



**PERSÜLFAT VE PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYONU İLE KENTSEL  
ATIKSULARIN ARITIMI**

**MİR SERVAN UÇKAN**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU**

**2022**

T.C.  
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



PERSÜLFAT VE PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYONU İLE KENTSEL  
ATIKSULARIN ARITIMI

MİR SERVAN UÇKAN

ORCID: 0000-0002-0030-5002

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Danışman: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU

HAZİRAN-2022  
Her hakkı saklıdır.

## ÖZET

### PERSÜLFAT VE PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYONU İLE KENTSEL ATIKSULARIN ARITIMI

Mir Servan UÇKAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU

Kentsel atıksu arıtımında konvansiyonel arıtma yöntemlerine alternatif olarak ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu deneysel çalışma kapsamında konvansiyonel arıtma yöntemlerine alternatif olması açısından PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinin kentsel atıksu içerisindeki KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi için kullanılabilirliği araştırılmış ve proseslerin performansları değişen koşullar altında karşılaştırılmıştır. PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri için ekonomik analiz karşılaştırması da yapılmıştır. Giriş atıksu numunesi olarak gerçek bir kentsel atıksu arıtma tesisinin giriş atıksuyu kullanılmıştır. KOİ ve TOK parametrelerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle giderilmesi üzerine başlangıç oksidan konsantrasyonunun (5, 10, 15, 20 ve 25 mM) etkisinin araştırıldığı çalışmalar sonucunda en yüksek giderim verimi PS/UV-C prosesiyle yakalanmıştır. 25 mM persülfat konsantrasyonunda 180 dakika reaksiyon süresi sonunda giriş numunesinin doğal pH değerinde (7,6) sırasıyla %95 KOİ ve %92 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ ve TOK parametrelerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle giderilmesi üzerine giriş atıksu numunesi başlangıç pH değerinin (4, 7, 9 ve 11) etkisinin belirlenmesi amacıyla 25 mM oksidan konsantrasyonunda deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek giderim verimi PS/UV-C prosesiyle elde edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 4 olması durumunda KOİ için %97 ve TOK için %98 giderim verimleri elde edilmiştir. Yapılan maliyet karşılaştırması sonucunda en etkin ve maliyet olarak uygun proses PS/UV-C prosesi olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri için elektrik tüketimleri sırasıyla 73,3 kWh/m<sup>3</sup> ve 71,2 kWh/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle kentsel atıksulardan KOİ ve TOK parametrelerinin etkin bir şekilde giderildiği bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Atıksu, İOP, Kentsel Atıksu, KOİ, Peroksimonosülfat, Persülfat

## ABSTRACT

### TREATMENT OF URBAN WASTEWATER BY OXIDATION OF PERSULFATE AND PEROXYMONOSULPHATE

Mir Servan UCKAN

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gul KAYKIOGLU

Advanced oxidation processes have started to be used as an alternative to conventional treatment methods in urban wastewater treatment. In the scope of this experimental study, the usability of PS/UV-C and PMS/UV-C processes for removing COD and TOC pollution parameters in urban wastewater was investigated in terms of being an alternative to conventional treatment methods and the performances of the processes were compared under varying conditions. An economic analysis comparison was also made for PS/UV-C and PMS/UV-C processes. The inlet wastewater of a real urban wastewater treatment plant was used as the inlet wastewater sample. As a result of studies investigating the effect of initial oxidant concentration (5, 10, 15, 20, and 25 mM) on the removal of COD and TOC parameters with PS/UV-C and PMS/UV-C processes, the highest removal efficiency was achieved with PS/UV-C process. At 25 mM persulfate concentration, after 180 minutes of reaction time, 95% COD and 92% TOC removal efficiencies were obtained at the natural pH value (7.6) of the input sample. Experimental studies were carried out at 25 mM oxidant concentration to determine the effect of the initial pH value (4, 7, 9, and 11) of the inlet wastewater sample on the removal of COD and TOC parameters by PS/UV-C and PMS/UV-C processes. As a result of the experimental studies carried out, the highest removal efficiency was obtained with the PS/UV-C process. In the case of an initial pH value of 4, removal efficiencies of 97% for COD and 98% for TOC were obtained. As a result of the cost comparison, the most effective and cost-effective process was found to be the PS/UV-C process. Electricity consumptions for the highest COD and TOC removal efficiencies were calculated as 73.3 kWh/m<sup>3</sup> and 71.2 kWh/m<sup>3</sup>. In the light of the results obtained from the experimental studies, it was found that COD and TOC parameters were effectively removed from urban wastewater by PS/UV-C and PMS/UV-C processes.

**Keywords:** Wastewater, AOP, Urban Wastewater, COD, Peroxymonosulfate, Persulfate

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Literatür Özeti .....	2
1.1.1 Kentsel Atıksular .....	2
1.1.2 Kentsel Atıksuların Karakterizasyonu .....	3
1.1.3 Kentsel Atıksuların Arıtılması .....	5
1.1.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri .....	5
1.1.3.1.1 Izgaralar .....	5
1.1.3.1.2 Kum Tutucular .....	6
1.1.3.1.3 Ön Çöktürme Havuzları .....	6
1.1.3.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri .....	6
1.1.3.2.1 Aktif Çamur Prosesi .....	6
1.1.3.2.2 Ardışık Kesikli Reaktörler .....	8
1.1.3.2.3 Bağlı Büyüme Prosesleri .....	9
1.1.3.2.4 Anaerobik Arıtma Prosesi .....	9
1.1.3.3 Kimyasal Arıtma Yöntemleri .....	10
1.1.3.3.1 Nötralizasyon .....	10
1.1.3.3.2 Koagülasyon ve Flokülasyon .....	11
1.1.3.3.3 Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyon .....	11
1.1.3.3.4 İyon Değiştirme .....	11
1.1.3.4 İleri Oksidasyon Yöntemleri .....	12
1.1.3.4.1 Fenton ve Foto Fenton Prosesi .....	15
1.1.3.4.2 Hidrojen Peroksit/UV Prosesi .....	16
1.1.3.4.3 Ozon/UV Prosesi .....	17
1.1.3.4.4 Ozon/Hidrojen Peroksit Prosesi .....	18
1.1.3.4.5 Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi .....	18

1.1.3.4.6	Persulfat/UV-C Prosesi	19
1.1.3.4.7	Peroksimonosulfat/UV-C Prosesi	21
1.1.3.4.8	Sulfat Radikalı Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri Arıtım Uygulamaları	22
1.2	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	27
<b>2.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEMLER</b>	<b>28</b>
2.1	Deneysel Çalışmanın Planlanması	28
2.1.1	PS/UV-C ve PMS/UV-C Deney Düzenekleri	28
2.1.2	PS/UV-C ve PMS/UV-C Deneylerinin Yürütülmesi	29
2.1.3	Atıksu Numunesi	29
2.1.4	Birim Elektrik Tüketimi ve Spesifik Elektrik Tüketimi	31
2.2	Kirlenici Parametreler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.2.1	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	32
2.2.2	Toplam Organik Karbon (TOK)	32
2.2.3	Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.3	Analitik Yöntemler	33
2.3.1	KOİ Tayini	33
2.3.2	TOK Tayini	33
2.3.3	pH Tayini	34
<b>3.</b>	<b>DENEYSEL SONUÇLAR</b>	<b>35</b>
3.1	Kentsel Atıksuların PS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	35
3.1.1	Persulfat Konsantrasyonunun Etkisi	35
3.1.1.1	KOİ Giderimi	35
3.1.1.2	TOK Giderimi	37
3.1.1.3	Elektrik Tüketimi	39
3.1.2	Başlangıç pH Değerinin Etkisi	40
3.1.2.1	KOİ Giderimi	40
3.1.2.2	TOK Giderimi	42
3.1.2.3	Elektrik Tüketimi	44
3.2	Kentsel Atıksuların PMS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	45
3.2.1	Peroksimonosulfat Konsantrasyonunun Etkisi	45
3.2.1.1	KOİ Giderimi	46
3.2.1.2	TOK Giderimi	47
3.2.1.3	Elektrik Tüketimi	49
3.2.2	Başlangıç pH Değerinin Etkisi	50

3.2.2.1 KOİ Giderimi .....	50
3.2.2.2 TOK Giderimi .....	52
3.2.2.3 Elektrik Tüketimi .....	53
3.3 Kentsel Atıksuların PS/UV-C ve PMS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliğinin Karşılaştırılması .....	54
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı ülkelerdeki kentlerin tipik atıksu konsantrasyonları.....	4
Çizelge 1.2. Elle ve otomatik temizlemeli çubuk ızgara tasarım kriterleri .....	5
Çizelge 1.3. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan yaygın oksidanlar ve reaksiyonları.....	13
Çizelge 1.4. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan yaygın oksidanların oksidasyon potansiyelleri .....	14
Çizelge 1.5. Bazı İOP'lerinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması.....	19
Çizelge 2.1. Giriş atıksuyu karakterizasyonu .....	30
Çizelge 3.1. PS/UV-C prosesinde PS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları .....	39
Çizelge 3.2. PS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (PS <sub>0</sub> = 25 mM) .....	44
Çizelge 3.3. PMS/UV-C prosesinde PMS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları .....	49
Çizelge 3.4. PMS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (PMS <sub>0</sub> = 25 mM) .....	54
Çizelge 3.5. KOİ ve TOK parametreleri için PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle elde edilen giderim verimleri (25 mM oksidan konsantrasyonu, pH=4, t=180 dk).....	54



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbon giderimi esaslı aktif çamur prosesi.....	7
Şekil 1.2. Ön denitrifikasyon ile karbon ve azot giderimi esaslı aktif çamur prosesi .....	8
Şekil 1.3. Karbon giderimi esaslı ardışık kesikli reaktör.....	9
Şekil 2.1. PS/UV-C ve PMS/UV-C deney düzeneği.....	29
Şekil 2.2. Ambarlı İBAAT giriş atıksu numune örneği.....	30
Şekil 3.1. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,6; C <sub>0</sub> =577 mg/L).....	36
Şekil 3.2. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,6; C <sub>0</sub> =577 mg/L).....	36
Şekil 3.3. PS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,9; C <sub>0</sub> =238 mg/L).....	38
Şekil 3.4. PS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,9; C <sub>0</sub> =238 mg/L).....	38
Şekil 3.5. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =549 mg/L).....	41
Şekil 3.6. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =549 mg/L).....	41
Şekil 3.7. PS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =242 mg/L).....	43
Şekil 3.8. PS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =242 mg/L).....	43
Şekil 3.9. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,8; C <sub>0</sub> =568 mg/L).....	46
Şekil 3.10. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,8; C <sub>0</sub> =568 mg/L).....	47
Şekil 3.11. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,2; C <sub>0</sub> =232 mg/L).....	48
Şekil 3.12. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,2; C <sub>0</sub> =232 mg/L).....	48
Şekil 3.13. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =650 mg/L).....	51

Şekil 3.14. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =650 mg/L) .....	51
Şekil 3.15. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =285 mg/L) .....	52
Şekil 3.16. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS <sub>0</sub> =25 mM; C <sub>0</sub> =285 mg/L) .....	53



## SİMGELER DİZİNİ

K	Kelvin
°C	Santigrat



## KISALTMALAR DİZİNİ

$\mu\text{m}$	Mikrometre
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ	Peroksimonosülfat
C	Konsantrasyon (mg/L)
$C_0$	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
CIP	Siprofloksasin
cm	Santimetre
dk	Dakika
DNT	Dinitrotoluen
EC	Elektrokoagülasyon
$E_{EM}$	Spesifik Elektrik Tüketimi (kWh/kg)
$E_{EO}$	Birim Elektrik Tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )
EO	Elektrokimyasal Oksidasyon
İBAAT	İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi
İK	İnorganik Karbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kWh	Kilowatt Saat
L	Litre
m <sup>3</sup>	Metreküp
mA	Miliamper
mg	Miligram
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mJ	Milijoule
mmol	Milimol
nm	Nanometre
PC	Perkarbonat
PMS <sub>0</sub>	Başlangıç Peroksimonosülfat Konsantrasyonu (mM)

PS	Persulfat
PS <sub>0</sub>	Başlangıç Persulfat Konsantrasyonu (mM)
TK	Toplam Karbon
sa	Saat
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole
vb.	Ve benzeri
W	Watt



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi, yardım ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen kıymetli danışmanım Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU'na çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımı yapmam için izin veren İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğüne çok teşekkür ederim. Hayatım boyunca bana desteklerini bir an bile esirgemeyen aileme; benim için gösterdiği tüm özveri için anneme çok teşekkür ederim.

Mir Servan UÇKAN

Çevre Mühendisi



## 1. GİRİŞ

Su insanların, hayvanların ve bitkilerin ana bileşenidir. Yetişkin insanlarda vücut bileşeninin %50 ila %60'ı sudan oluşurken, yeni doğanlarda bu oran %75 ila %80 arasındadır (Europe Food Safety Authority [EFSA], 2010). Su insanların yaşamını sürdürebilmesi için en önemli faktörlerden biridir. Suyun insan vücudundaki başlıca görevleri şunlardır; vücut hidrasyonunun korunması, fiziksel ve zihinsel sağlığın korunması, kişilerin performansının artırılması, oluşabilecek birtakım hastalıkların ve semptomların önlenmesi, besinlerin ve atıkların insan vücudunda taşınması ve vücudun ıslısının düzenlenmesidir (Grandjean ve Campbell, 2004). Dünyanın toplam yüzey alanı 510 milyon km<sup>2</sup>'dir, bunun yaklaşık olarak %71'i sulardan oluşmaktadır. Dünyadaki suların %97,5'i denizlerde ve okyanuslarda tuzlu su halinde bulunurken yaklaşık %2,5'i göllerde ve nehirlerde tatlı su formunda bulunmaktadır (World Wide Fund for Nature [WWF], 2016). Bu denli az miktarda olan tatlı kaynaklarının yaklaşık olarak %90'ı kutuplarda ve yeraltında bulunmasından dolayı canlıların bu tatlı su kaynaklarına erişiminin ne kadar zor olduğu anlaşılmaktadır (Denhez, 2007).

Gelecek yıllarda küresel anlamda tatlı su talebinin önemli miktarda artacağı öngörülmektedir. Bu artışın temel sebebi hızlı nüfus artışı ve bu artışla birlikte nüfusun hızlı bir şekilde kentlere göç etmesidir. Nüfusun önümüzdeki 40 yıl içerisinde yaklaşık olarak 2,5 milyar artması beklenmektedir. Nüfusun bu denli artmasıyla insanların suya olan ihtiyaçları artış gösterecektir. Suya yönelik talep artışı nüfus artışından daha fazladır. Örneğin son yıllarda dünya nüfusu üç kat artarken, su kaynaklarına olan talep yedi kat artmıştır (Koop ve van Leeuwen, 2017). Su kullanımındaki bu orantısız artışın başlıca sebepleri suyun kullanım alanlarının çeşitlenmesi ve gelişen kentleşmeyle birlikte yaşam kalitesinin artmasından dolayı insanların çok daha fazla su tüketme eğilimi göstermesidir (Connor, 2015). Dünya genelindeki su tüketiminin sektörlere göre dağılımı şu şekildedir; tatlı su tüketiminin %70'i tarım sektöründe, enerji temini ve sanayi içerisinde tüketilen tatlı su miktarı %20 ve kalan %10 ise evsel ve kentsel faaliyetler içerisinde tüketilmektedir (Koop ve van Leeuwen, 2017).

2050 yılına kadar dünya nüfusunun yaklaşık %67'sinin kentli olması ve nüfusun büyük bir kısmının kentsel alanlarda yaşayanlardan oluşması beklenmektedir (United Nations [UN], 2012). Kentleşmenin bu denli artmasıyla su tüketim yüzdeleri değişecek, evsel ve kentsel faaliyetler sonucunda kullanılan su miktarları artma eğilimi gösterecektir. Evsel ve kentsel

faaliyetler sonucu kullanılan su miktarları arttıkça karşımıza suyun farklı bir formu olan atıksu çıkacaktır.

Atıksu canlılar tarafından suyun evsel, kentsel, endüstriyel veya tarımsal faaliyetler sonucu kullanılmasıyla başlangıçtaki özelliklerini kısmen veya tamamen kaybetmesiyle oluşmaktadır (Liu ve Liptak, 1999). Atıksular içerisinde bulundukları hastalık yapıcı organizmalar, toksik etki gösteren maddeler, karbon, azot ve fosfor gibi besin maddeleri, bazı organik maddelerin biyolojik bozunma sonucu ürettiği zararlı bozunma ürünleri nedeniyle canlılar ve deşarj edildikleri alıcı ortam açısından olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu olumsuz etkiler şöyle sıralanabilmektedir; alıcı ortama deşarj edildiğinde alıcı ortamın çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalttıklarından dolayı, alıcı ortamın çözünmüş oksijen dengesini bozmakta ve bunun sonucunda alıcı ortamda yaşayan canlıları inhibe etmektedir. Atıksularda bulunan besin elementleri alg oluşumunu arttırarak alıcı ortamda ötrofikasyon problemine neden olabilmektedir. İçerisinde yağ ve türevi maddeler bulunan atıksular, alıcı ortamdaki mikroorganizmaların güneş ışığı ve oksijen almasını engelleyen bir geçirimsiz tabaka oluşturabilmektedir. Atıksuların içme sularına karışması ile tifo vb. bağırsak hastalıkları oluşabilmektedir. Bunlardan başka, arıtılmadan deşarj edilen atıksular alıcı ortamda koku ve renk değişikliğine de neden olabilmektedir. Söz konusu çevre ve sağlık problemlerine engel olabilmek için atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılması, hatta tekrar kullanılabilmesi gerekmektedir (Cheremisinoff, 1998).

Konvansiyonel arıtma yöntemleri, zamanla atıksu karakterizasyonunun değişmesiyle istenilen giderim verimlerini sağlayamamaktadır. Bu değişimin sebepleri atıksuya kişisel bakım ürünlerinde bulunan bileşiklerin, ilaçların, endüstriyel kimyasalların ve atıksu arıtımı esnasında oluşan dönüşüm ürünlerinin karışmasıdır (Fatta-Kassinou, Dionysiou ve Kümmere, 2016). Atıksu karakterizasyonunun değişmesiyle konvansiyonel yöntemlere ek olarak alternatif arıtma sistemleri ve ileri arıtma yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır (Cheremisinoff, 1998).

## **1.1 Literatür Özeti**

### **1.1.1 Kentsel Atıksular**

Kentsel atıksular ağırlıklı olarak metabolizma faaliyetleri sonucu veya ev tipi kullanım sonucu oluşan evsel atıksular, ticari amaçla veya endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan endüstriyel atıksular ve yağmur sularının karışmasıyla oluşmaktadır (Stoddard, Harcum, Simpson, Pagenkopf ve Bastian, 2003).



### 1.1.2 Kentsel Atıksuların Karakterizasyonu

Kentsel atıksu %99,9 su ve %0,1 kirletici maddelerden oluşmaktadır. Kentsel atıksu içerisindeki kirleticilerin yaklaşık olarak %60 ila %80'i su içerisinde çözünmektedir, geriye kalan dilim ise askıda olarak bulunmaktadır. Atıksu içerisinde kirlilik yapıcı olarak organik maddeler, askıda katı maddeler, yağ ve gres, deterjanlar, azot (organik azot, amonyum azotu vb. formlarda), fosfor türevleri ve ağır metaller bulunmaktadır. Organik maddeler birçok bileşikten oluşur bunların hepsini tanımlayarak ölçmek pratik olmayacağından dolayı genellikle Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ile temsil edilmektedir. BOİ organik maddeyi biyolojik olarak parçalamak için gerekli olan oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. KOİ ise organik maddeyi kimyasal olarak parçalamak için gerekli olan oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır (Libhaber ve Orozco-Jaramillo, 2012). Aşağıdaki Çizelge 1.1'de farklı kentlere ait atıksuların tipik kirlilik konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 1.1. Farklı ülkelerdeki kentlerin tipik atıksu konsantrasyonları (Stürmer, 2016).

<b>Lokasyon</b>	<b>KOİ (mg/L)</b>	<b>BOİ<sub>5</sub> (mg/L)</b>	<b>AKM (mg/L)</b>	<b>TN (mg/L)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/L)</b>	<b>T-P (mg/L)</b>
Adana, Türkiye	475	240	265	44	31	9
Konya, Türkiye	820	430	430	87	-	13
Tahran, İran	460	260	180	48	37	7
Sevilla, İspanya	590	350	-	57	43	9
Oslo, Norveç	380	120	-	30	-	3
Invercargill, Yeni Zelanda	330	230	290	39	26	8
Dubai, BAE	580	250	250	48	34	-
Nashik, Hindistan	280	250	-	-	30	-
Santa Cruz, Bolivya	680	290	370	67	44	12
Batum, Gürcistan	240	-	150	26	-	5
Klodzko, Polonya	400	170	170	37	24	4
Haikou, Çin	260	100	250	26	19	5
Prilep, Makedonya	500	250	290	45	32	9
Managua, Nikaragua	770	380	400	39	18	7
Adama, Etiyopya	930	360	420	67	43	11

### 1.1.3 Kentsel Atıksuların Arıtılması

#### 1.1.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma atıksu içerisinde gelen yüzen nesnelere (paçavralar, odun parçaları, yemek kalıntıları vb.) ve inert maddelerin eleme, çöktürme vb. fiziksel yöntemler yardımıyla ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Fiziksel arıtma atıksuların arıtılmasında çok önemli işlemler bütünüdür. Fiziksel arıtmanın olmadığı diğer arıtma sistemlerinde atıksu içerisindeki katı maddeler prosesteki ekipmanlara ciddi zarar vermektedir (Mara, 2004). Atıksu arıtımında kullanılan başlıca fiziksel arıtma yöntemleri ızgaralar, kum tutucular ve ön çöktürme havuzları olarak sıralanabilmektedir.

