



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MEYVE İŞLEME ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİ İLE ARITILMASI

Özgür ÇAKMAKCI

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Özgür ÇAKMAKCI tarafından hazırlanan “Meyve İşleme Endüstrisi Atıksularının İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılması” adlı tez çalışması 30/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Ali TOR

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Üye

Prof. Dr. Esra YEL

Üye

Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Üye

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

İmza

.....

.....

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP tarafından 201101039 ve TÜBİTAK 120Y351 nolu projeler ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Özgür ÇAKMAKCI

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MEYVE İŞLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITILMASI

Özgür ÇAKMAKCI

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Emin ARGUN

2022, 99 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Prof. Dr. Esra YEL

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

Bu tez çalışmasında, meyvelerinin işlenerek konsantre meyve suyu haline getirildiği tesisin elma, vişne, portakal ve nar konsantresi üretimi için ultra-filtrasyon (UF) veya dekantör ünitesinde oluşan atıksuların (sırasıyla EKA, VKA, PKA ve NKA) geleneksel parametreler açısından karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve ileri oksidasyon proseslerinden (İOP) Fenton oksidasyonu (FO), Ozon oksidasyonu (OO) ve Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) prosesleri kullanılarak arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ham atıksularda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu en düşük 13284 mg/L ile NKA, en yüksek ise 172800 mg/L ile EKA'da tespit edilmiştir. BOİ/KOİ oranı da NKA, PKA, VKA ve EKA için sırasıyla 0.63, 0.6, 0.5 ve 0.39 olarak elde edilmiştir.

FO ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmalarında stokiyometrik oksidan dozunun üzerinde ($DOD > 1$) ve H_2O_2/Fe^{2+} oranı 30 ve 50 aralığında EKA, VKA, PKA ve NKA için KOİ içeriğine sebep olan maddelerin sırasıyla %99, %92, %71 ve %99'u, toplam fenolik madde (TFM) ve rengin ise %99 üzerinde giderimi gerçekleştirilmiştir. Oksidan dozu stokiyometrik oranın altına düştüğünde ($DOD < 1$) ve H_2O_2/Fe^{2+} mol oranı 1'e yaklaştıkça KOİ giderim verimlerinin %10'a, TFM içeriğinin ise 6 kata kadar arttığı tespit edilmiştir. Ozonlama ile EKA, VKA, PKA ve NKA'nın arıtılmasında KOİ giderim verimi %13 - %79 aralığında olurken,, renk gideriminin ise yüksek olduğu (%88 ile %99 aralığında) tespit edilmiştir. Ozonlama süresine bağlı olarak arıtılmış sulardaki TFM içeriğinin yükseldiği belirlenmiştir. SKSO'da ise yüksek DOD ($DOD > 1$) ve kısa reaksiyon sürelerinde (2.9 dakika) tüm atıksularda %94 üzerinde KOİ giderimi, %99'un üzerinde TFM, %90'ın üzerinde askıda katı madde (AKM) ve %98'in üzerinde renk giderimi elde edilmiştir. Genel olarak, KOİ, TFM, AKM giderim verimleri değerlendirildiğinde FO ve SKSO proseslerinin OO'ya göre daha avantajlı,

renk gideriminde ise ozonlamanın bu iki oksidasyon metoduna yakın verimler sağladığı görülmüştür.

Maliyet analizi KOİ giderim verimi açısından optimum şartlardaki kimyasal ve elektrik enerjisi sarfiyatları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Kirletici konsantrasyonunun nispeten düşük olduğu VKA ve NKA için FO'nun, EKA ve PKA için ise OO'nun daha düşük işletme maliyetine sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Meyve suyu üretimi, konsantre atıksu, ileri oksidasyon prosesi, ozonlama, Fenton, süperkritik su oksidasyonu



ABSTRACT

PhD THESIS

TREATMENT OF FRUIT PROCESSING WASTEWATER BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Özgür ÇAKMAKCI

