, 2007). Genellikle biyolojik arıtma sonrası mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmozdan (TO) oluşan membran arıtma teknolojileri uygulanmaktadır (Z. Li vd., 2007; Van Dijk & Roncken, 1997; Yang vd., 2006). Membran proseslerin etkili arıtma sağlamasının yanı sıra yüksek miktarda membran konsantresi oluşumu ikincil bir kirletici sorunu doğurmaktadır. Nanofiltrasyon prosesinde giriş sızıntı suyu miktarının yaklaşık olarak %13–30'u civarında membran konsantresi oluşmaktadır. Sızıntı suyu membran konsantreleri, biyolojik olarak ayrışabilirliği düşük hidrofilik organik maddeler, hümik maddeler ve çözünmüş organik maddelerden oluşmaktadır. (Clarke vd., 2015; G. Zhang vd., 2013). Hümik maddeler hümin (tüm pH'larda çözünür olmayan), hümik asit (alkali şartlarda çözünür olan) ve fülvik asitten (sulu ortamda çözünür olan) oluşan üç ana

grupta sınıflandırılabilir (Stevenson, 1994). (Calabrò vd., 2010) ve (R. He vd., 2015) tarafından yapılan çalışmalarda konsantre içeriğinin yaklaşık olarak %61.7 oranında hümik asit ve %75 oranında fülvik asitten oluştuğu belirlenmiştir.

Konsantre sızıntı suyuna uygulanan arıtma teknolojileri dört ana kategoride incelenebilir: (1) depo sahasına geri devir, (2) solidifikasyon/stabilizasyon, (3) evaporasyon/distilasyon, (4) ileri oksidasyon prosesleri (Fenton oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, fotokatalitik oksidasyon, ozonlama vb.) (R. He vd., 2015; Hunce vd., 2012; Pérez-González vd., 2012; Wan vd., 2014). Konsantre sızıntı suyunun depo sahasına geri devri neticesinde, konsantre içeriğinde bulunan yüksek konsantrasyonda hümik madde, ağır metal ve inorganik tuzlar sebebiyle metanojenlerin mikrobiyal faaliyetleri inhibe olabilir (Calabrò vd., 2010; S. Chen vd., 2008; Talalaj, 2014). Evaporasyon/distilasyon ile arıtma geniş yer ihtiyacı, yüksek işletme maliyeti, düşük stabilite ve ekipman korozyonu gibi sebeplerden dolayı tercih edilmemektedir (Pérez-González vd., 2012). Dört kategori içinde, konsantre sızıntı suyundan organik kirleticilerin giderimi ve biyoayrışabilirliğinin arttırılması için en etkili metot ileri oksidasyon prosesleridir. Fenton prosesinde kuvvetli oksidantlar kullanılarak yüksek oranda organik madde giderimi sağlanır fakat bu prosesin dezavantajı yüksek miktarda demir çamuru oluşumudur (Deng & Englehardt, 2006). Bu nedenle fizikokimyasal arıtma yöntemleri genellikle ilk tercihtir (Singh & Tang, 2013). Fizikokimyasal yöntemler membran konsantresi arıtımında basit, düşük maliyetli ve etkili yöntemler olup çözünmüş organik madde gideriminde etkindir (Comstock vd., 2011). Aynı zamanda biyolojik olarak ayrışabilirliği arttırmaktadır (Amor vd., 2015). Biyolojik arıtma prosesleri, ham sızıntı suyunun ihtiva ettiği ve mikrobiyal faaliyetler neticesinde meydana gelen yüksek miktarda inert KOİ nedeniyle sızıntı suyu arıtımı için yeterli değildir. Sızıntı sularının arıtıldığı biyolojik proseslerde, mikrobiyal faaliyetler neticesinde meydana gelen ve konvensiyonel arıtma metotları ile arıtımı mümkün olmayan ve atıkların ayrışması sırasında oluşan karmaşık yapıdaki inert KOİ sebebiyle arıtma sonrası deşarj standartlarının sağlanması zorlaşmaktadır. Bu sebeple, sızıntı sularında da ileri arıtma yöntemleri yüksek verim sağlamaktadır.

Sızıntı suyu membran konsantresine uygulanan arıtma teknolojileri arasında ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), hem dirençli organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında hem de biyolojik bozunabilirliğin arttırılmasında oldukça

etkilidir. İOP' lerde üretilen reaktif serbest radikaller kirleticilerle reaksiyona girer ve dirençli kirleticiler, tam mineralizasyon veya kısmi oksidasyon yoluyla daha az tehlikeli maddelere dönüştürülür(Deng & Zhao, 2015a). İOP' ler başlangıçta hidroksil radikallerinin üretimine bağlı süreçler olarak bilinmesine rağmen son zamanlarda sülfat radikallerinin kullanımıyla kavram genişlemiştir. Sülfat radikali bazlı İOP' ler, hidroksil radikallerine kıyasla yüksek redoks potansiyeli (2,50–3,10 V), geniş pH aralığına uyum sağlama ve daha uzun ömür (30–40 μs vs 20 ns) gibi avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir (Ghanbari & Moradi, 2017b; L. Hu vd., 2017a; P. Hu & Long, 2016a). Sülfat radikalleri, peroksimonosülfat (PMS) ve peroksidisülfatın (PS) ısı, metal iyonları, ultraviyole, metal oksitler ve elektrik akımı uygulaması gibi çeşitli yöntemlerle aktivasyonundan oluşur (Ding vd., 2013a; L. Hu vd., 2017a).

Geleneksel elektrokoagülasyon (EC) prosesine dışarıdan oksidant katılarak hidroksil ve sülfat radikallerinin oluşması ve/veya EC prosesinin farklı mekanizmalarla birleştirilmesi işlemine ileri EC adı verilmektedir. İleri EC prosesi, kirletici giderim verimliliğini ve dirençli kirleticilerin parçalanabilirliğini artırmayı amaçlamaktadır. İleri EC proseslerinde ortaya çıkan oksidan türler, kirletici giderim verimliliğini iki şekilde arttırır: (i) kimyasal oksidasyonla anotta meydana gelen metal çözünme hızının artması (ii) radikal türlerin oksidasyon potansiyelinin artması ve organik kirleticilerin (Garcia-Segura, Eiband, vd., 2017).

Yaygın olarak uygulanan ileri EC prosesleri; ozon-EC, foto-EC, sono-EC ve peroksi-EC'dir. Kombine proseslere alternatif yöntemler olarak hidrojen peroksit ile iyileştirilmiş EC (EC-HP) ve persülfat ile iyileştirilmiş EC (EC-PS) prosesleri gösterilebilir. Metal elektrotların kullanıldığı bu ileri EC proseslerinde, EC-HP’ de hidrojen peroksit ilavesi ile hidroksil radikalleri oluşurken, EC-PS prosesinde persülfat ilavesi ile sülfat ve hidroksil radikallerinin aynı anda oluşumu mümkündür. EC' de düzeneğe uygulanan akım oksidanı aktive ederek oksidanın kendisine kıyasla daha yüksek redoks potansiyeline sahip serbest radikallerin oluşumuna izin verir. Elektrolitik olarak üretilen radikaller, kimyasal oksidasyon yoluyla anot çözünmesini doğrudan arttırır ve organik kirleticiler, CO_2, H_2O ve inorganik iyonlara mineralize olur (Garcia-Segura, Ocon, vd., 2017).

Hidroksil radikali, atıksulardaki kirletici gideriminde oksidasyon potansiyeli 2,8 V (pH 0) ile 1,95 V (pH 14) arasında değişen oksidasyon potansiyeline sahip en

reaktif oksitleyicidir. OH· seçici özellik göstermez ve çok sayıda kirletici türüyle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Organik madde ile reaksiyonda karbon merkezli radikaller (R· veya R·-OH) oluşur. Bu karbon merkezli radikaller oksijen varlığında organik peroksit radikallerine (ROO·) dönüşür. Bütün radikaller daha sonra H_2O_2 ve süperoksit (O_2·-) gibi daha reaktif türlerle birlikte reaksiyona girerek organik bileşiklerin kimyasal ayrışmasını ve mineralizasyonunu sağlar. Hidroksil radikalleri yarı ömrü çok kısa olduğu için H_2O_2, O_3 gibi oksitleyici ajanlar, UV veya ultrases veya Fe^{+2} gibi katalizörlerin kullanıldığı farklı metotlar yardımıyla sadece yerinde üretilebilirler (Deng & Zhao, 2015b). OH· radikali üreten fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yöntemler vardır.

Sülfat radikalleri bazlı ileri arıtma prosesleri yüksek redoks potansiyeli (2,5–3,1 V), geniş pH aralığında etkinliği ve hidroksil radikallerine oranla daha uzun ömre sahip olması (30–40 μs vs 20 ns) avantajları sebebiyle ileri arıtma proseslerinde dikkat çekmektedir (Ghanbari & Moradi, 2017a; P. Hu & Long, 2016b; Wang & Wang, 2018). Sülfat bazlı ileri arıtma prosesleri kaynakları olarak peroksimonosülfat (PMS, HSO_5^-) ve peroksidisülfat (PS, $S_2O_8^{2-}$) yaygın olarak kullanılmaktadır. PMS elde etmek için oxone ($2KHSO_5 \bullet KHSO_4 \bullet K_2SO_4$), PS elde etmek için ise genellikle sodyum persülfat ($Na_2S_2O_8$) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda PMS' nin asimetrik karakterinden dolayı PS' ye oranla daha kolay aktive olduğu raporlanmıştır (H. Lin vd., 2019). Sülfat radikalleri PMS ve PS' nin ısı, metal iyonları, UV, metal oksitler gibi çeşitli metotlarla aktivasyonu sonucu oluşmaktadır (Ding vd., 2013b; L. Hu vd., 2017b; Wang & Wang, 2018).

Farklı karakterizasyona sahip atıksuların ileri EC prosesleri ile arıtımında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ham sızıntı suyu arıtımı için Fe ve Cu elektrotları kullanarak sono-EC prosesi uygulamış ve %98,0 KOİ ve %79,0 toplam askıda katı madde (TAKM) giderimi elde etmiştir. Çalışma sonuçları, sono-EC prosesi ile etkin kirletici gideriminin yanı sıra hümik asit giderimi sağladığını göstermiştir (Afsharnia vd., 2018). Asaithambi vd. (2022), kombine foto, sono ve EC prosesleri ile damıtma tesisi atıksu arıtımında Fe elektrotları kullanarak %95,6 KOİ ve neredeyse %100 renk giderimi elde etmişleridir. Asaithambi & Govindarajan (2021), Fe elektrot çiftleri kullandıkları hibrit sono-EC ile depolama sahası sızıntı suyundan %100 renk ve %94,0 KOİ giderimi sağladıklarını raporlamışlardır. Arka

vd. (2022), Al elektrot çiftleri kullanarak sono-EC prosesi ile evsel atık sulardan %97,5 KOİ ve %100 renk giderimi elde etmişlerdir. Asaithambi vd. (2016), kağıt endüstrisi atık suyuna Fe ve Al elektrotlu sono-EC uygulayarak %95,0 KOİ ve %100 renk giderimi elde etmişlerdir. Asaithambi vd. (2016), damıtma tesisi atıksu arıtımı için ozon destekli bir EC prosesinin %97,5 toplam organik karbon (TOC) ve %100 renk giderimi sağlayabildiğini belirtmişlerdir. Fekadu vd. (2022), paslanmaz çelik elektrotlar kullanarak peroksi-foto-EC prosesi ile sağlık bakım atıksularından maksimum %97,9 KOİ giderimi sağlamışlardır. García-García vd. (2014) zeytin endüstrisi proses atıksularına kombine ozonlama ve EC prosesi uygulayarak %30,0 KOİ ve %100 bulanıklık giderimi elde etmişlerdir. Akyol vd., (2015), fotokimyasal oksidasyon ile birlikte EC prosesinde Al ve çelik elektrotlar ile hidrokinonun giderimini araştırmış ve %94,0 TOK giderim verimliliği elde etmişlerdir. Asha vd. (2014), kağıt endüstrisi atık suyunda çelik elektrotlarla foto-EC prosesi ile %85,0 KOİ giderimine ulaşmışlardır. Jaafarzadeh vd. (2016), kağıt endüstrisi atıksu arıtımında UV/EC kombine sistemine PS ekleyerek %40,2 KOİ giderimi bildirmiştir. Bashir vd. (2017), biyolojik olarak arıtılmış palmiye yağı değirmeni atık suyuna son işlem olarak bir Al elektrot (Al-EC) ile EC'nin performansını araştırmışlar ve bu çalışmada %71,3 KOİ, %96,8 renk ve %100 TSS giderimi eldiğini bildirmişlerdir. Aghapour vd. (2022) havalandırma ve HP ilavesi ile içme suyundan arsenit gideriminde Al-EC uygulamasını gerçekleştirmiş ve 10 mg/L arsenit içeren suyu içme suyu standartlarına kadar saflaştırmayı başarmışlardır. Asadi-Ghalhari vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada Al-EC/HP prosesi ile sulu bir çözeltiden %92,25 sefiksim giderimi elde etmişlerdir.

Son zamanlarda PS ilavesi ile elektrooksidasyon (EO) ve EC prosesleri üzerinde de çalışmalar yapılmakta ve farklı anot-katot kombinasyonları kullanılmaktadır. Kompleks atıksuların arıtılması için yapılan bu çalışmalarda Pt, Pt/Ti veya BDD anodu (Chanikya vd., 2021; W. S. Chen vd., 2014; Deng vd., 2020), DSA anodu tercih edilmektedir (Cui vd., 2018; Y. Q. Zhang vd., 2014) ve çözünen anot (Bashir vd., 2017; Onn vd., 2020; Yazici Guvenc vd., 2020, 2022) malzemeleri kullanılmaktadır. Çözünen anot kullanılmayan deneysel çalışmaların çoğunda metal iyon ilavesi (Chanikya vd., 2021; Gormez vd., 2020) veya metal bazlı katalizör ilavesi (Ghanbari & Martínez-Huitle, 2019) yapılmaktadır (Fernandes vd., 2021).

Literatürde kombine gelişmiş EC uygulamaları ve harici PS katkılı elektro sistemler ve atıksu arıtımı üzerine çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen, sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresine ileri EC'nin uygulandığı çalışma sayısı oldukça azdır. Ayrıca hidrojen peroksit ve persülfatların dışarıdan eklendiği Fe elektrotlarla yapılan EC çalışmaları da literatürde mevcuttur; ancak Al elektrotların ve dışarıdan eklenen hidrojen peroksit ve persülfatların kullanıldığı EC prosesleri ile ilgili çalışmaların sayısı sınırlıdır. Ayrıca bu çalışmalar esas olarak sentetik atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasına odaklanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu, biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyunun NF konsantre arıtımında Al elektrotların kullanıldığı ve dışarıdan HP ve/veya PS ilave edildiği bir çalışma literatürde mevcut değildir. Bu çalışma, hem NF konsantresi arıtımında Al elektrotları kullanan ileri EC-HP ve EC-PS proseslerinin uygulanması hem de Box-Behnken tasarımı (BBD) ile proses optimizasyonu açısından yenilikçi ve özgündür.

1.2 Tezin Amacı

Kuvvetli oksidant ve katalizörlerin kullanıldığı ileri elektrokoagülasyon proseslerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar son derece kompleks ve kontrolleri oldukça zor olduğu için optimum işletme şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin arıtımı için hidrojen peroksit ve persülfat oksidanlarının ilave edildiği ileri elektrokoagülasyon prosesleri uygulanacak ve işletme parametreleri optimize edilecektir. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin arıtımında hedef kirletici parametreler olarak KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri seçilecektir. Bu kirleticilerin giderimi üzerine etkin proses değişkenleri cevap yüzey yöntemi kullanılarak modellenerek optimize edilecektir. Optimum proses koşullarında elde edilen maksimum kirletici giderim verimleri için proseslerin enerji ve işletme maliyetleri hesaplanacaktır. Bu çalışmada, sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin ileri EC prosesler ile efektif artımında proses değişkenlerinin optimizasyonu amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma, yüksek inert KOİ ve biyolojik ayrışabilirliği düşük sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin ileri elektrokoagülasyon prosesler ile arıtımını hedeflemektedir. İleri EC prosesler üzerine hidrojen peroksit ve persülfat

oksidanlarının etkisi ve işletme parametrelerinin optimizasyonunu değerlendirilecektir. Bu proseslerin ikinci dereceden kuadratik modellere uyumluluğu ve tekrarlanabilirliği tespit edilecektir. İleri EC proseslerin kirletici giderim verimleri, enerji ve işletme maliyetleri kıyaslanarak uygulanabilirliği belirlenecektir.

2
SIZINTI SUYU

2.1 Sızıntı Sularının Oluşumu ve Karakterizasyonu

Sızıntı sularının oluşumuna temel katkıyı yağmur suları sağlar. Depolama sahasındaki atıklar, çeşitli fiziksel ve kimyasal tepkimeler sonucu ayrışırlar ve yağış suyu atık gövdesinden süzülürken ayrışan atıktaki çözünmüş ve askıda bileşenleri absorbe eder. Yüzey suları, yeraltı sularının akışı ve depo sahasında meydana gelen ayrışma sızıntı suyu oluşumuna katkı sağlar. Atığın sahip olduğu su içeriği ve örtü malzemesinin nem içeriği, oluşan sızıntı suyu miktarına katkı sağlayacaktır. Atık gövdesine giren ve atık gövdesi boyunca taşınan yağmur suyuna, hücrelerde meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlara, depo sahasındaki atığın nem muhtevasına ve atığın sıkıştırılma miktarına bağlı olarak sızıntı suyu miktarı değişiklik gösterir. Sıkıştırılma oranı filtrasyon hızını düşürmekte ve sıkıştırılma oranı yüksek olan atık depolama sahalarında sızıntı suyu oluşumu daha düşüktür. Ayrıca depolama sahasında oluşan buharlaşma da sızıntı suyu oluşum miktarı üzerinde etkilidir.

Sızıntı sularının karakterizasyonu, KOİ, BOİ, BOİ/KOİ oranı, askıda katı madde, amonyak azotu, toplam Kjeldahl azotu, pH, renk, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve ağır metaller gibi ana parametrelerin analizi ile gerçekleştirilir. Kentsel katı atık sızıntı suyu kirleticileri dört grupta incelenebilir;

- Çözünmüş organik madde: KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon), uçucu yağ asitleri, fülvik asit, hümik asit gibi dirençli bileşikler
- İnorganik Makro bileşenler: Ca^{+2} (Kalsiyum), Mg^{+2} (Magnezyum), Na^{+} (Sodyum), K^{+} (Potasyum), NH_4^{+} (Amonyum), Fe^{+2} (Demir), Mn^{+2} (Mangan), Cl^{-} (Klorür), SO_4^{-2} (sülfat) ve HCO_3^{-} (Hidrojen bikarbonat).
- Ağır Metaller: Cd^{+2} (Kadmiyum), Cr^{+3} (Krom), Cu^{+2} (Bakır), Pb^{+2} (Kurşun), Ni^{+2} (Nikel) ve Zn^{+2} (Çinko).
- Ksenobiyotik Organik Bileşenler (XOC): Evsel veya endüstriyel kimyasallardan ileri gelen düşük konsantrasyonlarda bulunan (genellikle 1

mg/l'den düşük), çeşitli aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler, pestisitler ve plastikleştiriciler ihtiva eden bileşikler (Christensen vd., 2001)

Genç sızıntı sularında, BOİ/KOİ oranı, KOİ, BOİ, pH, NH_3-N ve alkalinite gibi parametrelerin değerleri, olgun veya biyolojik arıtma uygulanmış sızıntı sularından çok farklıdır. Genç depolama sahalarında, atıkların nem değeri yüksektir ve atıklar organik madde fermentasyonu gerçekleştirirler. Dolayısıyla yüksek miktarda uçucu yağ asidi meydana gelir. Ortamda uçucu yağ asidi meydana gelmesi pH değerini düşürür ve pH değerinin düşük olması ağır metalleri çözünür forma ulaştırır; buna bağlı olarak ağır metal derişimleri artar. Bu sebeple, genç sızıntı sularının BOİ, KOİ derişimleri yüksek, BOİ/KOİ oranı düşük, NH_3-N azotu ve alkalinite değerleri yüksek, oksidasyon-redüksiyon potansiyelleri ise düşüktür. Genç sızıntı sularının BOİ değerleri 167 ile 36 000 mg/L; KOİ değerleri 730 ile 52 000 mg/L; BOİ/KOİ oranları 0,17 ile 0,85; pH değerleri 5,0 ile 9,3; NH_3-N değerleri 0,3 ile 13 000 mg/L N ve alkalinite değerleri 560 ile 16 800 mg/L CaCO3 değerleri arasında değişmektedir. Uçucu yağ asidi derişimi, BOİ/KOİ oranında olduğu gibi, depo yaşı arttıkça hızla azalmaktadır. Olgun sızıntı suları yüksek KOİ konsantrasyonu, düşük BOİ konsantrasyonu, düşük BOİ/KOİ oranı, yüksek pH değeri (genellikle 7,0'nin üzerinde), oldukça yüksek NH_3-N ve alkalinite değerleri ve yüksek oksidasyon–redüksiyon potansiyeli ile karakterize edilir. Biyolojik arıtma uygulanmış sızıntı suları ise olgun sızıntı sularına benzer karakterdedir. Bunun sebebi, biyolojik arıtma uygulanarak sızıntı suyunun ihtiva ettiği büyük, biyolojik olarak arıtılabilir organiklerin giderilmesidir. Olgun veya biyolojik arıtma uygulanmış sızıntı sularının BOİ değerleri 1 ile 2920 mg/L; KOİ değerleri 207 ile 26 000 mg/L; BOİ/KOİ oranı 0.00 ile 0.17; pH değerleri 6,8 ile 9,0; NH_3-N değerleri 5 ile 3400 mg/L N; alkalinite değerleri 1020 ile 12 300 mg/L $CaCO_3$ arasında değişkenlik göstermektedir. Sızıntı suyu miktarı ve karakteri; atık karakterine, depo sahası dizaynına ve işletme şartlarına ve iklime göre değişiklik gösterir.

Sızıntı sularının arıtımı, katı atık düzenli depolama sahalarındaki en önemli konulardan biridir. Sızıntı suyunun miktarı ve karakteri, arıtma sistemlerinin tasarımında dikkate alınan temel parametrelerdir. Sızıntı suyu oldukça karmaşık yapıda olduğundan tek bir arıtma yöntemiyle arıtılması mümkün değildir. Sızıntı sularının arıtımında, biyolojik prosesler (aerobik, anaerobik), fiziko-kimyasal prosesler (kimyasal arıtma, oksidasyon, adsorpsiyon, ters osmoz, amonyak sıyırma)

ve bu proseslerin birkaçının birlikte kullanıldığı kombine sistemler kullanılmaktadır. Biyolojik arıtım metotları genellikle ilk basamağını oluşturur ve ardından fizikokimyasal prosesler gelir (Bohdziewicz & Kwarciak, 2008). Sızıntı suyu arıtma yöntemleri ve uygulama alanları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri (Tchobanoglous vd., 1993a)

	Arıtma Tekniği	Uygulama Alanı	Yorumlar
Biyolojik Prosesler	Aktif Çamur	Organiklerin giderilmesi	Köpük kırıcı gerekebilir, ayrı bir arıtma gerekebilir.
	Ardışık Kesikli Reaktörler	Organiklerin giderilmesi	Aktif çamur ünitesine benzer, düşük debiler için uygundur
	Havalandırmalı Stabilizasyon Havuzları	Organiklerin giderilmesi	Geniş alan ihtiyacı vardır
	Askıda Film Prosesleri	Organiklerin giderilmesi	Endüstriyel atıksu arıtımında sıklıkla kullanılır.
	Nitrifikasyon, Denitrifikasyon	Organiklerin giderilmesi	Eş zamanlı olarak organiklerin giderilmesinde uygulanabilir
Kimyasal Prosesler	Nötralizasyon	pH kontrolü	Sızıntı suyu çeşitlerinin büyük kısmında sınırlı uygulanabilir
	Çöktürme	Metallerin ve bazı iyonların Giderilmesi	Çamur üretilir, muhtemelen tehlikeli atık olarak giderilmesi gerekir
	Oksidasyon	Organiklerin giderilmesi ve bazı inorganik türlerin detoksifikasyonu	Seyreltik atıklarda çok iyi sonuç verir, klorinin kullanılması klorlu hidrokarbonların oluşmasına sebep olur
Fiziksel İşlemler	Çöktürme/Yüzdürme	Askıda maddelerin giderimi	Yalnız kullanılması sınırlı, farklı bir arıtma sistemiyle birlikte kullanılabilir
	Filtrasyon	Askıda maddelerin giderimi	Son adım olarak kullanışlı

Tablo 2.1 Sızıntı suyu arıtma teknikleri (Tchobanoglous vd., 1993a) (devamı)

Fiziksel İşlemler	Havayla sıyırma	Amonyak veya uçucu organiklerin giderilmesi	Hava kirliliği kontrolü için ekipman gerektirebilir
	Buharla sıyırma	Uçucu organiklerin giderilmesi	Yüksek enerji maliyeti, yoğun buhar ilave arıtma gerektirebilir
	Adsorpsiyon	Organiklerin giderilmesi	Sızıntı suyuna bağlı olarak maliyeti değişkendir
	İyon değiştirme	Çözünmüş organiklerin giderilmesi	Son adım olarak kullanışlı
	Ultra filtrasyon	Bakteri ve yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin giderilmesi	Kirlenmesi nedeniyle sızıntı suyundaki uygulanabilirliği sınırlı
	Ters osmoz	Seyreltik inorganik çözeltilerin giderilmesi	Maliyeti yüksek, ön arıtım gerektirir
	Buharlaştırma	Su içeriğini giderme	Tehlikeli olabilecek çamur oluşabilirliği, kurak bölgeler dışında maliyeti yüksek olabilir ve gaz arıtımı gerektirebilir

2.2 Sızıntı Suyu Membran Konsantresi ve Özellikleri

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran prosesler bu uygulamayı daha da genişleterek, çözünmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirmiştir. Membran proseslerde üç fazdan bahsedilebilir. Bunlar, besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtım, I. fazdaki bir kirleticinin, membran tarafından belli bir oranda tutulması temeline dayanmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru akımın olabilmesi için mutlaka bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir.

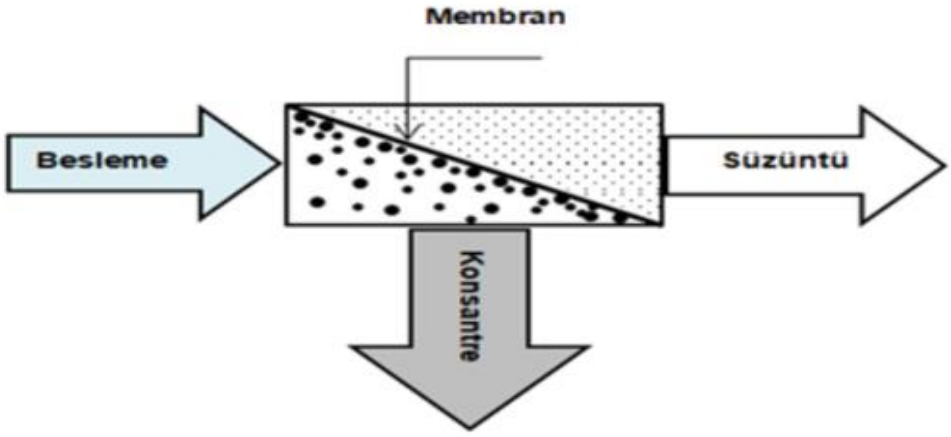
Membranlar sürücü kuvvet tipine göre, basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Çevre Mühendisliğinde, en sık uygulanan yöntem basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar gözenek çaplarına göre;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Osmoz (TO) olarak gruplandırılmaktadır.

Mikrofiltrasyon (MF) membranı, besleme suyunu, askıda katı maddeleri ve bazı kolloid malzemelerinden arıtan bir prosestir (Şekil 2.1). MF membranların NF ve TO membranları öncesinde, ön arıtma olarak kullanılması bir diğer uygulama alanıdır. MF membranlarında membranın direnci düşüktür ve bu sebeple düşük basınç ile işletilmektedir ve ortalama 2 bara kadar olan basınçlarda işletilmektedirler. MF'nin gözenek çapı 0,1 – 10 μm değerleri arasındadır. UF membranlar, 0,1 – 0,01 μm aralığındaki kirleticileri tutmak maksadıyla kullanılır ve tıpkı MF'de kullanıldığı gibi UF membranlarda da yalnızca porlu membranlar kullanılır. Atıksu arıtma uygulamalarında membran performans karakteristikleri Tablo 2.2' de verilmiştir. UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın sürekli olarak temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1 – 10 bar basınç farkı arasında çalışılır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar, ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun sebebi, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır (İ. Koyuncu, 2001). UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1 000 – 100 000 D (Dalton) = kg/kmol arasındadır (Kaleli, 2006). NF, özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır, boşluk çapı açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alırlar. Ters osmozda 150 D (kg/kmol) değerinden daha büyük molekül ağırlıklı organik maddeler tutulabilir. Bu ayırma sınırı nanofiltrasyon membranları için 200 D (kg/kmol) değerinin üstündedir. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen, daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direçten dolayı, MF ve UF' den daha yüksek basınçlarda

işletilirler. Gözenek çapı 0,0005 – 0,007 μm boyutunda olan NF membranları ile 10 – 20 bar arasında çalışılır (Kaleli, 2006; I. Koyuncu & Topacik, 2002a). NF membranların önemi ve farkı iyon seçici membran olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar yüksek oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilmesi önemli oranda anyonun değerliğine bağlıdır. NF membranları ile iki değerlikli iyonların giderimi tek değerlikli iyonların giderimine göre daha yüksek olmaktadır (I. Koyuncu & Topacik, 2002b).