##### 1.1.3.1.1 Izgaralar

Izgaralar giriş atıksuyunda bulunan askıda katı maddeleri tutmak için kullanılan ekipmanlardır. Genellikle tek tip açıklıkta bulunur. Atıksu arıtma tesislerinde genelde ilk karşılaşılan ünite ızgara ünitesidir. Izgaralar giriş atıksuyundaki kaba malzemeleri tutmaları dolayısıyla arıtmanın ileriki kademelerindeki ekipmanların ömürlerini de uzatmaktadır. Izgaralar üç tipten oluşur. Bunlar; mikro ızgaralar (çubuk aralığı 0,5 µm'den küçük), ince ızgaralar (6 mm'den küçük) ve kaba ızgaralardır. (6 ila 150 mm arasında) (Metcalf ve Eddy, 2003). Çubuk aralığı çok önemlidir. Çubuk aralığı çok küçük ise arıtmanın ileriki aşamalarında gerekli olan organik maddeler ızgaralardan geçemeyecektir (Nicholas, 2001). Aşağıdaki Çizelge 1.2'de elle ve otomatik temizlemeli çubuk ızgaraların tasarım kriterleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Elle ve otomatik temizlemeli çubuk ızgara tasarım kriterleri (Metcalf ve Eddy, 2003).

Parametre	Birim	Elle Temizlemeli	Otomatik Temizlemeli
Çubuk Genişliği	mm	5-15	5-15
Çubuklar Arası Aralık	mm	25-50	15-75
Dikey Açısı	°	30-45	0-30
Minimum Hız	m/s	0,3-0,6	0,6-1
İzin Verilen Yük Kaybı	mm	150	150-600

#### 1.1.3.1.2 Kum Tutucular

Atıksu içerisinde bulunan organik maddelerden daha hızlı çökelme özelliğine sahip kum, cüruf, çakıl vb. maddelerin çökelme yoluyla atıksudan ayrıldığı ünitelerdir. Kum ayırma işlemi borulardaki tıkanmayı, hareketli mekanik ekipmanları koruyarak pompalar vb. ekipmanların aşınmasını engellemektedir. Genel olarak kum tutucudan önce ızgara ünitesinin kurulması kum tutucuların işletimini ve bakımını kolaylaştırmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003). Kum atıksu içerisinden pompalar, siklonlar, kovalı elevatörler ve vidalı konveyörler ile ayrıştırılmaktadır (Water Environmental Federation [WEF], 2007).

#### 1.1.3.1.3 Ön Çöktürme Havuzları

Ön çökeltim havuzlarının çalışma prensibi partikül halindeki maddelerin atıksu içerisinden yerçekimi etkisiyle ayrıştırılmasıdır. Yoğunluğu atıksudan fazla olan maddeler yerçekimi etkisiyle çöktürme havuzunun dibine çökmektedir. Ön çökeltim havuzunda etkili askıda katı madde giderimi arıtmanın ileriki aşamalarındaki katı madde yükünü azaltmaktadır. Verimli bir şekilde tasarlanmış ve çalıştırılan ön çökeltim tankları askıda katı maddelerin %50 ila %70'i, BOİ<sub>5</sub>'in %25 ila %40'ını gidermektedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Ön çöktürme havuzları genellikle dairesel veya dikdörtgen planlı olarak tasarlanmaktadır (Bischof, 1998).

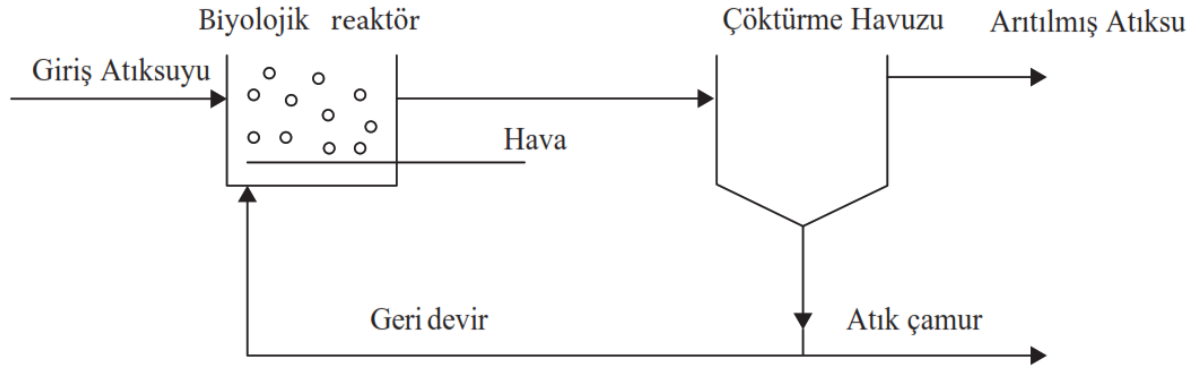
#### 1.1.3.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtmanın temel amacı atıksu içerisinde bulunan kirlilik yapıcı organik maddeleri bakteriler vasıtasıyla oksitleyerek karbondioksit (CO<sub>2</sub>), su (H<sub>2</sub>O) ve türevi maddelere dönüştürmek veya organik maddeyi çökebilir forma getirerek atıksu içerisinden çöktürerek ayırmaktır. Organik madde giderimi için en etkili arıtma yöntemlerinden biridir (Cheremisinoff, 1998). Bu yöntemler aktif çamur prosesi, ardışık kesikli reaktörler, bağlı büyüme prosesleri ve anaerobik arıtma prosesi olarak sıralanabilmektedir.

##### 1.1.3.2.1 Aktif Çamur Prosesi

Biyolojik arıtmada kullanılan ana proses karbon giderimi esaslı Aktif Çamur Prosesidir. Karbon giderimi esaslı aktif çamur prosesi şeması Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Bu proseste kullanılan heterotrofik mikroorganizmalar atıksu içerisindeki karbon kaynaklarını uzaklaştırdıkları biyolojik reaktörde büyümektedir. Mikroorganizmaların büyümesi için gerekli olan oksijeni sağlamak amacıyla biyolojik reaktöre hava verilmektedir. Biyolojik reaktörden çıkan atıksu içerisinde yer alan biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin çoğu veya

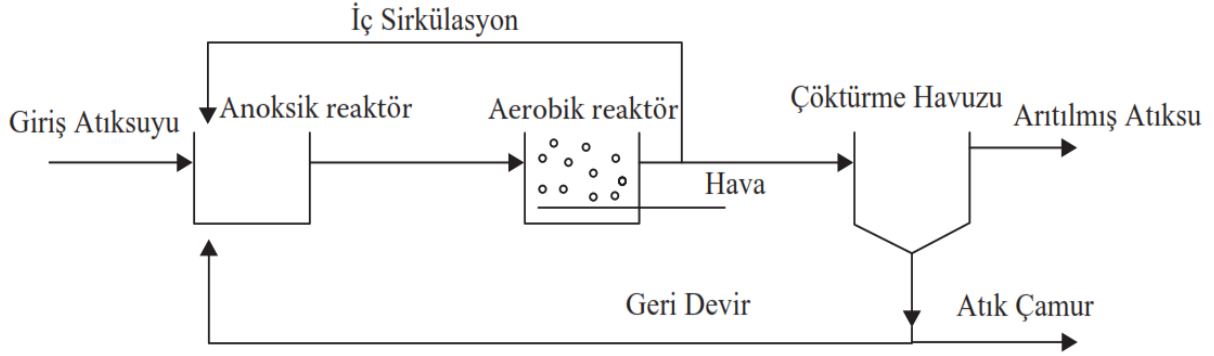
tamamı uzaklaştırılmıştır. Biyolojik reaktörden çıkan atıksu ve mikroorganizmalar karışım halinde bulunmaktadır. Mikroorganizmaların atıksudan ayrıştırılması için genellikle çöktürme tankları kullanılmaktadır. Çöktürme tankının dibinde biriken konsantre akım biyolojik reaktöre geri devrettirilmektedir. Bu geri devir akımıyla amaçlanan mikroorganizmaların konsantrasyonunun artırılması ve biyolojik reaktörde yer alan mikroorganizmaların sürekliliğinin sağlanmasıdır (Dionisi, 2017).



Şekil 1.1. Karbon giderimi esaslı aktif çamur prosesi (Dionisi, 2017)

Aktif çamur prosesine gerekli modifikasyonlar yapılarak sadece karbon gideren sistemler azot ve fosforu da gidermesi sağlanabilmektedir. Biyolojik azot giderimi nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemleri sonucu gerçekleşmektedir. Nitrifikasyon serbest veya tuzlu amonyağın ( $\text{NH}_3$ ) ototrof bakteriler vasıtasıyla oksitlenerek nitrite ( $\text{NO}^-$ ) ve daha sonra nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) dönüşmesi sürecine denmektedir. Denitrifikasyon ise nitrit ( $\text{NO}^-$ ) ve nitratın ( $\text{NO}_3^-$ ) anaerobik şartlar altında ototrof mikroorganizmalar tarafından azot gazına ( $\text{N}_2$ ) indirgenmesi olayıdır (Crab, Avnimelech, Defoirdt, Bossier ve Verstraete, 2007). Giren azotun yaklaşık %20'si çamur formuna dönüşmekte, denitrifikasyon işlemi tam olarak gerçekleşirse yaklaşık %75'i gaz fazına geçerek atmosfere salınmakta, geri kalan %5'i ise çıkış suyu ile deşarj edilmektedir (Henze, van Loosdrecht, Ekama ve Brdjanovic, 2008). Şekil 1.2'de karbon ve azot giderimi için tipik bir aktif çamur şeması verilmiştir. Bu şema genellikle ön denitrifikasyon olarak tanımlanmaktadır. İlk tank da oksijen yokluğunda elektron alıcısı olarak oksijen yerine nitrat kullanılarak heterotrofik mikroorganizmalar tarafından organik maddenin giderildiği anoksik reaktördür. Bu reaktörde nitrat moleküler azota dönüştürülerek azot giderme amacına ulaşılmaktadır. Anoksik reaktörden sonra gelen aerobik reaktörün amacı ise nitrifikasyonun gerçekleşmesine ve nitrifikasyon yapan mikroorganizmaların büyümesine izin vermektir. İç sirkülasyon yapılmasının amacı anoksik reaktöre nitrat sağlamaktır. Anoksik reaktöre ayrıca geri devir çamuruyla nitrat sağlanmaktadır. Geri devir çamuru iç sirkülasyondan daha fazla

mikroorganizma konsantrasyonuna sahiptir. Bu nedenle geri devir debisinin belirli bir miktarı aşmaması gerekmektedir, aştığı takdirde reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu çok yüksek olacaktır. Geri döndürülen nitrat miktarını kontrol etmek için geri devir debisini kullanmak bu nedenle uygun olmamaktadır. Anoksik reaktöre nitrat akışını kontrol etmek için iç sirkülasyon miktarını değiştirmek daha uygun olmaktadır (Dionisi, 2017).



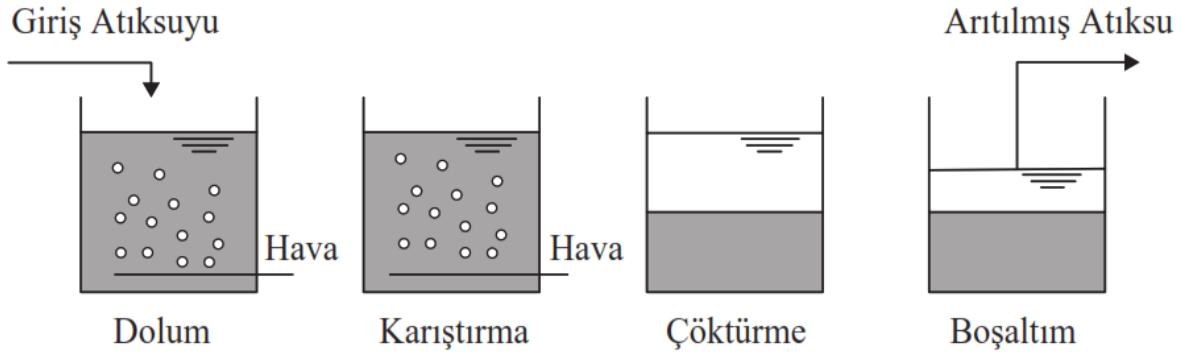
Şekil 1.2. Ön denitrifikasyon ile karbon ve azot giderimi esaslı aktif çamur prosesi (Dionisi, 2017)

Biyolojik aşırı fosfor giderimi (BAFG) polifosfat biriktiren organizmaların (PAO) elverişli koşullar yaratılarak aktif çamur kültüründeki miktarlarının artırılmasıyla, bu organizmaların fosforu depolayarak, atıksudan çöktürme yardımıyla ayrıştırılması esasına dayanmaktadır (Welles, 2015). BAFG atıksu arıtma sistemlerinde son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. BAFG kullanılmasının ana nedenleri arasında yüksek verimliliği, kimyasal yöntemlere kıyasla daha az çamur oluşturması ve maliyetinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Biyolojik fosfor giderme sistemlerinde hem heterotrofik organizmalar (yeterli fosfor giderimi sağlayamazlar) hem de PAO'lar bir arada bulunmaktadır. Sistemde bulunan PAO oranı ne kadar yüksek olursa aktif çamur içerisindeki fosfor miktarı da o kadar yüksek olur ve buna bağlı olarak giriş atıksuyu içerisinde uzaklaştırabilecek fosfor miktarı da o kadar fazla olacaktır (Henze vd., 2008). BAFG sürecinde çamurda polifosfat biriktiren organizmaların (PAO) gelişimi, çamurun anaerobik, aerobik ve anoksik aşamalardan geçmesiyle desteklenmektedir (Welles, 2015).

#### 1.1.3.2.2 Ardışık Kesikli Reaktörler

Ardışık kesikli reaktörler aktif çamur prosesine birçok özelliği bakımından benzerlik göstermektedir. Aktif çamur prosesinden farkı ardışık kesikli reaktörlere sürekli bir atıksu girişinin olmamasıdır. Ardışık kesikli reaktörlerde aktif çamur prosesindeki gibi reaktör ve çöktürme tankları bulunmamaktadır. Bütün arıtma süreçleri tek bir tank içerisinde

gerçekleşmektedir. Tipik bir ardışık kesikli reaktör Şekil 1.3.'de gösterilmektedir. Karbon giderimi için giriş atıksuyun beslenmesinden sonra biyolojik olarak parçalanabilir karbonun çoğu veya tamamı parçalanana kadar reaktör havalandırılır, havalandırma işlemi sonunda çöktürme işlemiyle mikroorganizmalar çöktürülür ardından üstte kalan duru faz deşarj edilir (Dionisi, 2017).



Şekil 1.3. Karbon giderimi esaslı ardışık kesikli reaktör (Dionisi, 2017)

#### 1.1.3.2.3 Bağlı Büyüme Prosesleri

Bağlı büyüme prosesleri mikroorganizmaların katı bir desteğe bağlı olarak büyüdüğü proseslerdir. Bağlı büyüme proseslerinin ana avantajı, askıda büyüme proseslerinden daha yüksek konsantrasyonlarda biyokütle konsantrasyonlarının elde edilebilmesidir. Bu nedenle bağlı büyüme prosesleriyle işletilen bir reaktör askıda büyüme prosesleriyle işletilen reaktör ile aynı verimi daha küçük hacimlerde sağlamaktadır. Katı destek malzemesi olarak taşlar, çakıl, kum, plastik, ahşap, zeolitler ve aktif karbon parçacıkları kullanılabilir. Atıksuların arıtımında bağlı büyüme prosesleri organik madde giderimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemlerinin gerçekleşmesi için kullanılmaktadır (Halling-Sørensen ve Jørgensen, 1993).

#### 1.1.3.2.4 Anaerobik Arıtma Prosesi

Anaerobik arıtma prosesleri çözünmüş oksijen ve nitrat azotunun ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) olmadığı ortamdaki çeşitli biyolojik atıksu arıtma sistemlerini ifade etmektedir. Genel olarak anaerobik arıtma prosesleri çözünmüş ve askıda haldeki biyolojik olarak parçalanabilen organik maddeleri metan ( $\text{CH}_4$ ) ve karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) dönüştürmek için kullanılmaktadır. Metan az çözünür bir gaz olduğundan dolayı çoğu üretilir ve geri kazanılır, böylelikle atıksu içerisinde organik madde uzaklaştırılmakta ve giriş atıksuyunda bulunan katı maddeler stabilize edilmektedir. Bazı durumlarda anaerobik arıtma sistemleri biyolojik olarak parçalanabilen

organik maddeleri uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüştürmek içinde kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma 3 adımda gerçekleşmektedir: Birinci adımda, partikül halinde bulunan organik maddeler hidrolizle çözünür substratlara dönüştürülür. İkinci adımda, çözünebilen bu substratlar fermantasyon yolu ile asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve hidrojene ( $\text{H}_2$ ) dönüştürülür. Üçüncü adımda ise, asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve hidrojenin ( $\text{H}_2$ ) bir kısmı metan gazına dönüştürülmektedir. Metan üretimiyle anaerobik arıtmaya verilen kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) azalmaktadır. Anaerobik arıtma ile KOİ stabilizasyonu direk metan oluşumuyla ilgili olduğundan dolayı oluşan metan miktarı KOİ dengesinden veya uzaklaştırılan KOİ miktarından hesaplanabilmektedir. Anaerobik arıtma proseslerinde oluşan gazın karbondioksit içeriği yaklaşık olarak %30 ila %50 arasında substratın doğasına göre değişmektedir (Grady, Daigger, Love ve Filipe, 2011).

#### *1.1.3.3 Kimyasal Arıtma Yöntemleri*

Kimyasal arıtma yöntemleri atıksu içerisinde yer alan fiziksel arıtma yöntemleriyle giderilemeyen kirlilik yapıcı maddeleri çeşitli kimyasal maddeler kullanarak zararsız son ürünlere dönüştürerek veya çöktürerek atıksudan ayırıştırma prensibine dayanmaktadır. Kimyasal arıtma yöntemlerinde atıksuya dışarıdan kimyasallar eklendiğinden dolayı oluşan çamur miktarı da artmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan başlıca kimyasal arıtma yöntemleri; nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyon, kimyasal oksidasyon ve redüksiyon ve iyon değiştirme olarak sıralanabilmektedir (Samsunlu, 2006).

##### *1.1.3.3.1 Nötralizasyon*

Asidik veya bazik olan atıksuyun farklı bir kimyasal yardımıyla yüksek asitliğinin veya alkaliliğinin giderilmesi işlemine nötralizasyon denmektedir. Çok düşük veya yüksek pH'lı arıtılmış atıksular alıcı ortama deşarj edilmeden önce pH'ının dengelenmesi gerekmektedir. Atıksuyun nötralizasyon işleminde kullanılabilen çok fazla sayıda kimyasal bulunduğundan dolayı ihtiyaç tam olarak analiz edilip ona uygun olan kimyasal seçilmelidir. Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ve karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) nötralizasyon işleminde kullanılan belli başlı kimyasallardır (Metcalf ve Eddy, 2003).



#### 1.1.3.3.2 Koagülasyon ve Flokülasyon

Atıksu içerisinde bulunan kendiliğinden çökelmeyen askıda katı maddeler ve kolloidal (çapları 0,001 – 1 mm arasında olan geniş yüzey alanına sahip) maddeleri hızlı karıştırma esnasında eklenen koagülant madde ile pıhtılaştırarak, ardından gelen yavaş karıştırma ile yumaklar haline getirilmesi işlemlerinin bütününe koagülasyon ve flokülasyon işlemleri denmektedir (Faust ve Aly, 2018). Alüminyum sülfat, kireç, katyonik ve anyonik polimerler vb. maddeler atıksu arıtımında kullanılan koagülant maddelere örnektir (Clark, Eckenfelder ve Morriss, 1989). Koagülasyon performansı için koagülant dozunun yanında pH ve alkalitenin de ayarlanması çok önemlidir. Optimum koagülant dozu ve ortam koşullarının belirlenmesi için sıklıkla jar testi kullanılmaktadır. Jar testi, koagülasyon ve flokülasyon işlemi sırasında gerçekleşecek durumları belirlemeye yarayan testtir (Nemerow, Agardy, Sullivan ve Salvato, 2009).

#### 1.1.3.3.3 Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyon

Kimyasal oksidasyon reaksiyona giren bileşiklerden birinin elektron vererek yükseltilmesi olayına; Redüksiyon ise elektron alarak indirgenmesi işlemine denmektedir. Atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon ve redüksiyon işlemi atıksu içerisinde bulunan ve kirlilik yapıcı bazı maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürmek için kullanılmaktadır (Liu ve Liptak, 1999). Kimyasal oksidasyon yöntemi ile organik maddeler, demir ( $Fe^{2+}$ ), mangan ( $Mn^{2+}$ ), sülfür ( $S^{2-}$ ) ve siyanür ( $CN^-$ ) gibi anorganik maddeler, renk koku ve tat oluşturan bileşikler, alg türevleri ve toksik bileşikler giderilmektedir. Kimyasal oksidasyon işleminde yaygın olarak kullanılan oksidan maddeler; oksijen ( $O_2$ ), klorlu reaktifler ( $Cl_2$ ), ozon ( $O_3$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), potasyum bikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) vb. oksidan maddelerdir (Samsunlu, 2006).

Kimyasal indirgeme işlemi kimyasal oksidasyon işleminin tersine çeşitli redükthan maddeler yardımıyla atıksu içerisinde bulunan metal iyonların farklı bir bileşik formuna getirilerek çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Demir sülfat ( $FeSO_4$ ) ve sodyum metabisülfid ( $Na_2S_2O_5$ ) atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan redükthanlardandır (Samsunlu, 2006).

#### 1.1.3.3.4 İyon Değiştirme

İyon değiştirme işlemi atıksu içerisinde bulunan anyon ve katyonların atıksudan ayrıştırılması için kullanılmaktadır. Atıksu içerisindeki istenmeyen anyon ve katyonlar elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla reçinenin yüzeyine geçer, bu değişim adımı atıksudaki ve

reçinedeki iki farklı tipteki iyonun konsantrasyonları dengeye geçinceye kadar devam etmektedir. İyon değiştirmek amacıyla kullanılan kimyasallar genel özellikleri bakımından ikiye ayrılmaktadır. Bunlar; katyon değiştiriciler ve anyon değiştiricilerdir. Katyon değiştiricilerin çevrelerinde katyonları çekebilmek için negatif yüklü iyonlar, anyon değiştiricilerde ise katyonları çekebilmek için pozitif yüklü iyonlar bulunmaktadır (Zhang ve Dzombak, 2010).