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2022, 99 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Prof. Dr. Esra YEL

Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

In this thesis, characterization of the ultrafiltration retentate in apple, cherry, orange and pomegranate concentrated fruit juice production (respectively EKA, VKA, PKA and NKA) was carried out in terms of conventional parameters. Also, their treatability studies using Fenton oxidation (FO), ozone oxidation (OO) and supercritical water oxidation (SCWO) as advanced oxidation methods (AOPs) were carried out. Lowest and highest chemical oxygen demand (COD) concentration in raw wastewaters were found as 13284 mg/L and 172800 mg/L for NKA and EKA, respectively. BOD/COD ratios for NKA, PKA, VKA and EKA were detected as 0.6, 0.6, 0.5 ve 0.39, respectively.

In the treatability studies carried out by FO, the COD concentrations of EKA, VKA, PKA, NKA were removed as 99%, 92%, 71% and 99%, respectively, at the H_2O_2/Fe^{2+} ratios of 30-50 and above the stoichiometric oxidant dosage ($DOD > 1$). Total phenolic content (TPC) and color were also removed 99%. It was determined that TPC increased by 6 times while the DOD value and the H_2O_2/Fe^{2+} ratio were below or close to 1 in FO process. In the treatment of EKA, VKA, PKA and NKA by ozonation; it was determined that the color removal was quite high (88% - 99%) while the COD removal efficiency was between 13% and 77%. It was observed that the TPC value increased depending on the ozonation time of wastewaters. In SCWO, removal efficiencies of COD, TPM, total solid content (SS) and color for all wastewaters were higher than 94%, 99%, 90% and 98%, respectively, at the high DOD ($DOD > 1$) and short reaction time (2.9 min). It was concluded that FO and SCWO processes were more advantageous than OO in terms of COD, TPM and SS removal efficiencies. However, OO can compare to these two oxidation methods in color removal.

Cost analysis was calculated using chemical and electricity consumptions for the optimum operating conditions in terms of COD removal efficiency. FO have lower operation cost for VKA and NKA with relatively low pollutant concentration while OO has lower operation cost for EKA and PKA.

Keywords: Fruit juice production, concentrated wastewater, advanced oxidation process, ozonation, Fenton, supercritical water oxidation



ÖNSÖZ

Bu çalışma, 201101039 nolu proje kapsamında Konya Teknik Üniversitesi BAP koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmaların bir kısmı 120Y351 kodlu ‘Meyve işleme endüstrisi için sıfır atık prensibine uygun geri kazanım, ileri dönüşüm ve atıksu arıtım yaklaşımları’ başlıklı TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında yürütülmüştür. Bu açıdan tez çalışmasının yürütülmesindeki desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a ve KTÜN BAP birimine teşekkür ederim.