Osmoz olayı, suyun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması sonucu meydana gelir. Farklı konsantrasyonlardaki (veya saf çözücü ve çözelti) iki çözelti yarı geçirgen membran ile ayrıldığı zaman, osmotik basınç yükselir. Örneğin, biri çözücü için geçirgen olmasına rağmen çözeltiye karşı geçirgen olmayabilir. Su osmotik basınç ile osmotik denge sağlanana kadar, saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanması durumunda ise su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçmektedir. Bu olay, yani suyun daha fazla konsantre olan çözeltiden, yüksek basınç ile seyreltilmiş az konsantre çözeltiye doğru akması Ters Osmoz olarak adlandırılır (Mert, 2009). Ters osmoz 0,0001 – 0,001 μm arasındaki partiküllerin tutulmasında ekonomik olmaktadır. TO membranlarında 20 – 100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı TO membranları da kullanılmaya başlanmıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bara kadar düşürülebilmektedir (Kaleli, 2006).



Şekil 2.1 Membran prosesi şematik diyagramı

Tablo 2.2 Atıksu arıtma uygulamalarında membran performans karakteristikleri (Tchobanoglous vd., 1993b)

Membran Prosesi	Gözenek Çapı	Tipik İşletme Aralığı (µm)	Tipik Akı ($L/(m^2d)$)	Tipik İşletme Basıncı (kPa)
MF	Makropor (>50 nm)	0.08-2.0	405-1600	7-100
UF	Mezopor (2-50 nm)	0.005-0.2	405-815	70-700
NF	Mikropor (< 2 nm)	0.001-0.01	200-815	500-1000
TO	Yoğun (< 2 nm)	0.0001-0.001	320-490	850-7000

2.3 Sızıntı Suyu Membran Konsantresi Arıtma Yöntemleri

Basınçlı membran proseslerinin en önemli dezavantajı yüksek maliyeti ve konsantrenin ilave arıtım gerektirmesidir (der Bruggen vd., 2003; Escobar vd., 2005). Membran teknolojilerinin gelişmesi ile proses maliyeti gün geçtikçe düşmektedir. Membran konsantreleri ham besleme suyu konsantresine ilave olarak ön arıtma proseslerinde ilave edilen kimyasalları da içerir. Yüksek oranlarda çözünmüş katı ve toksik bileşikler içerdiği için arıtıma tabi tutulmamış membran konsantreleri çevre için önemli risk teşkil etmektedir.

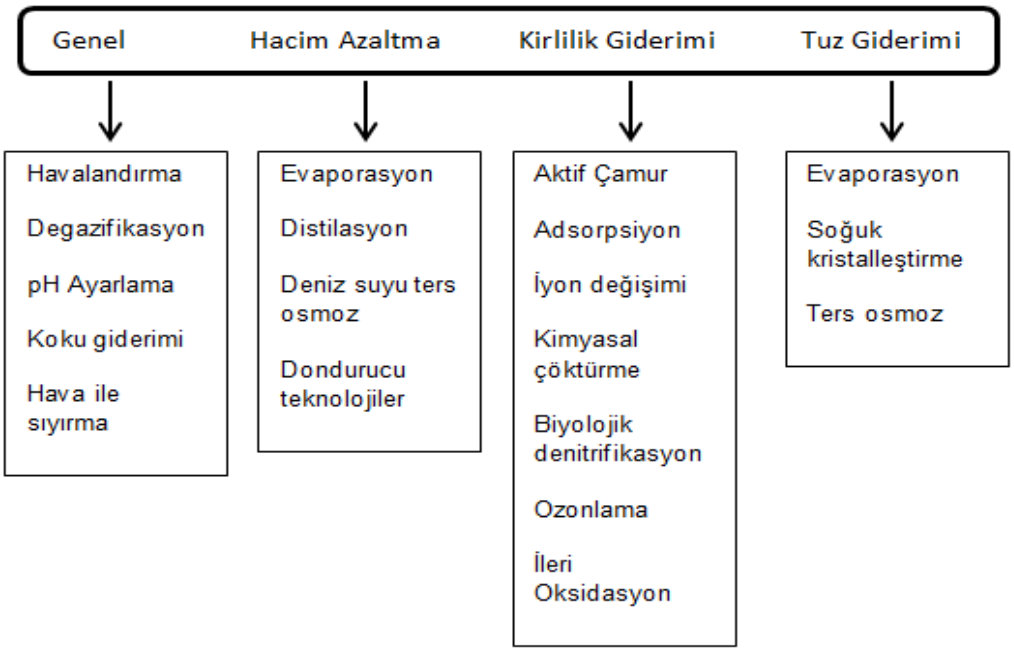
Membran tesislerinde meydana gelen konsantrelerin çok çeşitli bertaraf seçenekleri vardır. Bunlar yüzeysel sulara deşarj, atıksu arıtma tesislerine deşarj, derin kuyu deşarjı, arazi uygulamaları, evaporasyon havuzları ve atıksu buharlaştırıcılardır. Tablo 2.3' te membran prosesleri bertaraf metotları verilmiştir. Nanofiltrasyon ve ters ozmos konsantreleri yönetimi için mevcut uygulamaların değerlendirilmesi, yönetmelikler ve sahaya özel şartlar göz önüne alınmalıdır.

Tablo 2.3 Membran prosesleri bertaraf metotları (Chelme-Ayala vd., 2009b)

Membran Prosesi	**Major Hedef Kirletici**	**Ana Su Kaynağı**	**Konsantre Bertaraf Metodu**
Mikrofiltrasyon	Bulanıklık, protozoa ve bakteri giderimi	Yüzeysel sular	Kanalizasyon, arazi uygulaması
Ultrafiltrasyon	Bulanıklık, organik bileşik, Fe-Mn	Yeraltı suları	Arazi uygulaması, Kanalizasyon
Nanofiltrasyon	Sertlik, çözünmüş katılar, organik bileşikler	Yeraltı suları	Derin kuyu deşarjı, kanalizasyon
Ters Ozmoz	Çözünmüş katılar, su ıslahı	Yeraltı suları	Yüzeysel deşarj, kanalizasyon

Membran konsantrelerinin arıtımı için ise iki seçenek mevcuttur: konsantre hacminin azaltılması ve spesifik kirleticilerin giderimi. Birinci seçenek için genelde evaporasyon havuzları ve distilasyon metotları kullanılırken kirletici giderimi için aktif çamur prosesi, oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon, iyon değişimi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Hacim azaltma sonucu geriye kalan çamur ya da katı atık yeniden kullanımı mümkün değilse düzenli depolama veya yakma tesislerinde

bertaraf edilmektedir. Arıtma sonucu elde edilen atıksular ise yeniden kullanılabilir veya yüzeysel sulara deşarj edilebilir (Chelme-Ayala vd., 2009a; der Bruggen vd., 2003). Şekil 2.2' de konsantre arıtımında kullanılan arıtma seçenekleri verilmiştir.



Şekil 2.2 Membran konsantreleri arıtma seçenekleri

3
ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ

Elektrokoagülasyon prosesi, elektrokimyasal arıtımda kullanılan yaygın bir prosestir. EC prosesi, atıksudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi, böylece stabil çözelti oluşturarak atıksudan ayrılması prensibine dayanır (Öztürk vd., 2013). İlk olarak elektrotlar elektrolit çözeltisi içine daldırılmakta, ardından anota ve katota elektrik akım uygulanmaktadır. Proses sırasında, elektrolit çözeltisi içindeki iyonlar, anot ve katot arasında taşınırken anyonlar yükseltgenmekte, katyonlar ise indirgenmektedir (A. García-García vd., 2015). EC prosesinde elektrokoagülasyonla birlikte elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiği bilinmektedir. Bu durum, giderim verimine olumlu etki etmektedir (Kumar vd., 2004). EC prosesi kimyasal perspektiften şöyle tanımlanabilir; akım uygulanması başladığında anot çözünmekte, bunun sonucunda çok sayıda pozitif değerlikli metal katyonları üretilmektedir. Yerinde üretilen metal katyonları koagülant olarak görev yapmakta, anot yakınlarında metal hidroksit bileşikleri (M(OH)n) oluşturmak için hidrolize olmakta ve kirleticileri floklaştırmaktadır. Eş zamanlı olarak EC prosesinde, katotta meydana gelen reaksiyonlar neticesinde su, H_2' ye indirgenmektedir ve bu dönüşüm flokların flotasyonu için önem arzetmektedir. Böylelikle, kirleticiler çöktürme ve flotasyon mekanizmaları ile giderilmektedir (Deng & Englehardt, 2007; Guo vd., 2022; Panizza & Cerisola, 2009). EC prosesinde sıklıkla kullanılan elektrot türleri suda çözünen alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlardır. Bu elektrotlar ucuz olması, kolay ulaşılabilir olması ve kirletici gideriminde etkili olması gibi nedenlerden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir. Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde meydana gelen reaksiyonlar Denklem 3.1-3.8'de verilmiştir.

Asidik ortamda

$$\text{Anot: } Fe_{(k)} \rightarrow {Fe^{+2}}_{(s)} + 2e^- \tag{3.1}$$

$$\text{Anot: } Al_{(k)} \rightarrow {Al^{+3}}_{(s)} + 3e^- \tag{3.2}$$

Çözelti: $4Fe^{+2}{}_{(s)} + 10H_2O_{(s)} + O_{2_{(g)}} \rightarrow 4Fe(OH)_{3_{(k)}} + 8H^{+}{}_{(s)}$ (3.3)

Çözelti: $Al^{+3}{}_{(s)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow Al(OH)_{3_{(k)}} + 3H^{+}{}_{(s)}$ (3.4)

Katot: $2H^{+}{}_{(s)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2_{(g)}}$ (3.5)

Alkali ortamda

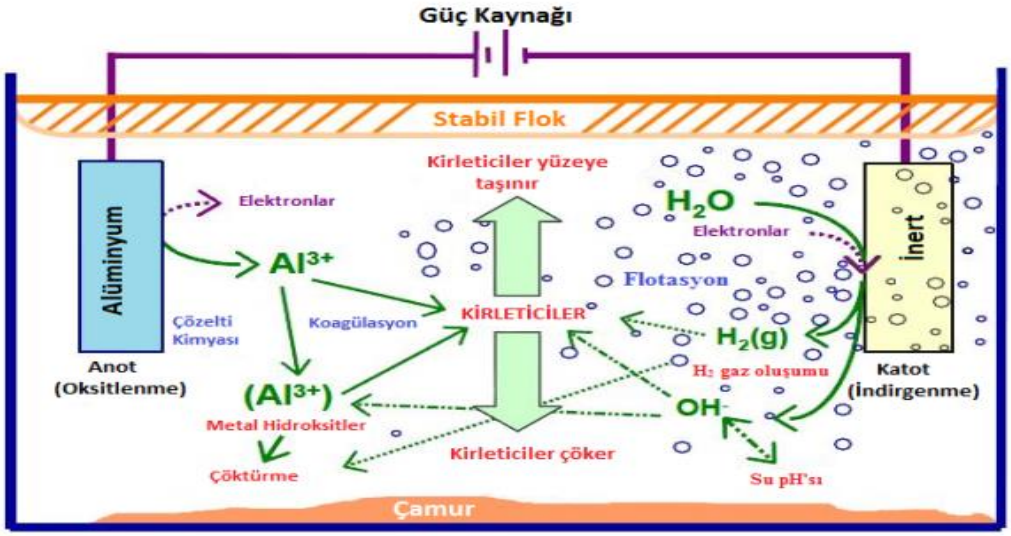
Anot: Denklem 1 ve 2

Çözelti: $Fe^{+2}{}_{(s)} + 2OH^{-}{}_{(s)} \rightarrow Fe(OH)_{2_{(k)}}$ (3.6)

Çözelti: $Al^{+3}{}_{(s)} + 3OH^{-}{}_{(s)} \rightarrow Al(OH)_{3_{(k)}}$ (3.7)

Katot: $2H_2O_{(s)} + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}{}_{(s)} + H_{2_{(g)}}$ (3.8)

EC reaktörü, basit olarak anot ve katot elektrotun bulunduğu elektrolitik hücre ile anot ve katot elektrotların bağlandığı DC güç kaynağından oluşmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde arıtım mekanizması, ortamın kimyasal özelliği, iletkenlik, pH, partikül boyutu, arıtılacak maddenin kimyasal özellikleri ve miktarı tarafından belirlenir. Şekil 3.1' de elektrokoagülasyon prosesi temel bileşenleri ve kirletici giderim mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 3.1 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması (Holt, 2002)

Elektrokoagülasyon hücresinde meydana gelen fizikokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki maddelerle tanımlanabilir:

- Atıksudaki kirleticilerin katodik redüksiyonu
- Kolloidal partiküllerin koagülasyonu
- Çözeltideki iyonların elektroforetik parçalanması
- Elektrotlarda üretilen O_2 ve H_2 kabarcıklarıyla koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu
- Katotta metal iyonların redüksiyonu
- Diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler

3.1 İleri Elektrokoagülasyon Proses Mekanizması

İleri elektrokoagulasyon prosesleri koagulasyon prosesi ile eş zamanlı olarak farklı mekanizmalar ile üretilen serbest radikallerin birlikte görev yaptığı teknolojilerdir. İleri EC prosesleri dışarıdan oksidan, katalizör veya çeşitli aktivatörlerin eklendiği kombine sistemlerdir. Yaygın olarak uygulanan ileri elektrooksidasyon prosesleri sono-elektrokoagülasyon, foto-elektrokosgülasyon, ozon-elektrokoagülasyon, peroksi-elektrokoagülasyon olarak sayılabilir. Son zamanlara peroksit, persülfat gibi kuvvetli oksidantların ilave edildiği ve elektrolitik yolla aktive edilerek tek başına elektrokoagülasyon prosesi ile elde edilen kirletici giderim veriminden daha yüksek verimlerin elde edildiği ileri oksidasyon prosesleri de özellikle dirençli organik kirletici gideriminde uygulanmaya başlanmıştır. İleri elektrokoagülasyon proseslerinde ortaya çıkan oksidant türlerinin kirletici giderim verimini arttırması iki yoldan gerçekleşmektedir: (i) kimyasal oksidasyon ile anotta meydana gelen metal çözülme ivmesinin artması (ii) radikal türlerin oksidasyon potansiyeli ile organik kirletici gideriminin artması (Garcia-Segura, Eiband, vd., 2017). Organik maddelerle kompleks oluşma mekanizması, inorganik maddelerle kompleks oluşma mekanizmasına benzer. Ancak, bu durumda organik kirletici bir ligand görevi görürerek, fonksiyonel gruplar tarafından metalik merkeze koordine edilir ve pıhtılaştırıcılarla çöker (Tegladza vd., 2021a). Yük nötralizasyon mekanizmasında pıhtılaştırıcılar yük kalkanı görevi görür, böylece kirleticilerin çift katmanı sıkıştırılır ve agrega oluşumu ile çökelme desteklenir (Garcia-Segura, Ocon, vd., 2017). EC işlemi sırasında herhangi bir oksidantın eklenmediği

koşullarda da serbest radikal oluşumu gözlenmektedir. Ancak oksidan ilavesi olmadığında hidroksil radikali gibi serbest radikal oluşumu son derece düşüktür. Hidroksil radikalleri, uzun zincirli molekülleri kısa zincirli moleküllere parçalayarak organik maddeleri oksitler ve organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu sonucunda kısa zincirli moleküller kimyasal olarak karbondioksit, su ve inorganik moleküllere parçalanır. Bu bozulmaya mineralizasyon denir. Kısa zincirli moleküller, uzun zincirli moleküllere kıyasla floklar tarafından daha kolay adsorbe edilir ve kompleksler oluşturur. EC işlemi sırasında oluşan serbest radikaller aynı zamanda oksihidroksit floklarının adsorpsiyon aktivitelerini de destekler. Böylece organik kirletici giderim verimliliği artar (Tegladza vd., 2021b). Bir anot ve bir katottan oluşan elektrolitik reaktörde, akımın uygulanması sonucu anotta meydana gelen oksidasyon, elektrokimyasal olarak çözünür ve metal iyonları çözeltiye karışır (A. García-García vd., 2015). Anot olarak Al kullanılırsa Denklem 3.9' da verilen reaksiyon meydana gelir (Galvão vd., 2020).

$$Al_{(k)} \rightarrow Al^{+3}_{(suda)} + 3e^{-} \tag{3.9}$$

Suyun anodik oksidasyonundan hidrojen iyonları (H^{+}) ve oksijen gazı oluşur (Denklem 3.10). Aynı zamanda suyun katodik indirgenmesinden hidrojen gazı ve hidroksit iyonları (OH−) oluşur (Denklem 3.11) (Al-Shannag vd., 2013).

$$2H_2O_{(s)} \rightarrow 4H^{+}_{(suda)} + O_{2(g)} + 4e^{-}(\text{anot}) \tag{3.10}$$

$$2H_2O_{(s)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}(\text{katot}) \tag{3.11}$$

Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşan Al^{+3} ve OH^{-} reaksiyona girerek $Al(OH)_3$' ü oluşturur (Denklemler 3.12 ve 3.13). Ortaya çıkan $Al(OH)_3$, askıdaki katıların ve kirleticilerin istikrarsızlaştırılmasında etkilidir. Kararsızlaştırmada yer alan mekanizmalar karmaşık oluşum, elektrostatik çekim ve ardından pıhtılaşma, çökelme veya yüzdürmedir.

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \text{alkali koşullar} \tag{3.12}$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+} \text{asidik koşullar} \tag{3.13}$$

Ortamda Cl^{-} iyonları varsa elektrik akımı uygulanması sonucu Cl^{-} iyonları Cl_2 gazına dönüşür (Denklem 3.14). Ortaya çıkan Cl_2 gazı, çözelti pH denklemleri (3.15

ve 3.16) ile ilgili olarak HClO veya ClO^- oluşturmak üzere suyla reaksiyona girer. Ortaya çıkan her iki oksidan da güçlü oksidanlardır (Galvão vd., 2020).

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (3.14)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad (3.15)$$

$$HClO \leftrightarrow ClO^- + H^+ \quad (3.16)$$

Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde hidroksil radikali oluşumu doğrudan anot yüzeyindeki üretimle ilgilidir. Miller & Valentine (1999) tarafından önerilen reaktif oksijen türlerinin reaksiyonları Denklem 3.17-3.22' de verilmiştir (Garcia-Segura, Eiband, vd., 2017).

$$M + H_2O_2 \rightarrow M^+ + {}^{\cdot}OH + OH^- \quad (3.17)$$

$$M^+ + H_2O_2 \rightarrow M + H^+ + HO_2^{\cdot} \quad (3.18)$$

$$M^+ + HO_2^{\cdot} \rightarrow M + H^+ + O_2 \quad (3.19)$$

$$M + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow M^+ + H_2O_2 \quad (3.20)$$

$$M + {}^{\cdot}OH \rightarrow M^+ + OH^- \quad (3.21)$$

$$H_2O_2 + e^- + H^+ \rightarrow H_2O + {}^{\cdot}OH \quad (3.22)$$

Hidroksil radikalleri ile organik maddeler arasında aşağıdaki zincir reaksiyonlar meydana gelir.

$$RH + OH^{\cdot} \leftrightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad (3.23)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \leftrightarrow ROO^{\cdot} \quad (3.24)$$

$$ROO^{\cdot} + RH \leftrightarrow ROOH + R^{\cdot} \quad (3.25)$$

İleri elektrokoagulasyon prosesinde kirletici giderim verimini arttırmak için ilave edilen oksidantların bir diğeri hidroksil ve sülfat radikali oluşumu sağlayan persülfattır. Elektrokoagülasyon prosesinde sisteme uygulanan akım persülfat oksidantını aktive ederek persülfata oranla daha yüksek redoks potansiyeline sahip sülfat radikallerinin oluşumuna imkan vermektedir. Meydana gelen sülfat

radikalleri daha sonra daha yüksek redoks potansiyeline ve daha az seçicilik özelliğine sahip hidroksil radikalleri oluşumunu başlatır (Yu vd., 2016; Zhou vd., 2018). Elektropersülfat olarak adladırılan demir elektrotların kullanıldığı ve persülfatın ilave edildiği ileri elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrotlardan elektrik akımı yardımıyla demir elde edilmesi sonucu persülfatın aktivasyonu sağlanmaktadır (Eşitlik 3.26-3.27). Proseste kimyasal ve anodik reaksiyonlar ile sülfat radikalleri elde edilmektedir ve daha fazla persülfat aktivasyonu için Fe^{+3} katotta rejenere edilmektedir (Silveira vd., 2017).

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{+2} + e^{-} \tag{3.26}$$

$$Fe^{+2} + S_2O_8^{-2} \rightarrow Fe^{+3} + SO_4^{\cdot -} + SO_4^{-2} \tag{3.27}$$

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2} \tag{3.28}$$

Asidik şartlar altında serbest sülfat radikallerinin oluşumu protonlar tarafından kataliz edilebilir (Eşitlik 3.29-3.30). Eşitlik 3.31' de görülen sülfat- H_2O reaksiyonu sonucu, hidroksil radikalleri ve eşitlik 3.32' de görülen sülfat ve hidroksil radikallerinin zincir reaksiyonları sonucu ve peroksimonosülfat oksidantı (HSO_5^-) oluşum görülebilir.

$$S_2O_8^{-2} + H^{+} \rightarrow HS_2O_8^{-} \tag{3.29}$$

$$HS_2O_8^{-2} \rightarrow SO_4^{\cdot -} + SO_4^{-2} + H^{+} \tag{3.30}$$

$$SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^{+} + SO_4^{-2} \tag{3.31}$$

$$SO_4^{\cdot -} + HO^{\cdot} \rightarrow HSO_5^{-} \tag{3.32}$$

Proses sonucu elektrokimyasal olarak oluşan metal hidroksitler çökerek çamur oluştururlar. Anot ve katotta meydana gelen demir çamuru oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlar Eşitlik 3.33-3.35' de verilmiştir.

Anot:

$$Fe^{+2}_{(suda)} + OH^{-}_{(suda)} \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} \tag{3.33}$$

Katot:

$$2H_2O_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2OH_{(suda)} + H_{2(g)} \quad (3.34)$$

Tüm proses:

$$Fe_{(k)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} + H_{2(g)} \quad (3.35)$$

Elektro kimyasal reaksiyon esnasında elektrotarda çözünerek suya geçen demir konsantrasyonu arttıkça persülfat bozunma oranı da artış gösterir. Çözeltide demir konsantrasyonlarıın artması ikincil reaksiyonların ortaya çıkmasına yol açar (Eşitlik 3.36).

$$Fe^{+2} + SO_4^{-} \rightarrow SO_4^{-2} + Fe^{+3} \quad (3.36)$$

3.2 İleri Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Faktörler

3.2.1 pH

EC prosesi verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri, atıksuyun pH değeridir ve akım değerine bağlı olarak da farklılık göstermektedir. Yüksek akım uygulanan proseslerde, atıksuya daha fazla elektrik akımı geçmekte ve suyun indirgenmesi nedeniyle hidroksil iyonu miktarı da artmaktadır; bunun sonucunda ortam pH değeri de artmaktadır (Liu vd., 2010a; Ricordel & Djelal, 2014). EC prosesinde seçilen pH değerine ve kullanılan elektrota göre meydana gelen bileşikler de farklılık göstermektedir. Al elektrotlar kullanıldığında pH değeri 4-9 aralığında $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_3$ and $Al_{13}(OH)_{32}^{+7}$ bileşikleri meydana gelmektedir (Liu vd., 2010b). Bu pH değerinde oluşan bileşiklerin yüzeyi daha fazla pozitif yüklüdür ki bu durum adsorpsiyon, elektrokimyasal nötralizasyon ve kesintisiz reaksiyon için daha uygundur. pH>10 $Al(OH)^{-4}$ dominant türdür ve bu pH değerlerinde koagulasyon etkisi ani olarak düşmektedir. Düşük pH değerlerinde ise Al^{+3} dominant tür olup Al^{+3} koagulasyon etkisi yoktur (Fernandes vd., 2015).

L. Hu vd. (2017a) yaptıkları bir çalışmada hümik asit ve organik madde gideriminde, Al flokları yapısı üzerinde, pH ve akım yoğunluğu etkisini araştırmışlardır. Organik madde ve hümik asit gideriminde etkin mekanizmalar yük

nötralizasyonu ve adsorpsiyon olup bu çalışmada giderim verimlerinin hafif asidik pH aralığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu pH değerlerinde, Al flokları daha güçlü yük nötralizasyonuna sahiptir ve adsorpsiyon yeteneği daha güçlüdür. Düşük başlangıç pH değerlerinde floklar daha fazla BET yüzey alanına, daha gözenekli yüzey yapısına ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Çalışmada, floklar ile humik asit adsorpsiyonunun, pH değeri arttıkça azaldığı, hafif asidik değerlerde nötral değerlere oranla daha yüksek olduğu, en düşük adsorpsiyon kapasitesinin alkali şartlarda olduğu raporlanmıştır. Dahası, çalışmada oksidant olarak hidrojen peroksit ilave edilmiştir ve hidrojen peroksitin dekompozisyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli pH arttıkça düşmektedir. pH değeri 5'in üzerinde olduğunda, Hidrojen peroksit kararsız hale geçerek su ve oksijene dönüşmektedir. pH değeri 7'yi geçtiğinde, hidroksil radikalleri hızla, çok daha düşük reaksiyon hızına sahip olan $\cdot O^-$ radikallerine dönüşmektedir. pH kuvvetli alkali şartlara yükseldiğinde ortamda H^+ olmadığı için hidrojen peroksitin dekompozisyonu gerçekleşmemektedir ve hidroksil radikali oluşumu da düşmektedir (Bazrafshan vd., 2022).

3.2.2 Oksidan İlavesi

Elektrokoagülasyon proseslerinin oksidan ilavesi ile iyileştirildiği proseslerde yaygın olarak hidrojen peroksit, peroksidisülfat, peroksimonosülfat gibi hidroksil ve sülfat radikalleri kaynağı olan oksidanlar kullanılmaktadır. Bu oksidanların EC prosesine katkısı sağladıkları oksidasyon potansiyelidir. Böylece EC prosesine ikinci bir mekanizma kazandırmış olurlar.

EC prosesinde hidrojen peroksit kullanıldığında elektriksel aktivasyon ile daha yüksek serbest oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Hidroksil radikali su arıtımında oksidasyon potansiyeli 2,8 V (pH 0) ile 1,95 V (pH 14) arasında değişen oksidasyon potansiyeline sahip en reaktif oksitleyicidir. $OH\cdot$ seçici özellik göstermez ve çok sayıda kirletici türüyle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Organik madde ile reaksiyonda karbon merkezli radikaller ($R\cdot$ veya $R\cdot$-OH) oluşur. Bu karbon merkezli radikaller oksijen varlığında organik peroksil radikallerine ($ROO\cdot$) dönüşür. Tüm radikaller daha sonra H_2O_2 ve süperoksit ($O_2\cdot$-) gibi daha reaktif türlerle birlikte reaksiyona girerek organik bileşiklerin kimyasal ayrışmasını ve mineralizasyonunu sağlar. Hidroksil radikalleri yarı ömrü çok kısa olduğu için H_2O_2, O_3 gibi oksitleyici ajanlar, UV veya ultrases veya Fe^{+2} gibi

katalizörlerin kullanıldığı farklı metotlar yardımıyla sadece yerinde üretilebilirler (Deng & Zhao, 2015b).

PS ve PMS ile desteklenen EC proseslerinde pH değişimlerine de bağlı olarak hidroksil ve sülfat radikalleri eş zamanlı oluşabilmektedir. Böylece EC prosesi yüksek oksidasyon potansiyeline sahip iki farklı radikal türü ile daha etkin kirletici giderimi sağlayabilmektedir. Sülfat radikalleri bazlı ileri arıtma prosesleri yüksek redoks potansiyeli (2,5–3,1 V), geniş pH aralığında etkinliği ve hidroksil radikallerine oranla daha uzun ömre sahip olması (30–40 μs vs 20 ns) avantajları sebebiyle ileri arıtma proseslerinde dikkat çekmektedir (Ghanbari & Moradi, 2017a; P. Hu & Long, 2016b; Wang & Wang, 2018). Sülfat bazlı ileri arıtma prosesleri kaynakları olarak peroksimonosülfat (PMS, HSO_5^-) ve peroksidisülfat (PS, $S_2O_8^{-2}$) yaygın olarak kullanılmaktadır. PMS elde etmek için oxone ($2KHSO_5 \bullet KHSO_4 \bullet K_2SO_4$), PS elde etmek için ise genellikle sodyum persülfat ($Na_2S_2O_8$) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda PMS'nin asimetrik karakterinden dolayı PS'ye oranla daha kolay aktive olduğu raporlanmıştır (H. Lin vd., 2019). Sülfat radikalleri PMS ve PS'nin ısı, metal iyonları, UV, metal oksitler gibi çeşitli metotlarla aktivasyonu sonucu oluşmaktadır (Ding vd., 2013b; L. Hu vd., 2017b; Wang & Wang, 2018).