#### *1.1.3.4 İleri Oksidasyon Yöntemleri*

Kentsel atıksular genel olarak konvansiyonel yöntemler ile arıtılmaktadır. Kentsel atıksular evsel atıksular, endüstriyel atıksular ve yağmur sularının bir karışımıdır (Stoddard vd., 2003). Bundan dolayı biyolojik olarak parçalanamayan maddeleri de bünyelerinde barındırmaktadır. İleri oksidasyon prosesleriyle (İOP) biyolojik olarak parçalanamayan maddeler veya toksik atıklar biyolojik olarak parçalanabilir ara ürünlere veya zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir. İleri oksidasyon prosesleri diğer arıtma proseslerinden daha gelişmiş teknikler olarak bilinmektedir. Atıksuda bulunan kirlilik yapıcı maddeleri konsantre etme veya transfer etmek yerine oksitlemektedirler. Böylelikle zararlı ara ürünler oluşturmazlar ve bu özelliklerinden dolayı temiz teknolojiler olarak kabul edilmektedirler (Ameta, 2018). Genel olarak çoğu İOP farklı organik kirleticileri oksitleyebilen hidroksil radikalleri ve diğer farklı oksitleyicilerin üretimine dayanmaktadır (Ranade ve Bhandari, 2014). İleri oksidasyon proseslerinin verimleri seçilen prosese, kirleticinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Ameta, 2018).

İOP'lerinin avantajları biyolojik olarak zor parçalanabilir maddeleri parçalayabilmesi, düşük kurulum maliyetleri, yüksek reaksiyon hızlarına sahip olmaları, toksisiteyi azaltmaları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde olduğu gibi çamur oluşturmamalarıdır. İOP'lerin dezavantajları ise kimyasal ve enerji maliyetlerinin çok yüksek olması, ortam koşullarından (pH, sıcaklık vb.) çok daha fazla etkilenmesidir. İOP'lerinin konsantre atıksuların arıtılmasında kimyasal ve enerji maliyeti çok yüksek olduğundan dolayı kullanılması efektif olmamaktadır (Ameta, 2018). İleri oksidasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan oksidan maddeler ve reaksiyonları Çizelge 1.3'te, oksidan maddelerin oksidasyon potansiyelleri ise Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan yaygın oksidanlar ve reaksiyonları (Huling ve Pivetz, 2006).

---

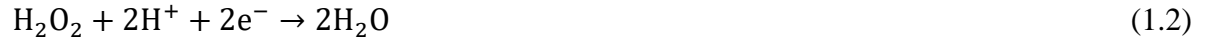
Permanganat

---



Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Türevi Reaktanlar)

---



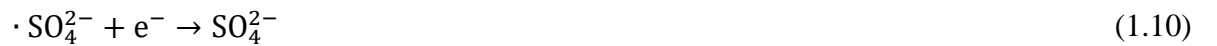
Ozon

---



Persülfat

---



Çizelge 1.4. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan yaygın oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Huling ve Pivetz, 2006).

Oksidan Türü	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Permanganat	1,7
Hidrojen Peroksit	1,8
Hidroksil Radikali	2,8
Ozon	2,1
Sülfat Radikali	2,6
Peroksimonosülfat	1,4
Persülfat	2,1

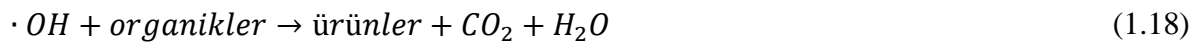
Farklı İOP'lerinin nasıl bozduklarına karşı farklı mekanizmalar olmasına karşın hedef kirleticilere karşı izlenen adımlar nispeten aynı kalmaktadır. Herhangi bir İOP'de yer alan adımlar (Ameta, 2018) şöyle sıralanabilmektedir:

1. Oldukça reaktif serbest radikallerin oluşturulması (Hidroksil radikali, süperoksit radikali, sülfat radikali vb.),
2. Bu serbest radikaller ile atıksu içerisinde bulunan kirleticiler reaksiyona girerek onları biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklere dönüştürülmesi,
3. Bu biyolojik olarak parçalanabilen ara ürünlerin daha fazla oksidasyonu (mineralizasyon) ile karbondioksit (CO<sub>2</sub>), su (H<sub>2</sub>O), inorganik tuzlar vb. bileşiklerin oluşturulmasıdır.

Atıksu arıtımında kullanılmakta olan bazı ileri oksidasyon prosesleri; fenton ve foto fenton prosesi, hidrojen peroksit/UV prosesi, ozon/UV prosesi, ozon/hidrojen peroksit prosesi, ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi, persülfat/UV-C prosesi ve peroksimonosülfat/UV-C prosesi olarak sıralanabilmektedir.

#### 1.1.3.4.1 Fenton ve Foto Fenton Prosesi

Fenton reaktifi demir tuzu ve hidrojen peroksidin bir kombinasyonudur. Fenton reaktifi 1890'larda Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fenton reaktifi bir dizi organik madde için güçlü bir reaktif olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Fenton prosesi düşük maliyete ve yüksek verimliliğe sahip ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Ortam sıcaklığında agresif hidroksil radikalleri oluşturmakta, oluşan bu radikaller atıksu içerisindeki çok çeşitli kimyasalları (teorik olarak hidrojen içeren) oksitleyebilmektedir (Aziz ve Abu Amr, 2018). Fenton reaksiyonu genellikle asidik ortamda meydana gelmekte ve 2-4 pH arasında aşağıdaki denklemlerde verilen adımlar gerçekleşmektedir (Ranade ve Bhandari, 2014).



Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), UV (Ultraviyole) ışık ile  $Fe^{2+}$  veya  $Fe^{3+}$  iyonları ile kombinasyonu sonucu daha fazla hidroksil radikali üretilmekte ve buna karşılık olarak organik kirleticilerin bozunma hızı arttırılmaktadır. Bu sürece Foto Fenton süreci denmektedir. Foto Fenton prosesi Fenton prosesine göre daha verimli olduğu çeşitli çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Foto Fenton prosesi optimum pH değeri 3 olarak tespit edilmiştir. Foto Fenton prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Ameta, Chohadia, Jain ve Punjabi, 2018).



Foto Fenton prosesi arıtma çamurlarına uygulanması ile oluşan çamur miktarı en aza indirilmektedir. Foto Fenton prosesinde UV ışığı yerine güneş ışığı, ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Güneş ışığı, spektrumunda yalnızca küçük bir UV bölgesi içerdiğinden dolayı bozunma verimleri UV ışık kaynağına göre çok düşük olacaktır. Güneş ışığı kullanarak yüksek işletme maliyetlerinden tasarruf sağlanabilmektedir (Rajaraman, Gandhi ve Parikh, 2021).

#### 1.1.3.4.2 Hidrojen Peroksit/UV Prosesi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olan ortama UV ışığının eklenmesiyle hidroksil radikalleri üretme esasına dayanmaktadır. UV ışık kullanmanın başlıca avantajları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek oranda hidroksil radikaline parçalamak ve mikroorganizmaları fiziksel olarak etkisiz hale getirerek yardımcı bir dezenfektan olarak da kullanabilmektir (Mierzwa, Rodrigues ve Teixeira, 2018). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı [EPA], 1998).



UV ışık üretmek için genellikle 254 nm dalga boyunda tepe emisyonlu düşük basınçlı cıva buharlı UV lambaları kullanılmaktadır. Bu lambalar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi için iyi bir seçim olmayabilir çünkü UV ışığın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından maksimum adsorbansı yaklaşık 220 nm'de gerçekleşmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in 254 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı düşük olduğundan dolayı düşük basınçlı cıva buharlı lambalar kullanılıyorsa yeterli hidroksil radikalleri üretmek için ortamda yüksek konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunması gerekmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için yüksek yoğunluklu orta basınçlı ve geniş bantlı UV lambaları kullanılması gerekmektedir (EPA, 1998).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin bazı önemli avantajları bulunmaktadır. Bunlar; oksitleyicinin ticari olarak erişilebilir, termal olarak stabil ve gerekli önlemler alındığı takdirde kullanım yerinde saklanabilir olmasıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suda yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan zengin bir hidroksil radikali kaynağı olabilmektedir. Ozonda vb. gazlarda olduğu gibi kütle transferi sorunları

bulunmamaktadır. Reaktifin gerekli miktarları nispeten düşük olduğundan dolayı yapılan işlem ekonomiktir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi 2<200 nm’de yüksek absorbanlı veya sıcak üretim ile rekabet eden maddeler içeren atıksuların arıtılmasında düşük verime sahiptir. Verimi arttırmak için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının artırılması gerekmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi atıksu içerisinde yer alan düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin (nitrit, klor, sülfid vb.) giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Litter, 2005).

#### 1.1.3.4.3 Ozon/UV Prosesi

O<sub>3</sub>/UV prosesi ozonun organiklere karşı oksidasyonunu iyileştirmek için kullanılmaktadır. O<sub>3</sub> ve UV ışık kombinasyonu hidroksil radikallerinin üretilmesinde daha verimli bir tekniktir (Munter, 2001). Ozonun 200-280 nm aralığında UV ışık ile fotolizi hidrojen peroksit oluşumuna neden olmaktadır. Aşağıdaki denklemlerde O<sub>3</sub> UV ışık altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından hidroksil radikallerinin oluşumu gösterilmiştir (Hutagalung, Muchlis ve Khotimah, 2020).



O<sub>3</sub>/UV prosesi için her türlü düşük basınçlı cıva buharlı UV ışık kaynağı kullanılabilir. O<sub>3</sub>/UV prosesinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinden en belirgin farklarından biri UV ışık kaynağıdır (Hutagalung vd., 2020). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinde orta basınçlı geniş bantlı UV lambalarının kullanılması gerekmektedir (EPA, 1998). O<sub>3</sub>/UV prosesinde pH, sıcaklık, giriş atıksu konsantrasyonu, bulanıklık, UV yoğunluğu, ışığın spektral özellikleri ve kirletici türleri vb. değişkenler verimliliği etkileyebilmektedir. Ozonlama işlemi eşzamanlı kütle transferi olarak bilinirken, ozon teorik ve pratik olarak su ve atıksuyun arıtılmasında kullanılan en iyi oksidanlardan biridir. Yüksek pH değerlerinde yüksek verimliliğe sahiptir. Ozon organik ve inorganik bileşiklerle ayırım gözetmeksizin reaksiyona girmektedir. Bundan dolayı O<sub>3</sub>/UV prosesinde yüksek pH’larda sistemin giderim verimi artmaktadır (Hutagalung vd., 2020).

#### 1.1.3.4.4 Ozon/Hidrojen Peroksit Prosesi

Bağımsız ozonlama işleminde oluşturulan hidroksil radikallerinin düşük konsantrasyonları çok büyük bir dezavantajdır. Bunun için ozonlama prosesine değişik modifikasyonlar yapılması bir gereklilik haline gelmiştir. Bu modifikasyonlardan biri de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesidir. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin temeli serbest radikaller üretmek amacıyla ozon ve hidrojen peroksit arasındaki eşleşmeye dayanmaktadır. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi literatürde perokson prosesi olarak da bilinmektedir. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi tek başına ozonlama prosesinden daha etkilidir. Bunun sebebi daha fazla hidroksil radikalının oluşmasıdır. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde hidrojen peroksit eklenerek ozonun sudaki ayrışması hızlandırılır ve bununla birlikte daha fazla hidroksil radikali üretilmektedir (Zaviska, 2009). O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Langlais, Reckhow ve Brink, 1991).



O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi istenmeyen tat ve koku gideriminde, biyositler, pestisitler, hidrokarbonlar, sentetik maddeler, organik maddeler ve mikro kirleticilerin oksidasyonunda ara ürün oluşturmak veya tam mineralizasyon sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Langlais vd., 1991).

#### 1.1.3.4.5 Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi

O<sub>3</sub>/UV prosesine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek ozonun ayrıştırılması hızlandırılır ve bu da oluşan hidroksil radikali miktarının artmasına neden olmaktadır (Munter, 2001). UV ışık eklenmesiyle kullanılan ozon miktarı azaltılmaktadır, bunun sonucunda işletme maliyetleri düşürülmektedir.



$O_3/H_2O_2/UV$  prosesi bozunma verimini arttırmak, bozunma maliyetlerini azaltmak, biyolojik olarak zor ayrışan organik bileşiklerin bozunmasını sağlamak, mikro kirleticilerin giderilmesini sağlamak, vb. işlemler için su ve atıksuların arıtılmasında son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır (Mishra vd., 2017). Yapılan pek çok çalışmada ozon, hidrojen peroksit ve UV ışığının kombinasyonunun kirleticilerin bozunması veya mineralize olması açısından en iyi performansı gösteren İOP'lerinden biri olduğu tespit edilmiştir.  $O_3/H_2O_2/UV$  prosesinin genel anlamda kısa hali aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir.



$O_3/H_2O_2/UV$  prosesinin ilk kurulum ve işletme maliyetleri; atıksu akış hızına, atıksu içerisindeki kirleticilerin türüne ve konsantrasyonlarına, gerekli uzaklaştırma derecesine (bozunma veya mineralizasyon seviyesine kadar) bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Çizelge 1.5'te bazı İOP'lerinin işletme maliyetleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.5. Bazı İOP'lerinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması (Munter, 2001).

İOP Türü	Oksidan Maliyeti	UV Maliyeti
$O_3/UV$	Yüksek	Orta
$O_3/H_2O_2$	Yüksek	-
$H_2O_2/UV$	Orta	Yüksek
Foto katalitik oksidasyon	Çok düşük	Orta ila yüksek

#### 1.1.3.4.6 Persülfat/UV-C Prosesi

Sülfat radikali bazlı İOP'leri ilk olarak 1990'lü yılların sonlarında toprak ve yeraltı suyu kirliliğini önlemek amacıyla ortaya çıkmıştır (Siegrist, Crimi ve Simpkin, 2011). Sülfat radikali bazlı İOP'leri hidroksil radikali bazlı İOP'lerine göre birçok avantajı nedeniyle atıksu arıtımında son yıllarda önemli bir alternatif olarak dikkat çekmiştir (Lee, Gunten ve Kim, 2020). Hidroksil radikallerine benzer veya daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması ve hidroksil radikallerinden daha uzun bir yarı ömre sahip olması, suda mükemmel bir şekilde çözünmeleri, düşük maliyetli olmaları, depolama kolaylıkları ve düşük çevresel etkileri sülfat

radikalleri bazı İOP'lerinin başlıca avantajları olarak görülmektedir (Xiao vd., 2020). Sülfat radikalleri bazı İOP'lerinin diğer avantajları daha seçici olmaları ve 2 ila 8 gibi geniş bir pH aralığında organik bileşiklerle verimli bir şekilde reaksiyona girmeleridir.

Persülfat kirleticilerin hızlı ve etkin bozunması için güçlü bir oksidan olan sülfat radikalleri üretmek üzere aktive edilebilmektedir. PS termal, UV ışık ve geçiş metalleri ile aktive edilebilmektedir (Zhang, Zhang, Teng, Fan, 2015). Persülfatın geçiş metal ile aktive edilmesine ilişkin genel denklem aşağıda verilmiştir (Deng ve Zhao, 2015; Ike, Linden, Orbell ve Duke, 2018).



Persülfatın termal olarak aktive edilmesine ilişkin genel denklem aşağıda verilmiştir (Ghauch, Tuqan, Kibbi ve Geryes, 2012).



Persülfat ile sülfat radikalleri üretmek için sıcaklığın 30 ila 99 °C arasında olması gerekmektedir (Ghauch vd., 2012).

Persülfat genellikle potasyum ( $K_2S_2O_8$ ), sodyum ( $Na_2S_2O_8$ ) ve amonyum ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) ile birleşmiş tuz halinde piyasada satılmaktadır. Persülfat anyonu simetrik bir moleküler yapıya sahiptir. Persülfat tuzlarının suda çözünmesiyle persülfat anyonu ( $S_2O_8^{2-}$ ) oluşmaktadır. Persülfat anyonu 2,01 V oksidasyon potansiyeline sahiptir. Persülfat/UV-C prosesinin temel esası sülfat anyonlarının UV-C ışık altında sülfat radikallerine dönüştürülmesidir. Persülfat/UV-C prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Deng vd., 2013).



Persülfat/UV-C prosesinde  $\text{pH} < 7$  olduğu takdirde baskın radikal türü sülfat radikalleri iken  $\text{pH} > 9,3$  üzerine çıktığı zaman baskın radikal türünün hidrosil radikalleri olduğu ortaya çıkmıştır (Chen vd., 2019).

Persülfat/UV-C prosesinin yapılan birçok çalışmada organik kirleticiler için peroksimonosülfat/UV-C prosesinden daha güçlü oksitleme kapasitesi gösterdiği ve daha yüksek verimlerde organik kirleticileri giderdiği ortaya çıkmıştır (Carlson, Stefan, Parnis ve Metcalfe, 2015). Aynı molar konsantrasyonlarında metal ile aktive edilmiş persülfat prosesiyle üretilen sülfat radikalleri, UV ile aktive edilmiş persülfat prosesiyle üretilen sülfat radikalleri miktarının yarısı kadardır. Bu nedenle metal ile aktivasyon yöntemi teorik olarak UV ile aktif edilmiş persülfat prosesi kadar verimli değildir (Waldemer, Tratnyek, Johnson ve Nurmi, 2007).

#### *1.1.3.4.7 Peroksimonosülfat/UV-C Prosesi*

Peroksimonosülfat (PMS) bazlı İOP'leri son zamanlarda yoğun ilgi görmektedir. PMS proseslerinin genel çalışma mekanizması farklı aktivasyon yöntemleriyle aktive edilip sülfat ve hidrosil radikalleri üretilmesi ve bu üretilen radikaller ile kirleticilerin okside edilerek ara bozunma ürünlerine veya tam mineralizasyon ( $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ) ürünlerine dönüşümünün sağlanmasıdır. PMS'nin oda sıcaklığında ayrışma hızı düşük olduğundan dolayı termal, UV veya geçiş metalleri ile aktive edilmesi gerekmektedir (Wacławek vd., 2017). PMS'nin aktif edilmesinde kullanılan bazı çözünmüş metal iyonları astım, zatürre ve diğer akciğer rahatsızlıkları gibi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bununla birlikte PMS aktivite edilmesinde UV ışınlarının kullanılması çevre dostu olarak kabul edilmektedir (Sharma, Mishra, Dionysiou ve Kumar, 2015).

PMS asimetrik bir moleküler yapıya sahiptir. PMS 1,82 V oksidasyon potansiyeline sahiptir (Wacławek vd., 2017). PMS piyasada genellikle potasyum peroksimonosülfat tuzları ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) şeklinde satılmaktadır. PMS piyasada okson olarak da bilinmektedir (Wang ve Wang, 2018). PMS'nin suda yüksek oranda çözünürlüğü, çevre dostu olması, maliyet etkinliği, nispeten daha kararlı olduğundan dolayı büyük ölçekte kolayca depolanabilir olması, taşınabilir olması ve doğru dozajda kullanılabilmesi başlıca avantajlarıdır. Bu özellikleri PMS'yi  $\text{H}_2\text{O}_2$  üstün kılmaktadır (Xiao vd., 2020).

PMS'nin UV ile etkinleştirilmesinde genellikle 254 nm dalga boyu olan düşük basınçlı cıva buharlı ışık kaynakları kullanılmaktadır. PMS/UV-C prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Sharma vd., 2015).



PMS/UV-C prosesinde sülfat ve hidroksil radikalleri bir arada oluşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı kirleticileri giderim verimi yüksektir. PMS reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin çoğu iyi huylu olduğu için yeşil bir oksidan olarak kabul edilmektedir (Chen, Qiao, Wang, Lin ve Chen, 2007).

#### 1.1.3.4.8 Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri Arıtım Uygulamaları

Amor vd. (2019) yaptıkları çalışmada termal (TAP) ve UV ışık ile aktive edilmiş persülfat prosesiyle şaraphane atıksularının arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Termal ile aktive edilmiş persülfat ile %40, UV ışık ile aktif edilmiş persülfat ile %60 KOİ giderimi sağlamışlardır. PS/UV-C prosesi ile 240 dakika sonunda pH=7'de 25 mM'lık PS konsantrasyonu kullanılarak %71 TOK giderimi, %96 KOİ giderimi sağlamışlardır. TAP sisteminde 323 K'de önemli ölçüde KOİ giderimi sağlamışlardır. TAP sistemine aktivatör olarak geçiş metallerinin eklenmesiyle giderim veriminin önemli ölçüde artacağını belirtmişlerdir. Bakır (II) ve Demir (II) aktivatör olarak kullanıldığı TAP sisteminde 1 M persülfat konsantrasyonunda sırasıyla %62 ve %55 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ve foto fenton prosesleri gibi sıklıkla kullanılan diğer İOP'leriyle karşılaştırıldığında su ve atıksu arıtımında önemli bir alternatif olduğunu bulmuşlardır.

Mahdi-Ahmed ve Chiron (2014) yaptıkları çalışmada atıksu arıtma tesislerine gelen atıksu içerisinde yer alan siprofloksasin (CIP) bileşiğinin PMS/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. PMS/UV-C prosesi CIP gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C daha iyi kinetik performanslar gösterdiğini bulmuşlardır. Bunun nedeni olarak bikarbonat iyonlarının PMS'yi sülfat radikalleri olarak ayrıştırmasını gerekçe göstermişlerdir. PMS/CIP oranı 20 için pH=7'de 60 dakikada atıksu içerisindeki CIP bileşiğinin tamamen bozunduğunu bulmuşlardır.

Bu çalışmanın sonucunda PMS/UV prosesi atıksu içerisinde yer alan CIP bileşiğinin gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinden daha verimli olduğunu bulmuşlardır.

Chen ve Su (2012) yaptıkları çalışmada atıksu içerisinde yer alan dinitrotoluen bileşiğinin (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ultrasonik ışınlama ile aktifleştirilmiş persülfat prosesiyle arıtılabilirliğini incelemiştir. Dinitrotoluen (DNT) bileşiğinin atıksu içerisinde giderimini esas olarak sülfat radikallerinin yapacağını bulmuşlardır. 45 °C sıcaklık ağırlıkça %2 persülfat konsantrasyonu ve ultrasonik ses yoğunluğunun 125 W/cm<sup>2</sup> olduğu koşullarda DNT'nin tamamen giderileceğini bulmuşlardır. Bu çalışma sonucunda ultrasonik ışınlama ile aktifleştirilmiş persülfat prosesinin atıksu içerisindeki nitrotoluenlerin arıtılması için potansiyel olarak kullanılabilir bir yöntem olduğunu tespit etmişlerdir.