Doktora kapsamında yaptığım çalışmalarda bilgilerimi her daim benimle paylaşan danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez izleme komitesi üyeleri olan ve doktora tezimin şekillenmesindeki desteklerinden dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Esra YEL ve Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ’a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca bilimsel desteğini her daim gösteren Dr. Öğr. Üyesi Havva ATEŞ’e çok teşekkür ederim. Yardım ve dostluklarını hiçbir zaman esirgemeyen laboratuvar çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Müberra Nur KILIÇARSLAN, Esra BİRCAN ve Aslıhan ÖZTÜRK’e teşekkürlerimi sunarım. Atıksuların temin edilmesinde katkılarından dolayı Büşra Cemile DİL, Ali Müslüm AKPINAR ve Şafak BULU’ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her zaman en büyük motivasyon kaynağım olan eşim Fatma UÇAR ÇAKMAKCI ve kızım Işıl Aden ÇAKMAKCI’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emeği olan annem, babam ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Özgür ÇAKMAKCI
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Problem Tespiti.....	1
1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Meyve Suyu Endüstrisi	3
2.2. İleri Oksidasyon Proseleri (İOP).....	9
2.2.1. Fenton Oksidasyonu (FO).....	10
2.2.1.1. Katalizör (Fe^{2+}) dozunun etkisi.....	12
2.2.1.2. H_2O_2 dozunun etkisi.....	12
2.2.1.3. H_2O_2/Fe^{2+} oranının etkisi	13
2.2.1.4. Reaksiyon süresinin etkisi	13
2.2.2. Ozon oksidasyonu (OO)	13
2.2.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO)	14
2.3. Yanıt Yüzeyi Yöntemi	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Numune temini ve kullanılan kimyasallar	18
3.2. Deneysel çalışmalar	19
3.2.1. Geleneksel parametrelerin analizi.....	19
3.2.1.1. Toplam fenolik madde (TFM) analizi	19
3.2.1.2. Atıksuların farklı dalga boylarındaki absorbanlarının belirlenmesi.....	19
3.2.2. İleri oksidasyon proseslerinin uygulanması.....	20
3.2.2.1. Fenton oksidasyon deneyleri	20
3.2.2.2. Ozon oksidasyon deneyleri	20
3.2.2.3. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) deneyleri	21
3.2.3. Oksidasyon çalışmaları için deney şartlarının tasarımı	22
3.2.4. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi	25
3.2.5. Maliyet Analizi	26
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Fenton Oksidasyonu (FO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği	29
4.1.1. Fenton oksidasyonu ile KOİ ve BOİ giderimi	29

4.1.2. Fenton oksidasyonu ile TFM giderimi.....	33
4.1.3. Fenton oksidasyonu ile AKM giderimi	36
4.1.4. Fenton oksidasyonunun iletkenlik, absorbans ve metal iyonları değişimine etkisi.....	39
4.1.5. Fenton oksidasyonu için istatistiksel değerlendirme	46
4.2. Ozon Oksidasyonu (OO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği	50
4.2.1. Ozon oksidasyonu ile KOİ ve BOİ giderimi	50
4.2.2. Ozon oksidasyonu ile TFM giderimi	52
4.2.3. Ozon oksidasyonu ile AKM giderimi	54
4.2.4. Ozon oksidasyonunun iletkenlik, pH, absorbans ve metal iyonları değişimine etkisi.....	55
4.2.5. Ozon oksidasyonu için istatistiksel değerlendirme.....	62
4.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği	64
4.3.1. SKSO ile KOİ ve BOİ giderimi	64
4.3.2. SKSO ile TFM giderimi	66
4.3.3. SKSO ile AKM giderimi	67
4.3.4. SKSO'nun iletkenlik, absorbans, pH ve metal iyonları değişimine etkisi....	68
4.3.5. SKSO için istatistiksel değerlendirme	75
4.4. Optimizasyon ve Maliyet Analizleri.....	78
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
5.1 Sonuçlar	80
5.2 Öneriler	81
KAYNAKLAR	82
EKLER	93
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
dk	: Dakika
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MPa	: Mega Paskal
nm	: Nanometre
L	: Litre
sn	: Saniye

Kısaltmalar

AKM	: Askıda katı madde
ANOVA	: Varyans analizi (Analysis of Variance)
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
DOD	: Stokiyometrik oksidan eşdeğeri (dimensionless oxidant döşe)
EKA	: Elma konsantresi üretimi UF/dekantör prosesinde oluşan atıksu
FO	: Fenton oksidasyonu
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
Lab	: Laboratuvar
NKA	: Nar konsantresi üretimi UF/dekantör prosesinde oluşan atıksu
O ₃	: Ozon
OO	: Ozon oksidasyonu
PKA	: Portakal konsantresi üretimi UF/dekantör prosesinde oluşan atıksu
SKS	: Süperkritik su
SKSO	: Süper kritik su oksidasyonu
TOK	: Toplam organik karbon
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
VKA	: Vişne konsantresi üretimi UF/dekantör prosesinde oluşan atıksu
UF	: Ultra filtrasyon
YYY	: Yüzey yanıt yöntemi
•OH	: Hidroksil radikali