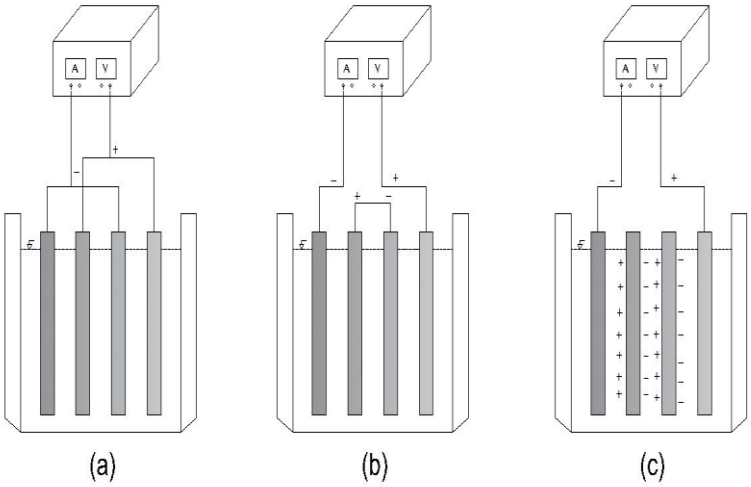
Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde bozunma mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri elektrot malzemesidir. Özellikle de anot malzemesi, elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun temelini oluşturmaktadır (Fu vd., 2023).

3.2.3 Elektrot Malzemesi ve Konfigürasyonu

EC prosesinde metal türlerinin özelliklerini ve bulanıklığa sebep olan partiküllerin stabilizasyonunu büyük ölçüde anot malzemeleri belirlemektedir. Benzer şekilde EO prosesinde oksidatif türler ve miktarları ayrıca kirleticilerin anotla verebilecekleri reaksiyonlar da anot malzemesine bağlıdır. Bunlara bağlı olarak EC prosesi ile kirleticilerin giderimi kirletici türü ve reaksiyon ortamının pH'ına; EO prosesinde ise anotta üretilen oksidatif türlere ve miktarına bağlıdır (Tanti & Patel, 2023). Ayrıca yüksek anot verimliliği sebebiyle daha yüksek oksidasyon kapasitesiyle birlikte anot yüzeyinde organik ve inorganik kirlilik birikeceği için anot verimliliği zamanla azalmaktadır.

Genellikle EC prosesinde Al^{3+} 'ün yüksek koagülasyon verimliliği sayesinde alüminyum elektrotlar tek başına veya demir plakalarla birlikte uygulanabilmektedir. Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonları bulunduğunda, katot malzemesinin paslanmaz çelik olması önerilmektedir.

Seçilen elektrot tipi, EC prosesinde arıtım verimini etkileyen parametrelerin en önemlisidir. Farklı elektrot tipleri kullanıldığı proseslerde gerçekleşen reaksiyonlar ve giderim verimleri farklılık göstermektedir. Elektrotların reaktör içerisinde yerleştirilme şekilleri, en az proses süreçlerinde uygun elektrot seçimleri kadar önemlidir. Bu yerleşim yatay ve dikey olabileceği gibi, elektrotlar monopolar veya bipolar olarak kullanılabilir ayrıca seri veya paralel bağlanabilir. Bu elektrot yerleşim şekilleri, kirletici giderim verimlerini oldukça etkilemektedir (Şekil 3.2). Güç kaynağının (+) ve (-) uçlarının elektrotlara sırasıyla bağlandığı sistemler, paralel bağlı monopolar sistemlerdir. Bu sistemde her bir elektrot anot ve katot olarak davranmaktadır. Bu sayede, seri bağlantıya oranla daha düşük potansiyel farka ihtiyaç duyulmaktadır. Seri bağlı monopolar sistemde, iç elektrotlar bir iletken vasıtasıyla birbirlerine bağlanırken, sadece dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanır. Böylece sistemdeki her bir elektrot, anot ya da katot olarak görev almaktadır. Seri bağlı bipolar sistemde ise, iç elektrotların güç kaynağı ile veya kendi aralarında hiçbir bağlantıları yokken, dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanır. Bu sistemde, içteki elektrotların bir yüzeyi (+) yüke sahip iken, bir yüzeyi de (-) yüke sahiptir yani bipolardır ve sistemde sadece dıştaki elektrotlar anot ve katot olarak yani monopolar olarak görev yapmaktadır.



Şekil 3.2 Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot bağlantı sistemleri (a) Paralel bağlı monopolar sistem (b) Seri bağlı monopolar sistem (c) Seri bağlı bipolar sistem

3.2.4 Uygulanan Elektrik Akımı

EC prosesinde proses verimini etkileyen temel bileşen uygulanan elektrik akımıdır. Uygulanan elektrik akımı, reaksiyon kinetiklerini ve enerji tüketim miktarını önemli oranda etkilemektedir. Uygulanan akım arttıkça elektrotların anodik çözünme derecesi artmakta, daha fazla hidroksit flokları oluşmakta ve daha yüksek miktarda kirletici giderimi sağlanmaktadır. Diğer yandan akım miktarı arttıkça kabarcık oluşum hızı artmakta, oluşan kabarcık boyutu küçülmekte ve H_2 flotasyonu ile giderilen kirletici miktarı da artmaktadır (Ghanbari vd., 2020; Orkun & Kuleyin, 2012). Ancak uygulanan akım değeri ile kirletici giderim verimleri orantılı olarak artmamaktadır. Belli bir değerin üzerinde akım değeri artsa da kirletici giderim veriminde artış önemsenmeyecek kadar düşük olmaktadır. Bu nedenle yüksek akım değerleri uygulaması ancak enerji tüketimini dolayısıyla da proses maliyetlerini arttırmaktadır (Deng vd., 2020). Ayrıca yüksek akım değerlerinde rekabetçi elektrot reaksiyonları ve yan reaksiyonlar da artmaktadır. Eşitlik 3.37-3.38 ve 3.39' de verilmiş olan bu reaksiyonların hız sabitleri çok yüksek olup ana reaksiyonları inhibe edebilmektedir. Dolayısıyla hidroksil radikalleri organik madde ile reaksiyona girmek yerine kendisi ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girdiği için giderim verimleri de beklenenden düşük olmaktadır.

$$\cdot OH \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (3.37)$$

$$2 \cdot OH \rightarrow H_2 + O_2 \quad (3.38)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \; k = 2.7 * 10^7 M^- S^- \quad (3.39)$$

$$Fe^{+2} + \cdot OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^- \; k = 3.2 * 10^8 \, M^- S^- \quad (3.40)$$

Yüksek akım değerlerinde, mutlaka göz önünde bulundurulması gereken bir diğer nokta anotta meydana gelen ve kirletici giderim verimlerini etkileyen rekabetçi reaksiyonlardır. Düşük akım uygulamalarında, sadece Al çözünmesi gerçekleşirken yüksek akım uygulamalarında her iki proses rekabet etmekte ve sonuç olarak alüminyum çözünme oranı düşmektedir (Barrera-Díaz vd., 2014; A. García-García vd., 2015; Tegladza vd., 2021b). Dolayısıyla giderim verimleri de düşmektedir. Katotta ise hidrojen üretim reaksiyonları ve oksijen indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Rekabetçi reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Anot reaksiyonları:

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^- \quad (3.41)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \; (OER) \quad (3.42)$$

Katot reaksiyonları:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \; (HER) \quad (3.43)$$

$$2O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \; (ORR) \quad (3.44)$$

3.2.5 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin türü ve konsantrasyonu elektrokimyasal arıtmada birçok parametre için belirleyici bir faktördür. Kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu giderim verimini ve enerji ihtiyacını büyük oranda etkilemektedir. Farklı kimyasal türlerinin ise elektrokimyasal yöntemlere karşı çeşitli reaktiviteleri bulunmaktadır. Bazıları nispeten kararlı yapıda olmakla birlikte oksitlenmeleri zordur. Bazılarıysa aktif kimyasal özelliklere sahiptir ve tamamen mineralize edilebilmektedir.

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun artmasıyla kirletici giderimi arasında ters orantı vardır. Proses boyunca akım yoğunluğunun değişmediği kabul edilirse üretilen metal iyonlarının miktarı da sabit kalmaktadır. Bu nedenle başlangıç kirletici madde konsantrasyonu arttıkça üretilen metal hidroksit miktarı yeterli olmamakta ve giderim verimi düşmektedir.

Asfaha vd. (2022) yaptıkları bir çalışmada pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının hibrit elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon yöntemleri ile arıtılmasını araştırmışlardır. Elektrokoagülasyon prosesinde boya konsantrasyonu 433 mg/L'den 767 mg/L'ye çıktığında renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %76,82' den %71,21'e ve %70'ten %59'a düşmektedir.

Mehrkhah vd. (2023) çeşitli atıksu kaynaklarının elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılmasında enerji ihtiyaçlarının azaltılması üzerine işletme parametrelerinin etkisini araştırılmışlardır. Çalışmada düzenli depolama atıksuyu, boyama atıksuyu, deniz suyu, gemi yağlı atıksuyu kullanılmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu yüksek atıksularda yüksek giderim oranlarına ulaşmak için daha fazla reaksiyon süresine ihtiyaç duyulduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın yüksek KOİ konsantrasyonlarına sahip atıksuların arıtılmasında düşük KOİ konsantrasyonlarına sahip atıksu kaynaklarına göre daha az enerji ihtiyacı duyduğu görülmüştür. Düzenli depolama sahası atıksuyu BDD anotlar kullanılarak 180 dakika boyunca toplam 192,7 kWh/m^3 enerji girdisi ile elektrooksidasyon prosesine tabii tutulmuştur. KOİ değeri %93,5'lik verimle 4450 mg/L'den 300 mg/L'ye düşürülmüştür. Gemi yağlı atıksu ise yine BDD anotlar kullanılarak 120 dakika boyunca 371,7 kWh/m3 girdisi ile prosese tabii tutulmuştur. Sonuçta %99'luk giderim oranı ile KOİ değeri 2460 mg/L'den 24 mg/L'ye düşürülmüştür.

3.2.6 Atıksu İletkenliği

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin yüksek verimler ile işletilebilmesi suyun iletkenlik değerine bağlıdır. Suda bulunan iyon ve çözünmüş maddelerin elektriksel akımı taşıma yeteneği iletkenlik olarak ifade edilmektedir. Genellikle herhangi bir su kaynağına NaCl ilavesi ile iletkenlik değeri yükseltilmektedir (AlJaberi vd., 2022). Sudaki HCO3- ve SO4- gibi iyonların varlığı Ca^{2+} ve Mg^{2+} çökelmesine ve elektrotlar üzerine yapışarak çözünmeyen bir birikimin tabakası oluşmasına sebep

olmaktadır. Dolayısıyla akım verimliliği düşmektedir. Klorür iyonları ise bu iyonların olumsuz etkilerini azaltmaktadır.

Suyun iletkenlik değeri elektrokimyasal reaksiyonların hızını etkilemektedir. İletkenlik değeri arttıkça reaksiyon hızı artmakta dolayısıyla proses verimliliği artmaktadır. Ayrıca elektrot yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile iyonlar elektrot yüzeyine adsorplanarak çözeltiden ayrılmaktadır. Böylece uygun bir iletkenlik değeri ile elektrokimyasal arıtmanın verimliliği arttırılabilir.

3.2.7 Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresi, ileri EC prosesinde aktif olan iki mekanizma üzerinde de etkilidir. Birinci mekanizma olan koagülasyon mekanizmasında reaksiyonun süresi uzadıkça elektrotlardan çözünen koagülant miktarı artmakta, bunun sonucunda kirletici arıtım verimleri de yükselmektedir. Elektrotlardan yeterli miktarda koagülant çözünerek suya karıştığında, askıdaki metalik hidroksitlerin çift katmanı azaltılacak ve daha sonra kararsız hale getirilecektir. Süre arttıkça elektrotlardan ayrılan metal iyonları ve hidroksil daha fazla hidroksit flokları oluşturacak ve bu floklar daha fazla kirletici partikülü adsorplayacaktır (Drouiche vd., 2009). İkinci mekanizma olan oksidasyon prosesinde ise reaksiyon süresi hem direkt hem de indirekt oksidasyon üzerinde etkilidir. Özellikle dirençli kirleticilerin tam degradasyon için daha uzun reaksiyon sürelerine gereksinim vardır. Reaksiyon süresinin yeterli olmadığı durumlarda doğrudan ve dolaylı oksidasyon tamamlanmayacağından dolayı dirençli organik madde mineralizasyonu da tamamlanamayacaktır. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi önemli oranda dirençli kirletici içeriğine sahiptir. O nedenle, reaksiyon süresi arttıkça giderim verimleri de artmaktadır.

4
VERİ ANALİZİ VE OPTİMİZASYON

4.1 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Bilimsel çalışmaların gerçekleştirilmesinde ve incelenmesinde, proses üzerinde etkili olan faktörlerin tespit edilmesi, bu faktörlerin birbiriyle ve sonuç ile arasındaki ilişkilerin anlamlandırılabilmesi ve modellenmesi için optimizasyon çalışmaları çok önemlidir. Optimizasyon işlemi; bir proses için belirtilmiş olan yanıtlar ışığında bağımsız değişkenlerin birbirine ve sonuca olan etkileri belirlenerek yapılan çalışmaların tamamını kapsar. Bunun sonucunda açığa çıkarılan matematiksel modeller, prosesler hakkında deneme çalışmalarından önce tahminler yapmak ve sistem tasarımları için önem teşkil etmektedir. Bu optimizasyon çalışmalarından yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)'dir.

CYY' de prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişkenler (yanıtlar) ve bağımlı değişkenler (sonuçlar) olarak ele alınmaktadır. Temel olarak CYY, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için matematiksel ve istatistiksel teknikleri birlikte kullanarak prosesin modellenmesi ve optimize edilmesinde kullanılan verimli bir tekniktir. Optimizasyon çalışmalarında geleneksel yaklaşım olarak kullanılan tek faktörlü yöntemde, optimal şartları elde edebilmek için bir değişkenin etkisi incelenirken diğer değişkenler sabit seviyede tutulmaktadır. Bu sebeple deney sayısı, maliyet ve süre artmaktadır. Buna karşın, CYY minimum sayıda deney yaparak ana faktörleri ve faktörler arası ilişkileri hesaba katarak, değişkenler ve yanıtlar arasındaki nedensel ilişkiyi açıklığa kavuşturmaktadır. Özetle bu yöntem, daha hızlı, ekonomik ve verimli olması ve birden fazla değişkenin eş zamanlı optimizasyonuna olanak tanıması sebepleriyle son derece avantajlıdır (L. Zhang vd., 2023).

Çevre mühendisliği uygulamalarında, özellikle sulardan belirli kirletici parametrelerin gideriminde sıklıkla kullanılan CYY şu adımlardan oluşmaktadır (D. Ozonur, 2019):

- Bağımsız değişkenlerin belirlenerek aralıkların oluşturulması,
- Deney tasarımı ve uygulanması,

- Doğrusal regresyon model uygunluğu tespiti ve modelin oluşturulması,
- Optimum deney parametrelerinin belirlenmesi,
- Model grafiğinin çizilmesi.

4.1.1 Box – Behnken Dizayn

Box-Behnken dizaynı (BBD); özellikle deneylerdeki girdi faktörleri ile yanıt arasında, neden sonuç ilişkisi kurmak ve sonuçları analiz ederek tahmine dayalı bir model oluşturarak yanıtı optimize etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yanıt yüzey metodu tasarımıdır. BBD üç seviyeli tamamlanmamış faktöriyel tasarımlara dayanan, dönebilen ikinci dereceden tasarımların bir sınıfıdır. BBD, 3 ile 21 arasındaki faktörler için kullanılmakla birlikte yanıt yüzeyini oluşturmak için üç seviyeye ihtiyaç duymaktadır. (-1, 0, +1). Merkez noktalar 0 ile işaretlenir ve ikinci dereceden model terimleri oluşturarak faktörler arasındaki ikinci dereceden etkileşim etkisini analiz etmektedir.

BBD, en az deney sayısı ile maksimum verim elde etmek amacıyla cevap yüzey metodları arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Merkezi kompozit, Doehlert, üç seviyeli tam faktöriyel tasarım ve BBD yöntemleri karşılaştırıldığında BBD ve Doehlert matrisinin merkezi kompozit tasarımdan biraz daha verimli olduğu görülmüştür. BBD' nin bir diğer avantajı, bütün faktörlerin aynı anda en yüksek veya en düşük seviyelerde olduğu kombinasyonları içermemesidir (Ferreira vd., 2007).

4.1.2 Deneysel Tasarım

Kesikli deneysel çalışmalar için deney sayısını azaltarak parametreler arasındaki ilişkiyi belirlemeye ve etki düzeylerini ölçmeye yardımcı olan tasarım modeli BBD kullanılmaktadır. Box Behnken dizayn yöntemi faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel içermeyen bir kuadratik dizayn metodudur. Bu dizayn yönteminde deneysel noktalar herhangi iki faktör arasında oluşturulan köşelerin orta noktalarında yer almaktadır (Rumky vd., 2018; Wu vd., 2010). BBD, Merkezi kompozit dizayn veya fraksiyonel faktöriyel merkezi kompozit dizayn yönetimine oranla daha az sayıda deney seti gerektirmektedir. BBD' ye göre yürütülecek deney seti sayısı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla belirlenmektedir (Thirugnanasambandham vd., 2016):

$$N = 2K\ (K-1) + C_0 \tag{4.1}$$

Burada K faktör sayısı ve C_0 merkez nokta sayısıdır.

Bu tasarımın kullanılması, işlem parametrelerinin etkisini anlamak ve optimum koşulları belirlemek için faydalıdır. Eşitlik 4.2' de cevaplar ve proses parametreleri arasındaki ilişkiyi gösterilmektedir.

Genel cevap yüzey fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$M = f(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_k) \pm \delta \tag{4.2}$$

Bu model tüm sistemi (M), belirli girdi veya faktörlerin (x_1, x_2, ..., x_k) fonksiyonu olarak ifade etmektedir. δ sembolü genellikle belirsizlik veya istatistiksel hata miktarını, f ise cevap fonksiyonunu temsil etmekle birlikte bu tür bir denklem, cevap yüzeyi analizinde kullanılan istatistiksel modellerin bir örneğidir. Bu modeller, çeşitli faktörlerin veya değişkenlerin bir proses veya sistemin cevabı üzerindeki etkisini anlamak için kullanılmaktadır.

Kuadratik eşitlik modeli Eşitlik 4.3'de gösterilmektedir.

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

Eşitlikte M cevap, x_i girdi faktörleri, ω_0 model sabiti, ω_{ii} (i=1,2,….k), ω_{ij} (i=1,2,…k; j=1,2,…k) interaktif katsayılar, k faktör sayısı ve δ_r ise istatistiksel hatayı temsil etmektedir.

Box-Behnken dizaynı, bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmek ve deneysel parametreler ile proses optimizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Proses optimizasyonu üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk olarak, proses üzerinde etkili olan faktörlerin ve değişkenlerin belirlenmesi amacıyla ön çalışmalar yapılmaktadır. İkinci aşamada, toplanan verilerin istatiksel analizi yapılmaktadır. Faktörlerin proses cevabı üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi, faktörler arası ilişkileri görselleştirmek için ise cevap yüzey grafikleri çizilmektedir. Son olarak, elde edilen veriler ve analiz sonuçlarına dayanarak, prosesin optimum koşullarını belirlemek amacıyla bir sayısal analiz yapılmaktadır.

5
MATERYAL METOT

5.1 Atıksu Temini ve Karakterizasyon

Deneysel çalışmaları gerçekleştirilmek üzere sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi numuneleri, İstanbul Kömürcüoda Atık Bertaraf Tesisleri'nde bulunan sızıntı suyu arıtma tesisi nanofiltrasyon ünitesi çıkışından temin edilmiştir. Konsantre numuneleri biyolojik ve kimyasal reaksiyonları engellemek için laboratuvarda +4 °C'de muhafaza edilmiş, karakterizasyonu belirlemek için APHA (2017) tarafından tavsiye edilen standart metotlar uygulanmıştır. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi karakterizasyonu Tablo 5.1' de verilmiştir.

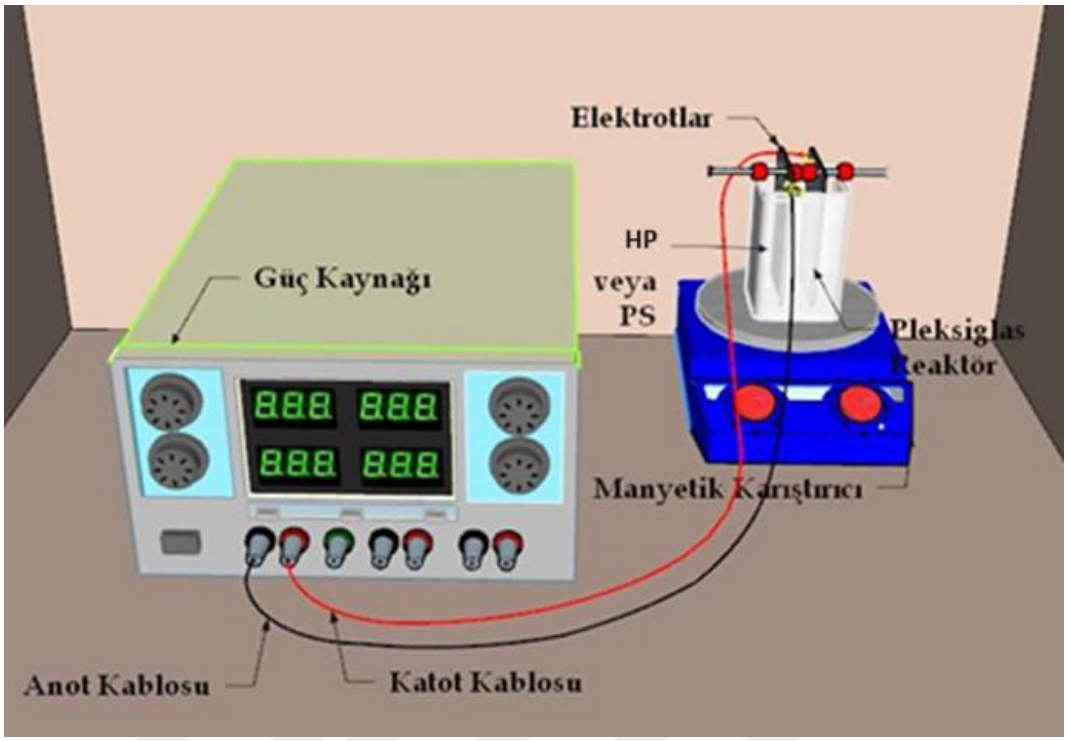
Tablo 5.1 Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi karakterizasyonu

Parametre	Aralık	Ortalama Değer
pH	7.18-7.92	7.38
Renk, Pt/Co	10000-15400	13550
İletkenlik, mS/cm	17.1-22.1	20.1
Klorür, mg/L	6200-7700	7550
UV_{254}, mg/L	1220-3890	2880
KOİ, mg/L	4200-6800	4800
TAKM, mg/L	30-150	110

5.2 Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar, 8 cm çapında ve 13 cm yüksekliğinde laboratuvar ölçekli pleksiglas reaktörde gerçekleştirilmiştir. 4 tek kutuplu (MP) elektrot setleri (iki anot ve iki katot elektrot) her biri (6 cm en x 12 cm yükseklik ve 0,1 cm kalınlık) boyutlara sahip paralel dört alüminyum plakadan oluşmaktadır. Elektrotlar birbirlerinden 1,5 cm uzağa yerleştirilmiştir. Her bir test için 200 ml atıksu numunesi kullanılmıştır. Atıksu numunelerinde mevcut yüksek klorür konsantrasyonundan dolayı elektrolit çözeltisi kullanılmamıştır. Her çalışmadan önce, elektrotlar aseton ile yıkanmış, elektrotların yüzeylerindeki kirlilikler, elektrotların 100 cm^3 HCI çözeltisi ve 200 cm^3 sulu heksametilentetraamin

çözeltisinin karıştırılması ile hazırlanan çözelti ile yıkanmak suretiyle uzaklaştırılmıştır (Gengec vd., 2012). Proseslerde çözeltinin pH'ı deneysel çalışmalar öncesinde ayarlanmış ve karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı (200 rpm) kullanılmıştır. Elektrik akımına maruz kalmadan önce elektrolitik reaktörde yer alan atıksu numunesine belirlenen miktarda oksidant eklenmiştir. Tüm numuneler (APHA, 2005) tarafından tavsiye edilen standart metotlara göre muhafaza ve analiz edilmiştir. Hidrojen peroksit ilaveli EC prosesi (EC-HP) ve potasyumpersülfat ilaveli EC prosesi (EC-PS) için kullanılan kombine sistemin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir. 200 mL NF konsantresinin pH'ı istenilen seviyeye ayarlanarak reaktöre doldurulup içerisine 2 anot ve 2 katot elektrot yerleştirilmiştir. Daha sonra elektrotların bağlantı kabloları bağlanarak belirlenen miktarda HP veya PS dışarıdan ilave edilmiştir. Son olarak, doğrudan güç kaynağının istenilen elektrik akımına ve sabit voltaja ayarlanmasıyla reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon boyunca atıksu manyetik karıştırıcı (200 rpm) ile homojenize edilmiştir. Belirlenen reaksiyon süresi sonunda atıksuyun elektrik akımı kesilerek numuneler 4000 devir/dakikada 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üst fazdan numuneler alınarak KOİ, TOK, UV_{254} ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir. EC-HP proses çıkışlarında kalıntı HP'nin giderimi için üst fazdan alınan numunelerin pH değeri 9'un üzerine çıkarılarak 50°C'de 30 dakika ısıtıldı (Sabour & Amiri, 2017; Saini & Kumar, 2016). Kalıntı HP buharlaştırıldıktan sonra parametrelerin KOİ, TOK, UV_{254} ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Elektrokoagülasyon deney düzeneği

5.3 Kullanılan Kimyasallar ve Analitik Yöntemler

Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi pH seviyesini ayarlamak için sülfirik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. EC-PS prosesinde potasyum peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) ve EC-HP prosesinde hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir.

Ham sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi ve arıtılmış atıksuların pH ve iletkenlik değerleri WTW Multi 9620 IDS ve renk değerleri WTW 6600 Photolab Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Atıksu kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri kapalı-reflux titrimetrik yöntemle SM 5220-C, klorür konsantrasyonu SM 4500-Cl-B, toplam askıda katı madde (TAKM) analizleri gravimetrik olarak SM 2540-D'ye göre belirlenmiştir. Aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarını temsil eden ve hümik maddelerin bir göstergesi olan UV_{254} parametresi L. He vd., (2021)'nin kullandığı yöntemle analiz edilmiştir.

Proseslerin kirletici giderim verimleri (KOİ, TOK, renk ve UV_{254}) (%) aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R\ giderim\ verimi\ (\%) = \left(\frac{R_i - R_t}{R_i}\right) x100 \quad (5.1)$$

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

EC-HP ve EC-PS proseslerin reaksiyon hızlarını belirlemek için birinci ve ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır. Birinci ve ikinci derece kinetik modeller Eşitlik 5.2 ve 5.3' de verilmiştir.

$$1.derece: \frac{dKO\dot{I}}{dt} = k_1(KO\dot{I})\ veya\ ln\frac{KO\dot{I}_t}{KO\dot{I}_t} = k_1 t \quad (5.2)$$

$$2.derece: \frac{dKO\dot{I}}{dt} = k_2(KO\dot{I})^2\ veya\ \frac{1}{KO\dot{I}_t} - \frac{1}{KO\dot{I}_t} = k_2 t \quad (5.3)$$

Burada C_i ve C_t giriş ve t anındaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerini temsil etmektedir.

Elektrokimyasal proseslerin performansının değerlendirilmesinde ve arıtma yönteminin belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri proses maliyetidir. Bu çalışmada elektrot ve enerji maliyeti hesaplamalarına dayalı olarak proses maliyeti değerlendirilmiştir. Arıtılmış suyun $m^{3'}$ ü için spesifik enerji tüketimi (SET) Denklem 5.4 ile hesaplanmıştır (Oturan vd., 2015; Ukundimana vd., 2018).

$$SET\ \left(\frac{kWh}{m^3}\right) = \frac{U_{xixt}}{10^3 xV} \quad (5.4)$$

Burada, U uygulanan voltaj miktarını (volt), i akım değerini (A), t arıtma süresini (saat) ve V atıksu hacmini (m^3) temsil etmektedir.

Ayrıca, enerji tüketimi, özellikle giderilen kirleticilerin konsantrasyonuna dayalı olarak hesaplandığında, elektrokimyasal arıtmanın performansını daha açık bir şekilde temsil eder. Buna göre SET Denklem 5.5 ile kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.

$$SET\ \left(\frac{kWh}{kgKO\dot{I}}\right) = \frac{U_{xixt}}{10^3 xVx(KO\dot{I}_0 - KO\dot{I}_t)} \quad (5.5)$$

Burada $KOİ_0$ başlangıç KOİ konsantrasyonunu (kg/L), $KOİ_t$ t süredeki KOİ konsantrasyonunu (kg/L), U uygulanan voltaj miktarını (volt), i akım değerini (A), t arıtma süresini (saat) ve V atıksu hacmini (m^3) temsil etmektedir.