Sbardella ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada belediye atıksu arıtma tesislerinin çıkış atıksularının içerisinde yer alan farmasötik olarak aktif bileşiklerin (PhAC) PS/UV ve PMS/UV prosesleri ile arıtılabilirliği, maliyeti ve kullanılan sülfat bazlı İOP'lerinin çevresel ayak izini araştırmışlardır. Tek başına UV ışık kullanılarak PhAC'leri atıksu içerisinde yeterince giderilemediğini tespit etmişlerdir. 416 mJ/cm<sup>2</sup> UV akışı uygulayarak 0,4 mmol PS veya PMS ilavesiyle sırasıyla %84 ve %85 giderim verimi elde etmişlerdir. PS/UV prosesiyle 1 m<sup>3</sup> atıksudan %84 oranında PhAC giderilmesi için gerekli elektrik enerjisi 0,9 kWh/m<sup>3</sup> iken PMS/UV prosesiyle 1 m<sup>3</sup> atıksudan %85 oranında PhAC giderimi için gerekli olan enerji miktarını 0,8 kWh/m<sup>3</sup> olarak bulmuşlardır. PS/UV ve PMS/UV prosesleriyle ortalama %80 PhAC giderimi için işletme, bakım ve malzeme dahil toplam maliyet sırasıyla 0,088 €/m<sup>3</sup> ve 0,28 €/m<sup>3</sup> olarak bulmuşlardır. PS/UV ve PMS/UV prosesleri için çevresel ayak izi faktörleri olan kimyasal üretimi sırasıyla %52,9 ve %85, elektrik tüketimi ise %33,4 ve %11,2 olarak bulmuşlardır. Bulunan bu değerlerle PS/UV prosesinin çevresel ayak izinin PMS/UV prosesinden üç kat daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Genel olarak çalışmanın sonunda yapılan değerlendirmede belediye atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında bulunan PhAC'leri uzaklaştırmak için PS/UV prosesinin PMS/UV prosesinden daha verimli olduğunu bulmuşlardır.

Seid-Mohammadi, Asgari, Poormohammadi, Ahmadian ve Rezaeivahidian (2016) yaptıkları çalışmada tuzlu atıksu içerisinde yer alan fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O) kirleticisinin PS/UV prosesiyle giderilmesini incelemiştir. Tuzlu atıksuyu sentetik olarak hazırlamışlardır. Persülfat konsantrasyonu 50, 80, 100, 150 ve 200 mM çözelti pH'ı 3, 7 ve 10, başlangıç fenol konsantrasyonları sırasıyla 200, 450, 1.000, 1.500 ve 2.000 mg/L ve sodyum klorür (NaCl)

konsantrasyonu 30.000, 50.000 ve 70.000 mg/L olarak hazırlayarak reaktörü işletmişlerdir. Başlangıç fenol konsantrasyonunda (200 mg/L) optimum giderim verimi 150 mM PS konsantrasyonunda 60 dakika sonunda %91 olarak bulmuşlardır. pH değerlerindeki değişikliklerin giderim verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığını, asidik pH'da fenolün biraz daha fazla giderildiğini ve optimum pH değerini 3 olarak bulmuşlardır. Fenol giderme veriminin NaCl konsantrasyonunun sırasıyla 30.000'den 70.000 mg/L'ye yükseltilmesiyle %91'den %93'e yükseldiğini bulmuşlardır. Başlangıç fenol konsantrasyonunun artması fenol giderim verimini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Sadece PS ve UV fotolizinin etkinliği sırasıyla %30 ve %21 olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışma PS/UV prosesinin tuzlu atıksudan fenol gidermek için uygun, ekonomik ve çevresel açıdan etkili olabileceğini bulmuşlardır.

Hossein Panahi ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada süt endüstrisi atıksularının ultrasonik olarak aktifleştirilmiş persülfat prosesiyle artırılabilirliğini incelemişlerdir. Bu çalışmada KOİ giderimi için pH 3, 5, 7, 9 ve 11 olarak, persülfat konsantrasyonları 50, 100, 250, 500 ve 750 mg/L olarak, temas süresinin 10, 30, 45, 60 ve 90 dakika olarak ve US dalgalarının yoğunluğu 35, 37 ve 130 kHz olarak işletilerek sistemin verimliliği incelemişlerdir. Temas süresi ve ultrason şiddeti artırılarak KOİ giderim veriminin arttığını bulmuşlardır. En yüksek KOİ giderim verimi %74,5 olarak bulmuşlardır. PS/US prosesinde elde edilen en yüksek verim persülfat konsantrasyonu 500 mg/L, pH=3 ultrason şiddeti 130 kHz ve temas süresi 60 dakika olması durumunda bulmuşlardır. Bu çalışmada bulunan sonuçlara istinaden süt endüstrisi atıksularındaki organik kirleticilerin giderilmesi için PS/US prosesinin etkili bir yöntem olduğunu bulmuşlardır.

Yang ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada kimya işletmesinden elde edilen yüksek konsantrasyonlu siyanür içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyon (EO) ve persülfat (PS) ileri oksidasyon prosesiyle artırılabilirliğini incelemişlerdir. Bu proses yüksek konsantrasyonlu siyanür içeren organik atıksuların arıtılması konusunda ilk kez araştırılmış, başlangıç pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve başlangıç konsantrasyonunun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve toplam siyanür (CN) giderimini sistematik olarak incelemişlerdir. PS konsantrasyonu 0,1 M, akım yoğunluğu 10 mA cm<sup>-2</sup> başlangıç pH değeri 5,6 ve sıcaklık 40 °C optimum çalışma koşulları altında deneyleri yürütmüşlerdir. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 11.290 mg/L, TOK konsantrasyonu 4.456 mg/L ve CN konsantrasyonu 15 mg/L olan atıksuyun 24 saat sonunda KOİ, TOK ve CN giderim verimleri sırasıyla %95,8, %87,8 ve %98,4 olarak bulmuşlardır. 1 m<sup>3</sup> yüksek konsantrasyonlu siyanür içeren organik

atıksuların PS/EO prosesiyle arıtılması için 41,6 kWh elektrik enerjisi gerektiğini bulmuşlardır. Bu çalışmada çıkan sonuçlarla PS/EO prosesiyle yüksek konsantrasyonlu siyanür içeren organik atıksulardan organik ve inorganik kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını bulmuşlardır.

Babaei ve Ghanbari (2016) yaptıkları çalışmada petrokimyasal atıksularından KOİ giderimi için hidrojen peroksit UV ( $H_2O_2/UV$ ), persülfat UV (PS/UV) ve perkarbonat UV (PC/UV) proseslerinin performanslarını değerlendirmişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda oksidanlar, başlangıç pH değerleri, reaksiyon süresi vb. değişkenler ile bu proseslerin giderim verimleri arasındaki farkları irdelemişlerdir. PC/UV ve  $H_2O_2/UV$  prosesleri pH 3'te daha verimli olarak çalışmakta iken PS/UV prosesinde ise pH 7'de daha verimli çalıştığını tespit etmişlerdir. UV ışık eklenmesiyle KOİ giderim veriminin arttırdığını bulmuşlardır. Demirli iyonun varlığı özellikle PC/UV prosesinde KOİ giderim verimini arttırdığını tespit etmişlerdir. PC/UV ve PC/UV/ $Fe^{+2}$  prosesleri petrokimyasal atıksuyundan KOİ'yi etkin bir şekilde uzaklaştırılmazken PS/UV ve  $H_2O_2/UV$  prosesleri KOİ'nin %70'inden fazlasını ortadan kaldırdığını bulmuşlardır. İncelenen tüm prosesler için 30 dakika içerisinde tam renk gideriminin gerçekleştiğini bulmuşlardır. Foto oksidasyon işlemlerinde kimyasalların maliyetinin elektrik maliyetinden daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.  $H_2O_2$  bazlı İOP'leri çevre dostu ve petrokimyasal atıksuları için etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Jaafarzadeh, Omidinasab ve Ghanbari (2016) yaptıkları çalışmada kâğıt endüstrisi atıksularının bütünleşmiş elektrokoagülasyon (EC), PS/UV ve PMS/UV ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. EC prosesi Box-Behnken tasarımı ile optimize etmişlerdir. Kâğıt endüstrisi atıksuyunun giriş KOİ'si 1537 mg/L, başlangıç pH değeri 6,38 olarak ölçmüşlerdir. EC prosesi ile yaklaşık 34 dakika içerisinde giriş KOİ'sinin %61'inin giderimini sağlamışlardır. EC prosesi ile 1 m<sup>3</sup> atıksudan %61 KOİ giderilmesi için gerekli enerji miktarı 2,98 kWh olduğunu bulmuşlardır. EC prosesi çıkışından elde edilen atıksuyun sülfat radikali bazlı İOP'leriyle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. PS/UV prosesinde optimum pH 8,2, PMS/UV prosesinde ise 4 olarak bulmuşlardır. PS/UV ve PMS/US prosesleri ile optimum koşullar altında KOİ'nin sırasıyla %40,2 ve %49,9'unun giderildiğini bulmuşlardır. EC prosesi biyolojik olarak atıksuyun parçalanabilmesini sağlayamadığını ancak PS/UV ve PMS/UV prosesleri biyolojik olarak atıksuyun parçalanabilirliğini sağladığını bulmuşlardır. UV lambası yerine güneş ışınlarının kullanılması KOİ giderim verimini olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Bu çalışma

sonucunda PS/UV ve PMS/UV proseslerinin kullanımı nihai atıksuyun toplam çözünmüş katı madde içeriğini arttırdığını tespit etmişlerdir.

Khatebasreh ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada çamaşır makinesinden çıkan atıksuların PS/UV/HNPs prosesi ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. PS aktif etmek için hemalit nanoparçacıkları ( $Fe_2O_3$ , HNPs) ve UV ışık kullanmışlardır. PS konsantrasyonu, katalizör dozu, pH, reaksiyon süresi gibi operasyonel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Optimum giderim veriminin 150 dakika sonunda pH 7, PS konsantrasyonu 8 mM ve HNPs = 1 g/L olacak şekilde olduğunu tespit etmişlerdir. Bu şartlar altında KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %77,5 ve %65,9 olarak bulmuşlardır. %77,5 KOİ giderimi için gerekli olan enerji miktarı  $158,7 \text{ kWh/m}^3$  olarak bulmuşlardır. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere göre PS/UV/HNPs prosesinin çamaşır makinesi atıksuyundan KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi için etkili bir yöntem olduğunu tespit etmişlerdir.

Rodríguez-Chueca ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, mikrokirleticilerin gerçek ölçekli bir atıksu arıtma tesisinde PS/UV, PMS/UV ve  $H_2O_2/UV$  prosesleri ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. PS/UV, PMS/UV ve  $H_2O_2/UV$  proseslerinde çok düşük oksidan konsantrasyonlarında (0,05-0,5 mM) ve çok düşük UV-C temas sürelerinde (4 ila 18 saat) mikrokirleticilerin giderilmesinde tek başına UV-C radyasyonundan daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Sülfat ve hidroksil radikalleri oluşumuna dayalı arıtım prosesleri arasında karşılaştırma yapıldığında persülfatın fotolitik aktivasyonunun tek başına UV-C prosesiyle benzer giderim verimleri yakaladığını görmüşlerdir ve çalışma koşullarının etkili olmadığını kanıtlamışlardır. PS/UV ve  $H_2O_2/UV$  prosesleri ile aynı oksidan dozajlarında mikrokirletici giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Düşük dozajlarda PMS/UV prosesi  $H_2O_2/UV$  prosesine göre mikrokirletici gideriminde daha yüksek verim elde edilmiş olsa da en yüksek dozajda (0,5 mM) durumun farklı olduğunu bulmuşlardır.  $H_2O_2$ 'in PMS'ye göre satın alma fiyatı çok daha düşük olduğundan ve mikrokirleticileri benzer oranda giderdiğinden verimlilik ve maliyet açısından  $H_2O_2/UV$  prosesi mikrokirleticilerin giderilmesinde daha uygun bir yöntem olduğunu söylemişlerdir.

Kanafin, Makhatova, Arkhangelsky ve Pouloupoulos (2021) yaptıkları çalışmada Kazakistan'daki bir atıksu arıtma tesisinin ön arıtma ünitesinden çıkan atıksuyun PS/UV prosesiyle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Deneyleri atıksuyun gerçek pH değerinde (7,7) yapmışlardır. Potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) UV-C ışığıyla ve ferrik iyonlarıyla aktive edilmesiyle yüksek miktarda sülfat radikallerini oluşturmuşlardır. Deneyleri kesikli bir



reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Deneyleerde kullandıkları potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) konsantrasyonları 5-25 mM aralığında değişirken  $Fe^{2+}$  iyonlarının konsantrasyonları 20-100 mg/L arasında değişmektedir. Optimum giderim verimini 15 mM  $K_2S_2O_8$  ve 20 mg/L  $Fe^{2+}$  kullanılarak 120 dakika sonunda elde etmişlerdir. Toplam karbonun (TK) %75'i toplam organik karbonun (TOK) %83 gidermişlerdir.

## 1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Dünya genelinde kentsel atıksular genellikle konvansiyonel arıtma yöntemleriyle arıtılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise konvansiyonel arıtma yöntemlerine alternatif olması için kentsel atıksuların UV ışık ile aktifleştirilmiş persülfat ve peroksimonosülfat ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliği laboratuvar ölçekli olarak incelenmiştir.

Birinci bölümde kentsel atıksular, kentsel atıksuların arıtılması yöntemleri hakkında temel bilgi verilmiştir. PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinin temel mekanizmasından bahsedilmiştir. Literatür araştırması kapsamında sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleriyle ilgili daha önceden yapılmış olan çalışmalardan bahsedilmiştir.

İkinci bölümde materyal ve yöntemler açıklanmıştır. Deneysel çalışmanın nasıl yapılacağı, deney düzeneklerinin kurulumu, deneylerin yürütülmesi, giriş atıksu numunesi, hedef kirletici parametreler, proseslerin tükettiği elektrik enerjilerinin hesaplanması, kullanılan kimyasal maddeler ve analitik yöntemler hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde hedef kirleticiler olan  $KOİ$  ve TOK parametrelerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile giderilmesi üzerine PS ve PMS konsantrasyonlarının ve atıksu numunesi başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmış ve yapılan bu deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır.

Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonuçları ve teorik bilgiler birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında  $KOİ$  ve TOK kirlilik parametrelerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımının genel esasları verilmiş ve bu proseslerin uygulanmasına yönelik öneriler yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 2.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Kentsel atıksuların UV ışık ile aktifleştirilmiş persülfat (PS/UV-C) ve peroksimonosülfat (PMS/UV-C) ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılması için optimum işletme şartları ve uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalarda gerçek bir kentsel atıksu arıtma tesisinin giriş atıksuyu numunesi kullanılmıştır. Kentsel atıksu arıtma tesisi ve giriş atıksuyuna ait gerekli bilgilendirme ilerleyen bölümlerde yapılmıştır.

PS ve PMS konsantrasyonlarının PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinin arıtma verimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla oksidan konsantrasyonları 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM ve 25 mM olacak şekilde seçilmiştir. Seçilen PS ve PMS konsantrasyonları için belirli periyotlarda (t=0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180 dk) numuneler alınarak hedef kirleticilerin tayinleri yapılmıştır.

Numunenin başlangıç pH değerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinin arıtma verimi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla daha önceden belirlenen optimum oksidan konsantrasyonunda pH 4, 7, 9 ve 11 değerleri için belirli periyotlar sonunda (t=0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180 dk) numuneler alınarak hedef kirleticilerin tayinleri yapılmıştır.

#### 2.1.1 PS/UV-C ve PMS/UV-C Deney Düzenekleri

Kentsel atıksuların PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılması amacıyla kurulmuş olan deney düzeneği aşağıdaki Şekil 2.1’de verilmiştir. Deney düzeneğinde 250 ml cam mezür, 8 w gücünde düşük basınçlı cıva buharlı 254 nm dalga boyunda UV-C ışık kaynağı ve tam karışımı sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı bulunmaktadır. UV-C ışık kaynağı optimum verimin sağlanabilmesi için mezürün tam ortasına yerleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı mezür içerisinde hareket etmemesi amacıyla sabitlenmiştir.



Şekil 2.1. PS/UV-C ve PMS/UV-C deney düzeneği

### 2.1.2 PS/UV-C ve PMS/UV-C Deneylerinin Yürütülmesi

PS/UV-C ve PMS/UV-C deneyleri için atıksu numunesinden 200 ml alınarak homojenize edilmiştir. Homojenize edilen atıksu numunesi mezür içerisine konulmuştur. Çalışılacak PS veya PMS konsantrasyonuna uygun olarak gerekli miktarda oksidan atıksu numunesine eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Deneyde çalışılacak pH değerinin sağlanması amacıyla  $H_2SO_4$  ve NaOH kullanılmıştır. pH ayarlama ve oksidanların eklenmesi işlemleri manyetik karıştırıcı üzerinde yapılmıştır. UV-C ışık kaynağı açılarak deneylere başlanmıştır. Deneysel çalışmanın planlama aşamasında belirlenen reaksiyon süreleri sonunda numuneler alınarak hedef kirleticilerinin tayinleri yapılmıştır.

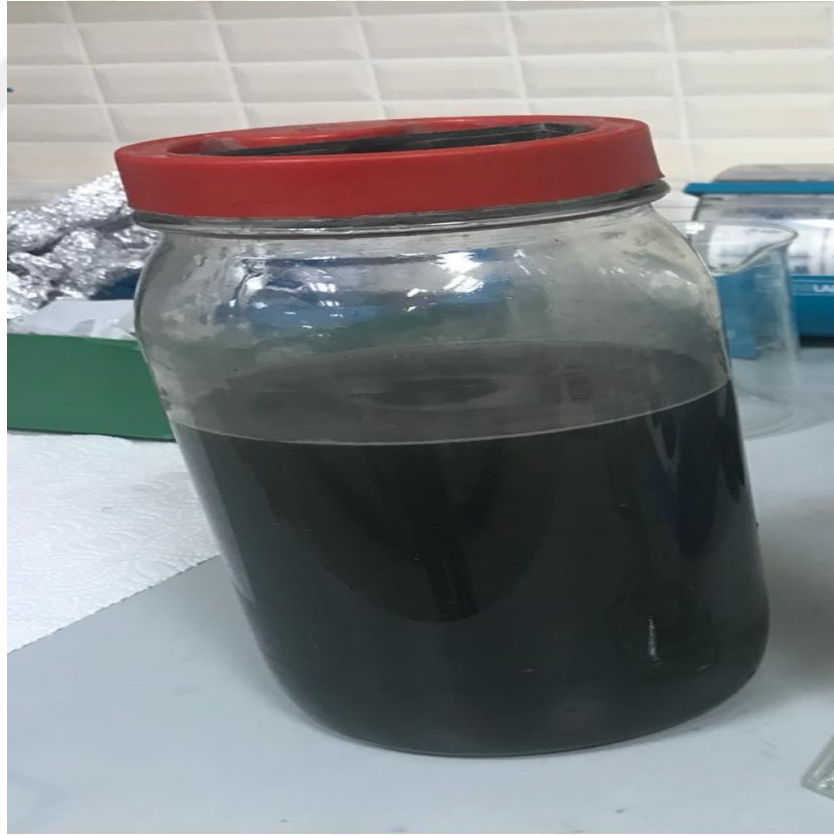
### 2.1.3 Atıksu Numunesi

Bu laboratuvar ölçekli çalışma kapsamında atıksu numunesi İSKİ Ambarlı İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi giriş atıksuyundan alınmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan atıksu numunesine ait görsel Şekil 2.2’de verilmiştir. İSKİ Ambarlı İBAAT 2012 yılında devreye alınan 400.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli 1.600.000 kişilik nüfusa hizmet veren kentsel atıksu arıtma tesisidir. İSKİ Ambarlı İBAAT ön arıtma, biyolojik arıtma, anaerobik arıtma, çamur

susuzlaştırma, çamur kurutma, kojenerasyon ve koku giderim ünitelerinden oluşmaktadır. Giriş atıksuyu karakterizasyonu Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Giriş atıksuyu karakterizasyonu

<b>Kirletici Parametre</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>
KOİ	600
BOİ <sub>5</sub>	300
AKM	500
TN	60
TP	8



Şekil 2.2. Ambarlı İBAAT giriş atıksu numune örneği

## 2.1.4 Birim Elektrik Tüketimi ve Spesifik Elektrik Tüketimi

UV ile aktifleştirilmiş sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri için işletme maliyetini en çok etkileyen parametrelerden biri elektrik tüketimidir. PS/UV-C veya PMS/UV-C proseslerinin kentsel atıksuların arıtılmasında kullanılabilirliğinin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi açısından bu tez çalışmasında birim ve spesifik elektrik tüketimi değerleri hesaplanmıştır.

Birim elektrik tüketimi PS/UV-C veya PMS/UV-C prosesleriyle arıtılan kentsel atıksuyun 1 m<sup>3</sup>'ünden hedef kirleticilerin (KOİ veya TOK) istenilen oranda giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarı olarak tanımlanmaktadır. E<sub>EO</sub> ile gösterilmektedir. E<sub>EO</sub> ile gösterilen değer birimi kWh/m<sup>3</sup>'tür. E<sub>EO</sub> değeri aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır (Bolton, Bircher, Tumas ve Tolman, 2001).

$$E_{EO} = \frac{P * t * 1000}{V * \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (2.1)$$

Denkleme verilen P değeri UV-C lambasının gücünü (kWh), t değeri istenilen verim için gerekli olan reaksiyon süresini (sa), 1000 L'yi m<sup>3</sup> çevirme faktörü, V değeri reaktör hacmini (L), C<sub>i</sub> değeri hedef kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ve C<sub>f</sub> değeri hedef kirleticinin reaktör çıkışındaki konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Spesifik elektrik tüketimi hedef kirleticilerden herhangi birinin 1 kilogram giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi olarak tanımlanmaktadır. E<sub>EM</sub> ile gösterilmektedir. E<sub>EM</sub> ile gösterilen değer birimi kWh/kg'dır. E<sub>EM</sub> değeri aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır (Bolton vd., 2001).

$$E_{EM} = \frac{P * t * 10^6}{V * (\gamma_i - \gamma_f)} \quad (2.2)$$

Denkleme verilen P değeri UV-C lambasının gücünü (kWh), t değeri istenilen verim için gerekli olan reaksiyon süresini (sa), 10<sup>6</sup> mg/L'yi kg/m<sup>3</sup> değerine çevirme faktörü, V değeri

reaktör hacmini (L),  $\gamma_i$  değeri hedef kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ve  $\gamma_f$  değeri hedef kirleticinin reaktör çıkışındaki konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Laboratuvar ölçekli bu çalışma kapsamında birim ve spesifik elektrik tüketimleri KOİ ve TOK kirletici parametreleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır.  $E_{EO}$  ve  $E_{EM}$  değerleri KOİ ve TOK kirletici parametrelerinin %90 ve üzerinde gideriminin sağlandığı şartlar için hesaplanmıştır.