1. GİRİŞ

1.1. Problem Tespiti

Türkiye'de sürekli ve yüksek kaliteli su arzına dayanan temel sanayi sektörlerinden biri, son yıllarda önemli oranda ekonomik büyüme yaşayan gıda/içecek endüstrisidir. Diğer sanayi sektörleriyle karşılaştırıldığında, üretim, temizlik, dezenfektan, soğutma ve malzeme taşımacılığı gibi tesis operasyonlarının bir çoğunda yüksek su arzına gereksinim duyulmaktadır. Bu işletmeler, üretim ve ürün işleme sırasında hem katı hem de sıvı olarak oldukça yüksek miktarlarda atık oluşmasına sebep olmaktadır. Bu tesislerde oluşan atıksuyun yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik bileşenler içerdikleri bilinmektedir. Genellikle, gıda sektöründe biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri, evsel atıksulardan 10 ile 100 kat arasında daha yüksek seviyededir. İşlenmiş malzemenin doğası ve çeşitliliği nedeniyle meyve ve sebze endüstrisinden gelen atıksuların karakterize edilmesi zordur. Kirletici konsantrasyonu; işlenen meyve ve ürün türüne bağlı olarak sürekli bir değişim halindedir.

Meyve ve sebze işleme endüstrisinden kaynaklı atıksuların arıtılmasında fiziksel (seyreltme, biriktirme, santrifüjleme ve filtrasyon), kimyasal (oksidasyon ve koagülasyon), biyolojik (aerobik, anaerobik vb.) yöntemler ve membran tabanlı sistemler aktif olarak kullanılmasına rağmen karşılaşılan bazı sınırlama ve kısıtlamalar alternatif yöntemlerin araştırılması için motivasyon oluşturmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, ileri oksidasyon proseslerinin yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılmasında oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Ülkemizde kirletici yükü sürekli değişen meyve işleme sektöründe, işlenen ürünlere göre atıksuların karakterisasyonunun yapıldığı ve İOP'ler ile arıtma verimlerinin belirlendiği kapsamlı bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışma sonucunda elde edilen çıktıların, mevcut arıtma tesislerinde bulunmayan oksidasyon proseslerinin verimliliği ve uygulanabilirliği konusunda literatüre katkı sağlaması beklenmektedir.

1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı

1. Konsantre meyve işleme endüstrisinden kaynaklı ve dönemsel olarak değişken karaktere sahip atıksuların arıtılmasında farklı deneysel koşullarda

laboratuvar ölçekli Fenton, Ozon ve SKSO kullanılarak İOP'lerin etkinliğinin değerlendirilmesi,

2. Elde edilen sonuçların ANOVA testi ile istatistiki açıdan değerlendirilmesi, deney şartlarının optimizasyonu ve bu sonuçlara göre üç farklı arıtma prosesi için arıtma maliyeti hesaplanmasıdır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