5.4 Deneysel Tasarım

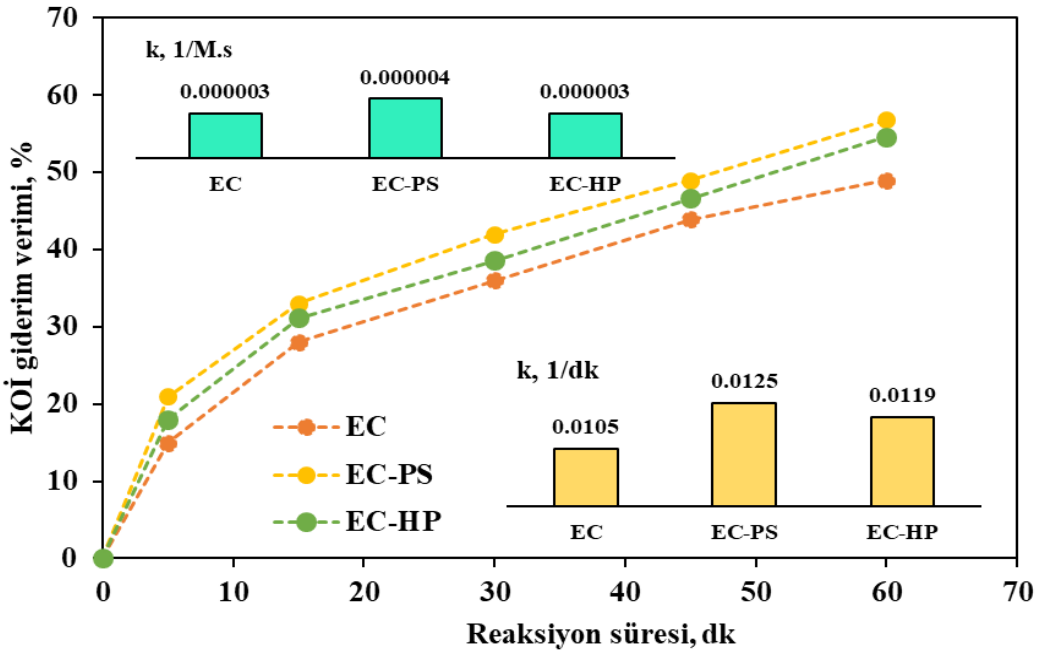
İlk olarak sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi tek başına EC, EC-HP ve EC-PS proseslerine tabi tutulmuştur. HP ve PS oksidanlarının proses performansı ve reaksiyon kinetiği üzerindeki etkilerini belirlemek üzere kontrol deneyleri yürütülmüştür. Daha sonrasında EC-HP ve EC-PS prosesleri deneysel tasarım ve matematiksel model geliştirmek için cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken Dizayn (BBD) uygulanmıştır. Model tasarımında 4 faktörlü 3 seviyeli test dizaynı geliştirilmiştir. EC-HP prosesi bağımsız değişkenleri HP dozu, uygulanan elektrik akımı, giriş atıksu pH değeri ve reaksiyon süresi; EC-PS prosesi bağımsız değişkenleri PS dozu, uygulanan elektrik akımı, giriş atıksu pH değeri ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Kuadratik modelin cevapları (bağımlı değişken) olarak da KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri seçilmiştir. EC-HP ve EC-PS prosesleri işletme şartlarının minimum ve maksimum değer aralıkları ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Değer aralıkları belirlendikten sonra cevap yüzey yöntemi ve BBD yardımıyla deney matrisi oluşturulmuştur. BBD tasarımında doğrusal etkileşimleri ve kuadratik etkileri doğru bir şekilde tanımlamak için ikinci dereceden polinom model kullanılarak, deney sayısı minimize edilmiştir. EC-HP ve EC-PS prosesleri bağımsız değişken seviyeleri -1, 0 ve +1 olarak düzenlenmiştir.

Modelin istatiksel analizi, Design Expert 11.0.1.0 programı yardımıyla varyans analizleri (ANOVA) değerlendirilerek yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin bireysel veya interaktif etki düzeylerini görselleştirmek için bu değerler kullanılarak üç boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir.

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kontrol Deneyleri

Deneysel çalışma kapsamında kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tek başına EC, persülfat ilaveli EC (EC-PS) ve peroksit ilaveli EC (EC-HP) prosesleri ile nanofiltrasyon konsantresinden KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Şekil 6.1'den görülmektedir ki oksidant ilaveli EC prosesleri ile elde edilen KOİ giderim verimi tek başına EC prosesi ile elde edilen giderim veriminden daha yüksek bulunmuştur. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimlerine göre proses sıralaması % 56.8 EC-PS, % 54.6 EC-HP ve % 49 EC prosesi şeklindedir.



Şekil 6.1 KOİ giderim verimi üzerine EC, EC-PS ve EC-HP prosesleri etkisi (0.25 A, 1.25 g/L PS, 37 mM HP)

Kontrol deneyleri kapsamında zamana bağlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada elde edilen veriler birinci ve ikinci mertebe reaksiyon kinetik modelele uygunluğu değerlendirilmiştir. Kinetik reaksiyonların çözümlemelerinde korelasyon katsayıları (R^2) birinci ve ikinci derece model için 0.80'den yüksek ve uyumlu bulunmuştur. Özellikle, ikinci derece reaksiyon kinetik model için bulunan R^2 değerleri daha yüksektir. Birinci derece kinetik model için hesaplanan reaksiyon

hızları EC, EC-HP ve EC-PS için sırasıyla 0.0105 1/dk, 0.0119 1/dk ve 0.0125 1/dk; ikinci derece kinetik model için hesaplanan reaksiyon hızları ise $3*10^{-6}$ 1/M.s, $3*10^{-6}$ 1/M.s, $4*10^{-6}$ 1/M.s olarak belirlenmiştir. Oksidan ilaveli ileri EC proseslerinin KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları tek başına EC prosesinden daha yüksek bulunmuştur. İleri EC proseslerinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonlarının etkisi tespit edilmiştir.

6.2 EC-PS Prosesi

6.2.1 Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz

EC-PS prosesinin proses değişkenlerini optimize etmek için karşılaştırmalı bir çalışma yapılmış ve CYY uygulanarak deney tasarımı oluşturulmuştur. Çalışmada uygulanan BBD, faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarım içermeyen ikinci dereceden bir tasarım yöntemidir. BBD yönteminde deney noktaları herhangi iki eleman arasında oluşan köşelerin merkezine yerleştirilir (Rumky vd., 2018; Wu vd., 2010). 4 faktörlü, 3 seviyeli BBD'ye göre gerçekleştirilecek deney seti sayısı 27 olarak belirlenmiştir. Deney setlerini ve deneysel dizayn matrisini belirlemek için yürütülen ön çalışmalar ile değişkenlerin değer aralığı daraltılmıştır. Tablo 6.1' de CYY uygulamasında kullanılan bağımsız değişkenler ve onların seviyeleri verilmiştir. Bu çalışmada uygulanan prosesin bağımsız değişkenleri PS dozu (g/L), uygulanan akım (A), atıksu giriş pH değeri (pH) ve reaksiyon süresi (dk) iken bağımlı değişkenleri KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri (%)' dir.

Tablo 6.1. Bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri

Proses	Faktörler	Orjinal faktör	-1	0	+1
EC-PS	PS, g/L	A	0.5	1.75	3
	Akım, A	B	0.25	0.5	0.75
	pH	C	5	7	9
	Reaksiyon süresi, dk	D	15	30	45

Tablo 6.2 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi

Faktör					EC-PS							
Set	**A**	**B**	**C**	**D**	**$KOİ_{deneysel}$, %**	**$KOİ_{tahmini}$, %**	**$UV_{254deneysel}$, %**	**$UV_{254tahmini}$, %**	**$Renk_{deneysel}$, %**	**$Renk_{tahmini}$, %**	**$TOK_{deneysel}$, %**	**$TOK_{tahmini}$, %**
1	-1	-1	0	0	35.1	35.7	46.1	46.7	64.4	63.7	24.1	27.0
2	1	-1	0	0	26.6	28.6	34.6	39.0	49.2	51.9	18.7	21.7
3	-1	1	0	0	51.5	50.5	63.4	61.0	75.5	74.9	42.5	42.9
4	1	1	0	0	39.7	40.2	52.0	53.3	68.2	70.9	30.2	30.7
5	0	0	-1	-1	47.5	48.4	65.3	63.9	74.3	73.9	40.5	42.4
6	0	0	1	-1	33.9	34.8	45.4	45.3	58.9	60.1	24.1	23.9
7	0	0	-1	1	60.7	60.9	67.1	69.1	84.5	85.4	47.9	51.5
8	0	0	1	1	41.5	41.7	51.9	55.2	68.5	71.0	33.3	34.9
9	-1	0	0	-1	37.1	36.2	47.1	48.0	62.3	62.0	29.1	26.2
10	1	0	0	-1	30.8	30.1	42.7	41.8	58.1	57.5	25.2	23.1
11	-1	0	0	1	46.5	48.5	54.7	57.1	76.4	76.6	41.5	41.9
12	1	0	0	1	34.8	37.1	47.2	47.9	65.3	65.3	26.3	27.6
13	0	-1	-1	0	50.6	48.5	61.9	59.9	76.5	73.6	45.2	41.8
14	0	1	-1	0	62.0	62.3	74.0	75.6	85.8	85.6	54.2	53.9
15	0	-1	1	0	31.5	32.7	44.9	45.0	56.7	56.5	25.2	23.9
16	0	1	1	0	41.7	45.2	54.4	58.0	72.2	74.6	34.9	36.7
17	-1	0	-1	0	57.7	58.9	69.0	69.9	82.6	85.5	50.9	50.5
18	1	0	-1	0	49.2	48.7	62.6	61.5	74.4	74.1	43.8	42.5
19	-1	0	1	0	43.1	41.0	55.3	52.9	69.4	68.0	34.1	33.7
20	1	0	1	0	37.3	33.7	50.3	45.9	68.0	63.5	25.6	24.2
21	0	-1	0	-1	27.5	27.8	38.1	39.0	51.3	52.8	18.2	20.2
22	0	1	0	-1	42.3	41.8	54.6	55.0	67.5	66.3	30.5	31.9
23	0	-1	0	1	40.2	38.2	52.4	48.3	62.8	62.4	32.6	29.5
24	0	1	0	1	53.5	50.7	65.5	61.0	82.3	79.1	46.5	42.7
25	0	0	0	0	41.4	43.3	55.4	55.5	66.4	68.1	35.2	35.1
26	0	0	0	0	45.9	43.3	57.2	55.5	68.6	68.1	32.6	35.1
27	0	0	0	0	42.5	43.3	53.8	55.5	69.3	68.1	37.5	35.1

Merkez noktada 3 tekrarlı BBD dizayn matrisi, model tarafından tahmin edilen ve deneysel çalışma sonucu elde edilen veriler Tablo 6.2'de verilmiştir.

Deneysel verilerin analizini gerçekleştirmek için Varyans Analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar kullanılarak, faktörlerin anlamlılık bakımından etkileri F değeri, p değeri, kareler toplamı (SS) değeri esas alınarak değerlendirilmiştir.

Tablo 6.3 EC-PS procesi model istatistiksel analiz özeti

Model	KT	KO	F-değeri	P-değeri	R^2	Ayarlanmış R^2	A.P.	C.V. %
KOİ giderimi	2225	159	24.2	< 0.0001	0.966	0.926	18.1	6.01
UV_{254} giderimi	2245	160	13.5	< 0.0001	0.940	0.870	14.2	6.35
Renk giderimi	2223	159	21.6	< 0.0001	0.962	0.917	16.7	3.93
TOK giderimi	2349	168	17.6	< 0.0001	0.954	0.899	14.6	8.96

KT: Kareler toplamı, KO: Kareler Ortalaması

EC-PS prosesi ANOVA sonuçları Tablo 6.4' de verilmiştir. EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için elde edilen model F değerler sırasıyla 24.24, 17.61, 13.50 ve 21.87 olarak bulunmuş olup bu değerler geliştirilen modellerin anlamlı ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında ideal korelasyon olduğunu göstermektedir (Jaafari vd., 2020). Tüm modeller için elde edilen p değerlerinin 0.05 değerinden düşük olması, modellerin anlamlı olduğunun bir diğer kanıtıdır. F değerlerinin ilgili *p*-değerleri ($p < 0.0001$) geliştirilen matematiksel modelleri doğrulamaktadır. Aynı zamanda tüm modellerin SS değerleri de yüksek bulunmuştur. Model uygunluğu test etmek için kullanılan bir diğer parametre tekrar ölçümlerinin baz alındığı model uyumsuzluğu değeridir. Model uygunsuzluğu p değerinin 0.05 değerinden büyük olması istenmektedir (Ahmad & Alrozi, 2010). Dört modelin de model uyumsuzluğu p değerleri 0.05 değerinden büyük bulunmuş olup bu değer model uyumsuzluğu anlamlı olmadığını göstermektedir ki istenen de

budur. Yeterli kesinlik (AP) değerleri ve varyans katsayısı (CV %) değerleri modellerin uyum derecesini belirlemek için kullanılmaktadır. Varyans katsayısının 10 değerinden küçük, yeterli kesinlik değerinin ise 4 değerinden büyük olması istenmektedir. 10 değerinden düşük CV değeri modellerin deneysel verileri tahmin etme yeteneğini ortaya koymaktadır (Parichehreh vd., 2021). CV değerinin düşük olması deneysel sonuçların yüksek güvenirliğini ifade etmektedir. 4 değerinden büyük AP ise deneysel veriler ile yeterli sinyali göstermektedir (Parichehreh vd., 2021; Yavari vd., 2022). Yüksek AP değerleri geliştirilen modellerin doğruluğunu ispatlamaktadır.

Modellerde yer alan her bir parametrenin ilgili katsayı değerleri Tablo 6.4 ve Tablo 6.5' de verilmiştir. Tablo 6.4 ve Tablo 6.5' de verilen ANOVA sonuçlarına göre her bir lineer, kuadratik ve interaktif parametrenin anlamlılık derecesi değerlendirilmektedir. KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için tüm lineer parametreler anlamlıdır. Faktörler anlamlılık bakımından birbirleriyle %95 güven seviyesi F ve p değerleri büyüklüklerine bağlı olarak karşılaştırılmaktadır. Daha yüksek F değeri ve daha düşük p değerine sahip olan ilgili katsayı daha anlamlıdır şeklinde yorum yapılmaktadır (Ashrafi vd., 2021; Parichehreh vd., 2021). F değerleri ve ilgili p değerleri göz önüne alınarak KOİ, TOK ve UV_{254} giderimi için en anlamlı lineer parametrenin başlangıç pH değeri; renk giderimi için en anlamlı lineer parametrenin ise uygulanan akım olduğu görülmektedir. KOİ, TOK ve UV_{254} giderimi için persülfat dozu ve başlangıç pH değeri kuadratik parametreleri anlamlı iken renk giderimi için sadece başlangıç pH değeri kuadratik parametresi anlamlıdır. Hiçbir cevap için interaktif parametreler anlamlı değildir.

Tablo 6.4 EC-PS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

KOİ							UV_{254}						
	KT	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**		**KT**	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**
A	231	1	231	35.1	< 0.0001	ÇA	**A**	178	1	178	14.9	0.002	A
B	523	1	523	79.6	< 0.0001	ÇA	**B**	615	1	615	51.6	< 0.0001	ÇA
C	812	1	812	123	< 0.0001	ÇA	**C**	795	1	795	66.8	< 0.0001	ÇA
D	281	1	281	42.8	< 0.0001	ÇA	**D**	172	1	172	14.5	0.003	A
AB	2.72	1	2.72	0.414	0.532	AS	**AB**	0.0025	1	0.0025	0.0002	0.989	AS
AC	1.82	1	1.82	0.277	0.608	AS	**AC**	0.490	1	0.490	0.041	0.843	AS
AD	7.29	1	7.29	1.11	0.313	AS	**AD**	2.40	1	2.40	0.202	0.661	AS
BC	0.360	1	0.360	0.055	0.819	AS	**BC**	1.69	1	1.69	0.142	0.713	AS
BD	0.562	1	0.562	0.086	0.775	AS	**BD**	2.89	1	2.89	0.243	0.631	AS
CD	7.84	1	7.84	1.19	0.296	AS	**CD**	5.52	1	5.52	0.464	0.508	AS
A^2	49.7	1	49.7	7.57	0.017	A	**A^2**	76.8	1	76.8	6.45	0.026	A
B^2	11.3	1	11.3	1.72	0.215	AS	**B^2**	15.1	1	15.1	1.27	0.282	AS
C^2	153	1	153	23.3	0.0004	A	**C^2**	182	1	182	15.3	0.002	A
D^2	25.6	1	25.6	3.90	0.072	AS	**D^2**	45.5	1	45.5	3.82	0.074	AS
Artık	78.8	12	6.57				Artık	143	12	11.9			
Model Uygunsuzluğu	67.8	10	6.78	1.23	0.528	AS	Model Uygunsuzluğu	137	10	13.7	4.74	0.187	AS
Saf hata	11.0	2	5.50				Saf hata	5.79	2	2.89			
Toplam Korelasyon	2303	26					Toplam Korelasyon	2387	26				

KT: Kareler toplamı, KO: Kareler ortalaması, A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok anlamlı

Tablo 6.5 EC-PS prosesi ile TOK ve renk gidermi için kuadratik regresyon modeli ANOVA sonuçları

Renk Giderimi							TOK Giderimi						
	KT	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**		**KT**	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**
A	187	1	187	25.5	0.0003	A	**A**	229	1	229	24.0	0.0004	A
B	684	1	684	93.2	< 0.0001	ÇA	**B**	466	1	466	48.9	< 0.0001	ÇA
C	594	1	594	80.9	< 0.0001	HS	**C**	924	1	924	96.9	< 0.0001	ÇA
D	378	1	378	51.6	< 0.0001	HS	**D**	305	1	305	32.0	0.0001	A
AB	15.6	1	15.6	2.13	0.171	AS	**AB**	11.9	1	11.9	1.25	0.286	AS
AC	11.6	1	11.6	1.57	0.233	AS	**AC**	0.490	1	0.490	0.051	0.824	AS
AD	11.9	1	11.9	1.62	0.228	AS	**AD**	31.9	1	31.9	3.35	0.092	AS
BC	9.61	1	9.61	1.31	0.275	AS	**BC**	0.122	1	0.122	0.013	0.912	AS
BD	2.72	1	2.72	0.371	0.554	AS	**BD**	0.640	1	0.640	0.067	0.800	AS
CD	0.090	1	0.090	0.012	0.914	AS	**CD**	0.810	1	0.810	0.085	0.776	AS
A^2	8.84	1	8.84	1.20	0.294	AS	**A^2**	45.8	1	45.8	4.80	0.049	A
B^2	11.4	1	11.4	1.55	0.236	AS	**B^2**	13.3	1	13.3	1.40	0.260	AS
C^2	190	1	190	25.8	0.0003	A	**C^2**	163	1	163	17.1	0.001	A
D^2	11.8	1	11.8	1.61	0.229	AS	**D^2**	32.5	1	32.5	3.41	0.090	AS
Artık	88.1	12	7.34				Artık	114	12	9.53			
Model Uygunsuzluğu	83.5	10	8.35	3.65	0.234	AS	Model Uygunsuzluğu	102	10	10.2	1.70	0.426	AS
Saf hata	4.58	2	2.29				Saf hata	12.0	2	6.01			
Toplam Korelasyon	2311	26					Toplam Korelasyon	2464	26				

KT: Kareler toplamı, KO: Kareler ortalaması, A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok anlamlı

R^2 deneysel verilerin regreasyon doğrusuna ne kadar yakın olduğunu tahmin etmek için kullanılan bir istatistiksel tahmin katsayısıdır. R^2 değerleri 0 ile 1 arasında yer almakta ve 1 değerine olabildiği kadar yaklaşması istenmektedir. Ayarlanmış R^2 modeldeki eşdeğişken sayısı ile ilişkili olup R^2 değerine yakın olması istenmektedir. İstatistiksel analiz sonucu EC-PS prosesi KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimler için elde edilen determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla %96.6, %95.4, %94.0 ve %96.2 olarak; ayarlanmış R^2 değerleri sırasıyla %92.6, %89.9, %87.0 ve %91.7 olarak bulunmuştur. Bu katsayılar istatistiksel modellerin çıktıyı tahmin etmede ne kadar iyi olduğunun ölçüsüdür. Bu katsayılar ne kadar 1 değerine yakınsa model tahmin yeteneği o kadar iyidir şeklinde yorumlanmaktadır. Yüksek ve birbirine yakın R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri seçilen modelin proses parametreleri ile cevapları arasındaki ilişkiyi tanımlamak için uygun olduğunu doğrulamaktadır (Anuf vd., 2022).

BBD uygulanarak elde edilen sonuçlar çoklu regresyon analiz model kullanılarak değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi açıklamak için cevaplar ve deneysel parametreler arasındaki korelasyon değerlendirilmektedir ki bunun için de deneysel verilerden elde edilen ampirik modeller kullanılmaktadır. Kodlanmış faktörler ile yazılan final modeller Eşitlik 6.1 – 6.4' de verilmiştir.

$$\begin{aligned} &KO\text{İ}\ giderimi, \% \\ &= +43.28 - 4.37A + 6.61B - 8.23C + 4.84D \\ &- 0.8197AB + 0.6949AC - 1.33AD - 0.3205BC \\ &- 0.3729BD - 1.39CD - 3.07A^2 - 1.47B^2 + 5.36C^2 \\ &- 2.21D^2 \end{aligned} \tag{6.1}$$

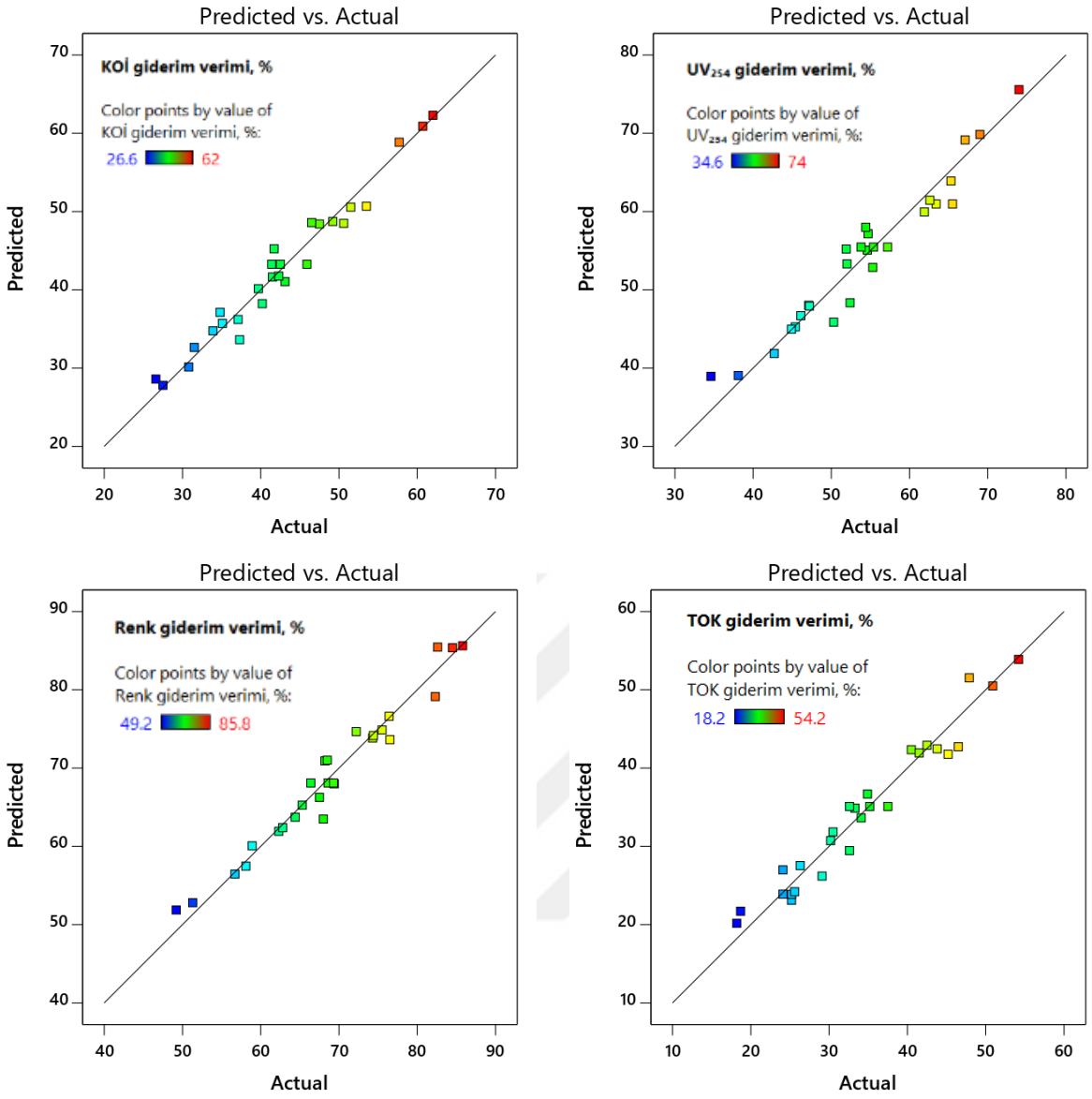
$$\begin{aligned} &UV_{254}\ giderimi, \% \\ &= +55.50 - 3.87A + 7.16B - 8.14C + 3.79D \\ &- 0.0110AB + 0.3263AC - 0.7547AD - 0.6647BC \\ &- 0.8341BD + 1.18CD - 3.81A^2 - 1.70B^2 + 5.83C^2 \\ &- 2.97D^2 \end{aligned} \tag{6.2}$$

$$\begin{aligned} &Renk\ giderimi, \% \\ &= +68.11 - 3.95A + 7.55B - 7.03C + 5.60D \\ &+ 1.99AB + 1.70AC - 1.71AD + 1.54BC + 0.8275BD \\ &- 0.1439CD - 1.30A^2 - 1.47B^2 + 5.95C^2 - 1.48D^2 \end{aligned} \tag{6.3}$$

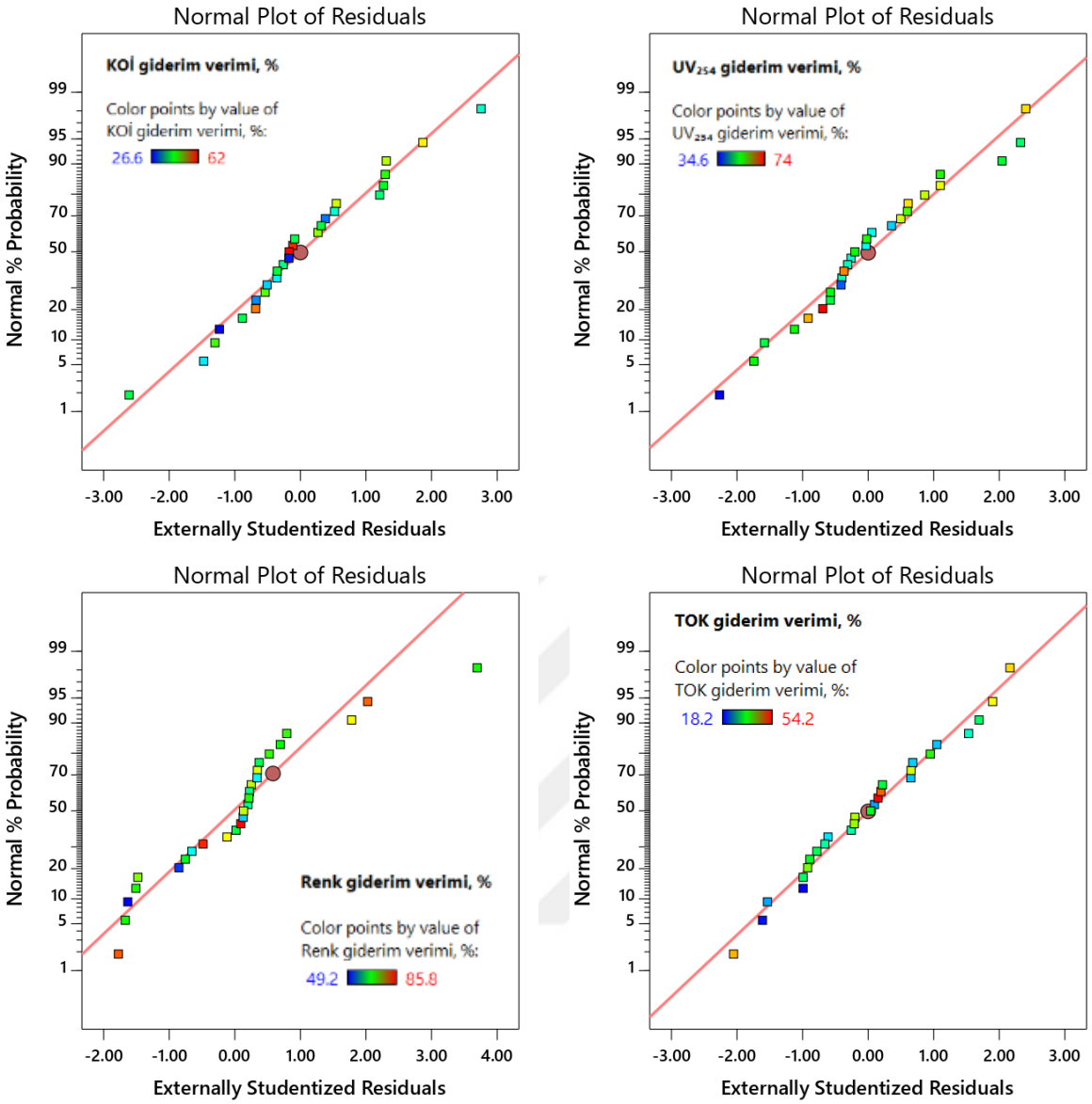
$$
\begin{aligned}
&TOK\ giderimi, \% \\
&= +35.10 - 4.37A + 6.23B - 8.78C + 5.04D \\
&- 1.73AB - 0.3500AC - 2.82AD + 0.1750BC \\
&+ 0.4000BD + 0.4500CD - 2.93A^2 - 1.58B^2 + 5.53C^2 \\
&- 2.47D^2
\end{aligned} \tag{6.4}
$$

Eşitliklerde verilen katsayılar esas alınarak yapılan değerlendirmeye göre persülfat dozu ve pH değeri parametreleri arttıkça giderim verimleri düşmekte, akım değeri ve reaksiyon süresi parametresi arttıkça giderim verimleri artmaktadır. KOİ (%), TOK (%), UV_{254} (%) gideriminde başlangıç pH değeri parametresinin katsayısı daha yüksek bir değer olduğu için diğer parametrelerine kıyasla daha büyük etkiye sahip iken renk giderimi için en büyük etkiye akım değeri sahiptir.