## **2.2 Kirletici Parametreler ve Kullanılan Kimyasal Maddeler**

### **2.2.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)**

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) güçlü bir oksidan tarafından atıksu numunesindeki organik maddelerin oksitlenmesi için gerekli olan oksidan miktarının oksijen cinsinden eşdeğerine denmektedir (Jain ve Singh, 2003). KOİ kentsel ve endüstriyel atıksuların kirlilik derecesinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) tayininde sadece biyolojik olarak reaktif karbon oksitlenirken, KOİ testinde tüm organik maddeler CO<sub>2</sub>'e dönüştürülmektedir. Bundan dolayı atıksu içerisindeki KOİ değeri her zaman BOİ değerinden büyük çıkmaktadır. BOİ hassas bir parametre olması, tayininin 5 gün gibi uzun bir sürede yapılmasından dolayı atıksu karakterizasyonunda KOİ tayini daha çekici hale gelmektedir (Jain ve Singh, 2003).

### **2.2.2 Toplam Organik Karbon (TOK)**

Toplam organik karbon (TOK) atıksu içerisinde bulunan çözülmüş ve çözünmemiş organik karbon miktarını ifade etmektedir. TOK tayini KOİ ve BOİ<sub>5</sub> tayinlerine göre hem daha hızlı (5-10 dk içerisinde) hem de potansiyel olarak daha hassas olduğundan dolayı son yıllarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. TOK parametresinin dezavantajları ise TOK ölçüm cihazlarının ve periyodik bakım maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Weiner ve Matthews, 2003).

### **2.2.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneysel çalışmalarda Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş Amerikan menşeli %99,9 saflıkta potasyum persülfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ve yine aynı firmadan temin edilmiş %99,9 saflıkta potasyum peroksimonosülfat (2KHSO<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Chem İmpex firmasından temin edilmiş Amerika menşeli %99 saflıkta sodyum hidroksit (NaOH) ve yine aynı firmadan temin edilmiş %98 saflıkta sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanılmıştır.

## 2.3 Analitik Yöntemler

### 2.3.1 KOİ Tayini

PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle giriş atıksuyunun arıtılması için deneyler gerçekleştirilirken belirlenen reaksiyon süreleri sonunda numuneler alınarak KOİ tayinleri yapılmıştır. KOİ tayini kapalı reflux metodu ile yapılmıştır (Greenberg, 1980). Bu metotta potasyum dikromat ve kuvvetli asit içinde reflux edilmektedir. Tüketilen potasyum dikromat miktarını belirlemek ve oksitlenebilen maddeleri oksijen değerinde hesaplamak amacıyla parçalama işlemi sonunda harcanmadan geriye kalan potasyum dikromat, demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisiyle titre edilir, kullanılan DAS miktarı kaydedilmelidir. Aynı işlemler alınan şahit numune içinde yapılmalıdır. Titrasyonda kullanılan DAS miktarından hareketle KOİ değeri hesaplanmaktadır.

### 2.3.2 TOK Tayini

PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle giriş atıksuyunun arıtılması için deneyler gerçekleştirilirken belirlenen reaksiyon süreleri sonunda numuneler alınarak TOK tayinleri yapılmıştır. TOK tayini için Shimadzu marka TOC-V<sub>CPN</sub> model analizör kullanılmıştır. TOK tayininde homojen hale getirilmiş olan numune kobalt oksit, platin grup metalleri veya baryum kromat gibi oksidatif katalizörlerle kaplı yüksek sıcaklıktaki reaksiyon odasına enjekte edilmektedir. Su buharlaşırken organik karbon karbondioksit ve suya yükseltgenmektedir. Organik ve inorganik karbonun yükseltgenmesiyle oluşan karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gaz taşıyıcı sisteme gönderilerek saçılımsız infrared dedektör yardımıyla toplam karbon (TK) ölçülmüş olmaktadır. İnorganik karbon (İK) asitlendirme yapılarak uzaklaştırılmalı veya ayrıca ölçülmelidir. Bu amaçla reaksiyon odasına enjekte edilen numune asitlendirilmektedir. Asidik ortam koşullarında inorganik karbon CO<sub>2</sub>'e dönüştürülerek dedektöre transfer edilerek ölçülmektedir. Bu şartlar altında organik karbon okside olmaz ve yalnızca inorganik karbon ölçümü yapılmış olmaktadır. TK miktarından bulunan inorganik karbon miktarı çıkarıldığında ise TOK konsantrasyonu belirlenmiş olmaktadır.

Shimadzu marka TOC-V<sub>CPN</sub> model TOK analizöründe 0-20 mg/L, 20-100 mg/L ve 100-500 mg/L değerlerinin okunması amacıyla TK ve İK parametreleri için kalibrasyon yapılmıştır. İK kalibrasyonunun yapılması amacıyla sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), TK kalibrasyonu için ise potasyum hidrojen ftalat (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) kullanılmıştır. TK ve İK parametrelere için 0-20 mg/L aralığı için; 0, 2, 5, 10 ve 20 mg/L, 20-100 mg/L aralığı için; 20, 50 ve 50 mg/L ve 100-500

mg/L aralığı için; 100, 200, 400 ve 500 mg/L standart çözeltiler hazırlanarak, cihazda ölçümleri yapılmıştır. TOK cihazında kalibrasyon eğrisi oluşturularak cihaz TOK tayinine hazır hale getirilmiştir.

### 2.3.3 pH Tayini

PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle giriş atıksuyunun arıtılması için deneyler gerçekleştirilirken pH tayinleri Hach marka HQ11D model portatif pH metre ile PHC201 model pH probu kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin pH tayinleri yapılmadan önce pH metre pH'ı bilinen tampon çözeltilerle (pH=4, 7 ve 10) kalibre edilmiştir.





### 3. DENEYSEL SONUÇLAR

#### 3.1 Kentsel Atıksuların PS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

##### 3.1.1 Persülfat Konsantrasyonunun Etkisi

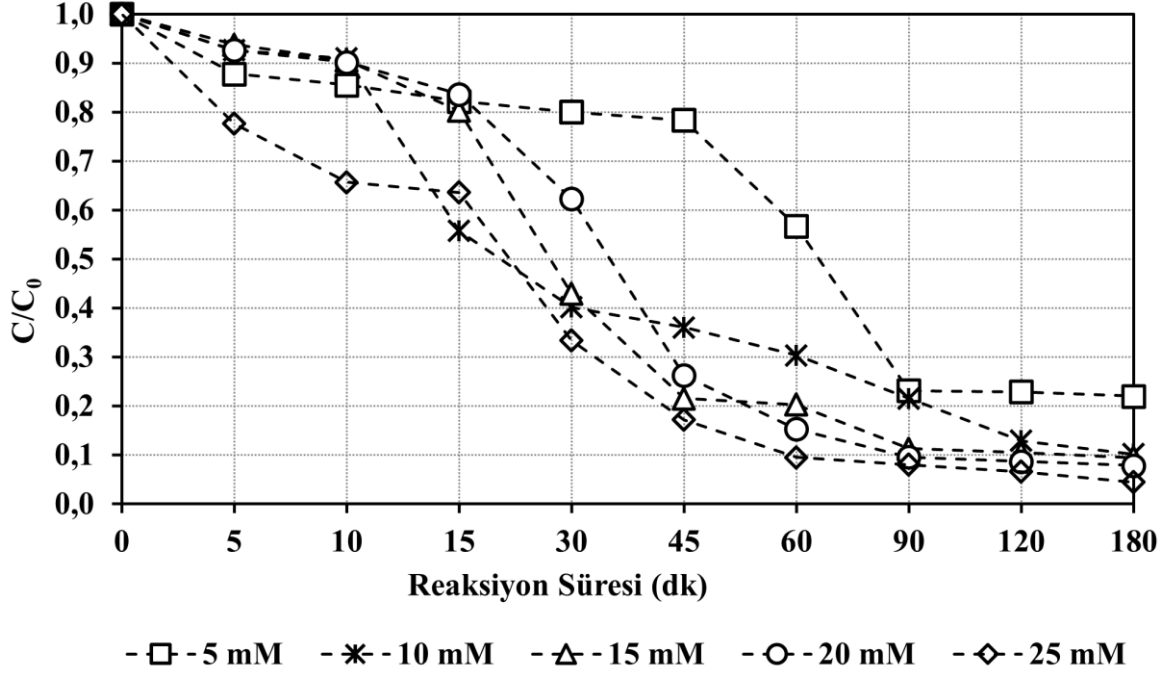
PS konsantrasyonu sülfat ve hidroksil radikalleri miktarını doğrudan etkilemektedir. Atıksu içerisindeki hedef kirleticilerin giderim verimini en çok etkileyen parametrelerden biri olması sebebiyle optimum PS konsantrasyonunun bulunması gerekmektedir (Deng vd., 2013).

PS konsantrasyonunun KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla atıksu numuneleri alınarak 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM ve 25 mM PS konsantrasyonlarında atıksu numunelerinin doğal pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Atıksu numunesine ait KOİ ve TOK konsantrasyonları tesise gelen atıksu karakterine göre değişiklik göstermektedir. Reaksiyon süresi boyunca belirlenen periyotlar sonunda alınan numunelere KOİ, TOK ve pH tayinleri yapılmıştır.

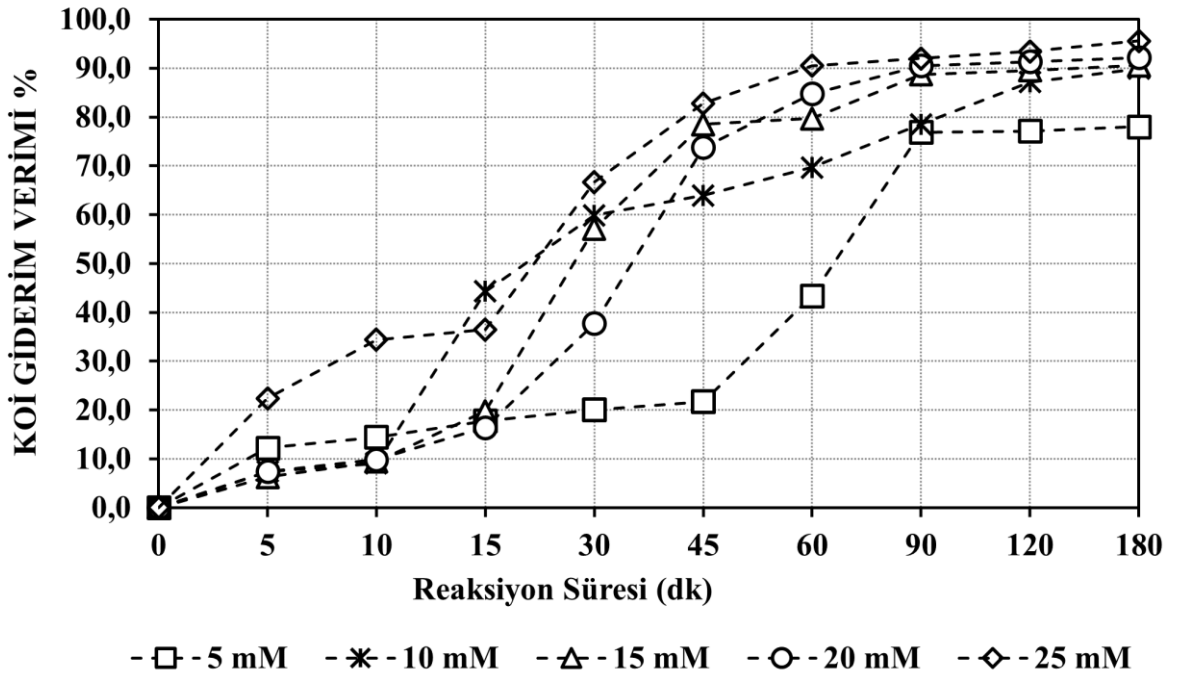
##### 3.1.1.1 KOİ Giderimi

PS/UV-C ile KOİ gideriminde PS konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda belirli temas süreleri sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen KOİ sonuçları değerlendirilmiştir. PS konsantrasyonunun KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderimi üzerine olan etkileri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Şekil 3.1 incelendiğinde PS konsantrasyonunun arttırılmasıyla atıksudaki KOİ konsantrasyonunun düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 3.2’te verilen deney sonuçları incelendiğinde PS konsantrasyonlarının arttırılmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,6; C<sub>0</sub>=577 mg/L)



Şekil 3.2. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,6; C<sub>0</sub>=577 mg/L)

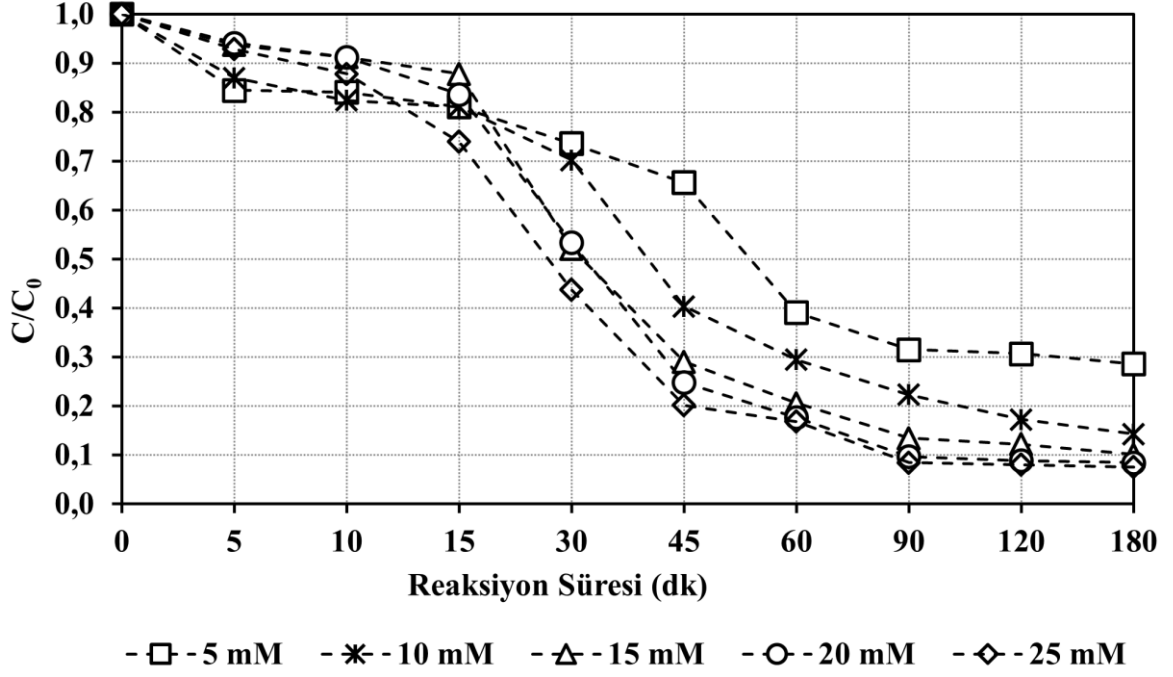
Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 detaylı olarak incelendiğinde PS konsantrasyonunun 5 mM ve 10 mM olduğu deneysel çalışmalarda 180 dk'lık reaksiyon süresi sonucunda %90 KOİ giderim verimi elde edilememiştir. PS konsantrasyonunun 15 mM değerine yükseltilmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda %90 KOİ giderim verimi elde edilirken giriş KOİ konsantrasyonunun 577 mg/L değerinden 54 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. PS konsantrasyonunun 20 mM değerine yükseltilmesiyle 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %90, %91 ve %92 olarak bulunurken, KOİ konsantrasyonları sırasıyla 55, 50 ve 45 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. PS konsantrasyonu 25 mM değerine yükseltilmesiyle 60, 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %90, %92, %93 ve %95 olarak bulunurken, KOİ konsantrasyonları sırasıyla 55, 46, 38 ve 25 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. PS konsantrasyonunun artırılmasıyla %90 ve üstü KOİ giderim veriminin sağlanması için gerekli olan reaksiyon süresinin düştüğü görülmektedir. Deneysel çalışmalarda çıkan sonuçlara göre artan PS konsantrasyonunun KOİ giderim veriminin artması üzerine etkili olduğu söylenebilmektedir.

Amor vd. (2019) yaptıkları çalışmada şaraphane atıksularının UV ışık ile aktifleştirilmiş persülfat ileri oksidasyon prosesiyle arıtılabilirliğini incelemişlerdir. PS konsantrasyonunun artırılmasıyla KOİ ve TOK parametrelerinin giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Bu bağlamda, artan PS konsantrasyonu uygulamasının KOİ giderim verimini arttırdığı bulgusunun literatürle uyumlu olduğu ifade edilebilmektedir.

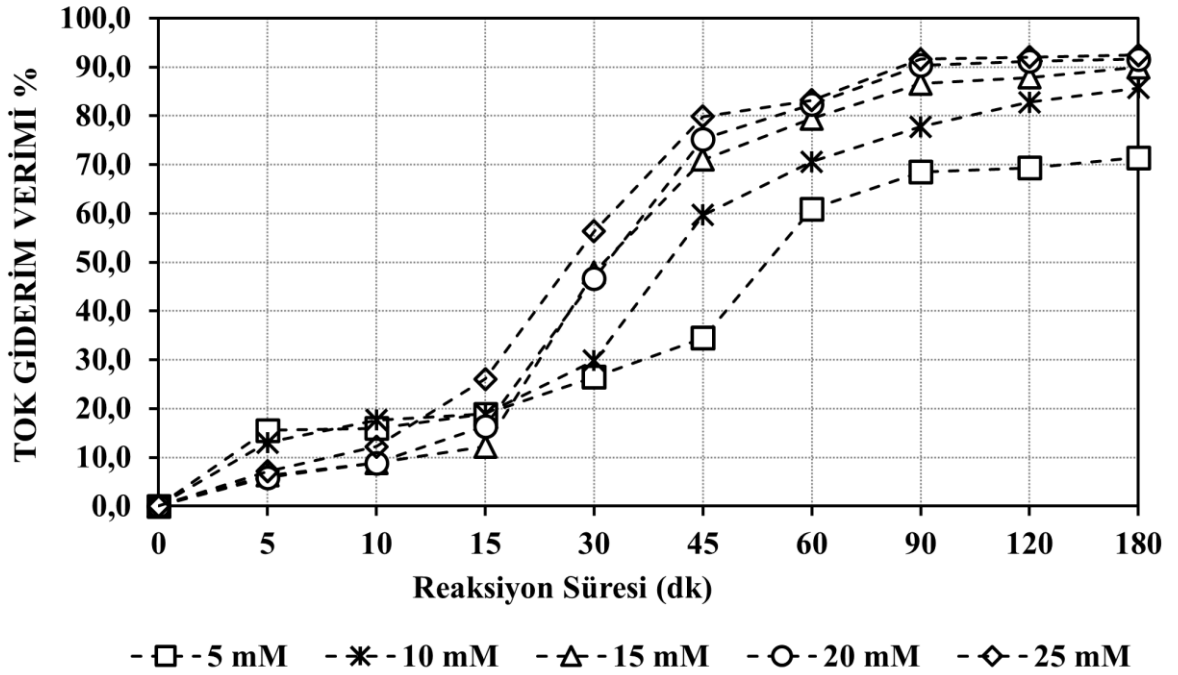
### *3.1.1.2 TOK Giderimi*

PS/UV-C uygulamasında, PS konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda belirli temas süreleri sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen TOK sonuçları değerlendirilmiştir. PS konsantrasyonunun TOK konsantrasyonu ve TOK giderim verimi üzerine olan etkileri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Şekil 3.3 incelendiğinde, PS konsantrasyonunun artmasıyla TOK konsantrasyonunun azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 3.4'te verilen deney sonuçları incelendiğinde PS konsantrasyonunun artırılmasıyla TOK giderim verimi artış göstermektedir.



Şekil 3.3. PS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,9; C<sub>0</sub>=238 mg/L)



Şekil 3.4. PS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine PS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,9; C<sub>0</sub>=238 mg/L)

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 detaylı olarak incelendiğinde 5 mM, 10 mM ve 15 mM PS konsantrasyonlarında TOK giderim verimlerinin %90 ve üstüne çıkmadığı görülmektedir. PS konsantrasyonunun 20 mM konsantrasyonuna çıkarılmasıyla 90, 120 ve 180 dk reaksiyon

süreleri sonunda TOK giderim verimleri sırasıyla %90, %90 ve %91 olarak bulunurken, giriş TOK konsantrasyonunun 238 mg/L değerinden sırasıyla 23, 21 ve 20 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. PS konsantrasyonunun 25 mM konsantrasyonuna çıkarılmasıyla 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %91, %92 ve %92 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. TOK konsantrasyonunun sırasıyla 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda 20, 19 ve 18 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. İstenen TOK giderim verimlerinin sağlanması için KOİ gideriminden (15 mM PS konsantrasyonu) farklı olarak daha yüksek PS konsantrasyonları (20 mM) gerektiği tespit edilmiştir. İstenen TOK gideriminin sağlanması için sadece PS konsantrasyonunun artması yeterli olmamakta KOİ gideriminden farklı olarak daha uzun reaksiyon süreleri sonunda %90 ve üstü TOK giderim verimleri elde edildiği görülmektedir. Deneysel çalışmalarda çıkan sonuçlara göre KOİ gideriminde olduğu gibi TOK gideriminde de PS konsantrasyonunun artırılmasıyla TOK giderim veriminin arttığı bulunmuştur.

### 3.1.1.3 Elektrik Tüketimi

PS/UV-C prosesi ile kentsel atıksulardan KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin gideriminin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi için birim ve spesifik elektrik tüketimi değerleri hesaplanması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında birim elektrik tüketimi kWh/m<sup>3</sup> cinsinden, spesifik elektrik tüketimi ise kWh/kg cinsinden hesaplanmıştır. PS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. PS/UV-C prosesinde PS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları

NUMUNE	KOİ			TOK		
	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)
15 mM PS t=180 dk	116,6	229,4	90,6	*	*	89,7
20 mM PS t=90 dk	58,8	114,9	90,5	59,1	279,1	90,2
20 mM PS t=120 dk	75,3	151,8	91,3	75,9	368,7	90,9
20 mM PS t=180 dk	108,3	225,6	92,2	111,6	550,5	91,3

\* Giderim verimi %90 altında kaldığından dolayı hesaplanmamıştır.