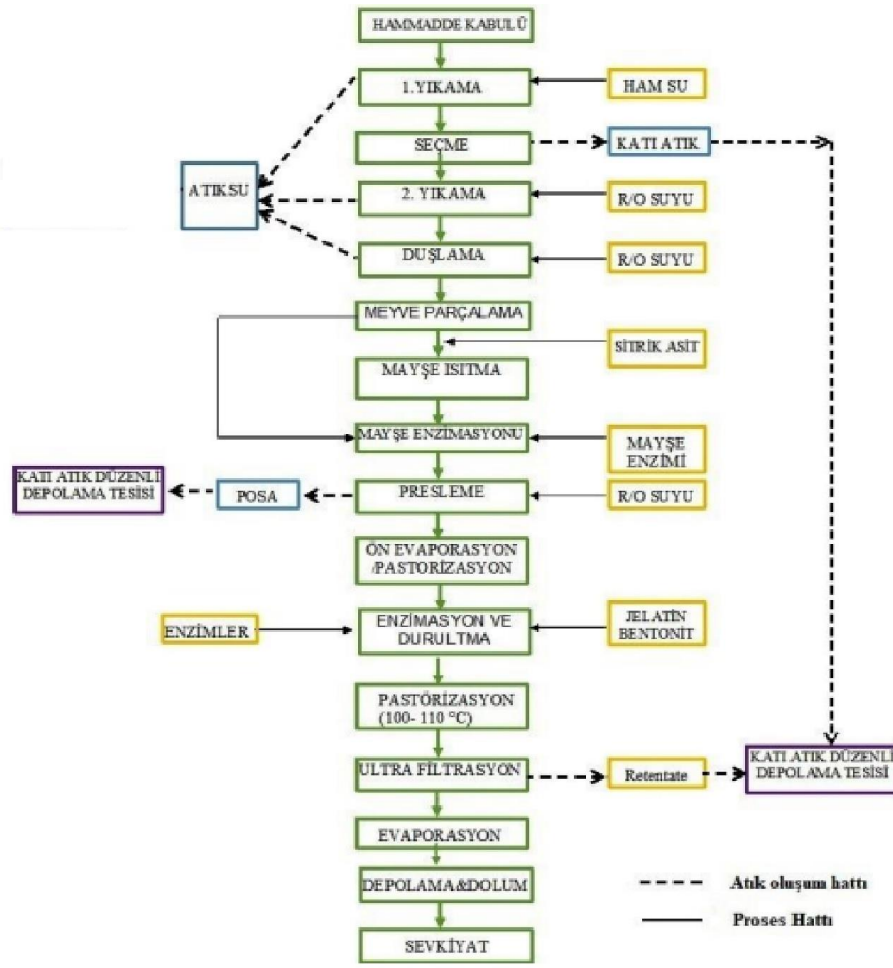
2.1. Meyve Suyu Endüstrisi

Gıda/içecek sektörü Türkiye ekonomisi bakımından oldukça önem arzeden endüstrilerden biridir. Meyve suyu sektörü 2021 yılında 381.5 milyon dolarlık ihracat ve 22.4 milyon dolarlık ithalat ile ülke ekonomisine katkı sağlamaktadır (TGDF, 2021). Ülkemizde hızlı endüstriyel gelişmeye bağlı olarak kaynak tüketimi hızlı bir şekilde artmakta ve tarımsal, endüstriyel ve evsel faaliyetlerde hayati öneme sahip temiz su kaynakları günden güne azalmaktadır (Alkaya ve Demirer, 2015). Türkiye'deki toplam su tüketiminin 2030'lu yıllara gelindiğinde 112 milyar m³ olacağı tahmin edilmektedir (Alkaya ve Demirer, 2015).

Ülkemizde sürekli ve yüksek kaliteli su arzına dayanan temel sanayi sektörlerinden biri, önemli oranda ekonomik büyüme yaşayan gıda/içecek endüstrisidir. TÜİK (2016) verilerine göre kullanılan ve geri kazanılamayan proses suyu miktarının en yüksek olduğu ilk üç sektör; gıda ürünleri, tekstil ürünleri ve metalik olmayan mineral ürünlerin imalatıdır. Diğer sanayi sektörleriyle karşılaştırıldığında gıda endüstrisi; üretim, temizlik-dezenfeksiyon, soğutma ve malzeme taşımacılığı gibi tesis operasyonlarının çoğunda yüksek miktarda su kullanmaktadır (Alkaya ve Demirer, 2015).