Geliştirilen modellerin uygunluğunu doğrulamak ve deneysel-tahmini verilerin arasındaki ilişkiyi analiz etmek için normal olasılık ve pareto grafikleri çizilmiştir. Kalıntı değerlerin normal olasılık grafiği Şekil 6.2' de verilmiştir. Görüldüğü üzere grafik üzerindeki noktalar lineer bir çizgi oluşturmaktadır ve kalıntılar normal dağlım çizgisini takip etmektedir. Şekil 6.3' de gerçek ve deneysel değerlerin dağılım grafiği verilmiştir. Tahmini ve gerçek verilerin 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından görülmektedir ki gerçek ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. Bu grafikler önerilen modellerin yüksek korelasyon sergilediğini ve EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk gideriminde modellerin tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar dikkate alınarak geliştirilen modellerin en yüksek KOİ, TOK, UV_{254} ve renk elde edileceği optimal proses şartlarının belirlenmesinde uygulanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 6.2 EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için deneysel ve tahmini veriler



Şekil 6.3 EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için normal olasılık diyagramları

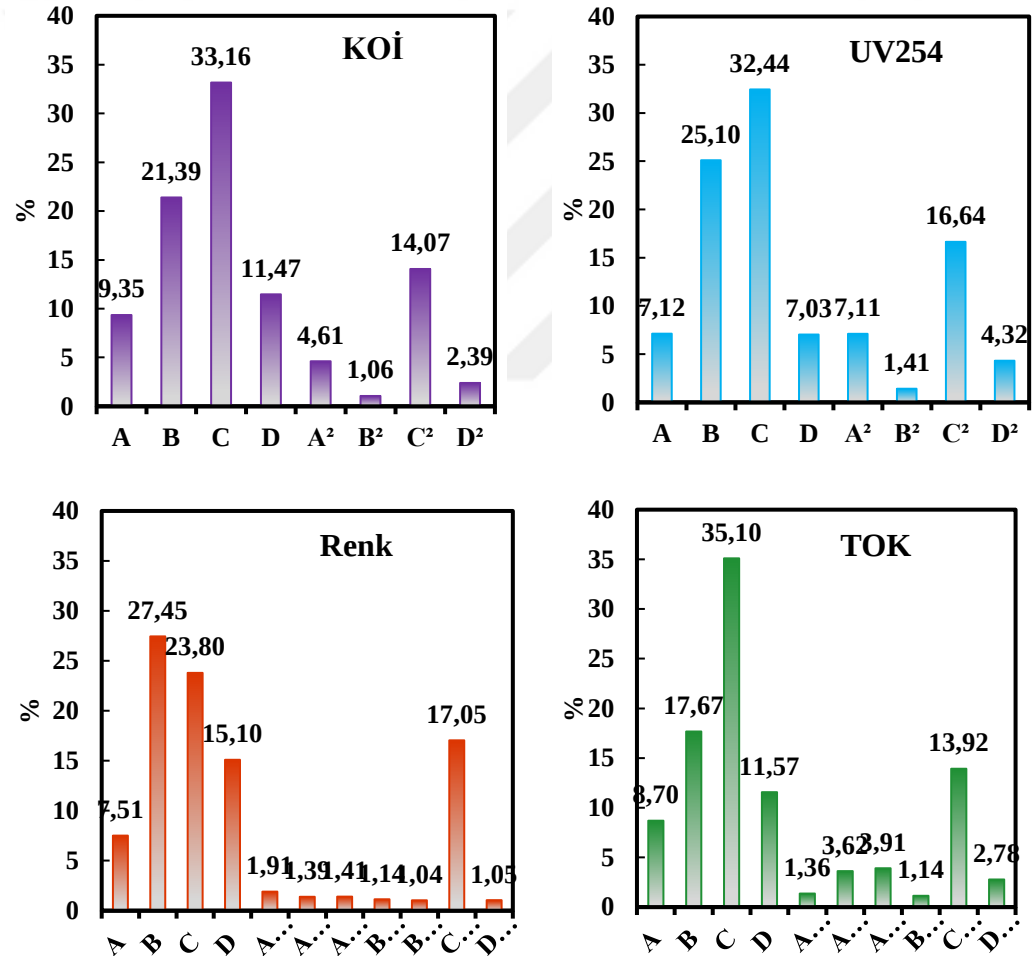
EC-PS prosesinin etkinliğini daha iyi yorumlamak için pareto analizi yapmak uygun olacaktır. CYY uygulamasında giriş parametreleri ve cevaplar arasındaki ilişki kuadratik eşitlik formunda olduğu için bağımsız değişkenlerin kirletici giderim verimleri üzerine etki yüzdesi Pareto analizi ile hesaplanabilmektedir (Khataee vd., 2010; L. Zhang vd., 2018):

$$P_i = \left(\frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2}\right) * 100 \ (i \neq 0) \qquad (6.5)$$

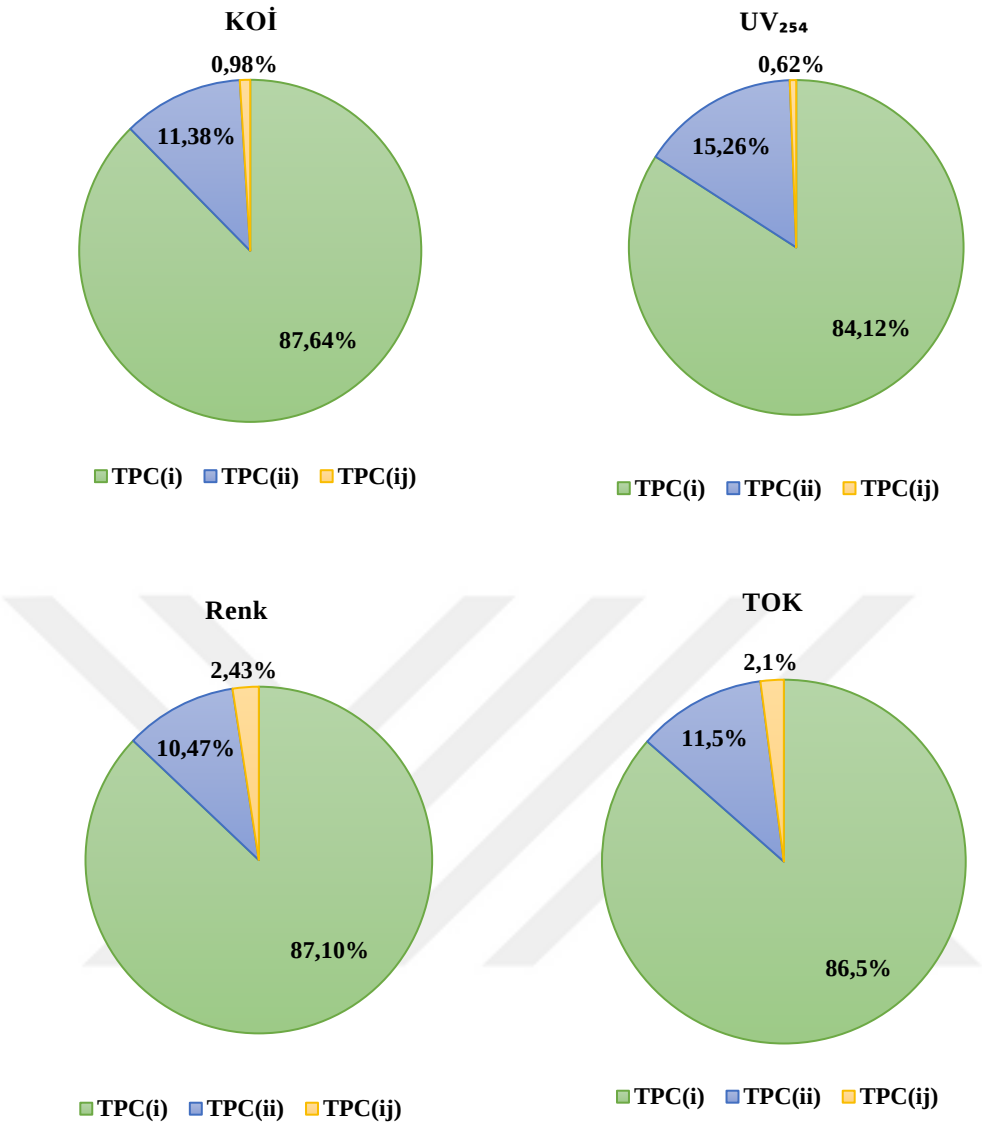
Şekil 6.4' ten görülmektedir ki tüm lineer parametreler KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimi üzerinde yüksek etkiye sahiptir. Lineer parametreler arasında pH KOİ, TOK, UV_{254} giderim verimleri üzerinde, akım değeri ise renk giderim verimi üzerinde etkili ana faktörlerdir.

Her bir değişkenin katkı yüzdesi (PC) faktörlerin bireysel kareler toplamı değerleri ve toplam kareler toplamı değeri baz alınarak hesaplanmaktadır. PC değerleri bağımsız değişkenlerin arasındaki relative değerler esas alınarak belirlenmektedir (Gholami vd., 2021; Hamidi vd., 2021).

$$PC(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} SS_t}{\sum_{i}^{n} \sum_{i=1}^{n} SS_i + SS_{ij} + SS_{ii} * 100} \quad (6.6)$$



Şekil 6.4 EC-PS prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için pareto grafikleri



Şekil 6.5 EC-PS prosesi ile KOİ, UV_{254}, renk ve TOK giderimi için lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin katkı yüzdeleri

Şekil 6.5‘ te verilen sonuçlara göre nanofiltrasyon konsantresinden KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için lineer parametrelerin katkı yüzdeleri sırasıyla %87.64, %86.5, %84.12 ve %87.10, kuadratik parametrelerin katkı yüzdeleri sırasıyla %11.38, %11.5, %15.26 ve %10.47 olarak belirlenmiştir. İnteraktif parametreleri katkı yüzdesi ise çok düşük olup KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için sırasıyla %0.98, %2.1, %0.62 ve %2.43 olarak bulunmuştur. Pareto analizi ve katkı yüzdesi grafikleri ANOVA sonuçları ile uyumludur.

Model yardımıyla belirlenen EC-PS prosesi optimum şartları ve tahmin edilen giderim verimleri Tablo 6.7’ de verilmiştir. Model tarafından belirlenen optimum

şartlar altında model tarafından tahmin edilen verileri doğrulamak için ilave deneysel çalışma gerçekleştirilmiş ve optimum şartlar altında deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar tahmini değerler ile yüksek uyum içinde bulunmuştur. Gerçek ve tahmini veriler arasındaki korelasyon Box Behnken dizayn yönteminin EC-PS prosesi işletme şartlarının optimize etmek için güvenilir olduğunu göstermiştir. BBD ile yapılan sayısal analiz sonucunda maksimum KOİ, TOK, UV254 ve renk giderimi için optimum koşullar PS dozu 0,590 g/L, uygulanan akım 0,710 A, başlangıç pH' ı 5 ve reaksiyon süresi 31,4 dakika olarak belirlenmiştir.

Daha önceki çalışmalarda da sızıntı suyu NF konsantresinin EO/Fe2+/PS (Yazici Guvenc vd., 2021) ve EC-PS'nin Fe elektrotlarla arıtımında (Varank vd., 2020) optimum pH 5 olarak bulunmuştur. Ghanbari & Martínez-Huitle, (2019), PMS ile kombine elektrokimyasal İOP proseslerini araştırmış ve optimum pH'ı 5 olarak bildirmişlerdir. Jorfi & Ghaedrahmat (2021), tekstil atık sularının elektro-kinetik/US/PS prosesi ile arıtılmasında optimum pH'ı 5 olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada BBD'nin EC-PS prosesi için belirlediği optimum pH değeri literatürle uyumlu olarak 5'tir. Silveira vd. (2019), ısıyla aktive edilen PS ve EO prosesinin kombinasyonu ile sızıntı suyundan organik madde ve toplam azot giderimi için optimum PS dozunu 9 g/L olarak bulmuşlardır. (Tripathy vd., 2019), olgun depolama sahası sızıntı suyunun US/PS/H2O2 prosesi ile arıtılması için optimum PS dozunun ~4,70 g/L olduğunu belirtmişlerdir. Syam Babu & Nidheesh (2022), elektrokimyasal olarak aktive edilmiş PS oksidasyonu ile arsenik giderimini araştırmış ve optimum PS dozunu 0,500 g/L olarak raporlamışlardır. Sangeetha vd. (2023), stabilize çöp sızıntı suyunun arıtımında piritle aktive edilen PS oksidasyonunu uygulamışlar ve optimum PS dozunu 1,00 g/L olarak bulmuşlardır. Chanikya vd. (2021), kombine sülfat radikali bazlı elektrokimyasal İOP'ler ve EC prosesleri ile boyama atıksuyunun arıtımı için optimum PS dozunun 1 g/L olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada bulunan optimum PS dozu 0,590 g/L olup, literatürdeki çeşitli çalışmalarda uygulanan oksidan dozundan çok daha düşüktür ve sızıntı suyu NF konsantresinden kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olmuştur.

Deng vd. (2021), EC-PS prosesi ile 60 dakika reaksiyon süresinde ve 50 mA/cm2 akım yoğunluğunda yaşlı depo sahası sızıntı suyundan %72,6 KOİ giderimi elde etmiştir. Fu vd. (2023), elektro destekli sıfır değerlikli demir/UV-PS işlemiyle 6 saatlik reaksiyon süresinde ve 65 mA/cm2'de çöp sızıntı suyundan %81,9 KOİ

giderimi elde etmişlerdir. Silveira vd. (2017), atık depolama sahası sızıntı suyuna ısı ile aktive edilen PS ve elektroliz prosesini uygulamış ve 175 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde %85'in üzerinde organik madde giderimi sağlamışlardır. Y. Q. Zhang vd. (2014), elektro/Fe^{+2}/PS prosesiyle çöp sızıntı suyundan %62,2 KOİ giderimi için 13,9 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 60 dakikalık reaksiyon süresi uygulamışlardır. Dan & Le Luu, (2021), sürekli akışlı ardışık yataklı biyofilm reaktörünün biyolojik olarak parçalanmış depolama sahası sızıntı suyunun arıtımında EC-PS sürecini araştırmış ve 35 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 70 dakikalık reaksiyon süresi koşulları altında %46,5 KOİ giderme verimliliği bildirmişlerdir. Bu çalışmada, depolama sahası sızıntı suyu NF konsantresine uygulanan EC-PS prosesinde %62,9 KOİ giderimi için optimum koşullar olarak 0,710 A (yaklaşık 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu) uygulanan akım ve 31,4 dakikalık reaksiyon süresi belirlenmiştir. Yukarıda özetlenen literatür çalışmaları dikkate alındığında bu çalışmanın hem organik madde giderimi hem de optimize edilmiş proses koşulları açısından daha düşük akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinde daha ekonomik ve verimli bir şekilde uygulanabileceği anlaşılmaktadır.

Tablo 6.6 EC-PS prosesi için optimum deneysel şartlar ve maksimum kirletici giderim verimleri

Parametre	Tahmini veriler	Deneysel
A-PS, g/L	0.59	0.59
B- Akım, A	0.71	0.71
C- pH	5	5
D-Reaksiyon süresi, dk	31.4	31.4
KOİ giderimi, %	65	62.6
UV254 giderimi, %	75.7	74.2
Renk giderimi, %	88.4	88
TOK giderimi, %	56.6	54.3

6.2.2 Bağımsız Değişkenlerin Etkisi

EC-PS prosesinde anahtar parametreler pH değeri, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve persülfat dozudur. Şekil 6.6' dan görülmektedir ki persülfat dozu arttıkça giderim verimleri artmakta ancak optimum değerinden sonra giderim verimleri düşmektedir. Elde edilen sonuç literatürde yapılan çalışmalarda raporlanan sonuçlar ile uyumludur (Ji vd., 2015; Song vd., 2017; Yu vd., 2016; Y. Q. Zhang vd., 2014; Zhao vd., 2014). Persülfat dozu artması ile birlikte persülfatın katotta indirgenmesi sonucu daha fazla miktarda sülfat radikali oluşumu görülmektedir. Ancak optimum konsantrasyondan sonra kirletici giderim verimi düşmektedir. Bunun nedeni yüksek doz sülfat radikallerinin bir araya gelerek yeniden oksidasyon seviyesi düşük persülfat oluşturmasıdır (Drzewicz vd., 2012; Moghaddam vd., 2014). Persülfat dozu daha da arttığında giderim veriminin bir miktar düşmesinin bir diğer nedeni daha fazla miktarda persülfatın hidrolize olarak H_2O_2 oluşmasıdır. (Eşitlik 6.7). Ortamda bulunan fazla peroksit KOİ analizinde organik maddenin okside olarak karbondioksit ve suya dönüşmesi için gerekli oksijeni tüketmektedir.

$$S_2O_8^{-2} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2HSO_4^- \quad (6.7)$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 3H_2O + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{+3} + 3O_2 + 7H_2O \quad (6.8)$$

Akım yoğunluğu kolay kontrol edilebilir bir parametre olarak EC-PS prosesinde anahtar faktörlerden bir diğeridir. Elektrokimyasal reaksiyon kinetik olarak dirençli kirleticilerin anot yüzeyine kütle taşınımı ile sınırlı değilse akım yoğunluğu arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır(W. S. Chen vd., 2014; Frontistis vd., 2018; Ghanbari & Martínez-Huitle, 2019). Yapılan çalışmalarda akım yoğunluğuna bağlı olarak giderim verimlerinin fark edilir oranda arttığı raporlanmıştır (W. S. Chen vd., 2014; Song vd., 2017, 2018). Akım yoğunluğunda artış hidroksil radikali miktarında artışa neden olmakta, bu da aktivasyon verimini arttırmaktadır (Cai vd., 2018a). Şekil 6.6' dan görülmektedir ki akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi arttıkça KOİ giderim verimleri de artmaktadır. Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi arttıkça anot yüzeyinde adsorplanan hidroksil radikalleri $MO_x(\cdot OH)$ oluşumu da artmaktadır (Eşitlik 6.9)

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(\cdot OH) + H^+ + e^- \quad (6.9)$$

Ve çözeltide hidroksil ve sülfat radikali sayısı arttıkça organik madde degradasyonu üzerinde sinerjik etki meydana gelmektedir (W. S. Chen vd., 2014) (Eşitlik 6.7-6.14).

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (6.10)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (6.11)$$

$$H_2O_2 + e^- + H^+ \rightarrow H_2O + \cdot OH \quad (6.12)$$

$$S_2O_8^{-2} + H^+ \rightarrow HS_2O_8^- \quad (6.13)$$

$$HS_2O_8^- \rightarrow H^+ + SO \cdot_4^- + SO_4^{-2} \quad (6.14)$$

Ancak akım yoğunluğunun artışı ile beraber bazı bölgelerde reaksiyonların oluşumu hız kazanmaktadır ve bunun sonucu olarak da enerji maliyeti artmakta ve akım verimliliği düşmektedir (Cai vd., 2018b; Martínez-Huitle vd., 2015). Uygulanacak akım yoğunluğu değerine karar verirken hem akım yoğunluğu hem de giderim verimi dikkate alınmalıdır (Bu vd., 2018). Akım yoğunluğunun optimize edilmesi konusunda bir diğer önemli nokta uygulanan akımda meydana gelen artış sıcaklığı arttırmakta ve sıcaklığın artması persülfat tüketimini de arttırmaktadır (Cai vd., 2018a). Bu nedenle persülfatın fazla kullanımını engellemek için sıcaklık artışı da mutlaka göz önüne alınarak akım değeri ayarlanmalıdır (Zhou vd., 2018).

Genel olarak akım yoğunluğu, persülfat dozu ve reaksiyon süresi artışına bağlı olarak kirletici giderim verimleri artsa da pH değişimi en etkili parametrelerden biridir (P. Hu & Long, 2016a). Şekil 6.6'dan görülmektedir ki asidik şartlara doğru kirletici giderim verimlerinde artış gözlenmektedir. ECP prosesi ile organik madde giderimi iki ana mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir: Alhidroksit türleri ile koagulasyon ve sülfat radikalleri ile oksidasyon. pH 4-9.5 aralığında flokülasyon sırasında meydana gelen pozitif yüzey yüküne sahip olan alüminyum iyonları $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{2+}$, ve $Al_2(OH)_2^{4+}$ formlarda bulunmaktadır (Fernandes vd., 2015). Ancak pH değeri 9.5'in üzerinde flokülasyonun etkisi ile önemli oranda indirgenen Al iyonları çözünebilir halde yoğun olarak $Al(OH)^{4-}$, formundadır (Deng vd., 2020; Ghanbari & Martínez-Huitle, 2019). Elektrokoagülasyon prosesinde yapılan çalışmalarda dirençli organik kirletici gideriminde nötral şartların daha uygun olduğu raporlanmıştır (Moghaddam vd., 2014; Y. Q. Zhang vd., 2014). Ancak EC prosesi esnasında pH değerinde meydana gelecek olan değişiklikler de mutlaka göz önüne alınmalıdır. pH üzerinde EC etkisi düşünülerek arıtma verimini arttırmak için flokulasyon için en uygun başlangıç pH değeri

aralığını ayarlamak gereklidir (Deng vd., 2020). EC prosesi esnasında çözelti pH değeri değişiklik göstermekle birlikte çıkış pH değeri arıtma performansını doğrudan etkilemektedir. Asidik pH değerine sahip çözeltilerin pH değerinin EC prosesi esnasında yükseldiği, bazik pH değerine sahip çözeltilerin pH değerinin ise EC prosesi esnasında düştüğü, nötral pH değerlerine sahip çözeltilerin pH değerlerinde ise önemli bir değişiklik olmadığı raporlanmıştır.

Sülfat radikalleri asidik şartlar altında aktif olduğu için persülfat bazlı oksidasyon proseslerinde pH değişimleri kirletici giderim verimlerini önemli oranda etkilemektedir. Asidik şartlar altında H^+ kolaylıkla üretilmekte ve sülfat radikali oluşumunu artırmada katalizör görevi yapmaktadır (C. K. Lin vd., 2016). Sülfat radikalleri asidik şartlar altında en yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. (Denklem 6.15 ve 6.16).

$$S_2O_8^{-2} + H^+ \rightarrow 2HS_2O_8^- \quad (6.15)$$

$$2S_2O_8^{-2} \rightarrow SO\cdot_4^- + SO_4^{-2} + H^+ \quad (6.16)$$

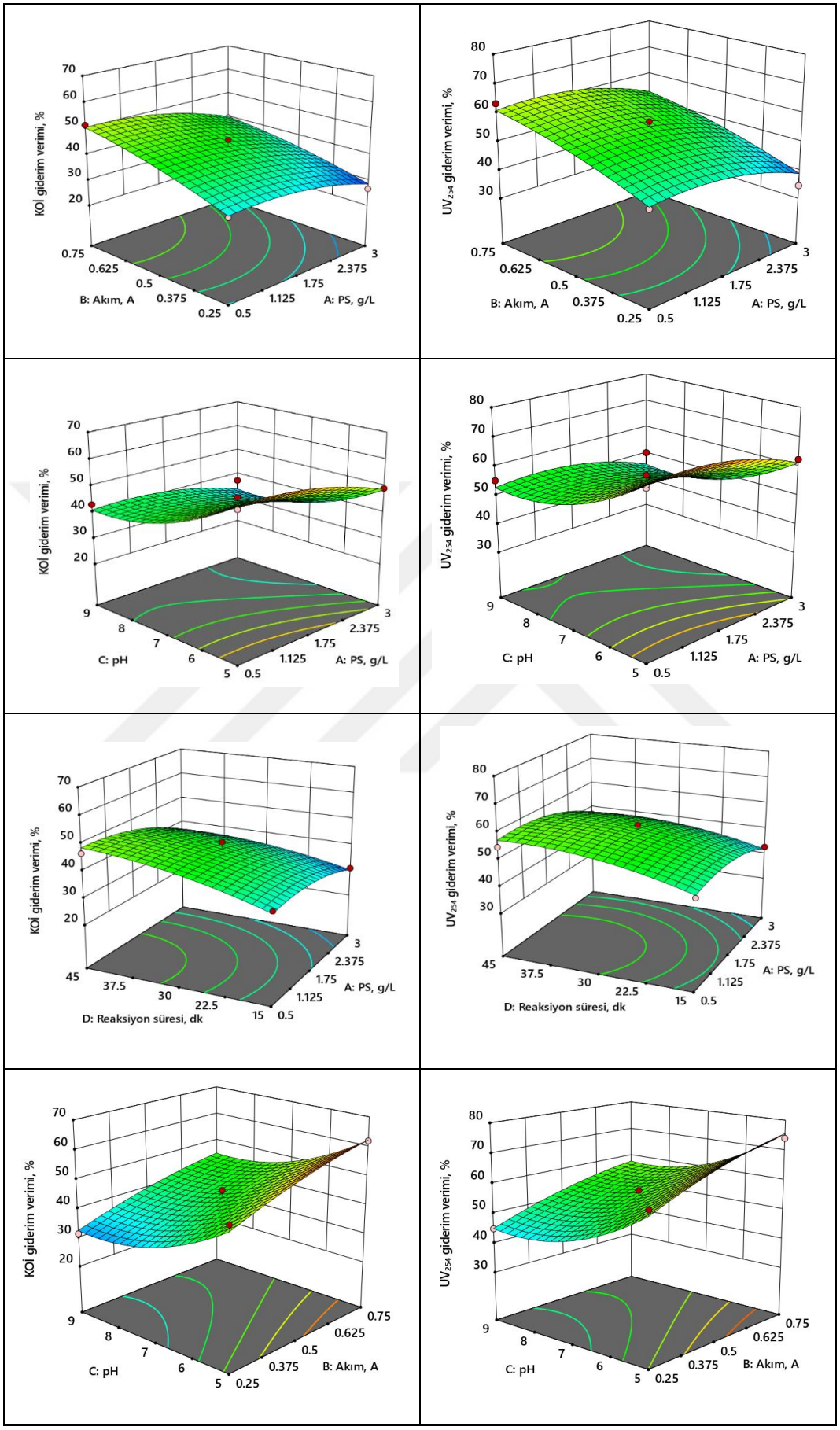
Asidik şartlar altında persülfatın hidrolizi ile daha fazla miktarda H_2O_2 oluşumu görülmektedir. Oluşan H_2O_2 in katotta indirgenmesi sonucu ise yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Her iki radikalin kombinasyonu ile proses performansı da artmaktadır. (Barrera-Díaz vd., 2014; Bashir vd., 2017).

$$SO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^- + HO^\cdot + H^+ \quad (6.17)$$

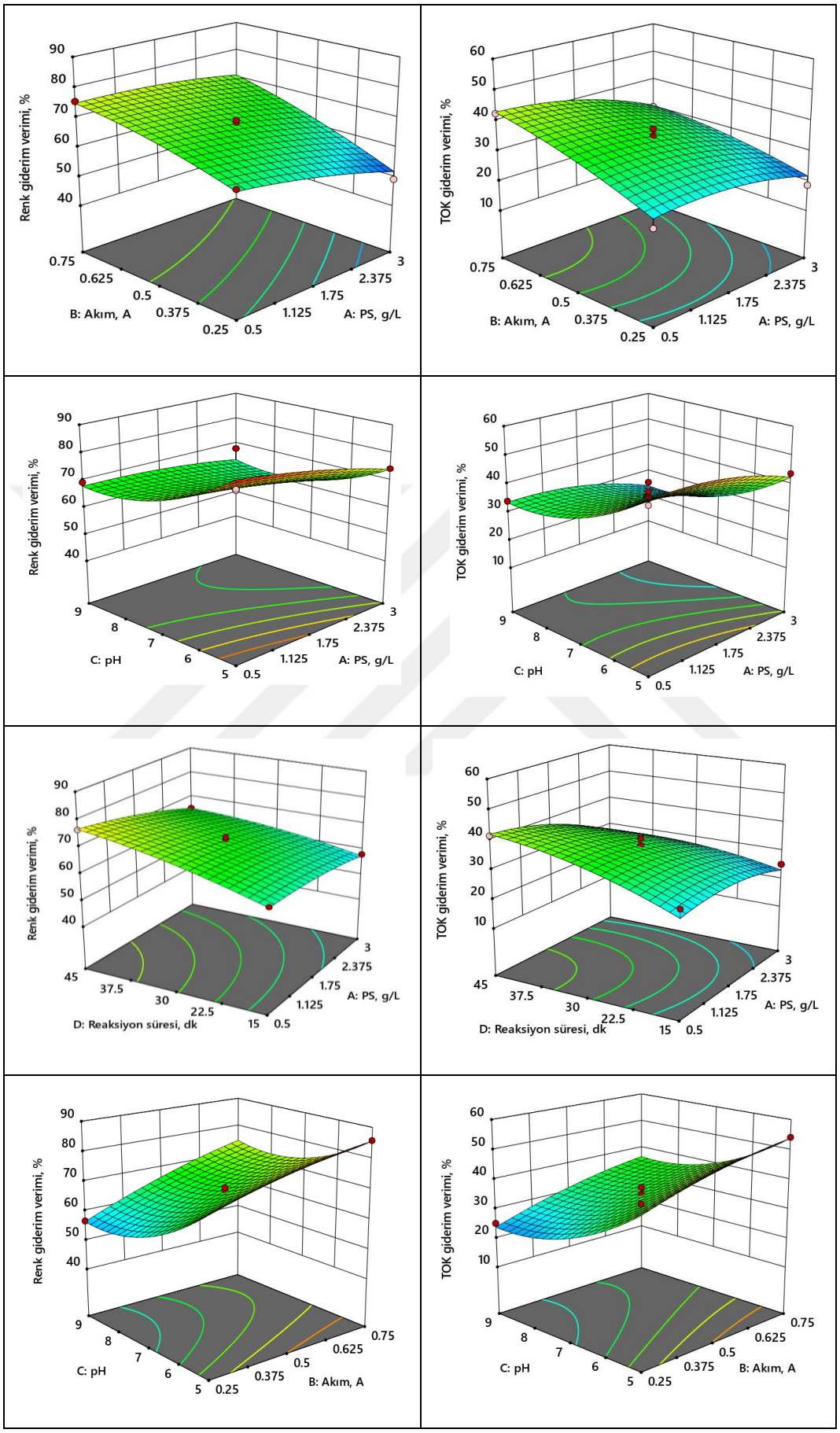
Alkali şartlarda ise sülfat radikalleri ortamda bulunan hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri meydana getirir. Alkali şartlarda dominant tür hidroksil radikalleridir ancak hidroksil radikallerinin aktif süresi ve oksidasyon potansiyeli alkali şartlarda daha düşük oluğu için kirletici giderim verimleri de düşmektedir.

$$SO_4^- + OH^- + OH^- \quad (6.18)$$

Buna ilave olarak sülfat ve hidroksil radikallerinin standart redoks potansiyelleri asidik şartlara kıyasla daha düşüktür (Ghanbari vd., 2014).