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametresinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.1. PS/UV-C prosesinde PS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (devamı)

NUMUNE	KOİ			TOK		
	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)
25 mM PS t=60 dk	39,2	76,6	90,5	*	*	83
25 mM PS t=90 dk	54,6	113	92	55,8	275,2	91,4
25 mM PS t=120 dk	67,7	148,4	93,4	72,9	365,3	91,9
25 mM PS t=180 dk	88	217,4	95,6	107	545,5	92,1

\* Giderim verimi %90 altında kaldığından dolayı hesaplanmamıştır.

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametresinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.1’de verilen elektrik enerjisi tüketimleri detaylı bir şekilde incelendiğinde PS konsantrasyonunun artırılmasıyla KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderim verimleri artarken, birim ve spesifik elektrik enerjisi tüketimleri azalma eğilimi göstermiştir. 25 mM PS konsantrasyonunda en yüksek KOİ ve TOK giderim verimlerinin sağlandığı 180 dk reaksiyon süresi sonunda KOİ parametresi için E<sub>EO</sub> ve E<sub>EM</sub> değerleri sırasıyla 88 kWh/m<sup>3</sup>, 217,4 kWh/kg olarak hesaplanırken TOK parametresi için E<sub>EO</sub> ve E<sub>EM</sub> değerleri sırasıyla 107 kWh/m<sup>3</sup> ve 545,5 kWh/kg olarak hesaplanmıştır.

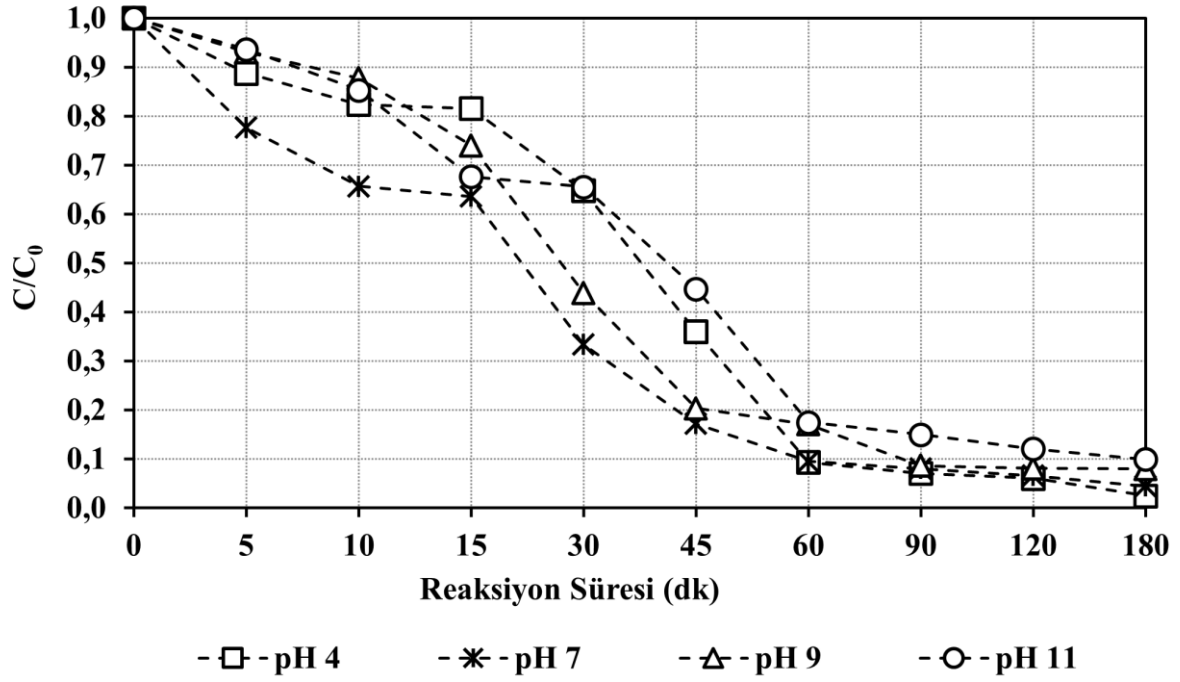
### 3.1.2 Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda atıksu numunelerinin pH değerleri 4, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerde PS konsantrasyonu yukarıdaki bölümde tespit edilen en iyi KOİ ve TOK giderim verimlerinin sağlandığı 25 mM olarak seçilmiştir. Belirli temas süreleri sonucunda alınan numunelere KOİ ve TOK tayinleri yapılmıştır.

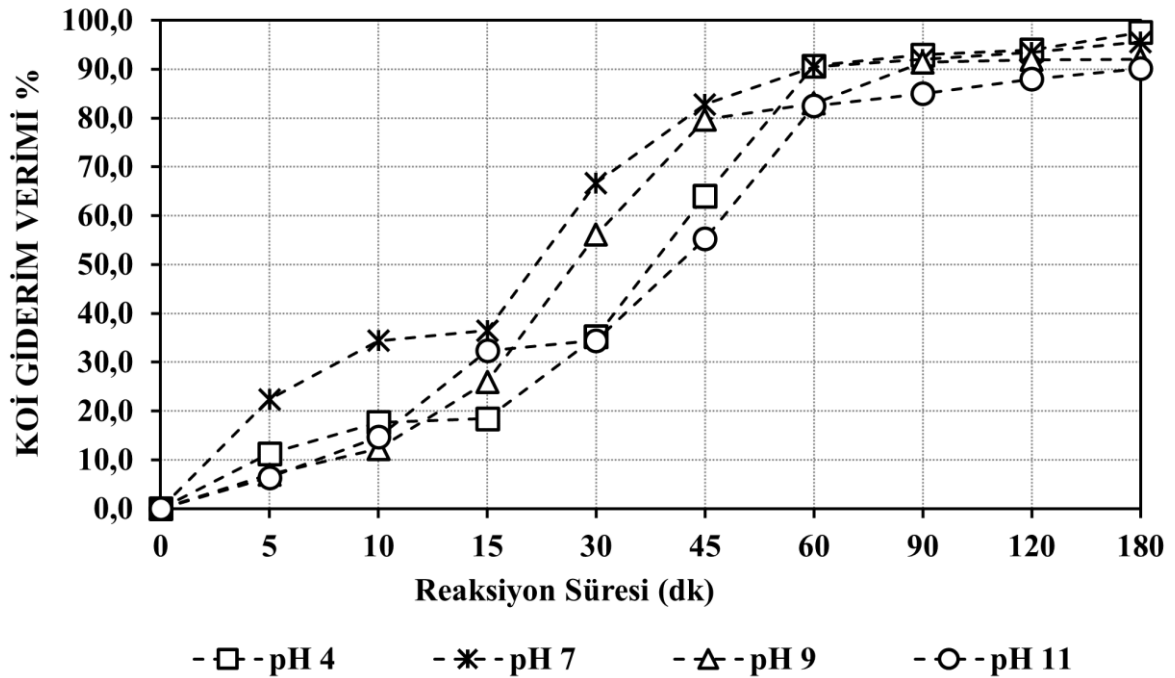
#### 3.1.2.1 KOİ Giderimi

Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ giderimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda belirli temas süresi sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen KOİ sonuçları değerlendirilmiştir. Atıksu

numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderim verimi üzerine etkileri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=549 mg/L)



Şekil 3.6. PS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=549 mg/L)

Şekil 3.5 ve 3.6'de verilen deney sonuçları detaylı olarak incelendiğinde atıksu numunesinin pH değerinin 11 olduğu durumda 180 dk reaksiyon süresi sonunda %90 KOİ giderim verimi elde edilirken, giriş KOİ konsantrasyonu 549 mg/L değerinden 54 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesinin başlangıç pH değeri 9'a düşürüldüğünde 90 dk reaksiyon süresi sonunda %91 KOİ giderimi elde edilirken KOİ konsantrasyonu 47 mg/l değerine düştüğü gözlemlenmiştir. 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda %92 KOİ giderim verimleri elde edilirken, KOİ konsantrasyonlarının 44 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesinin başlangıç pH değeri 7'ye düşürüldüğünde 60, 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %90, %92, %93 ve %95 KOİ giderim verimleri elde edilirken, KOİ konsantrasyonlarının 52, 44, 36 ve 24 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin 4 değerine düşürülmesi ile 60, 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %91, %93, %94 ve %97 KOİ giderim verimleri elde edilirken, KOİ konsantrasyonlarının sırasıyla 51, 39, 33 ve 14 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir.

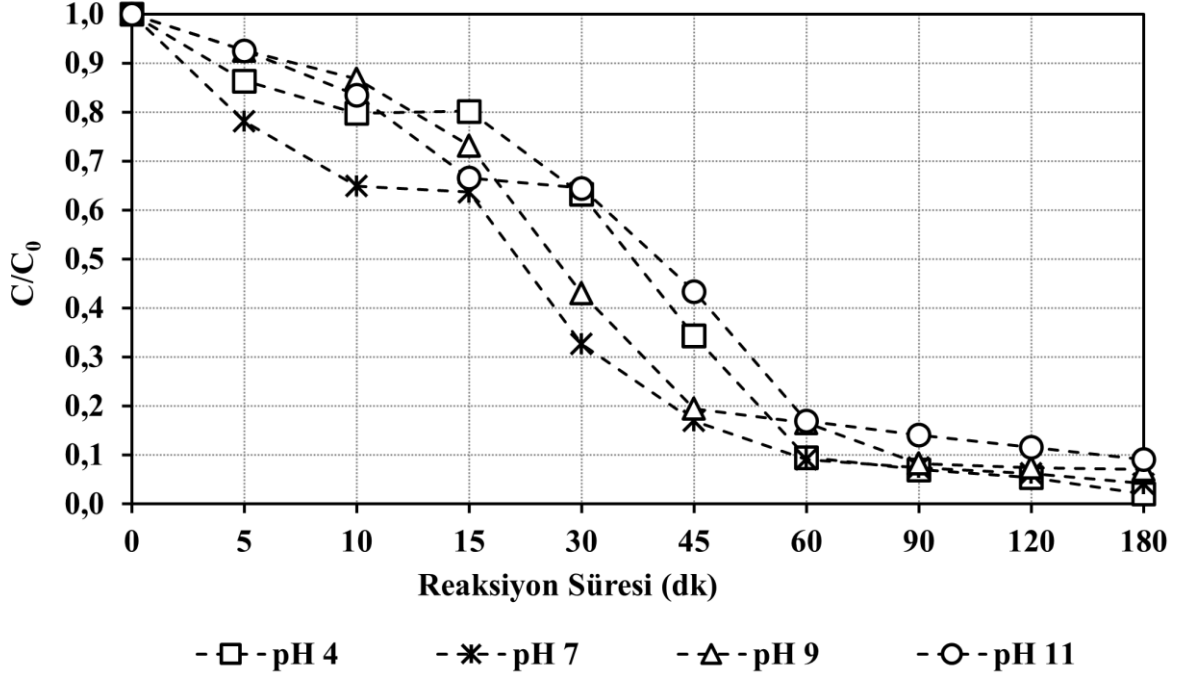
Literatürde yapılan çalışmalarda PS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin düşmesiyle arıtma veriminin arttığı bulunmuştur. Criquet ve Leitner (2009) yaptıkları çalışmada PS/UV ileri oksidasyon prosesi ile asetik asit giderme verimini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışma kapsamında başlangıç pH değerinin 2-5 arasında olması durumunda en iyi asetik asit gideriminin sağlandığı, başlangıç pH değerinin yükseltilmesiyle asetik asit giderme veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Bu deneysel çalışma kapsamında yapılan analizler sonucunda literatüre paralel olarak atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

### *3.1.2.2 TOK Giderimi*

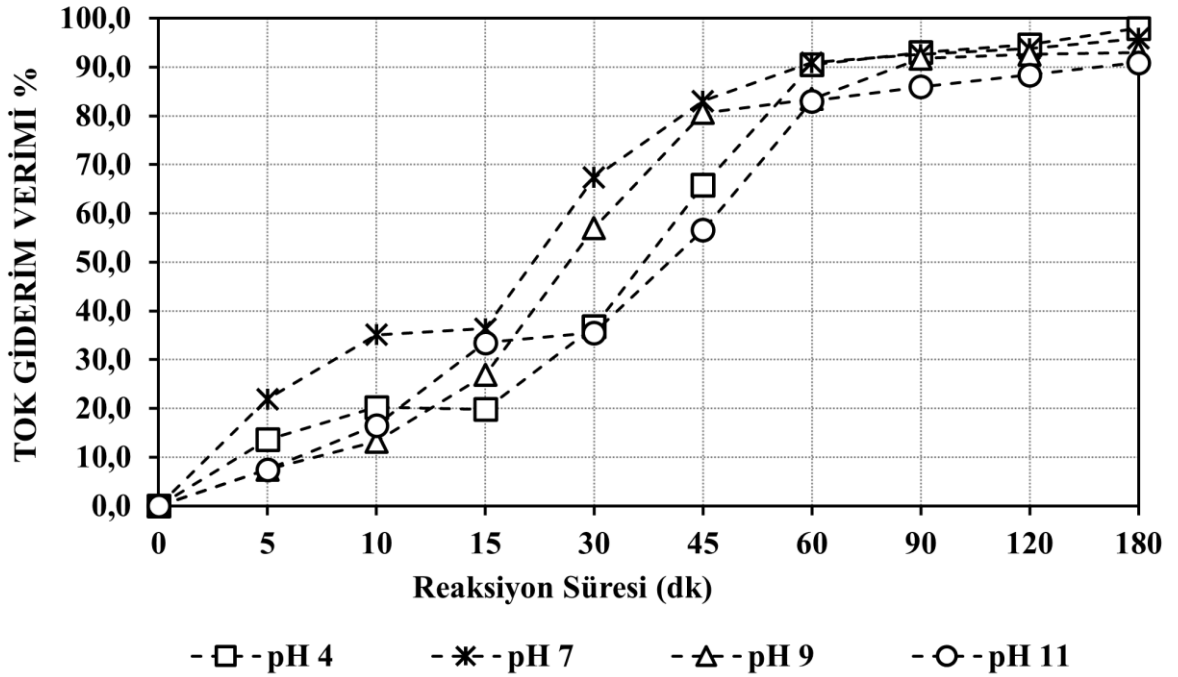
PS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Farklı temas sürelerinde alınan numunelere TOK analizi yapılmış, analiz sonuçlarına göre oluşturulan grafikler Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Şekil 3.7 incelendiğinde atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin düşmesiyle giriş TOK konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Şekil 3.8'de verilen deney sonuçları incelendiğinde atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin düşmesiyle TOK giderim verimi artış göstermektedir.





Şekil 3.7. PS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=242 mg/L)



Şekil 3.8. PS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=242 mg/L)

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilen deney sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 11 olması durumunda 180 dk reaksiyon süresi sonunda %90 TOK giderim verimi elde edilirken, giriş TOK konsantrasyonu 242 mg/L değerinden 22

mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 9'a düşürülmesiyle 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %91, %92 ve %92 TOK giderim verimleri elde edilirken, TOK konsantrasyonlarının sırasıyla 20, 18 ve 17 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 7'ye düşürülmesiyle 60, 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %90, %92, %93 ve %95 TOK giderim verimleri elde edilirken, TOK konsantrasyonlarının sırasıyla 22, 18, 15 ve 10 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 4'e düşürülmesiyle 60, 90, 120 ve 180 dk reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %90, %92, %94 ve %98 TOK giderim verimleri elde edilirken, TOK konsantrasyonlarının sırasıyla 23, 17, 13 ve 5 mg/L değerlerine düştüğü gözlemlenmektedir. KOİ gideriminde olduğu gibi atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle TOK giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

### 3.1.2.3 Elektrik Tüketimi

PS/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışma kapsamında KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin %90 ve üstünde giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrik enerjisi miktarları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. PS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (PS<sub>0</sub>= 25 mM)

NUMUNE	KOİ			TOK		
	EEO (kWh/m <sup>3</sup> )	EEM (kWh/kg)	η (%)	EEO (kWh/m <sup>3</sup> )	EEM (kWh/kg)	η (%)
pH=4 t=60 dk	38,8	80,3	90,7	39,1	182,6	90,3
pH=4 t=90 dk	52,2	117,6	92,9	52	266,7	92,6
pH=4 t=120 dk	65,5	155	94	63	349,3	94,3
pH=4 t=180 dk	75,3	224,3	97,5	71,2	506,3	97,7
pH=7 t=60 dk	39,1	80,5	90,5	38,4	181,8	90,8
pH=7 t=90 dk	54,7	118,8	92,3	53,2	267,9	92,3

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametresinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.2. PS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (PS<sub>0</sub>=25 mM) (devamı)

NUMUNE	KOİ			TOK		
	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>EM</sub> (kWh/kg)	η (%)
pH=7 t=120 dk	67,6	155,9	93,4	66,2	352,4	93,7
pH=7 t=180 dk	88,3	228,6	95,6	86,7	517,2	95,7
pH=9 t=90 dk	56,2	119,5	91,4	55,4	270,3	91,6
pH=9 t=120 dk	73	158,4	91,9	70,9	357,1	92,5
pH=9 t=180 dk	109	237,4	92,1	104	533,3	92,8
pH=11 t=180 dk	119,1	242,4	90,1	115,2	545,5	90,7

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametresinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.2’de verilen elektrik enerjisi tüketimleri detaylı olarak incelendiğinde atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi için gerekli olan E<sub>EO</sub> ve E<sub>EM</sub> miktarları da düşme eğilimi göstermektedir. KOİ ve TOK parametrelerinin 180 dk reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %97,5 ve %97,7 giderilmesi için gerekli olan E<sub>EO</sub> değerleri 75,3 ve 71,2 kWh/m<sup>3</sup> olarak hesaplanırken E<sub>EM</sub> değerleri 224,3 kWh/kg ve 506,3 kWh/kg olarak hesaplanmıştır.

### 3.2 Kentsel Atıksuların PMS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

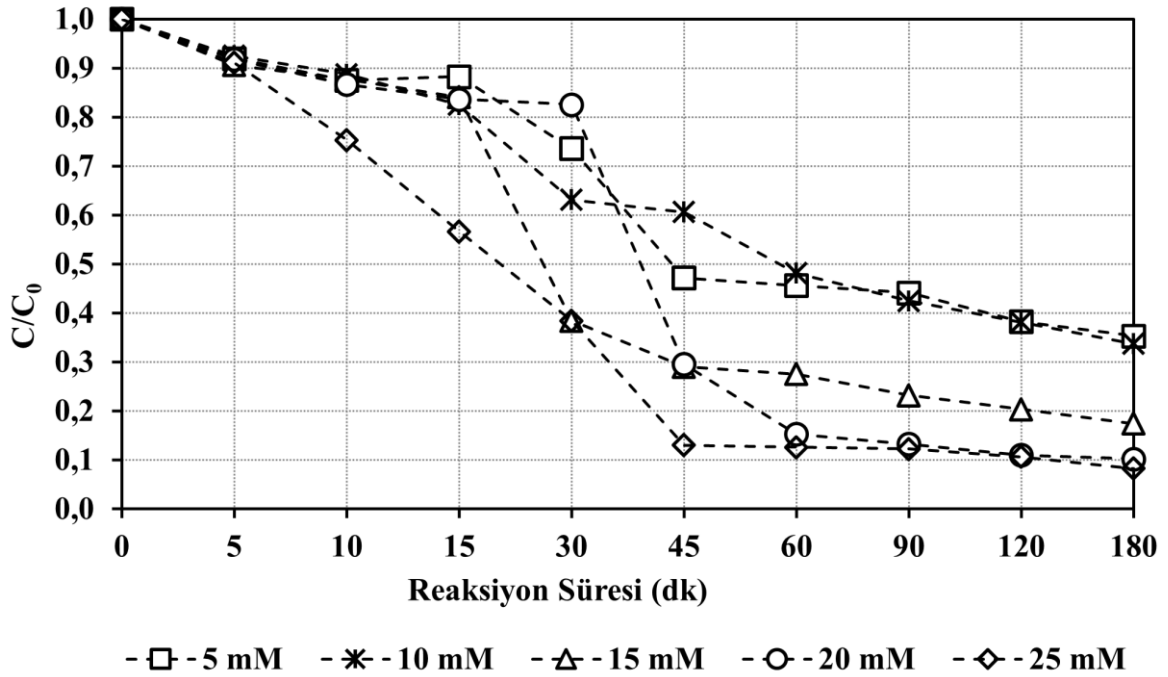
#### 3.2.1 Peroksimonosülfat Konsantrasyonunun Etkisi

PMS konsantrasyonunun KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla atıksu numuneleri alınarak 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM ve 25 mM PMS konsantrasyonlarında atıksu numunelerinin doğal pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Atıksu numunesine ait KOİ ve TOK konsantrasyonları tesise gelen atıksu karakterine göre değişiklik göstermektedir. Reaksiyon süresi boyunca belirlenen periyotlar sonunda alınan numunelere KOİ, TOK ve pH tayinleri yapılmıştır.