Şekil 6.6 EC-PS prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için 3D grafikleri



Şekil 6.7 EC-PS prosesi ile renk ve TOK giderimi için 3D grafikleri

6.3 EC – HP Prosesi

6.3.1 Model Geliştirilmesi ve İstatistiksel Analiz

EC-HP prosesi işletme parametreleri değer aralıkları gerçekleştirilen ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Kirletici giderim verimler üzerinde etkisi araştırılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri Tablo 6.7' de verilmiştir.

Tablo 6.7 Bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri

Faktörler	**Orjinal faktör**	**-1**	**0**	**+1**
HP, mM	A	10	30	50
Akım, A	B	0.25	0.5	0.75
pH	C	5	7	9
Reaksiyon süresi, dk	D	15	30	45

Geliştirilen dizayn 27 deney setinden oluşmaktadır ve deneyler tesadüfi olarak yürütülmüştür. Merkez noktada 3 tekrarlı BBD dizayn matrisi, model tarafından tahmin edilen ve deneysel çalışma sonucu elde edilen veriler Tablo 6.8' de verilmiştir. Cevap yüzey yöntemi ile dizayn edilen matriste yer alan 27 deney seti gerçkleştirilmiş, deneysel olarak elde edilen ve model tarafından tahmin edilen sonuçlar (KOİ, TOK, UV_{254},ve renk giderim verimleri) Tablo 6.9' da verilmiştir. Tablo 6.10' dan görülmektedir ki KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri sırasıyla %16.4 - %59.5, %10.8 - %51.3, %25.6 - %69.4 ve %41.8 - 81.3 değerleri arasında yer almaktadır. Sonuçlardan görülmektedir ki EC-HP prosesi ile önemli oranda organik madde giderimi elde edilirken aromatik bileşiklerin temsil eden UV_{254} gideriminde daha yüksek giderim verimlerine ulaşılmış, yüksek oranda da renk giderimi sağlanmıştır. BBD uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar çoklu regresyon analiz yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir.

Tablo 6.8 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi

	Faktör				EC-HP							
Set	**A**	**B**	**C**	**D**	**$KOİ_{deneysel}$, %**	**$KOİ_{tahmini}$, %**	**$UV_{254deneysel}$, %**	**$UV_{254tahmini}$, %**	**$Renk_{deneysel}$, %**	**$Renk_{tahmini}$, %**	**$TOK_{deneysel}$, %**	**$TOK_{tahmini}$, %**
1	-1	-1	0	0	40.3	38.9	47.2	46.0	62.0	61.7	22.6	25.6
2	1	-1	0	0	26.2	24.2	33.9	35.5	48.1	46.5	14.8	15.7
3	-1	1	0	0	52.4	49.4	56.3	56.3	72.3	72.4	40.7	38.5
4	1	1	0	0	45.1	41.5	49.5	52.3	67.3	66.1	38.5	34.2
5	0	0	-1	-1	40.9	38.5	46.4	49.0	64.0	63.4	32.6	31.3
6	0	0	1	-1	31.8	27.6	35.6	34.6	54.6	49.7	24.4	22.7
7	0	0	-1	1	59.5	58.7	69.4	71.9	81.3	84.5	51.3	51.7
8	0	0	1	1	46.7	44.1	56.5	55.4	69.0	68.0	37.7	37.7
9	-1	0	0	-1	37.3	38.0	43.3	42.8	56.2	61.6	29.1	28.8
10	1	0	0	-1	28.4	28.7	36.2	35.1	45.1	49.1	18.5	22.2
11	-1	0	0	1	58.8	58.4	65.0	64.2	82.1	79.6	50.6	47.0
12	1	0	0	1	45.7	44.9	58.7	57.3	74.5	70.6	39.1	39.4
13	0	-1	-1	0	36.5	35.9	50.7	50.5	62.9	63.5	28.9	26.3
14	0	1	-1	0	52.9	53.4	65.8	65.8	78.2	77.3	44.3	45.0
15	0	-1	1	0	27.3	26.7	38.8	36.8	44.6	47.1	18.6	18.0
16	0	1	1	0	36.5	37.1	50.2	48.6	62.7	63.6	28.0	30.7
17	-1	0	-1	0	57.8	59.0	67.9	66.6	85.6	83.1	49.2	51.6
18	1	0	-1	0	44.4	46.5	64.6	61.1	73.8	74.1	37.8	38.3
19	-1	0	1	0	42.2	45.1	48.9	52.9	70.0	69.8	33.3	34.1

Tablo 6.8 Dört faktörlü üç seviyeli Box–Behnken deneysel dizayn matrisi ve gerçek-tahmini cevaplar (devamı)

20	1	0	1	0	31.0	34.9	42.1	43.8	54.6	57.2	34.4	33.3
21	0	-1	0	-1	16.4	18.9	25.6	26.4	41.8	39.3	10.8	9.6
22	0	1	0	-1	28.5	31.4	40.8	40.1	56.3	55.0	21.9	22.7
23	0	-1	0	1	33.7	35.8	47.3	48.4	58.1	59.6	24.3	24.8
24	0	1	0	1	48.6	51.2	62.1	61.8	71.5	74.2	40.5	43.0
25	0	0	0	0	41.5	42.1	54.4	52.8	70.0	69.8	34.8	33.7
26	0	0	0	0	43.8	42.1	50.6	52.8	66.6	69.8	31.2	33.7
27	0	0	0	0	41.0	42.1	53.3	52.8	72.9	69.8	35.1	33.7

$$KOI\ giderim\ verimi, \%$$
$$= +42.10 - 5.67A + 6.96B - 6.37C + 9.16D + 1.70AB + 0.5724AC - 1.05AD - 1.78BC + 0.7171BD - 0.9236CD + 2.27A^2 - 5.87B^2 + 2.02C^2 - 1.89D^2 \quad (6.19)$$

$$UV_{254}\ giderim\ verimi, \%$$
$$= +52.76 - 3.64A + 6.76B - 7.71C + 10.92D + 1.63AB - 0.8998AC + 0.1933AD - 0.8971BC - 0.0818BD - 0.5333CD + 0.2132A^2 - 5.47B^2 + 3.12C^2 - 3.14D^2 \quad (6.20)$$

$$Renk\ giderim\ verimi, \%$$
$$= +69.83 - 5.40A + 7.56B - 7.53C + 9.87D + 2.23AB - 0.8856AC + 0.8635AD + 0.6928BC - 0.2675BD - 0.7214CD + 0.0081A^2 - 8.19B^2 + 1.21C^2 - 4.63\mathrm{D}^2 \quad (6.21)$$

$$TOK\ giderim\ verimi, \%$$
$$= +33.69 - 3.54A + 7.83B - 5.64C + 8.85D + 1.40AB + 3.11AC - 0.2321AD - 1.51BC + 1.26BD - 1.35CD + 2.08A^2 - 7.27B^2 + 3.56C^2 - 1.42D^2 \quad (6.22)$$

Deneysel veriler ile cevaplara arasındaki korelasyonu değerlendirmek için bağımsız proses parametreleri ile cevaplar arasındaki ilişki deneysel verilerden türetilen dört farklı ampirik model ile ifade edilmiştir. Kodlanmış faktörler kullanılarak elde edilen model eşitlikleri Tablo 6.10' da verilmiştir.

Eşitliklerde verilen A, B, C and D sırasıyla proses değişkenleri olan oksidan dozu, uygulanan akım, başlangıç pH değeri ve reaksiyon süresini temsil temsil etmektedir.

Cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları Tablo 6.11'de verilmiştir. Modellerin kabul edilebilirliği ve uygunluğu Fisher F testi ve p testi ile deeğrlendirilmektedir. Fisher test yeterince büyük ise cevaptaki varyansın çoğu regresyon eşitliğine uyuyor demektir. Modelin istatistiksel olarak anlamlılığını doğrulamak için F değerinin yeterince büyük olduğunu desteklemek için ilgili p değerinin de %5 ten düşük olması istenmektedir. Tablo 6.9' dan görülmektedir F değerleri KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için sırasıyla 20.16, 23.06, 33.74 ve 17.95 olarak; p değerleri 0.0001 değerinden düşük olarak belirlenmiştir. Elde edilen büyük F değerleri ve 0.0001'den düşük p değerleri geliştirilen modelin anlamlılığının doğrulamaktadır. Bunun yanında model uygunsuzluğu değerleri de 0.05 değerinin üzerinde bulunmuş olup model uygunsuzluğu değerinin anlamlı olmaması modelin EC-HP prosesi ile sızıntı suyu nanaofiltrasyon konsantresinden kirletici gideriminin açıklanmasında etkili, uygun ve anlamlı olduğunun göstergesidir (Sailah vd., 2021).

Tablo 6.9 EC-HP prosesi için geliştirilen model ANOVA sonuçları

	KOI giderimi	**UV_{254} giderimi**	**Renk giderimi**	**TOK giderimi**
Kareler toplamı	2858.17	3231.56	3457.46	2839.54
Kareler ortalaması	204.15	230.83	246.96	202.82
F-değeri	20.16	33.74	17.95	23.06
P-değeri	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
R^2	0.9592	0.9752	0.9544	0.9642
Ayarlanmış R^2	0.9116	0.9463	0.9013	0.9223
Tahmini R^2	0.7704	0.8655	0.7566	0.8047
AP vdeeğri	16.9	23.3	16.3	19.0
C.V. %	7.85	5.19	5.73	9.17

Model uygunluğu üç korelasyon katsayısı (R^2 (korelasyon katsayısı), Adj. R^2 (ayarlanmış korelasyon katsayısı), ve predicted R^2 (tahmin edilen korelasyon katsayısı) değerlendirilmektedir. Korelasyon katsayısı ne kadar 1 değerine yakınsa

tahmin edilen sonuçlar ile deneysel olarak elde edilen veriler o kadar birbirine yakındır demektir (Salman & Abbar, 2023). Örneklem büyüklüğü ve terimlerin sayısı ayarlanmış R^2 değerine göre modifiye edilebilir çünkü ayarlanmış R^2 değişken sayısından bağımsız olarak sabittir. Buna ilave olarak ayarlanmış R^2 ve tahmin edilen R^2 değerleri arasındaki fark 0.2' den az olmalıdır ki tahmini değerler ile deneysel veriler uyum içinde olsun. Tablo 6.9' dan görülmektedir ki tüm cevaplar için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri birbirine yakın olarak bulunmuş olup ayarlanmış R^2 ve predicted R^2 değerleri arasındaki fark 0.2 değerinden düşüktür. Birbirine yakın ve 1' e yakın bulunan R^2 ve Ayarlanmış R^2 deeğrleri ve aynı azamanda adj R^2 ile predicted R^2 değerleri arasında düşük fark değerleri modellerin anlamlılılığının göstergesidir. Model uygunluğu değerlendirilirken korelasyon katsayılardan harici olarak CV ve AP değerleri de dikkate alınmaktadır. Düşük CV değerleri deneysel verilerin güvenilirliğinin göstergesidir. CV değerleri KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri için sırasıyla 7.85, 9.17, 5.19 ve 5.79 olarak belirlenmiş olup tümü 10 değerinden düşüktür. Geliştirilen modelellerin accurate olup olmadığını gösteren AP değerinin ise yüksek olması istenmektedir. AP değerleri KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri için sırasıyla 16.9, 19.0, 23.3 ve 16.3 olarak elde edilmiştir. Tüm cevapların AP değerleri 4 değerinin üzerindedir. Tüm değişkenlerin herbir sistem cevabı için anlamllık derecesi Tablo 6.10 ve Tablo 6.11' den verilen ANOVA tablosundan görülmeketedir. EC-HP prosesi ile nanofiltrasyon konsantesinden KOİ gideriminde tüm lineer parametreler yüksek anlamlılık derecesine sahip olup interaktif parametrelerin hiçbiri anlamlı değildir. Kuadratik parametrelerden ise sadece akım deeğri anlamlı bulunmuştur. TOK giderminde lineer parametrelerden oxidan dozu ve reaksiyon süresi anlamlı, uygulanan akım değeri ve başlangıç pH değeri çok anlamlıdır. Kuadratik parametrelerden uygulanan akım değeri ve pH değeri anlamlı bulunmuş olup interaktif parametrelerin tümü anlamlı değildir. UV_{254} ve renk gideriminde lineeer parametrelerden oksidan dozu anlamlı diğer lineer parametreler çok anlamlı; UV_{254} gideriminde kuadratik parametrelerden oksidan dozu hariç tümü anlamlıdır. Renk gideriminde ise uygulanan akım değeri ve reaksiyon süresi anlamlı bulunmuştur. İnteraktif parametrelerin hiçbiri UV_{254} ve renk gideriminde anlamlı değildir (Tablo 6.10 ve 6.10).

Tablo 6.10 EC-HP prosesi ile KOI ve UV254 giderimi için geliştirilen kuadratik modellerin ANOVA sonuçları

	KOİ							UV_{254}					
	KT	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**p değeri**	**Etki**		**KT**	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**
A	386.42	1	386	38.16	< 0.0001	ÇA	**A**	159.35	1	159.35	23.29	0.0004	A
B	580.93	1	581	57.37	< 0.0001	ÇA	**B**	548.57	1	548.57	80.18	< 0.0001	ÇA
C	486.82	1	487	48.08	< 0.0001	ÇA	**C**	714.19	1	714.19	104.39	< 0.0001	ÇA
D	1005.95	1	1006	99.35	< 0.0001	ÇA	**D**	1431.62	1	1431.62	209.25	< 0.0001	ÇA
AB	11.52	1	11.5	1.14	0.3071	AS	**AB**	10.62	1	10.62	1.55	0.2366	AS
AC	1.31	1	1.3	0.1294	0.7253	AS	**AC**	3.24	1	3.24	0.4734	0.5045	AS
AD	4.39	1	4.4	0.4332	0.5228	AS	**AD**	0.1494	1	0.1494	0.0218	0.8850	AS
BC	12.62	1	12.6	1.25	0.2861	AS	**BC**	3.22	1	3.22	0.4705	0.5058	AS
BD	2.06	1	2	0.2032	0.6602	AS	**BD**	0.0267	1	0.0267	0.0039	0.9512	AS
CD	3.41	1	3.41	0.3370	0.5723	AS	**CD**	1.14	1	1.14	0.1663	0.6906	AS
A^2	27.57	1	27.6	2.72	0.1248	AS	**A^2**	0.2423	1	0.2423	0.0354	0.8539	AS
B^2	184.04	1	184.04	18.18	0.0011	A	**B^2**	159.64	1	159.64	23.33	0.0004	A
C^2	22	1	21.84	2.16	0.1676	AS	**C^2**	51.89	1	51.89	7.58	0.0175	A
D^2	19.06	1	19.06	1.88	0.1952	AS	**D^2**	52.63	1	52.63	7.69	0.0168	A
Kalıntı	121.51	12	10.13				Kalıntı	82.10	12	6.84			
Model uygunsuzluğu	117.05	10	11.70	5.25	0.1704	AS	Model uygunsuzluğu	74.39	10	7.44	1.93	0.3891	AS
Hata	4.5	2	2.23				Hata	7.71	2	3.85			
Toplam Korelasyon	2980	26					Toplam Korelasyon	3313.66	26				

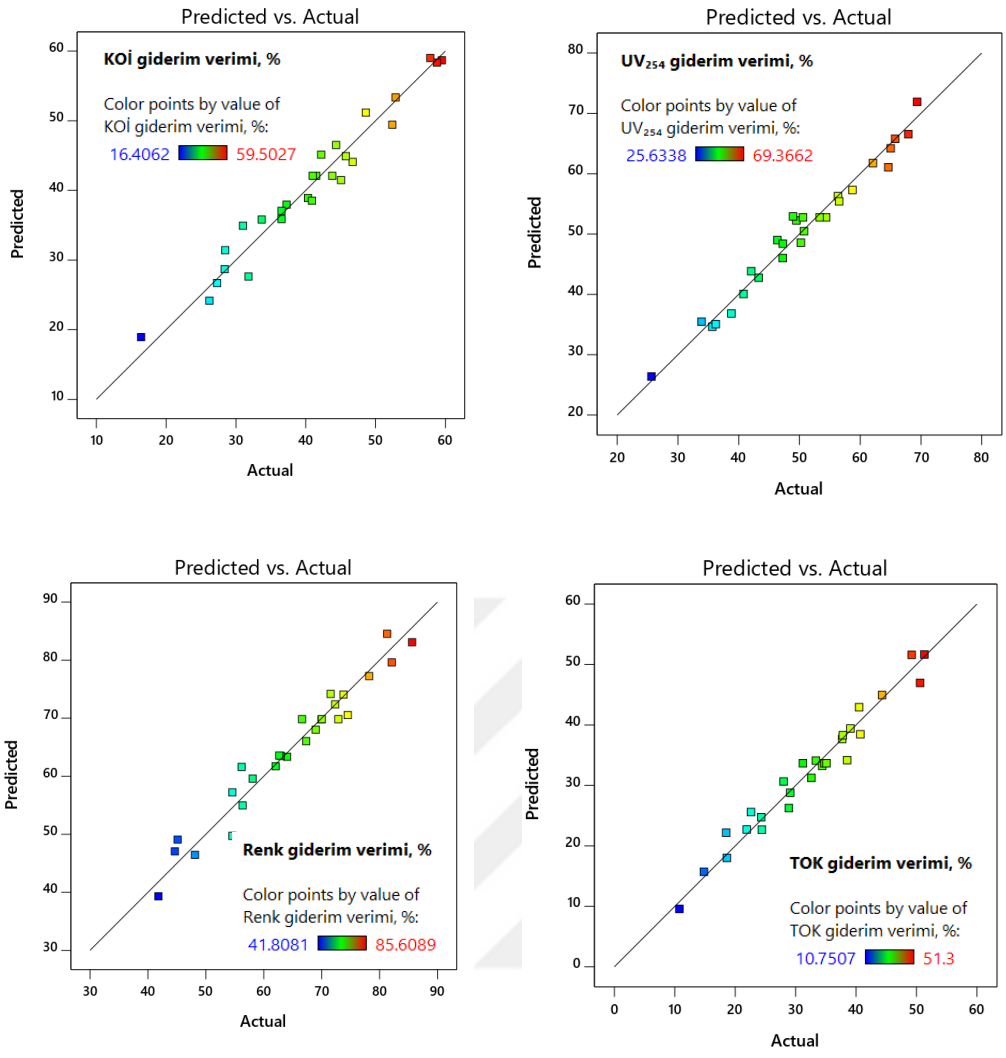
KT: Kareler Toplamı, KO: Kareler Ortalaması, A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok anlamlı

Tablo 6.11 EC-HP prosesi ile renk ve TOK giderimi için geliştirilen kuadratik modellerin ANOVA sonuçları

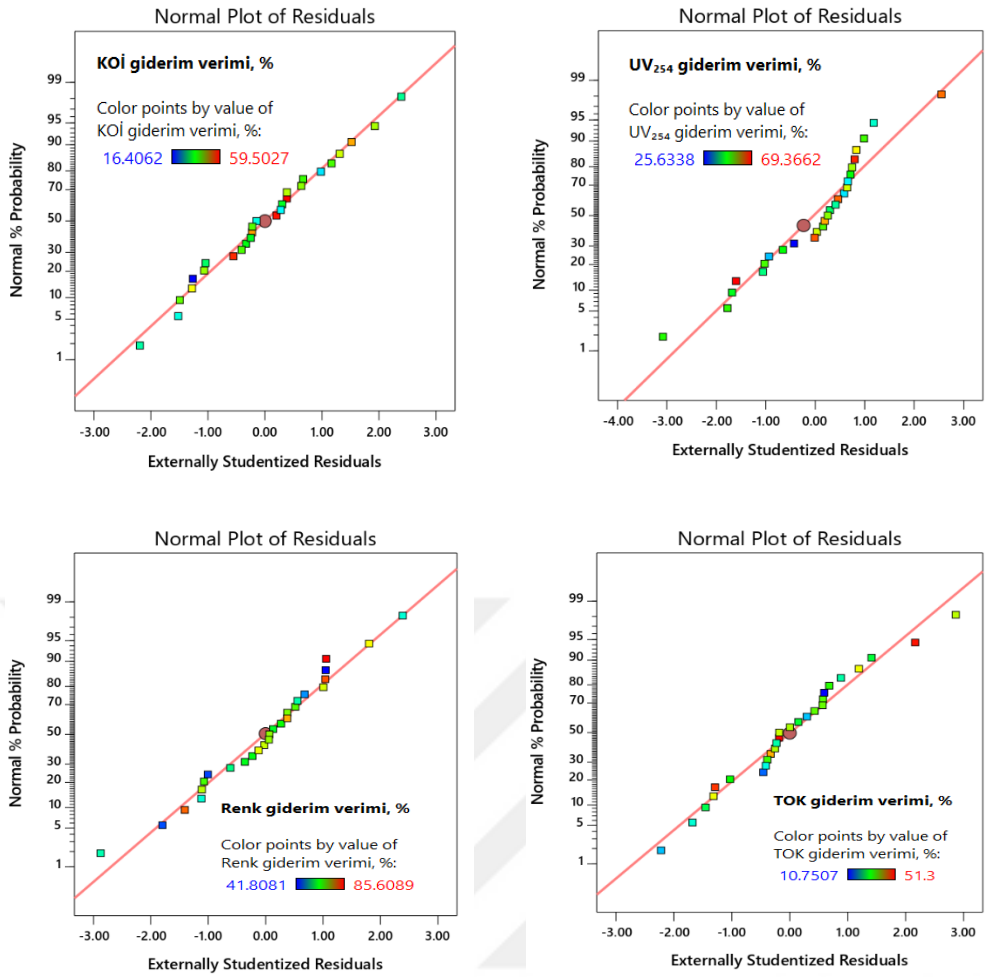
Renk Giderimi							TOK Giderimi						
	KT	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**		**KT**	**Df**	**KO**	**F-değeri**	**P değeri**	**Etki**
A	349.97	1	349.97	25.44	0.0003	A	**A**	150.25	1	150.25	17.08	0.0014	A
B	686.62	1	686.62	49.91	< 0.0001	ÇA	**B**	736.12	1	736.12	83.68	< 0.0001	ÇA
C	681.27	1	681.27	49.52	< 0.0001	ÇA	**C**	381.16	1	381.16	43.33	< 0.0001	ÇA
D	1169.20	1	1169.20	84.99	< 0.0001	ÇA	**D**	940.06	1	940.06	106.87	< 0.0001	A
AB	19.94	1	19.94	1.45	0.2519	AS	**AB**	7.87	1	7.87	0.8942	0.3630	AS
AC	3.14	1	3.14	0.2280	0.6416	AS	**AC**	38.78	1	38.78	4.41	0.0576	AS
AD	2.98	1	2.98	0.2168	0.6498	AS	**AD**	0.2154	1	0.2154	0.0245	0.8782	AS
BC	1.92	1	1.92	0.1396	0.7152	AS	**BC**	9.13	1	9.13	1.04	0.3285	AS
BD	0.2863	1	0.2863	0.0208	0.8877	AS	**BD**	6.38	1	6.38	0.7250	0.4112	AS
CD	2.08	1	2.08	0.1513	0.7041	AS	**CD**	7.29	1	7.29	0.8288	0.3806	AS
A^2	0.0004	1	0.0004	0.0000	0.9960	AS	**A^2**	23.01	1	23.01	2.62	0.1318	AS
B^2	357.80	1	357.80	26.01	0.0003	A	**B^2**	281.84	1	281.84	32.04	0.0001	A
C^2	7.76	1	7.76	0.5639	0.4672	AS	**C^2**	67.58	1	67.58	7.68	0.0169	A
D^2	114.16	1	114.16	8.30	0.0138	A	**D^2**	10.70	1	10.70	1.22	0.2917	AS
Kalıntı	165.08	12	13.76				Kalıntı	105.56	12	8.80			
Model uygunsuzluğu	145.36	10	14.54	1.47	0.4707	AS	Model uygunsuzluğu	96.22	10	9.62	2.06	0.3705	AS
Hata	19.73	2	9.86				Hata	9.33	2	4.67			
Toplam Korelasyon	3622.55	26					Toplam Korelasyon	2945.10	26				

KT: Kareler Toplamı, KO: Kareler ortalaması, A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok anlamlı

Modelin deneysel verilere yakın olduğunu doğrulamak için valide edilmesi gerekmektedir. Model uygunluğunun değerlendirmeden parametreleri optimize etmek yanıltıcı olabilmeketdir. Gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişkiyi analiz etmek ve geliştirilen modellerin uygunluğunun valide etmek için normal dağılım grafiği, predicted- actual değerlerin yer aldığı pareto grafiği çizilmiştir. Pareto garfiği ve normal olasılık grafiği Şekil 6.8' da verilmiştir. Şekil 6.8' dan görülmektedir. Tahmini değerlerin deneysel veriler ile çok yakın bulunması geliştirilen modelerin maksimum KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimlerinin elde edildiği optimum deney şartlarının belirlemek için uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Normal olasılık grafiği ile residuallerin normal dağılımları değerlendirilmektedir. Şekil 6.9'dan görülmektedir ki değerler bir doğru üzerinde toplanmakta ve residualler çok düşük deeğrlerdedir. Bu demektir ki veriler normal olarak dağılmıştır ve geliştirlen modeleller yüksek kesinlik derecesinde verileri tahmin etmektedir.

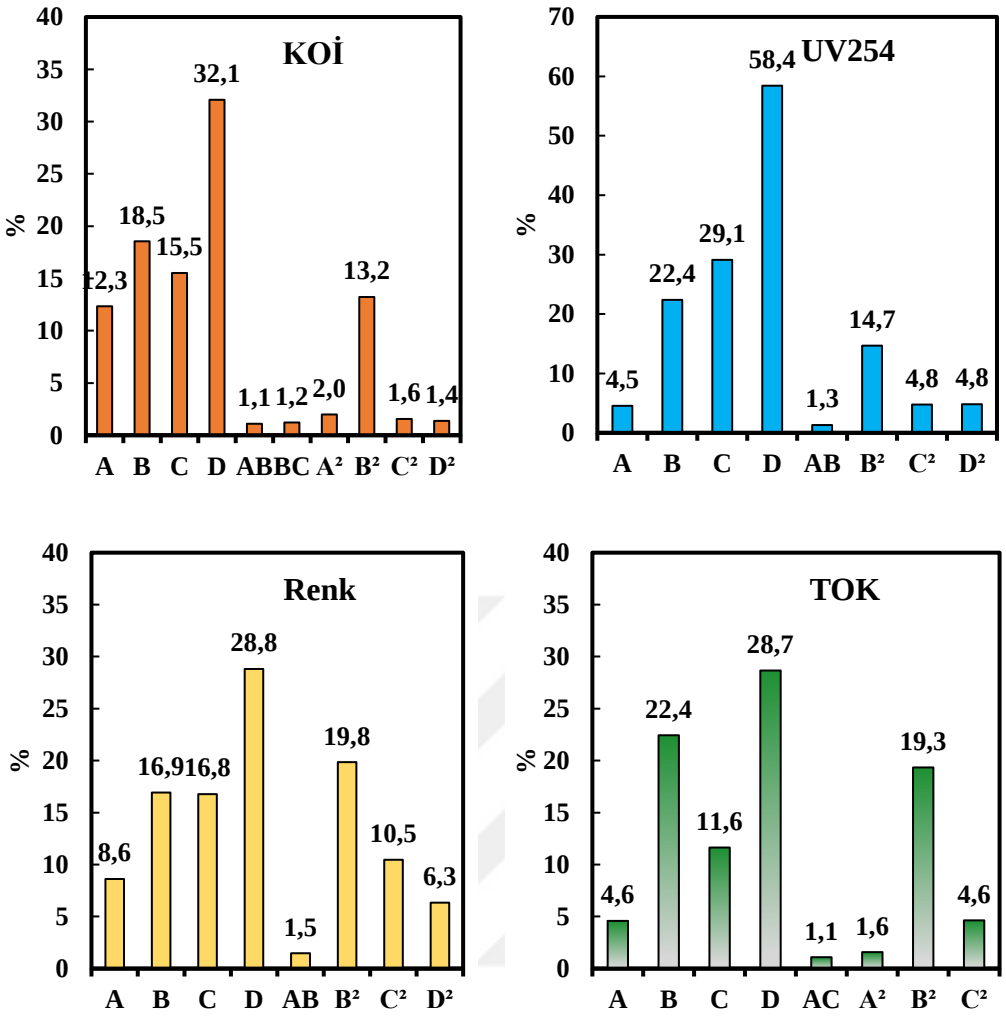


Şekil 6.8 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için deneysel tahmini veriler



Şekil 6.9 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için normal olasılık diyagramları

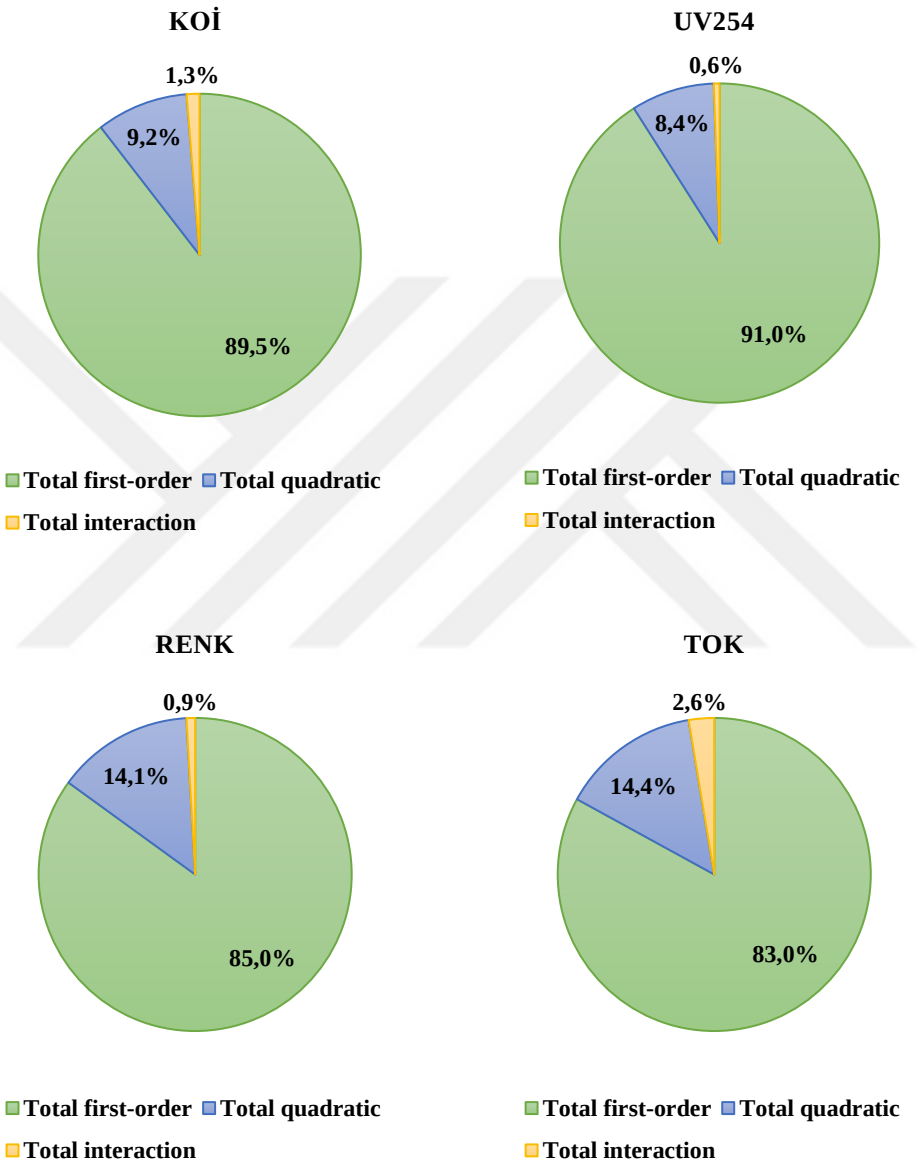
Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden KOİ, TOK, UV_{254} ve renk gideriminde elde edilen giderim verimleri çok geniş aralıklarda yer almamaktadır. Bu demektir ki kirletici giderim verimleri çalışmada seçilen parametrelerden seçilen aralıklarda kuvvetli olarak etkilenmemektedir. Bu etki regresyon eşitliklerinde yer alan terimlerin katsayı değerlerinin de geniş aralıklarda yer almaması ile desteklenmektedir. Bağımlı değişkenler üzerinde bağımsız değişkenleri standardize etkileri ve aralarındaki etkileşimleri Pareto grafiği çizilerek belirlenmiştir (Şekil 6.10). Pareto grafiğinde her bir barın uzunluğu her bir faktörün cevap üzerinde standardize etkini boyutunu göstermektedir (Yetilmezsoy vd., 2009). Kısa olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları düşük düzeydedir şeklinde yorum yapılabilir. Model bileşenlerinin pozitif katsayıları giderim verimleri üzerinde sinerjik etkiyi gösterirken, negatif katsayılar antagonistik etkiyi ifade etmektedir.



Şekil 6.10 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için pareto grafikleri

Lineer, interaktif ve quadratik terimlerin katkı yüzdeleri bireysel kareler toplamları, toplam kareler toplamına oranlanarak hesaplanmış ve grafiksel olarak Şekil 6.11' de verilmiştir. Şekil 6.11' den görülmektedir ki birinci dereceden (lineer) terimler tüm cevaplar için en yüksek katkı yüzdelerine, interakitf terimler ise en düşük katkı yüzdelerine sahiptir. Bu durum bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler kirletici giderim verimleri tahmininde yüksek etkiye sahip değildir şeklinde yorumlanabilir. Genel olarak tüm giderim verimleri üzerinde lineer, quadratik ve inetraktif terimlerin toplam katkı yüzdeleri değerlendirildiğinde lineer parametrelerin en fazla paya sahip olduğu görülmektedir. Her ne kadar bu konuda spesifik olarak daha detaylı çalışmların yapılması gerekli olsa da şu söylenebilir ki EC-HP prosesi ile sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi ile her bir lineer parametre arasında doğrudan bir ilişkinin

mevcudiyeti sözkonusudur. İnteratif terimlerin katkı payı düşük olduğu için proses üzerinde değişkenlerin combined davranışları baskın değildir ve proses değişkenler arasındaki komplex reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmiyor demektir. Pareto analizi, kareler toplamını esas alan katkı yüzdesi grafikleri model Eşitlikleri katsayıları ve ANOVA sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.



Şekil 6.11 EC-HP prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin katkı yüzdeleri

EC-HP prosesi ile sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantreasinden kirletici gideriminde optimum şartların belirlenmesi için sayısal optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu mettotta belirli bir amaç için beş farklı seçenek vardır: maksimum, minimum, hiç, hedef ve aralık içinde. İşletme şartları aralık içinde seçilmiş, cevaplar için ise maksimum seçeneği alınmıştır. Maksimum KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için optimize işletme şartlar belirlenmiş ve Tablo 6.12' de verilmiştir. Optimum şartlar altında model tarafından KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri sırasıyla %62.2, %55.3, %73.9 ve %85.9 olarak tahmin edilmiştir. Sonuçlar optimum şartlar altında ek deneysel bir çalışma yapılarak valide edilmiştir. Aynı şartlar altında deneysel olarak %57.3, %52.0, %68.3 ve %85.0 giderim verimleri elde edilmiştir. Gerçek ve tahmini değerler arasında yüksek korelasyon bulunması BBD dizaynının güvenilirliğini doğrulamaktadır.

Tablo 6.12 EC-HP prosesi için optimum deneysel şartlar ve maksimum kirletici giderim verimleri

Parameter	Tahmini veriler	Deneysel veriler
A-HP, Mm	27.3	27.3
B-Akım, A	0.6	0.6
C- pH	5	5
D-Reaksiyon süresi, dk	45	45
KOI giderimi, %	62.2	57.3
UV254 giderimi, %	73.9	68.3
Renk giderimi, %	85.9	85.0
TOK giderimi, %	55.3	52.0

6.3.2 Bağımsız Değişkenlerin Etkisi

EC prosesinde kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik şartlar uygun olmayıp çalışmada pH değerleri 5-7-9 olarak seçilmiştir. Çalışmada seçilen pH deeğrlerinin proses performansı üzerine etkisi değerlendirilmiş ve 3-D grafiklerden görülmüştür ki pH değeri arttıkça giderim verimleri bir miktar düşmektedir. Katotta suyun indirgenmesi sonucu meydana gelen fazla hidroksil iyonlarına bağlı olarak pH değerinin artmasının bir nedeni daha vardır. EC prosesinde Al elektrot kullanıldığında hidrokisl iyonları $Al(OH)_3$ floklarındaki hidroksil ortamda bulunan Cl ile kısmen yer değiştirmekte, ortamda hidroksil iyonu miktarı artmakta ve pH belli oranda yükselmektedir (Fernandes vd., 2015). Sızıntı suyu nanofiltrasyon

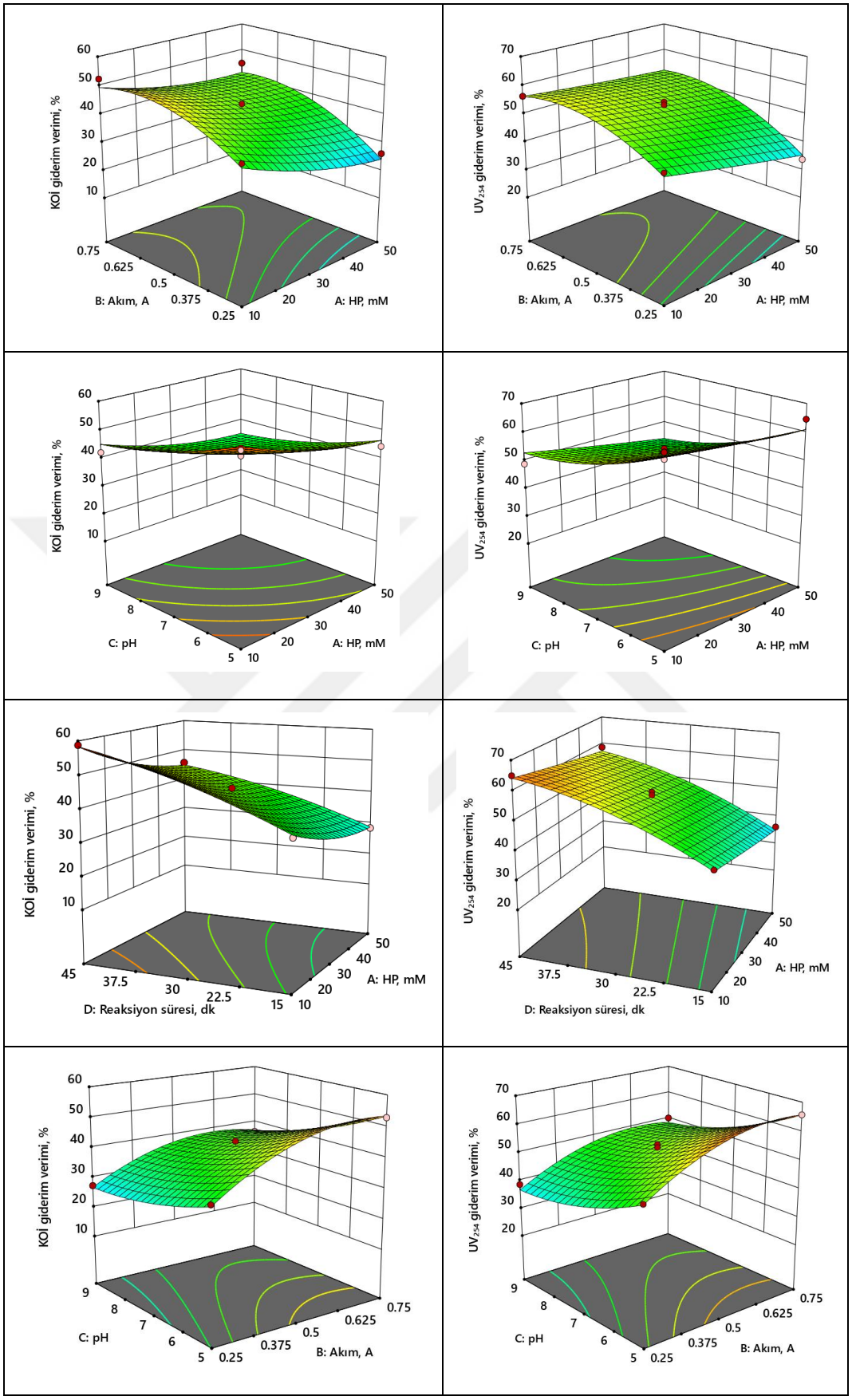
konsantresi Cl- konsantrasyonu yüksek olduğu için ortamda bulunan Cl ile $Al(OH)_3$ yapısında bulunan hidroksil yer değiştirmektedir. Sonuç olarak tüm bu nedenlerden dolayı optimum giriş pH deeğrinin 5 olarak alınması proses performansı bakımından daha uygun bulunmuştur. Koparal vd. (2008) yaptıkları çalışmada humus organik madde içeriği yüksek atıksuların arıtımında Al elektrotlar kullanıldığı EC prosesi uygulamışlar, pH of 5.0, 7.0, and 9.6 başlangıç pH değerlerinin etkisini araştırmışlar ve en yüksek giderim verimine pH 5 değerinde ulaşmışlardır. EC prosesi ile atıksuların arıtımında her ne kadar nötral değerler daha verimli olarak bilinse de sızıntı suları gibi Cl içeriği yüksek atıksularda proses esnasında pH yükseleceği için hafif asidik başlangıç deeğrler daha uygundur. Proses esnasında pH yükselerek flotasyon için uygun nötral değerlere gelecektir.

EC prosesinde anahtar faktör uygulanan akım değeridir. Bu çalışmada uygulanan akım değeri artıkça kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Ancak optimum değer olan 0.6 A'den sonra önemli bir değişiklik olmaktadır.

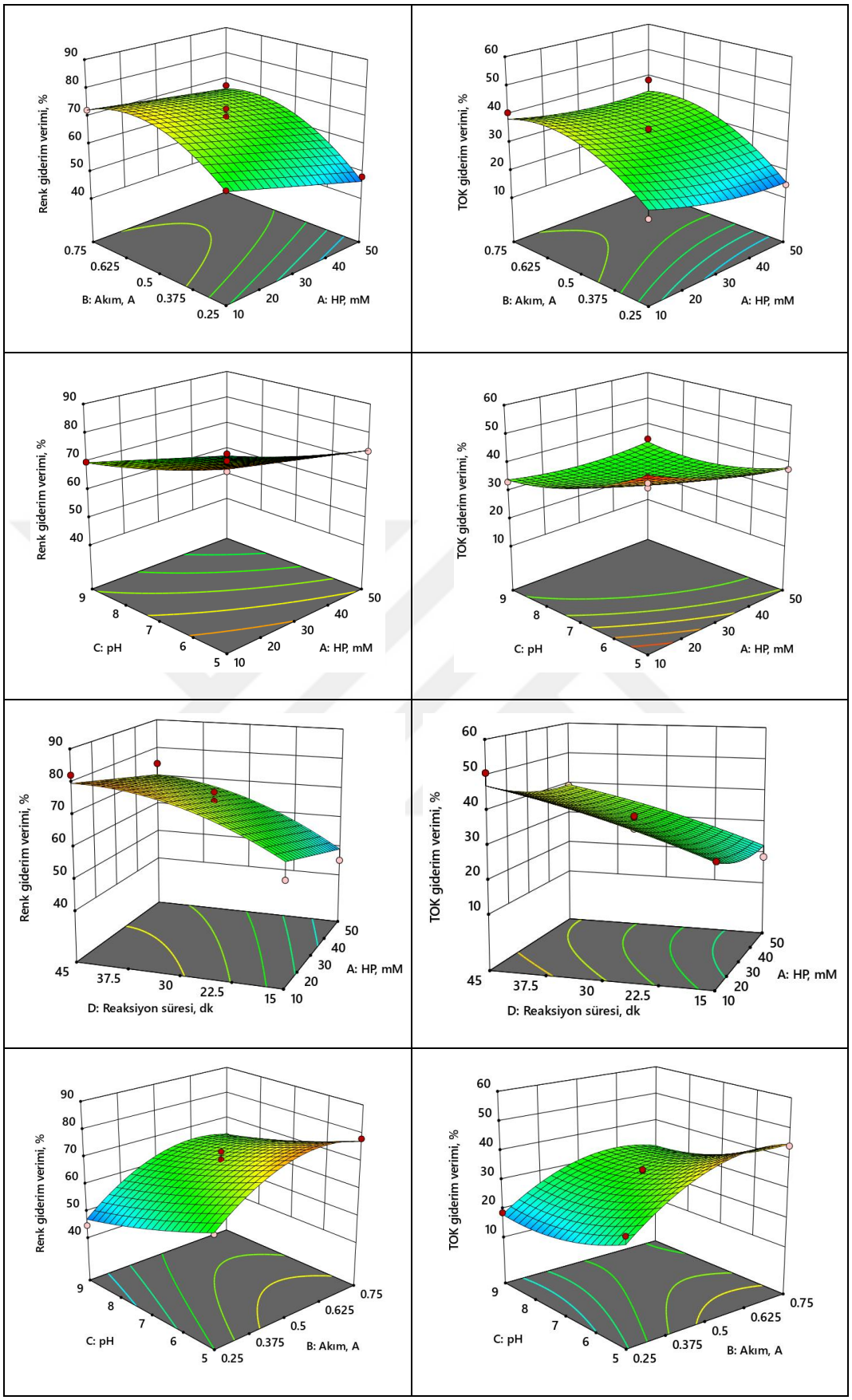
Şekil 6.12' den görülmektedir ki ilave edilen hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça giderim verimleri de artmaktadır ve optimum hidrojen peroksit konsantrasyonundan sonra kirletici giderim verimleri düşmektedir. Yüksek H_2O_2 dozlarında giderim verimlerinin düşmesinin nedeni meydana gelen rekabetçi yan olup bu reaksiyonlar sebebiyle ortamda bulunan fazla H_2O_2 OH radikali engelleyici olarak davranmaktadır. Ortamda fazla hidrojen peroksit olması halinde hidrojen peroksit hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek hem ortamda bulunan hidroksil radikali miktarını düşürmekte hem de hidroksil radikallerine oranla daha düşük reaktiviteye sahip hidroperoksil radikali oluşumu meydana getirmektedir. (Bazrafshan vd., 2022).

EC prosesinde etkin olan iki mekanizma üzerinde de reaksiyon süresi etkilidir. Birinci mekanizma olan koagulasyon prosesinde reaksiyon süresi arttıkça elektrotlardan çözünen koagulant miktarı artmakta dolayısıyla kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Özellikle dirençli kirleticilerin tamamen bozunması için daha uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir. Reaksiyon süresinin yeterli olmaması durumunda doğrudan ve dolaylı oksidasyonun her ikisi de tamamen gerçekleşemeyeceğinden dolayı özellikle dirençli organik madde mineralizasyonu da tamamlanamayacaktır.

Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi önemli oranda dirençli kirletici içeriğine sahiptir. O nedenle Şekil 6.12’ den de görülmektedir ki reaksiyon süresi arttıkça giderim verimleri de artmaktadır.



Şekil 6.12 EC-HP prosesi ile KOİ ve UV_{254} giderimi için 3D grafikleri



Şekil 6.13 EC-HP prosesi ile renk ve TOK giderimi için 3D grafikleri

6.4 Enerji Tüketim Miktarı

EC-HP ve EC-PS prosesleri için optimum koşullar altında enerji tüketim miktarları belirlenmiştir. EC-HP ve EC-PS prosesleri için SET değerleri sırasıyla 2,78 kWh/kg KOİ ve 1,90 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Depolama sahası sızıntı suyu veya konsantre arıtımı için gerekli enerji tüketimini raporlayan bazı çalışmalarda, SET değerleri EF prosesi için 3,32–6,24 kWh/kg KOİ (M. Li vd., 2022), EC prosesi için 11,092 kWh/kg KOİ (Orkun & Kuleyin, 2012), EC/EF combine proses için 67,8 kWh/kg KOİ (Ghanbari vd., 2020), ve EF, foto EF-UVA ve foto EF-UVC için sırasıyla 19,41, 17,61 ve 17,59 kWh/kg KOİ (Crispim vd., 2022) olarak rapor edilmiştir.

Bu çalışmada KOİ giderim verimliliği ve enerji tüketimi birlikte ele alındığında, EC-HP ve EC-PS proseslerinin optimum proses koşullarında daha az enerji gereksinimi ile literatürdeki çeşitli çalışmalara göre daha ekonomik olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmanın laboratuvar ölçekli deneysel bir çalışma olduğu düşünüldüğünde, gerçek ölçekli çalışmaların uygulama ve maliyet analizleri bakımından yol gösterici olduğunu söylenebilir. Tüm bu sonuçlara göre bu çalışmada uygulanan EC-HP ve EC-PS proseslerinin literatürde uygulanan çeşitli kombinasyonlardaki EC ve EF proseslerine göre daha az enerji gereksinimleri olduğunu anlaşılmaktadır.

7
SONUÇ

Bu çalışmada, sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinin ileri elektrokoagülasyon prosesler ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak Al elektrotların kullanıldığı konvansiyonel elektrokoagülasyon prosesi ile sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden KOİ giderimi ve reaksiyon hızı tespit edilmiştir. Daha sonra EC prosese persülfat ve hidrojen peroksit ilavesi ile ileri EC prosesleri ile KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları belirlenerek karşılaştırılmıştır. Gerek KOİ giderim verimleri gerekse reaksiyon hızları bakımından değerlendirme yapıldığında proses sıralaması EC-PS>EC-HP>EC şeklinde bulunmuştur. Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresinden KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderimi için proseslerin işletme şartları cevap yüzey yöntemi ve Box Behnken dizaynı ile optimize edilmiştir. Kuadratik model için yapılan regrasyon analizi ANOVA ile test edilmiş, R^2 değerleri her iki prosesin tüm model cevapları için 1'e yakın olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kuadratik modelin istatiksel analiz sonuçları tüm model cevapları için anlamlı bulunmuştur. Elde edilen verilere bağlı olarak sayısal analiz yapılarak EC-PS ve EC-HP prosesleri maksimum kirletici giderim verimleri sağlayan optimum deneysel koşullar tespit edilmiştir. EC-PS prosesinde optimize şartlar PS dozu:0.59 g/L, akım:0.71 A, pH:5 ve reaksiyon süresi:31.4 dk; EC-HP prosesinde optimize şartlar HP dozu:27.3 mM, akım:0.6 A, pH:5 ve reaksiyon süresi:45 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında EC-PS prosesi ile KOİ, TOK, UV_{254} ve renk giderim verimleri model tarafından sırasıyla %65, %56.6, %75.7 ve %88.4 olarak, EC-HP prosesinde KOİ, TOK, UV254 ve renk giderim verimleri model tarafından sırasıyla 62.2%, 55.3%, 73.9%, and 85.9% olarak tahmin edilmiştir. Modelin tahmin yeteneğini değerlendirmek için gerçekleştirilen validasyon deneyleri sonucu ise KOİ, TOK, UV254 ve renk giderim verimleri EC-PS prosesi için sırasıyla %62.3, %53.1, %71.7 ve %85.4 olarak; EC-HP prosesi için sırasıyla 57.3%, 52.0%, 68.3%, ve 85.0% olarak bulunmuştur. EC-PS ve EC-HP prosesleri için optimum koşullarda spesifik enerji tüketimleri 1.90 kWh/kg KOİ ve 2.78 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonuçları göstermiştir ki, EC-PS ve EC-HP prosesleri biyolojik ayrışabilirliği düşük, dirençli organik madde içeriği yüksek membran konsantrelerinin arıtımında

etkili yöntemlerdir ve Box Behnken dizaynı deneysel verilerin istatistiksel olarak açıklanması için uygun bir metodolojidir. Gelecek çalışmalarda, bu sistemler için gerekli enerjinin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması, gerekli oksidanın karbon kaynaklı anot ve doygun çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında yerinde üretilmesi, çözünmeyen anotların kullanılması, Al ve/veya sülfatça zengin atıksu kaynaklarının kimyasal bileşeni olarak eklenmesi veya alternatif yeşil oksidanların kullanılması ile çevre dostu sürdürülebilir kombine/hibrit elektrokimyasal sistemlere dönüştürülmesi mümkün olabilir.

KAYNAKÇA

Afsharnia, M., Biglari, H., Rasouli, S. S., Karimi, A., & Kianmehr, M. (2018). Sono-Electrocoagulation of Fresh Leachate from Municipal Solid Waste; Simultaneous Applying of Iron and Copper Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, *13*(1), 472-484. Doi:10.20964/2018.01.22

Aghapour, A. A., Ebrahimi, I., bargeshadi, R., & Khorsandi, H. (2022). Removal of arsenite using conventional and enhanced electrocoagulation with aeration and hydrogen peroxide up to drinking water quality standards. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *135*(5), 2681-2696. Doi: 10.1007/S11144-022-02278-8/METRICS

Ahmad, M. A., & Alrozi, R. (2010). Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, *165*(3), 883-890. Doi: 10.1016/J.CEJ.2010.10.049

Akyol, A., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2015). Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process. *Journal of Water Process Engineering*, *8*, 45-54. Doi: 10.1016/J.JWPE.2015.09.001

AlJaberi, F. Y., Alardhi, S. M., Ahmed, S. A., Salman, A. D., Juzsakova, T., Cretescu, I., Le, P. C., Chung, W. J., Chang, S. W., & Nguyen, D. D. (2022). Can electrocoagulation technology be integrated with wastewater treatment systems to improve treatment efficiency? *Environmental Research*, *214*, 113890. Doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113890

Al-Shannag, M., Bani-Melhem, K., Al-Anber, Z., & Al-Qodah, Z. (2013). Enhancement of COD-Nutrients Removals and Filterability of Secondary Clarifier Municipal Wastewater Influent Using Electrocoagulation Technique. *Separation Science and Technology*, *48*(4), 673-680. Doi: 10.1080/01496395.2012.707729

Alvarez-Vazquez, H., Jefferson, B., & Judd, S. J. (2004). Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, *79*(10), 1043-1049.

Amor, C., De Torres-Soc\'\ias, E., Peres, J. A., Maldonado, M. I., Oller, I., Malato, S., & Lucas, M. S. (2015). Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, *286*, 261-268.