### 3.2.1.1 KOİ Giderimi

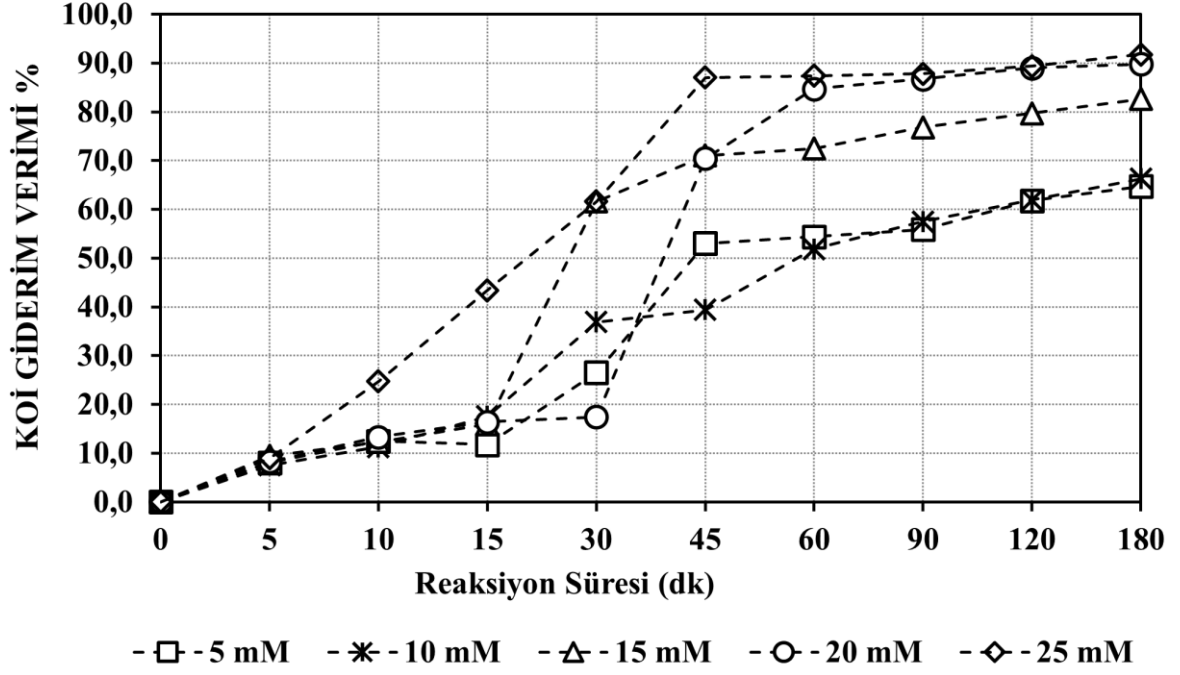
PMS/UV-C ile KOİ gideriminde PMS konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda belirli temas süreleri sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen KOİ sonuçları değerlendirilmiştir. PMS konsantrasyonunun KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderimi üzerine olan etkileri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

Şekil 3.9 incelendiğinde PMS konsantrasyonunun artmasıyla atıksudaki KOİ konsantrasyonunun düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 3.10'da verilen deney sonuçları incelendiğinde PMS konsantrasyonunun artırılmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,8; C<sub>0</sub>=568 mg/L)

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'de verilen deney sonuçları ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde 5, 10, 15 ve 20 mM PMS konsantrasyonlarında KOİ giderim veriminin %90 değerine ulaşamadığı giderim verimleri belirlenen reaksiyon süresi sonunda (180 dk) sırasıyla %64, %66, %82 ve %89 olduğu görülmüştür. PMS konsantrasyonunun 25 mM değerine yükseltilmesi ile sadece 180 dk reaksiyon süresi sonunda %91 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Giriş KOİ konsantrasyonu 568 mg/L değerinden 47 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir.



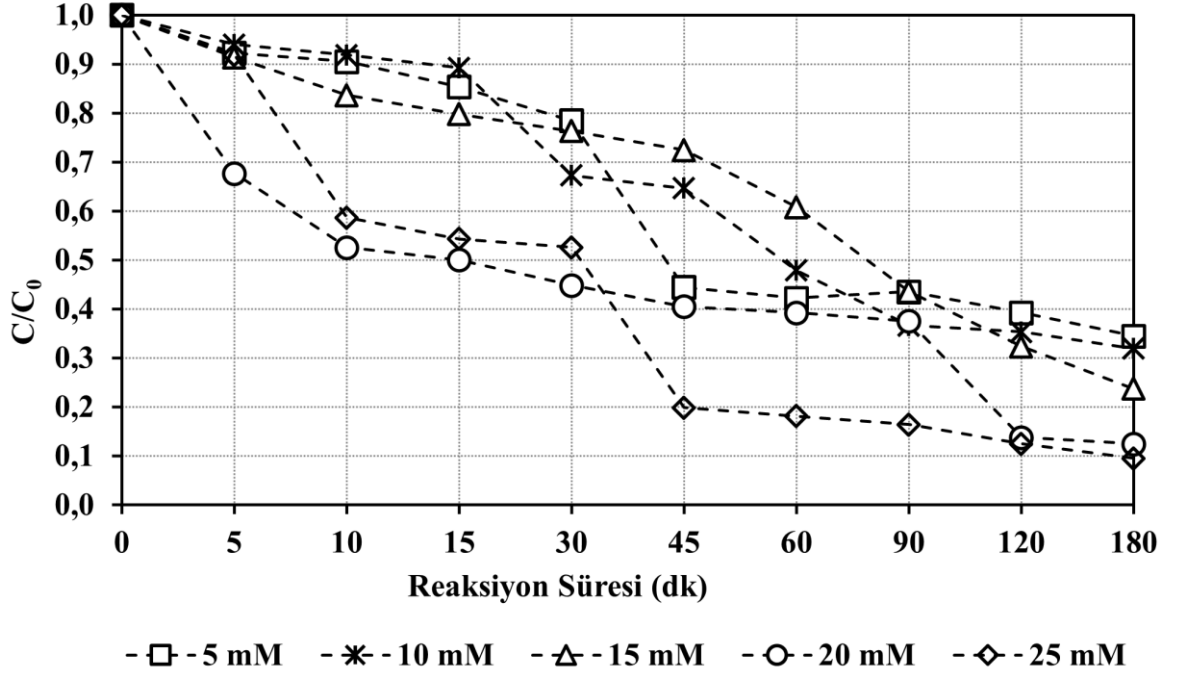
Şekil 3.10. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH= 7,8; C<sub>0</sub>=568 mg/L)

Guerra-Rodríguez ve arkadaşları (2021) yaptıkları çalışmada PMS/UV-A ileri oksidasyon prosesiyle ikincil artılmış atıksulardan mikrokirleticilerin giderilmesini hedeflemişlerdir. PMS konsantrasyonunun etkisi bu tez çalışmasındaki sonuçlara benzer olarak oksidan konsantrasyonunun artırılmasıyla hedef kirletici giderme verimini arttırdığını bulmuşlardır. PMS konsantrasyonu belirli bir değeri geçtikten sonra mikrokirleticilerin giderim verimini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Bu durumu ise PMS'nin üretilen sülfat ve hidroksil radikallerini temizlemesinden veya daha az reaktif türlerin kombinasyonlarından kaynaklanabileceğini düşünmüşlerdir. Deneysel çalışmalarda çıkan sonuçlara göre PMS konsantrasyonunun dolayısıyla sülfat ve hidroksil radikali miktarının artmasıyla KOİ giderim veriminin de arttığı gözlemlenmektedir.

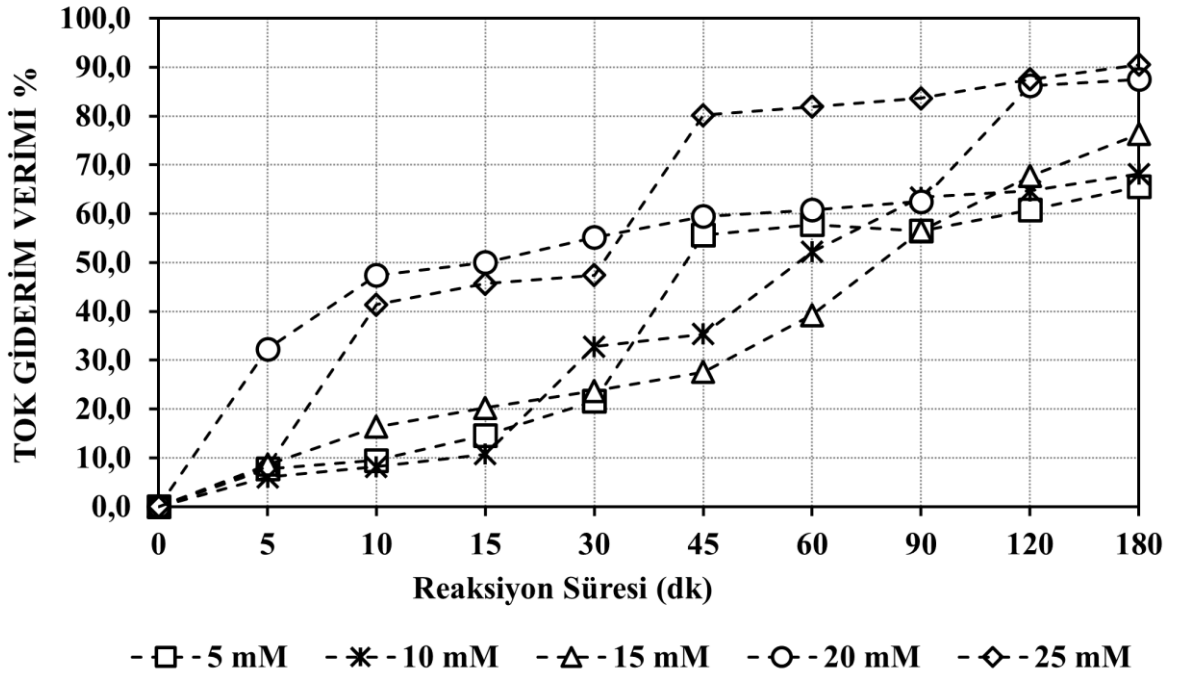
### 3.2.1.2 TOK Giderimi

PMS/UV-C uygulamasında, PMS konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda belirli temas süreleri sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen TOK sonuçları değerlendirilmiştir. PMS konsantrasyonunun TOK konsantrasyonu ve TOK giderim verimi üzerine olan etkileri Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Şekil 3.11 ve 3.12’te verilen deney sonuçları incelendiğinde PMS konsantrasyonunun artmasıyla TOK konsantrasyonunun azaldığı, TOK giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.11. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH=7,2; C<sub>0</sub>=232 mg/L)



Şekil 3.12. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisi (pH= 7,2; C<sub>0</sub>=232 mg/L)

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 verilen deney sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde 5 mM, 10 mM, 15 mM ve 20 mM PMS konsantrasyonlarında %90 ve üzerinde TOK gideriminin sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Bu PMS konsantrasyonlarında sırasıyla 180 dk reaksiyon süresi sonunda %65, %67, %76 ve %87 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. PMS konsantrasyonunun 25 mM değerine yükseltilmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda %90 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Giriş TOK konsantrasyonunun 232 mg/L değerinden 22 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda KOİ gideriminin de olduğu gibi PMS konsantrasyonunun arttırılmasıyla TOK giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

### 3.2.1.3 Elektrik Tüketimi

PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine PMS konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin %90 ve üstünde giderildiği durumlar için elektrik enerjisi miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrik enerjisi miktarları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. PMS/UV-C prosesinde PMS konsantrasyonunun etkisiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları

NUMUNE	KOİ			TOK		
	E <sub>EO</sub>	E <sub>EM</sub>	η	E <sub>EO</sub>	E <sub>EM</sub>	η
	(kWh/m <sup>3</sup> )	(kWh/kg)	(%)	(kWh/m <sup>3</sup> )	(kWh/kg)	(%)
25 mM t=180 dk	110,9	230,3	91,7	117,3	571,4	90,4

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametresinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.3'te verilen elektrik tüketimleri detaylı bir şekilde incelendiğinde sadece PMS konsantrasyonu 25 mM ve 180 dk reaksiyon süresi sonunda KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin %90 üzerinde giderildiği görülmektedir. Bu şartlarda KOİ ve TOK kirlilik parametreleri için E<sub>EO</sub> değerleri sırasıyla 110,9 kWh/m<sup>3</sup> ve 117,3 kWh/m<sup>3</sup> olarak hesaplanırken, E<sub>EM</sub> değerleri sırasıyla 230,3 kWh/kg ve 571,4 kWh/kg olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.2 Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ ve TOK parametrelerinin giderimi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda atıksu numunelerinin pH değeri 4, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerde PMS konsantrasyonu yukarıdaki bölümde tespit edilen en iyi KOİ ve TOK giderim verimlerinin sağlandığı 25 mM olarak seçilmiştir. Belirli temas süreleri sonucunda alınan numunelere KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır.

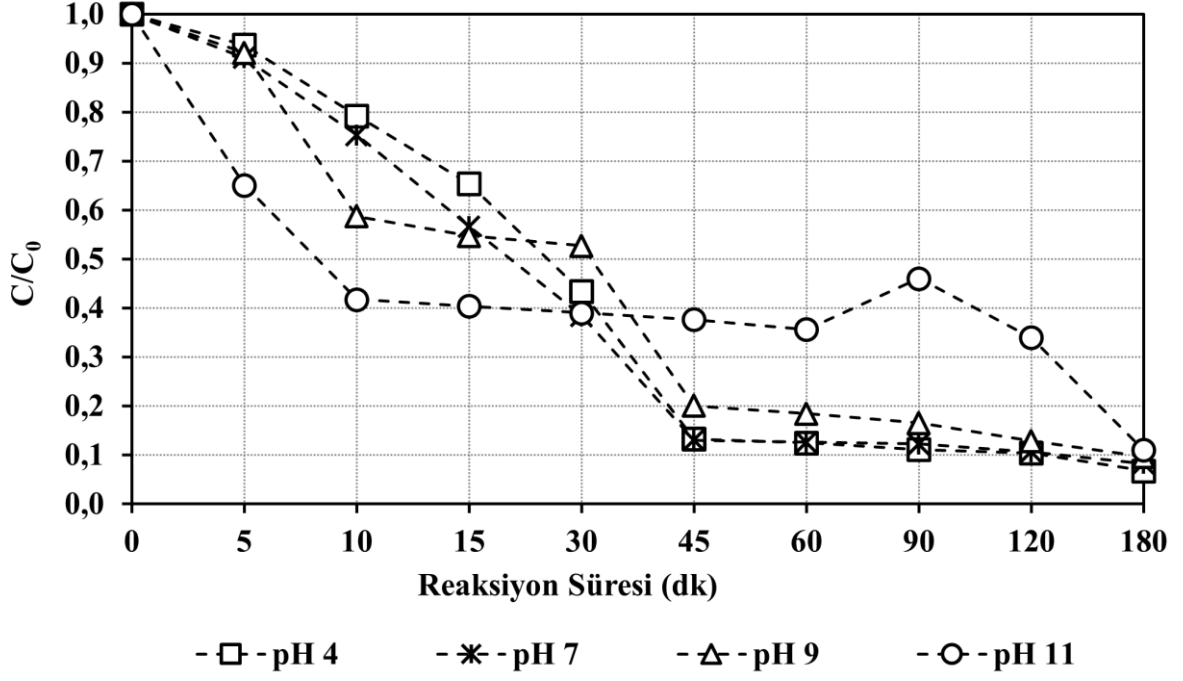
#### 3.2.2.1 KOİ Giderimi

Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ giderimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda belirli temas süresi sonunda numuneler alınmış ve alınan numunelerden elde edilen KOİ sonuçları değerlendirilmiştir. Atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderim verimi üzerine etkileri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te gösterilmiştir.

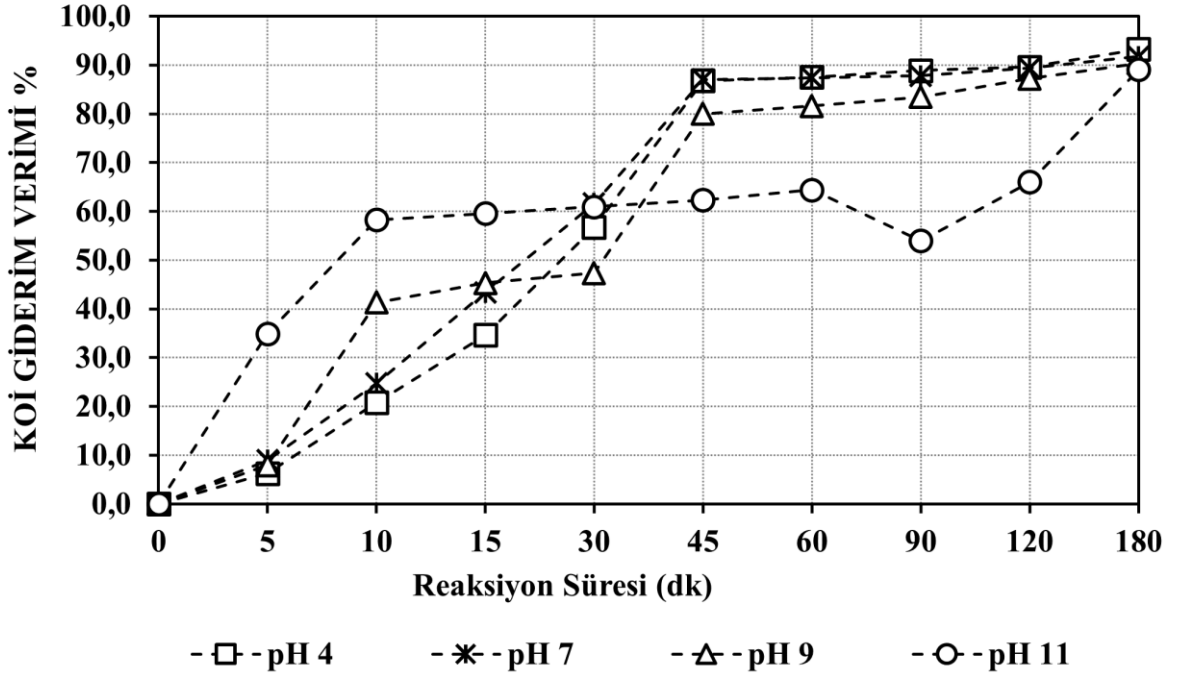
Şekil 3.13'te verilen deney sonuçları incelendiğinde atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ konsantrasyonunun azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 3.14'te verilen deney sonuçları incelendiğinde atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilen deney sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 11 olması durumunda %90 KOİ giderim veriminin sağlanamadığı gözlemlenmiştir. 45 dk reaksiyon süresi sonunda pH değerinin 4, 9 ve 11 olması durumunda %87, %86 ve %80 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin sırasıyla 9, 7 ve 4 değerlerine düşürülmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %90, %91 ve %93 KOİ giderim verimleri elde edilirken, giriş KOİ konsantrasyonu 650 mg/L değerinden sırasıyla 62, 54 ve 44 mg/L değerlerine düştüğü tespit edilmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.





Şekil 3.13. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=650 mg/L)

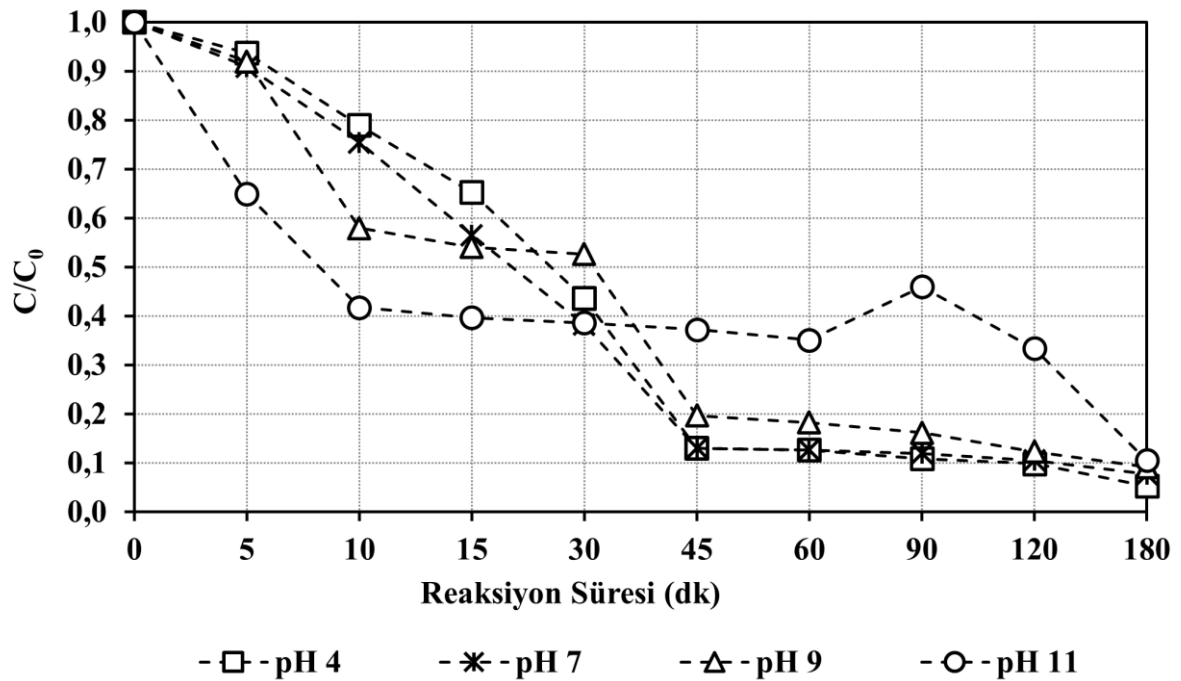


Şekil 3.14. PMS/UV-C prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=650 mg/L)

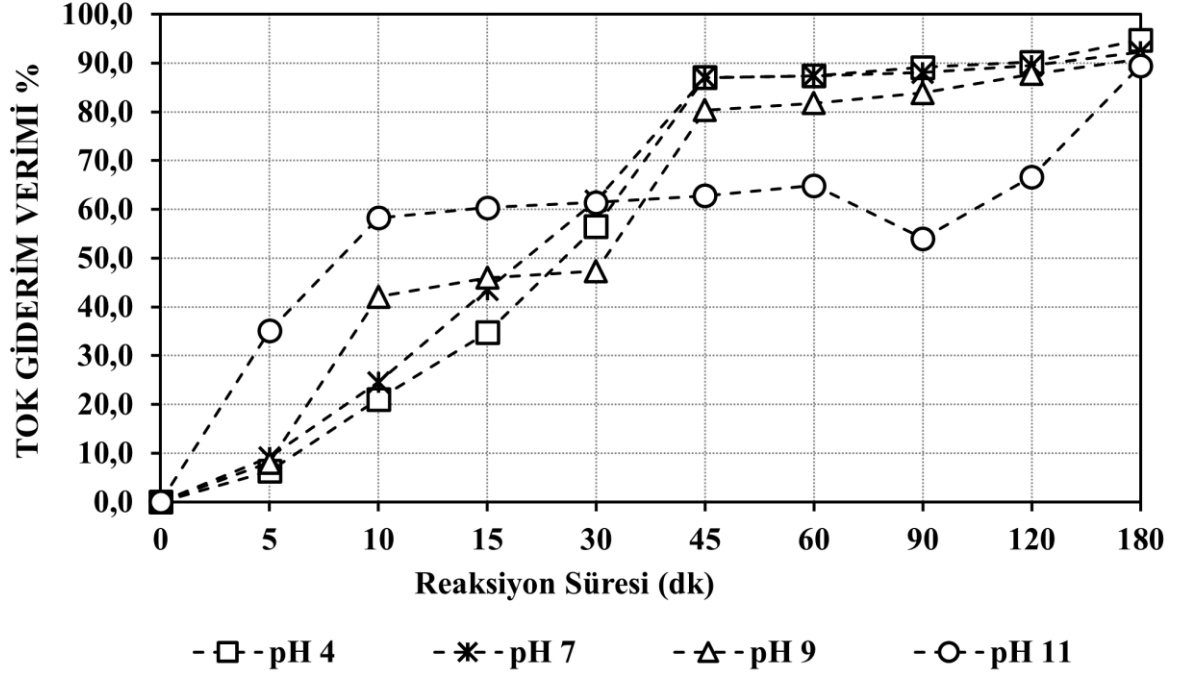
Kanjil, Muneer, Abdelhaleem ve Chu (2020) yaptıkları çalışmada su ve atıksu içerisinde bulunan metotreksat bileşiğinin UV ışık ile aktive edilmiş peroksimonosülfat ileri oksidasyon prosesiyle artırılabilirliğini incelemişlerdir. Giriş metotreksat konsantrasyonunun 5 mg/L olması durumunda 15 dk reaksiyon süresi sonunda başlangıç pH değerlerinin sırasıyla pH 1 ve 3 olduğu şartlarda metotreksatın tamamen bozunduğunu tespit etmişlerdir. Başlangıç pH değerinin 10'a çıkarılmasıyla metotreksat konsantrasyonunun 3,5 mg/L değerine düştüğünü gözlemlemişlerdir. Başlangıç pH değerinin artırılmasıyla metotreksat giderim veriminin düştüğünü tespit etmişlerdir.

### 3.2.2.2 TOK Giderimi

PMS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Farklı temas sürelerinde alınan numunelere TOK analizi yapılmış, analiz sonuçlarına göre oluşturulan grafikler Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.15. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=285 mg/L)



Şekil 3.16. PMS/UV-C prosesi ile TOK giderim verimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi (PMS<sub>0</sub>=25 mM; C<sub>0</sub>=285 mg/L)

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da verilen deney sonuçları incelendiğinde atıksu numunesi başlangıç pH değeri 11 olması durumunda %90 oranında TOK gideriminin elde edilemediği görülmektedir. 45 dk reaksiyon süresi sonunda pH değerinin 4, 9 ve 11 olması durumunda %87, %86 ve %81 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 9’a düşürülmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda %90 TOK giderim verimi elde edilirken, giriş TOK konsantrasyonunun 285 mg/L değerinden 26 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değeri 7’ye düşürülmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda %92 TOK giderim verimi elde edilirken, TOK konsantrasyonunun 22 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 4’e düşmesiyle 180 dk reaksiyon süresi sonunda %93 TOK giderim verimi elde edilirken TOK konsantrasyonunun 15 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir. KOİ gideriminde olduğu gibi PMS/UV-C prosesinde atıksu numunesi pH değerinin düşmesiyle TOK giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

### 3.2.2.3 Elektrik Tüketimi

PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine atıksu numunesinin başlangıç pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışma kapsamında KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin

%90 ve üzerinde giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan elektrik enerjisi miktarları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. PMS/UV-C prosesinde başlangıç pH değerinin etkisiyle KOİ ve TOK giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi miktarları (PMS<sub>0</sub>= 25 mM)

NUMUNE	KOİ			TOK		
	E <sub>EO</sub>	E <sub>EM</sub>	η	E <sub>EO</sub>	E <sub>EM</sub>	η
	(kWh/m <sup>3</sup> )	(kWh/kg)	(%)	(kWh/m <sup>3</sup> )	(kWh/kg)	(%)
pH=4 t=180 dk	102,6	198	93,2	93,8	444,4	93,4
pH=7 t=180 dk	111,1	201,3	91,7	107,9	456,3	92
pH=9 t=180 dk	117,6	204,1	90,4	115,4	463,3	90,9

η ile gösterilen değer KOİ veya TOK parametrelerinin giderim verimini göstermektedir.

Çizelge 3.4'te verilen elektrik enerjisi tüketimleri detaylı olarak incelendiğinde atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi için gerekli olan E<sub>EO</sub> ve E<sub>EM</sub> miktarları da düşme eğilimi göstermektedir. KOİ ve TOK parametrelerin sırasıyla %93,2 ve %93,4 giderilmesi için gerekli olan E<sub>EO</sub> miktarları 102,6 kWh/m<sup>3</sup> ve 93,8 kWh/m<sup>3</sup> olarak hesaplanırken, EEM değerleri sırasıyla 198 kWh/kg ve 444,4 kWh/kg olarak hesaplanmıştır.

### 3.3 Kentsel Atıksuların PS/UV-C ve PMS/UV-C İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtılabilirliğinin Karşılaştırılması

Kentsel atıksuların arıtılmasında KOİ ve TOK kirlilik parametreleri için PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle elde edilen giderim verimleri aşağıdaki Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. KOİ ve TOK parametreleri için PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleriyle elde edilen giderim verimleri (25 mM oksidan konsantrasyonu, pH=4, t=180 dk)

Kirletici Parametre	PS/UV-C	PMS/UV-C
KOİ	%97	%93
TOK	%98	%93

Kentsel atıksulardan KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinin performansının belirlenmesi amacıyla deneyler yürütülmüş, optimum giderim verimi her iki proses içinde 25 mM oksidan konsantrasyonunda ve atıksu numunesi başlangıç pH değerinin 4 olması durumunda elde edilmiştir. Çizelge 3.5'te verilen verilerden hareketle KOİ ve TOK parametreleri için en yüksek giderim verimi PS/UV-C prosesinde elde edilmiştir. 180 dk reaksiyon süresi sonunda KOİ parametresi için %97 giderim verimi elde edilirken TOK parametresi için %98 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ ve TOK giderim veriminin PS/UV-C prosesinde daha yüksek bulunmasının sebebinin PS anyonunun oksidasyon potansiyelinin PMS'den yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Deng vd., 2013; Waclawek vd., 2017).



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışma kapsamında kentsel atıksuların arıtılmasında UV ışık ile aktifleştirilmiş persülfat ve peroksimonosülfat ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon proseslerinin arıtma performanslarının belirlenmesi amacıyla KOİ ve TOK parametreleri hedef kirleticiler olarak seçilmiştir. İleri oksidasyon çalışmaları tam ölçekli kentsel atıksu arıtma tesisi giriş akımından alınan atıksu ile gerçekleştirilmiştir. PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon proseslerinin optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı işletme koşulları altında PS ve PMS konsantrasyonları (5 mM, 10 mM, 15mM, 20 mM ve 25 mM) ve farklı pH değerlerinde (4, 7, 9, 11) deneysel çalışmalar yürütülmüş, proseslerin performansı KOİ ve TOK parametrelerinin giderim verimleri ile belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma kapsamında PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleri sonucu kullanılan elektrik enerjisi tüketimleri hesaplanmış ve hesaplanan değerlerden hareketle hedef kirleticilerin giderimi için maliyeti en düşük olan proses belirlenmiştir.

PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleriyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine PS ve PMS konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalar yapılmıştır. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ ve TOK parametreleri için en yüksek giderim verimleri her iki proses içinde 25 mM oksidan konsantrasyonunda elde edilmiştir. PS/UV-C prosesinde KOİ ve TOK kirlilik parametreleri giderim verimleri sırasıyla %95 ve %92 olarak bulunurken, PMS/UV-C prosesinde KOİ ve TOK parametreleri giderim verimleri sırasıyla %91 ve %91 olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK giderimi için en yüksek giderim verimleri PS/UV-C prosesinde elde edilmiştir. PS/UV-C prosesiyle KOİ ve TOK parametrelerinin daha yüksek verimle giderilmesinin nedeninin PS anyonunun oksidasyon potansiyelinin (2,01 V), PMS'den (1,82 V) yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney çalışması ışığında elde edilen sonuçlardan hareketle oksidan konsantrasyonunun arttırılmasıyla KOİ ve TOK giderim verimlerinin arttığı bulunmuştur.

Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleriyle KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin giderimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda, oksidan konsantrasyonu 25 mM olacak şekilde sabit tutulmuştur. Atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinde KOİ ve TOK parametrelerinin giderim verimlerinin artış gösterdiği tespit

edilmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında 180 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ ve TOK kirlilik parametreleri için en yüksek giderim verimleri PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri için başlangıç pH değerinin 4 olması durumunda elde edilmiştir. PS/UV-C prosesinde KOİ ve TOK kirlilik parametreleri giderim verimleri sırasıyla %97 ve %98 olarak bulunurken, PMS/UV-C prosesinde KOİ ve TOK parametreleri giderim verimleri %93 olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK giderimi için en yüksek giderim verimleri PS/UV-C prosesinde elde edilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen verilerden hareketle atıksu numunesi başlangıç pH değerinin düşmesiyle KOİ ve TOK parametrelerinin giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin düşmesiyle hedef kirleticilerin giderim verimlerinin artması asidik pH'larda baskın radikal türünün sülfat radikalleri olmasıyla ve sülfat radikallerinin oksidasyon potansiyelinin (2,5-3,1 V) hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyellerinden (1,8-2,7 V) yüksek olmasıyla açıklanmaktadır.

PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon proseslerinin maliyetlerinin karşılaştırılması amacıyla birim ( $E_{EO}$ ) ve spesifik elektrik tüketimi ( $E_{EM}$ ) değerleri hesaplanmıştır. En yüksek KOİ ve TOK giderim veriminin sağlandığı başlangıç oksidan konsantrasyonu 25 mM ve başlangıç pH değerinin 4 olduğu deneysel çalışmalar sonucunda en uygun maliyetli proses PS/UV-C prosesi olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK parametreleri için  $E_{EO}$  değerleri sırasıyla 75,31 ve 71,22 kWh/m<sup>3</sup> olarak hesaplanırken  $E_{EM}$  değerleri 224,30 ve 506,33 kWh/kg olarak hesaplanmıştır. İlerleyen zamanlarda PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon proseslerinin maliyet analizinin yapılacağı çalışmalarda birim ve spesifik elektrik tüketimlerinin yanında oksidan maliyetleri de hesaplanmalı, hesaplanan değerlerden hareketle maliyet analizi yapılmalıdır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar kapsamında PS/UV-C ve PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesleriyle kentsel atıksulardan KOİ ve TOK kirlilik parametrelerinin yüksek verimle giderilebileceği tespit edilmiştir. PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri yüksek giderim verimleri dolayısıyla konvansiyonel yöntemlere alternatif olarak kullanılabilir. Gelecekte kentsel atıksuların arıtılması üzerine yapılması planlanan çalışmalarda sadece hidroksil radikali bazlı İOP'leriyle, sülfat radikali bazlı İOP'lerinin giderim verimleri ve ekonomik analizlerinin karşılaştırılmasının yanında, sülfat radikali bazlı İOP'lerinin farklı aktivasyon yöntemleri kullanılarak aktif edilmesiyle giderim verimini etkileme durumunun incelenmesi araştırmacılara tavsiye edilmektedir. Biyolojik arıtma işlemiyle bazı kompleks maddeler ve farmasötik olarak aktif bileşikler tam olarak giderilememektedir. İleriki zamanda

yapılacak çalışmalarda bu hedef kirleticilerin giderimi üzerine biyolojik arıtma ve İOP'lerinin performanslarının karşılaştırması yapılabilir.





## KAYNAKLAR

- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A. and Punjabi, P. B. (2018). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology. *In Fenton and photo-fenton processes*. Academic Press.
- Ameta, S. (2018). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology. *In Introduction*. Academic Press.
- Amor, C., Rodriguez-Chueca, J., Fernandes, J. L., Dominguez, J. R., Lucas, M. S., and Peres, J. A. (2019). Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation. *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 94-101.
- Aziz, H. A., Amr, A., and Salem, S. (Eds.). (2018). *Advanced oxidation processes (AOPs) in water and wastewater treatment*. IGI Global Publishing.
- Babaei, A. A., and Ghanbari, F. (2016). COD removal from petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: biodegradability improvement and cost evaluation. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 6(4), 484-494.
- Bischof, W. (1998). Abwasserreinigung. In *Abwassertechnik* (pp. 319-699). Vieweg+ Teubner Verlag, Wiesbaden.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., and Tolman, C. A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627-637.
- Carlson, J. C., Stefan, M. I., Parnis, J. M., and Metcalfe, C. D. (2015). Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research*, 84, 350-361.
- Chen, W. S., and Su, Y. C. (2012). Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 921-927.
- Chen, X., Qiao, X., Wang, D., Lin, J., and Chen, J. (2007). Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co<sup>2+</sup>-catalyzed peroxymonosulfate system. *Chemosphere*, 67(4), 802-808.
- Chen, Y., Li, M., Tong, Y., Liu, Z., Fang, L., Wu, Y., Fang, Z., Wu, F., and Huang, L. Z. (2019). Radical generation via sulfite activation on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface for estriol removal: Performance and mechanistic studies. *Chemical Engineering Journal*, 368, 495-503.
- Cheremisinoff, N. P. (1998). *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Noyes Publications, New Jersey.
- Clark, B. J., Eckenfelder, W. W., and Morriss, J. M. (1989). *Industrial water pollution control. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering*. (No. 628.3 ECK).
- Connor, R. (2015). *The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world* (Vol. 1). UNESCO Publishing.

- Crab, R., Avnimelech, Y., Defoirdt, T., Bossier, P., and Verstraete, W. (2007). Nitrogen removal techniques in aquaculture for a sustainable production. *Aquaculture*, 270(1-4), 1-14.
- Criquet, J., and Leitner, N. K. V. (2009). Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere*, 77(2), 194-200.
- Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Xia, S., Tan, C., Zhou, S., and Hu, X. (2013). Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water. *Chemical Engineering Journal*, 222, 150-158.
- Deng, Y., and Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176.
- Denhez, F. (2007). *Küresel ısınma atlası*. NTV Yayınları.
- Dionisi, D. (2017). *Biological wastewater treatment processes: mass and heat balances*. CRC Press.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2010). Scientific opinion on dietary reference values for water. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition, and Allergies (NDA). *EFSA Journal*, 8(3), 1459.
- Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., and Kümmerer, K. (Eds.). (2016). *Advanced treatment technologies for urban wastewater reuse*. Cham: Springer International Publishing.
- Faust, S. D., and Aly, O. M. (2018). *Chemistry of water treatment*. CRC press.
- Ghauch, A., Tuqan, A. M., Kibbi, N., and Geryes, S. (2012). Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 213, 259-271.
- Grady, C. P. L., Daigger, G., Love, N., and Filipe C. D. M. (2011). *Biological wastewater treatment, third edition*. London: IWA.
- Grandjean, A. C., and Campbell, S. M. (2004). Hydration: fluids for life. *A monograph by the North American Branch of the International Life Science Institute*. ILSI North America: Washington DC.
- Greenberg, A. E. (1980). Standard methods for the examination of water and wastewater. *Am. Public. Health Association*, 409-426.
- Guerra-Rodríguez, S., Ribeiro, A. R. L., Ribeiro, R. S., Rodríguez, E., Silva, A. M., and Rodríguez-Chueca, J. (2021). UV-A activation of peroxymonosulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater. *Science of The Total Environment*, 770, 145299.
- Halling-Sørensen, B., and Jørgensen, S. E. (1993). *The removal of nitrogen compounds from wastewater*. Elsevier.
- Henze, M., van Loosdrecht, M. C., Ekama, G. A., and Brdjanovic, D. (2008). *Biological wastewater treatment*. IWA publishing.

- Hossein Panahi, A., Meshkinian, A., Ashrafi, S. D., Khan, M., Naghizadeh, A., Abi, G., and Kamani, H. (2020). Survey of sono-activated persulfate process for treatment of real dairy wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(1), 93-98.
- Huling, S. G., and Pivetz, B. E. (2006). *In-situ chemical oxidation*. Environmental Protection Agency Washington DC Office Of Water.
- Hutagalung, S. S., Muchlis, I., and Khotimah, K. (2020). Textile wastewater treatment using advanced oxidation process (AOP). In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 722, No. 1, p. 012032). IOP Publishing.
- Ike, I. A., Linden, K. G., Orbell, J. D., and Duke, M. (2018). Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 338, 651-669.
- Jaafarzadeh, N., Omidinasab, M., and 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.
- Jain, S. K., and Singh, V. P. (2003). *Water resources systems planning and management*. Elsevier.
- Kanafin, Y. N., Makhatova, A., Arkhangelsky, E., and Pouloupoulos, S. G. (2021). Photochemical treatment of an actual municipal wastewater by means of UV, potassium persulfate and iron. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 899, No. 1, p. 012067). IOP Publishing.
- Kanjil, M. I., Muneer, M., Abdelhaleem, A., and Chu, W. (2020). Degradation of methotrexate by UV/peroxymonosulfate: Kinetics, effect of operational parameters and mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(10), 2658-2667.
- Khatebasreh, M., Kiani, R., Minaee Tabrizi, E., Barzegar, G., Bahmani, Z., Yousefi, M., and Ghanbari, F. (2020). Remediation of washing machine wastewater by photo-enhanced persulfate/hematite process. *Environmental Processes*, 7(2), 537-551.
- Koop, S. H., and van Leeuwen, C. J. (2017). The challenges of water, waste and climate change in cities. *Environment, development and sustainability*, 19(2), 385-418.
- Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D. R. (1991). Ozone in water treatment. *Application and engineering*, 558.
- Lee, J., Von Gunten, U., and Kim, J. H. (2020). Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks. *Environmental science & technology*, 54(6), 3064-3081.
- Libhaber, M., and Orozco-Jaramillo, Á. (2012). *Sustainable Treatment and Reuse of Municipal Wastewater: For decision makers and practising engineers*. IWA Publishing.
- Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Liu, D. H., ve Lipták, B. G. (1999). *Wastewater treatment*. CRC Press.
- Mahdi-Ahmed, M., and Chiron, S. (2014). Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 41-46.
- Mara, D. (2004). *Domestic wastewater treatment in developing countries*. London:Earthscan
- Metcalf, E. (2003). Inc., wastewater engineering, treatment and reuse. *New York: McGraw-Hill*.
- Mierzwa, J. C., Rodrigues R., and Teixeira A. C. (2018). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology. *In UV-hydrogen peroxide processes*. Academic Press.
- Mishra, N. S., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Mukherjee, P., Nawaz, A., and Pichiah, S. (2017). A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Current World Environment*, 12(3), 470.
- Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.
- Nemerow, N. L., Agardy, F. J., Sullivan, P. J., and Salvato, J. A. (2009). *Environmental engineering: water, wastewater, soil and groundwater treatment and remediation*. John Wiley & Sons.,
- Nicholas, P. C. (2001). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann.
- Rajaraman, T. S., Gandhi, V., and Parikh, S. P. (2021). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Remediation: Fundamental Concepts to Recent Advances. *Advances in Wastewater Treatment I*, 91, 37-86.
- Ranade, V. V., and Bhandari, V. M. (2014). *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. Butterworth-Heinemann.
- Rodríguez-Chueca, J., Laski, E., García-Cañibano, C., De Vidales, M. M., Encinas, Á., Kuch, B., and Marugán, J. (2018). Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment*, 630, 1216-1225.
- Samsunlu, A. (2006). *Atık suların arıtılması*. Birsen Yayınevi.
- Sbardella, L., Gala, I. V., Comas, J., Carbonell, S. M., Rodríguez-Roda, I., and Gernjak, W. (2020). Integrated assessment of sulfate-based AOPs for pharmaceutical active compound removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 260, 121014.
- Seid-Mohammadi, A., Asgari, G., Poormohammadi, A., Ahmadian, M., and Rezaeivahidian, H. (2016). Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19988-19995.
- Sharma, J., Mishra, I. M., Dionysiou, D. D., and Kumar, V. (2015). Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 276, 193-204.

- Siegrist, R. L., Crimi, M., and Simpkin, T. J. (Eds.). (2011). *In situ chemical oxidation for groundwater remediation* (Vol. 3). Springer Science & Business Media.
- Stoddard, A., Harcum, J. B., Simpson, J. T., Pagenkopf, J. R., and Bastian, R. K. (2003). *Municipal wastewater treatment: evaluating improvements in national water quality*. John Wiley & Sons.
- Stürmer, M. (2016) *Verbundprojekt EXPOVAL: validierung von bemessungsempfehlungen anhand von auslegungsdaten großtechnischer abwasserbehandlungsanlagen*. Masterarbeit, Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften, Technische Universität Darmstadt
- United Nations (UN). (2012). World urbanization prospects: The 2011 revision. new york: United nations department of economic and social affairs/population division. *UN Proceedings*.
- United States Environmental Protection Agency, (EPA). (1998). Advanced photochemical oxidation processes. *Office of Research and Development Washington, DC, 20460*.
- Wacławek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., Černík, M., and Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal, 330*, 44-62.
- Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., and Nurmi, J. T. (2007). Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environmental Science & Technology, 41*(3), 1010-1015.
- Wang, J., and Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal, 334*, 1502-1517.
- Water Environmental Federation (WEF). (2007). Operation of municipal wastewater treatment plants. *Manual of Practice, (11)*.
- Weiner, R. F., and Matthews, R. A. (2003). Chapter 18-meteorology and air pollution. *Environmental engineering (Fourth Edition). 4th edn. <https://doi.org/http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978075067294850018X>. Butterworth-Heinemann, Burlington, 351-374*.
- Welles, L. (2015). Enhanced Biological Phosphorus Removal: Metabolic Insights and Salinity Effects.
- World Wide Fund for Nature (WWF) (2016). W.W.F. Deutschland Living Planet Report 2016. *Druckhaus Berlin-Mitte*.
- Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., and Liang, Q. (2020). Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. *Chemical Engineering Journal, 384*, 123265.
- Yang, W., Liu, G., Chen, Y., Miao, D., Wei, Q., Li, H., Ma, L., Zhou, K., Liu, L., and Yu, Z. (2020). Persulfate enhanced electrochemical oxidation of highly toxic cyanide-containing organic wastewater using boron-doped diamond anode. *Chemosphere, 252*, 126499.

- Yang, Y., Lu, X., Jiang, J., Ma, J., Liu, G., Cao, Y., Liu, W., Li, J., Pang, S., Kong, X., and Luo, C. (2017). Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS): formation of oxidation products and effect of bicarbonate. *Water Research*, 118, 196-207.
- Zaviska, F. (2009). *Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants* (Doctoral dissertation, Universite du Quebec a Montreal-Institut National de la Recherche Scientifique, Eau Terre Environnement).
- Zhang, B. T., Zhang, Y., Teng, Y., and Fan, M. (2015). Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(16), 1756-1800.
- Zhang, L. and Dzombak, D. (2010). *Challenges and strategies for the use of saline water as cooling water in power plant cooling systems*.