Anuf, A. R., Ramaraj, K., Sivasankarapillai, V. S., Dhanusuraman, R., Maran, J. P., Rajeshkumar, G., Rahdar, A., & Díez-Pascual, A. M. (2022). Optimization of electrocoagulation process for treatment of rice mill effluent using response surface methodology. *Journal of Water Process Engineering*, *49*, 103074. Doi: 10.1016/J.JWPE.2022.103074

APHA. (2005). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Içinde Andrew D. Eaton; Mary Ann H. Franson (Ed.), *American Public Health*

Association (21th bs). American Public Health Association. Doi: ISBN 9780875532356

Arka, A., Dawit, C., Befekadu, A., Debela, S. K., & Asaithambi, P. (2022). Wastewater treatment using sono-electrocoagulation process: optimization through response surface methodology. *Sustainable Water Resources Management*, *8*(3), 1-11. Doi: 10.1007/S40899-022-00649-6/METRICS

Asadi-Ghalhari, M., Mostafaloo, R., Ghafouri, N., Kishipour, A., Usefi, S., & Baaloudj, O. (2021). Removal of Cefixime from aqueous solutions via proxy electrocoagulation: modeling and optimization by response surface methodology. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *134*(1), 459-471. Doi: 10.1007/S11144-021-02055-Z/METRICS

Asaithambi, P., Aziz, A. R. A., & Daud, W. M. A. B. W. (2016). Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *105*, 92-102. Doi: 10.1016/J.CEP.2016.03.013

Asaithambi, P., & Govindarajan, R. (2021). Hybrid Sono-Electrocoagulation Process for the Treatment of Landfill Leachate Wastewater: Optimization through a Central Composite Design Approach. *Environmental Processes*, *8*(2), 793-816. Doi: 10.1007/S40710-021-00509-Z/METRICS

Asaithambi, P., Yesuf, M. B., Govindarajan, R., Hariharan, N. M., Thangavelu, P., & Alemayehu, E. (2022). Distillery industrial wastewater(DIW) treatment by the combination of sono(US), photo(UV) and electrocoagulation(EC) process. *Journal of Environmental Management*, *320*, 115926. Doi: 10.1016/J.JENVMAN.2022.115926

Asfaha, Y. G., Zewge, F., Yohannes, T., & Kebede, S. (2022). Application of hybrid electrocoagulation and electrooxidation process for treatment of wastewater from the cotton textile industry. *Chemosphere*, *302*, 134706. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134706

Asha, A., Keerthi, Muthukrishnaraj, A., & Balasubramanian, N. (2014). Improvement of biodegradability index through electrocoagulation and advanced oxidation process. *International Journal of Industrial Chemistry*, *5*(1), 1-6. Doi: 10.1007/S40090-014-0004-X/FIGURES/11

Ashrafi, S. D., Safari, G. H., Sharafi, K., Kamani, H., & Jaafari, J. (2021). Adsorption of 4-Nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, *185*, 66-76. Doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2021.06.081

Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *58*(3), 256-275. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2014000300003&lng=es&nrm=iso&tlng=en

Bashir, M. J. K., Wei, C. J., Aun, N. C., & Abu Amr, S. S. (2017). Electro persulphate oxidation for polishing of biologically treated palm oil mill

effluent (POME). *Journal of Environmental Management*, *193*, 458-469. Doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.02.031

Bazrafshan, E., Zakeri, H. R., Vieira, M. G. A., Derakhshan, Z., Mohammadi, L., Mohammadpour, A., & Mousavi Khaneghah, A. (2022). Slaughterhouse Wastewater Treatment by Integrated Chemical Coagulation and Electro-Fenton Processes. *Sustainability 2022, Vol. 14, Page 11407*, *14*(18), 11407. Doi: 10.3390/SU141811407

Bohdziewicz, J., & Kwarciak, A. (2008). The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment. *Desalination*, *222*(1-3), 128-134.

Bu, L., Zhu, S., & Zhou, S. (2018). Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors. *Chemosphere*, *195*, 236-244. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.088

Cai, J., Zhou, M., Liu, Y., Savall, A., & Groenen Serrano, K. (2018a). Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. *Chemosphere*, *204*, 163-169. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.004

Cai, J., Zhou, M., Liu, Y., Savall, A., & Groenen Serrano, K. (2018b). Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. *Chemosphere*, *204*, 163-169. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.004

Calabrò, P. S., Sbaffoni, S., Orsi, S., Gentili, E., & Meoni, C. (2010). The landfill reinjection of concentrated leachate: findings from a monitoring study at an Italian site. *Journal of Hazardous Materials*, *181*(1-3), 962-968.

Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic--aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *155*(1-2), 1-18.

Chanikya, P., Nidheesh, P. V., Syam Babu, D., Gopinath, A., & Suresh Kumar, M. (2021). Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes. *Separation and Purification Technology*, *254*, 117570. Doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.117570

Chelme-Ayala, P., Smith, D. W., & El-Din, M. G. (2009a). Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. *Canadian Journal of Civil Engineering*, *36*(6), 1107-1119.

Chelme-Ayala, P., Smith, D. W., & El-Din, M. G. (2009b). Membrane concentrate management options: a comprehensive critical reviewA paper submitted to the Journal of Environmental Engineering and Science. *Doi: 10.1139/L09-042*, *36*(6), 1107-1119.

Chen, S., Sun, D., & Chung, J.-S. (2008). Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic--aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, *28*(2), 339-346.

Chen, W. S., Jhou, Y. C., & Huang, C. P. (2014). Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation. *Chemical Engineering Journal*, *252*, 166-172. Doi: 10.1016/J.CEJ.2014.05.033

Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, *16*(7-8), 659-718.

Clarke, B. O., Anumol, T., Barlaz, M., & Snyder, S. A. (2015). Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. *Chemosphere*, *127*, 269-275.

Comstock, S. E. H., Boyer, T. H., & Graf, K. C. (2011). Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange. *Water research*, *45*(16), 4855-4865.

Crispim, A. C., de Araújo, D. M., Martínez-Huitle, C. A., Souza, F. L., & Dos Santos, E. V. (2022). Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. *Environmental Research*, *213*, 113552. Doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113552

Cui, Y. H., Xue, W. J., Yang, S. Q., Tu, J. L., Guo, X. L., & Liu, Z. Q. (2018). Electrochemical/peroxydisulfate/Fe3+ treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, *353*, 208-217. Doi: 10.1016/J.CEJ.2018.07.101

D. Ozonur, D. K. H. T. K. A. H. B. (2019). Temel Bileşenler Analizi ve Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Gıda Sektöründe Çoklu Yanıtların Optimizasyonu . *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 734-744.

Dan, N. H., & Le Luu, T. (2021). Continuous flow sequencing bed biofilm reactor bio-digested landfill leachate treatment using electrocoagulation-persulfate. *Journal of Environmental Management*, *297*, 113409. Doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.113409

Deng, Y., Chen, N., Hu, W., Wang, H., Kuang, P., Chen, F., & Feng, C. (2021). Treatment of old landfill leachate by persulfate enhanced electro-coagulation system: Improving organic matters removal and precipitates settling performance. *Chemical Engineering Journal*, *424*, 130262. Doi: 10.1016/J.CEJ.2021.130262

Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, *40*(20), 3683-3694.

Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, *27*(3), 380-388. Doi: 10.1016/J.WASMAN.2006.02.004

Deng, Y., & Zhao, R. (2015a). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, *1*(3), 167-176. Doi: 10.1007/S40726-015-0015-Z/TABLES/2

Deng, Y., & Zhao, R. (2015b). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, *1*(3), 167-176.

Deng, Y., Zhu, X., Chen, N., Feng, C., Wang, H., Kuang, P., & Hu, W. (2020). Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme. *Science of The Total Environment*, *745*, 140768. Doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.140768

der Bruggen, B., Lejon, L., & Vandecasteele, C. (2003). Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*, *37*(17), 3733-3738.

Ding, Y., Zhu, L., Wang, N., & Tang, H. (2013a). Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe2O4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, *129*, 153-162. Doi: 10.1016/J.APCATB.2012.09.015

Ding, Y., Zhu, L., Wang, N., & Tang, H. (2013b). Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe2O4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, *129*, 153-162.

Drouiche, N., Aoudj, S., Hecini, M., Ghaffour, N., Lounici, H., & Mameri, N. (2009). Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. *Journal of Hazardous Materials*, *169*(1-3), 65-69. Doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.073

Drzewicz, P., Perez-Estrada, L., Alpatova, A., Martin, J. W., & Gamal El-Din, M. (2012). Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Environmental Science and Technology*, *46*(16), 8984-8991. Doi: 10.1021/ES3011546/SUPPL_FILE/ES3011546_SI_001.PDF

Escobar, I. C., Hoek, E. M., Gabelich, C. J., DiGiano, F. A., & others. (2005). Committee report: recent advances and research needs in membrane fouling. *American Water Works Association. Journal*, *97*(8), 79.

Fekadu, S., Alemayehu, E., Asaithambi, P., & Van der Bruggen, B. (2022). Removal of Phosphate from the Healthcare Wastewater Through Peroxi-Photoelectrocoagulation Process: Effect of Process Parameters. *International Journal of Environmental Research*, *16*(1), 1-11. Doi: 10.1007/S41742-021-00388-0/METRICS

Fernandes, A., Nunes, M. J., Rodrigues, A. S., Pacheco, M. J., Ciríaco, L., & Lopes, A. (2021). Electro-Persulfate Processes for the Treatment of Complex Wastewater Matrices: Present and Future. *Molecules 2021, Vol. 26, Page 4821*, *26*(16), 4821. Doi: 10.3390/MOLECULES26164821

Fernandes, A., Pacheco, M. J., Ciríaco, L., & Lopes, A. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Applied Catalysis B: Environmental*, *176-177*, 183-200. Doi: 10.1016/J.APCATB.2015.03.052

Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S., & dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, *597*(2), 179-186. Doi: 10.1016/J.ACA.2007.07.011

Frontistis, Z., Mantzavinos, D., & Meriç, S. (2018). Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - Sodium persulfate process. *Journal of*

Environmental Management, *223*, 878-887. Doi: 10.1016/J.JENVMAN.2018.06.099

Fu, R., Zhang, P. S., Jiang, Y. X., Sun, L., & Sun, X. H. (2023). Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. *Chemosphere*, *311*, 136993. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136993

Galvão, N., de Souza, J. B., & de Sousa Vidal, C. M. (2020). Landfill leachate treatment by electrocoagulation: Effects of current density and electrolysis time. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104368. Doi: 10.1016/J.JECE.2020.104368

García-García, A., Martínez-Miranda, V., Martínez-Cienfuegos, I. G., Almazán-Sánchez, P. T., Castañeda-Juárez, M., & Linares-Hernández, I. (2015). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel*, *149*, 46-54. Doi: 10.1016/J.FUEL.2014.09.080

García-García, P., Arroyo-López, F. N., & Rodríguez-Gómez, F. (2014). Partial purification of iron solutions from ripe table olive processing using ozone and electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, *133*, 227-235. Doi: 10.1016/J.SEPPUR.2014.06.011

Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *801*, 267-299. Doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.07.047

Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, N. (2017). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents-A review. *Process Safety and Environmental Protection*, *1*, 1-3. Doi: 10.1016/j.psep.2017.09.014

Gengec, E., Kobya, M., Demirbas, E., Akyol, A., & Oktor, K. (2012). Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination*. Doi: 10.1016/j.desal.2011.11.023

Ghanbari, F., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Electrochemical advanced oxidation processes coupled with peroxymonosulfate for the treatment of real washing machine effluent: A comparative study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *847*, 113182. Doi: 10.1016/J.JELECHEM.2019.05.064

Ghanbari, F., & Moradi, M. (2017a). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, *310*, 41-62.

Ghanbari, F., & Moradi, M. (2017b). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, *310*, 41-62. Doi: 10.1016/J.CEJ.2016.10.064

Ghanbari, F., Moradi, M., & Manshouri, M. (2014). Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxymonosulfate: Compared with zero valent copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1846-1851. Doi: 10.1016/J.JECE.2014.08.003

Ghanbari, F., Wu, J., Khatebasreh, M., Ding, D., & Lin, K. Y. A. (2020). Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe2O4 process. *Separation and Purification Technology*, *242*, 116828. Doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.116828

Gholami, M., Abbasi Souraki, B., & Pendashteh, A. (2021). 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*, *153*, 384-402. Doi: 10.1016/J.PSEP.2021.07.011

Goi, A., Veressinina, Y., & Trapido, M. (2010). Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity. *Journal of Environmental Engineering*, *136*(1), 46-53.

Gormez, Y., Arslan, H., & Kelek, O. F. (2020). Efficient and Scalable Broker Design for the Internet of Things Environments. *2020 28th Signal Processing and Communications Applications Conference, SIU 2020 - Proceedings*. Doi: 10.1109/SIU49456.2020.9302028

Guo, Z., Zhang, Y., Jia, H., Guo, J., Meng, X., & Wang, J. (2022). Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. *Science of The Total Environment*, *806*, 150529. Doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.150529

Hamidi, D., Besharati Fard, M., Yetilmezsoy, K., Alavi, J., & Zarei, H. (2021). 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*, *9*(1), 104745. Doi: 10.1016/J.JECE.2020.104745

He, L., Chen, H., Wu, L., Zhang, Z., Ma, Y., Zhu, J., Liu, J., Yan, X., Li, H., & Yang, L. (2021). Synergistic heat/UV activated persulfate for the treatment of nanofiltration concentrated leachate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *208*, 111522. Doi: 10.1016/J.ECOENV.2020.111522

He, R., Tian, B.-H., Zhang, Q.-Q., & Zhang, H.-T. (2015). Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. *Waste Management*, *38*, 232-239.

Hu, L., Zhang, G., Wang, Q., Sun, Y., Liu, M., & Wang, P. (2017a). Facile synthesis of novel Co3O4-Bi2O3 catalysts and their catalytic activity on bisphenol A by peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, *326*, 1095-1104. Doi: 10.1016/J.CEJ.2017.05.168

Hu, L., Zhang, G., Wang, Q., Sun, Y., Liu, M., & Wang, P. (2017b). Facile synthesis of novel Co3O4-Bi2O3 catalysts and their catalytic activity on bisphenol A by peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, *326*, 1095-1104.

Hu, P., & Long, M. (2016a). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, *181*, 103-117. Doi: 10.1016/J.APCATB.2015.07.024

Hu, P., & Long, M. (2016b). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. Içinde *Applied Catalysis B: Environmental* (C. 181, ss. 103-117). Elsevier. Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.024

Hunce, S. Y., Akgul, D., Demir, G., & Mertoglu, B. (2012). Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials. *Waste management*, *32*(7), 1394-1400.

Jaafari, J., Barzanouni, H., Mazloomi, S., Amir Abadi Farahani, N., Sharafi, K., Soleimani, P., & Haghighat, G. A. (2020). Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: Kinetic, isothermal studies and response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, *164*, 344-355. Doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.07.042

Jaafarzadeh, N., Omidinasab, M., & Ghanbari, F. (2016). Combined electrocoagulation and UV-based sulfate radical oxidation processes for treatment of pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, *102*, 462-472. Doi: 10.1016/J.PSEP.2016.04.019

Ji, Y., Dong, C., Kong, D., Lu, J., & Zhou, Q. (2015). Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chemical Engineering Journal*, *263*, 45-54. Doi: 10.1016/J.CEJ.2014.10.097

Jorfi, S., & Ghaedrahmat, Z. (2021). Evaluating the efficiency of advanced oxidation processes for textile wastewater treatment: Electro-kinetic, sonochemical and persulfate. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *40*(2), e13531. Doi: 10.1002/EP.13531

Kaleli, B. (2006). Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İSTANBUL*.

Khataee, A. R., Zarei, M., & Moradkhannejhad, L. (2010). Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode. *Desalination*, *258*(1-3), 112-119. Doi: 10.1016/J.DESAL.2010.03.028

Koparal, A. S., Yildiz, Y. Ş., Keskinler, B., & Demircioğlu, N. (2008). Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, *59*(2), 175-182. Doi: 10.1016/J.SEPPUR.2007.06.004

Koyuncu, İ. (2001). *Nanofiltrasyon membrantları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koyuncu, I., & Topacik, D. (2002a). Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *195*(2), 247-263.

Koyuncu, I., & Topacik, D. (2002b). Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *195*(2), 247-263.

Kumar, P. R., Chaudhari, S., Khilar, K. C., & Mahajan, S. P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, *55*(9), 1245-1252. Doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2003.12.025

Li, M., Zhou, M., & Qin, X. (2022). A feasible electro-Fenton treatment of landfill leachate diluted by electro-Fenton effluent: Evaluation of operational parameters, effect of dilution ratio and assessment of treatment cost. *Journal of Water Process Engineering*, *47*, 102754. Doi: 10.1016/J.JWPE.2022.102754

Li, Z., Zhou, S., & Qiu, J. (2007). Combined treatment of landfill leachate by biological and membrane filtration technology. *Environmental engineering science*, *24*(9), 1245-1256.

Lin, C. K., Bashir, M. J. K., Abu Amr, S. S., & Sim, L. C. (2016). Post-treatment of palm oil mill effluent (POME) using combined persulphate with hydrogen peroxide (S2O82−/H2O2) oxidation. *Water Science and Technology*, *74*(11), 2675-2682. Doi: 10.2166/WST.2016.458

Lin, H., Li, S., Deng, B., Tan, W., Li, R., Xu, Y., & Zhang, H. (2019). Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with Mn0. 6Zn0. 4Fe2O4 fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries. *Chemical Engineering Journal*, *364*, 541-551.

Liu, H., Zhao, X., & Qu, J. (2010a). Electrocoagulation in Water Treatment. *Electrochemistry for the Environment*, 245-262. Doi: 10.1007/978-0-387-68318-8_10

Liu, H., Zhao, X., & Qu, J. (2010b). Electrocoagulation in Water Treatment. *Electrochemistry for the Environment*, 245-262. Doi: 10.1007/978-0-387-68318-8_10

Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*, *115*(24), 13362-13407. Doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00361/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2015-00361V_0039.GIF

Mert, B. K. (2009). *Deri sanayi atıksularından membran teknolojisi ile Cr (III) geri kazanımının araştırılması*.

Miller, C. M., & Valentine, R. L. (1999). Mechanistic studies of surface catalyzed H2O2 decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research*, *33*(12), 2805-2816. Doi: 10.1016/S0043-1354(98)00500-4

Moghaddam, S. K., Rasoulifard, M., Vahedpour, M., & Eskandarian, M. (2014). Removal of tylosin from aqueous solution by UV/nano Ag/S2O 82− process : Influence of operational parameters and kinetic study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *31*(9), 1577-1581. Doi: 10.1007/S11814-014-0083-6/METRICS

Onn, S. W., Bashir, M. J. K., Sethupathi, S., Amr, S. S. A., & Nguyen, T. T. (2020). Colour and COD removal from mature landfill leachate using electro-persulphate oxidation process. *Materials Today: Proceedings*, *31*, 69-74. Doi: 10.1016/J.MATPR.2020.01.193

Orkun, M. O., & Kuleyin, A. (2012). Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and

electro-fenton technique. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *31*(1), 59-67. Doi: 10.1002/EP.10522

Oturan, N., Van Hullebusch, E. D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., Le Menach, K., & Oturan, M. A. (2015). Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*, *49*(20), 12187-12196. Doi: 10.1021/ACS.EST.5B02809/SUPPL_FILE/ES5B02809_SI_001.PDF

Öztürk, T., Veli, S., & Dimoglo, A. (2013). The Effect of Seawater Conductivity on the Treatment of Leachate by Electrocoagulation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, *27*(3), 347-354.

Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, *109*(12), 6541-6569. https://doi.org/10.1021/CR9001319/ASSET/CR9001319.FP.PNG_V03

Parichehreh, R., Gheshlaghi, R., Mahdavi, M. A., & Kamyab, H. (2021). Investigating the effects of eleven key physicochemical factors on growth and lipid accumulation of Chlorella sp. as a feedstock for biodiesel production. *Journal of Biotechnology*, *340*, 64-74. Doi: 10.1016/J.JBIOTEC.2021.08.010

Pérez-González, A., Urtiaga, A. M., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water research*, *46*(2), 267-283.

Ricordel, C., & Djelal, H. (2014). Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1551-1557. Doi: 10.1016/J.JECE.2014.06.014

Robinson, T. (2007). Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality. *Filtration & separation*, *44*(9), 38-39.

Rumky, J., Ncibi, M. C., Burgos-Castillo, R. C., Deb, A., & Sillanpää, M. (2018). Optimization of integrated ultrasonic-Fenton system for metal removal and dewatering of anaerobically digested sludge by Box-Behnken design. *Science of The Total Environment*, *645*, 573-584. Doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.125

Sabour, M. R., & Amiri, A. (2017). Comparative study of ANN and RSM for simultaneous optimization of multiple targets in Fenton treatment of landfill leachate. *Waste Management*, *65*, 54-62. Doi: 10.1016/J.WASMAN.2017.03.048

Sailah, I., Reyhanto, F., Puspaningrum, T., Romli, M., Suprihatin, S., & Indrasti, N. S. (2021). Improving the Quality of Anaerobically-Pretreated Palm Oil Mill Effluent Using Electrocoagulation. *Journal of Ecological Engineering*, *22*(1), 112-124. Doi: 10.12911/22998993/128867

Saini, R., & Kumar, P. (2016). Optimization of chlorpyrifos degradation by Fenton oxidation using CCD and ANFIS computing technique. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(3), 2952-2963. Doi: 10.1016/J.JECE.2016.06.003

Salman, R. H., & Abbar, A. H. (2023). Optimization of a combined electrocoagulation-electro-oxidation process for the treatment of Al-Basra Majnoon Oil field wastewater: Adopting a new strategy. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *183*, 109227. Doi: 10.1016/J.CEP.2022.109227

Sangeetha, A., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. (2023). Treatment of stabilized landfill leachate using pyrite-activated persulfate oxidation process. *Process Safety and Environmental Protection*, *171*, 413-422. Doi: 10.1016/J.PSEP.2023.01.012

Silveira, J. E., Garcia-Costa, A. L., Cardoso, T. O., Zazo, J. A., & Casas, J. A. (2017). Indirect decolorization of azo dye Disperse Blue 3 by electro-activated persulfate. *Electrochimica Acta*, *258*, 927-932. Doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.11.143

Silveira, J. E., Zazo, J. A., & Casas, J. A. (2019). Coupled heat-activated persulfate – Electrolysis for the abatement of organic matter and total nitrogen from landfill leachate. *Waste Management*, *97*, 47-51. Doi: 10.1016/J.WASMAN.2019.07.037

Singh, S. K., & Tang, W. Z. (2013). Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, *33*(1), 81-88.

Song, H., Yan, L., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Zhai, X., Zhang, W., & Li, D. (2018). Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes. *Chemical Engineering Journal*, *344*, 12-20. Doi: 10.1016/J.CEJ.2018.03.050

Song, H., Yan, L., Ma, J., Jiang, J., Cai, G., Zhang, W., Zhang, Z., Zhang, J., & Yang, T. (2017). Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors. *Water Research*, *116*, 182-193. Doi: 10.1016/J.WATRES.2017.03.035

Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.

Syam Babu, D., & Nidheesh, P. V. (2022). Treatment of arsenite contaminated water by electrochemically activated persulfate oxidation process. *Separation and Purification Technology*, *282*, 119999. Doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119999

Talalaj, I. A. (2014). Release of heavy metals on selected municipal landfill during the calendar year. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, *16*, 404-420.

Tanti, M., & Patel, U. D. (2023). A synergistic application of simultaneous electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of floor-wash wastewater containing Rhodamine B dye. *Journal of Water Process Engineering*, *56*, 104290. Doi: 10.1016/J.JWPE.2023.104290

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. A., & Alaniz, V. M. (1993a). *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues* (C. 4). McGraw-Hill New York.

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. A., & Alaniz, V. M. (1993b). *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues* (C. 4). McGraw-Hill New York.

Tegladza, I. D., Xu, Q., Xu, K., Lv, G., & Lu, J. (2021a). Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection*, *146*, 169-189. Doi: 10.1016/J.PSEP.2020.08.048

Tegladza, I. D., Xu, Q., Xu, K., Lv, G., & Lu, J. (2021b). Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection*, *146*, 169-189. Doi: 10.1016/J.PSEP.2020.08.048

Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., Loganathan, K., Jayakumar, R., & Shine, K. (2016). Pilot scale evaluation of feasibility of reuse of wine industry wastewater using reverse osmosis system: modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment*, *57*(53), 25358-25368. Doi: 10.1080/19443994.2016.1154894

Tripathy, B. K., Ramesh, G., Debnath, A., & Kumar, M. (2019). Mature landfill leachate treatment using sonolytic-persulfate/hydrogen peroxide oxidation: Optimization of process parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, *54*, 210-219. Doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2019.01.036

Ukundimana, Z., Omwene, P. I., Gengec, E., Can, O. T., & Kobya, M. (2018). Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types. *Electrochimica Acta*, *286*, 252-263. Doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.08.019

Van Dijk, L., & Roncken, G. C. G. (1997). Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments. *Water Science and Technology*, *35*(10), 35-41.

Varank, G., Yazici Guvenc, S., Dincer, K., & Demir, A. (2020). Concentrated Leachate Treatment by Electro-Fenton and Electro-Persulfate Processes Using Central Composite Design. *International Journal of Environmental Research*, *14*(4), 439-461. Doi: 10.1007/S41742-020-00269-Y/METRICS

Wan, Q. Y., Zhang, Y. L., & Lin, J. B. (2014). Catalyst Activity on Landfill Leachate Treatment with CWAO Method. *Applied Mechanics and Materials*, *467*, 127-132.

Wang, J., & Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, *334*(November 2017), 1502-1517. Doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059

Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X., & Zheng, K. (2010). Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). *Journal of Hazardous Materials*, *180*(1-3), 456-465. Doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.04.052

Yang, W., Cicek, N., & Ilg, J. (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of membrane Science*, *270*(1-2), 201-211.

Yavari, S., Asadpour, R., Kamyab, H., Yavari, S., Kutty, S. R. M., Baloo, L., Manan, T. S. B. A., Chelliapan, S., & Sidik, A. B. C. (2022). Efficiency of carbon sorbents in mitigating polar herbicides leaching from tropical soil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *24*(1), 251-260. Doi: 10.1007/S10098-021-02113-Z/METRICS

Yazici Guvenc, S., Can-Güven, E., Cebi, A., Varank, G., & Ozkaya, B. (2021). Electro/Fe2+/Persulfate Oxidation of Landfill Leachate Nanofiltration Concentrate Using MMO/TiO2-Ti Anode: A Kinetic Study. *International Journal of Environmental Research 2021 15:6*, *15*(6), 959-969. Doi: 10.1007/S41742-021-00365-7

Yazici Guvenc, S., Can-Güven, E., & Varank, G. (2022). Persulfate enhanced electrocoagulation of paint production industry wastewater: Process optimization, energy consumption, and sludge analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, *157*, 68-80. Doi: 10.1016/J.PSEP.2021.11.015

Yazici Guvenc, S., Varank, G., Demir, A., & Can Guven, E. (t.y.). ENERGY CONSUMPTION AND EFFICIENCY IMPROVEMENT OF ELECTRO-ACTIVATED PERSULFATE PROCESSES: OPTIMIZATION BY CCD FOR TOC REMOVAL FROM LEACHATE CONCENTRATE. *Nat Sci*, *38*(4), 1791-1810.

Yetilmezsoy, K., Demirel, S., & Vanderbei, R. J. (2009). Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1-3), 551-562. Doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.035

Yu, Y., Zhou, S., Bu, L., Shi, Z., & Zhu, S. (2016). Degradation of Diuron by Electrochemically Activated Persulfate. *Water, Air, and Soil Pollution*, *227*(8), 1-9. Doi: 10.1007/S11270-016-2978-9/METRICS

Zhang, G., Qin, L., Meng, Q., Fan, Z., & Wu, D. (2013). Aerobic SMBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate. *Bioresource technology*, *142*, 261-268.

Zhang, L., Ding, W., Qiu, J., Jin, H., Ma, H., Li, Z., & Cang, D. (2018). Modeling and optimization study on sulfamethoxazole degradation by electrochemically activated persulfate process. *Journal of Cleaner Production*, *197*, 297-305. Doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.05.267

Zhang, L., Wang, Y., Liu, Y., Lv, S., Wang, R., Hu, X., Liu, Y., Dong, Z., Lin, K., & Liu, L. (2023). Chloride removal from sewage using bismuth trioxide: Characterization and optimization by response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 110868. Doi: 10.1016/J.JECE.2023.110868

Zhang, Y. Q., Xie, X. F., Huang, S. Bin, & Liang, H. Y. (2014). Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. *Journal of Central South University*, *21*(4), 1441-1447. Doi: 10.1007/S11771-014-2083-4/METRICS

Zhao, L., Hou, H., Fujii, A., Hosomi, M., & Li, F. (2014). Degradation of 1,4-dioxane in water with heat- and Fe2+-activated persulfate oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(12), 7457-7465. Doi: 10.1007/S11356-014-2668-3/METRICS

Zhou, Y., Wang, X., Zhu, C., Dionysiou, D. D., Zhao, G., Fang, G., & Zhou, D. (2018). New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by sulfur-containing minerals: Role of sulfur conversion in sulfate radical generation. *Water Research*, *142*, 208-216. Doi: 10.1016/J.WATRES.2018.06.002

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. Yokus, S., Bilgin, O. N., Yilmaz, E. U., Gundogdu, H., Guvenc, S. Y., Can-Güven, E., & Varank, G. (2023). Advanced electrocoagulation using aluminum electrodes supported by persulfate for the treatment of a high-strength wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, *194*, 192-210.

2. Varank, G., Guvenc, S. Y., Can-Güven, E., Yokus, S., & Bilgin, O. N. (2024). Hydrogen peroxide assisted advanced electrocoagulation for reducing the organic content of leachate nanofiltration concentrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *132*, 369-382.