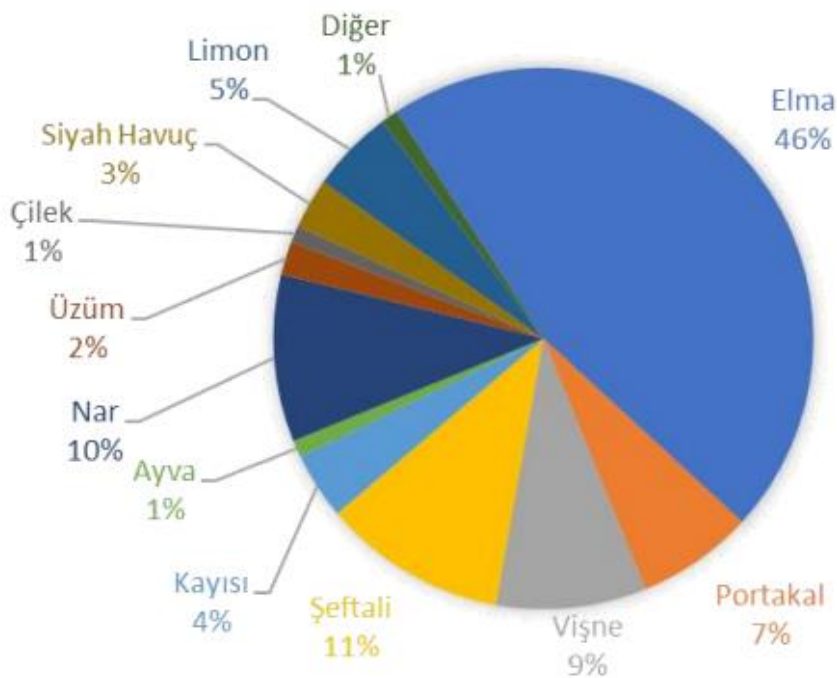
Meyve suyu ve meyve suyu konsantresi üretimi, ana hammadde olarak meyve ve az miktarda da sebze işleyen, ara ürün olarak meyve suyu konsantresi ve meyve püresi elde edilen bir sanayi dalıdır (Doyuran ve ark., 2002). Türkiye'de meyve suyu sektöründe öncü firmalardan 26 adedi sadece meyve suyu, 31 adedi ise meyve nektarı üretmektedir (Aygören ve ark, 2014).

Meyve suyu üretiminde berrak ve konsantre olmak üzere iki çeşit üretim gerçekleştirilmektedir. Bu iki çeşit üretim aşamasında ortak olan prosesler; yıkama, seçme, parçalama, preslemedir. Ayrıca, santrifüjleme (dekantör), durultma ve filtrasyon ile berrak meyve suyu ya da evaporatörler vasıtasıyla konsantre meyve sularının elde edilmesi meyve suyu sektöründeki en yaygın kullanılan sistemlerdir. Ayrıca yapılan bu işlemler sonucunda atık olarak kabuk, çekirdek, atıksular, parçalama ürünleri, pulp adı altında ürünler çıkmaktadır (Doyuran ve Gültekin, 2002). Endüstriyel meyve suyu üretimi için örnek olması açısından elma suyu üretim şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Endüstriyel elma suyu üretim şeması (Sülük ve ark., 2018)

Türkiye’de meyve suyu sanayisinde işlenen meyvelerin çeşitleri her geçen yıl artsa da sektörde en çok işlenen meyveler elma, şeftali, kayısı, vişne, portakal, nar, siyah havuç ve üzumdür (Akdağ, 2011). Ülkemizde meyve suyu endüstrisinde işlenen ürünlerin payları Şekil 2.2’de verilmiştir. Meyve suyu endüstrisinde su kullanımı, işlenen her ton ürün için 3 - 20 m³ arasında değişebilmektedir (Mundi ve ark., 2018). Meyve işleme endüstrisinde 1 litre (L) meyve suyu elde etmek için 10 L atıksu oluştuğu rapor edilmiştir (Akbay ve ark. 2018). Diğer bazı çalışmalarda ise meyve ve sebze işleme endüstrisinde atıksu oluşumunun 130 - 330 m³/saate ulaştığı ve KOİ değerinin 10000 mg/L’nin üzerine çıkabildiği gösterilmiştir (Valta ve ark., 2016; Ait Hsine ve ark., 2005). Su ve atıksu konularının yanı sıra, gıda/içecek endüstrisi Türkiye’deki en yüksek katı ve tehlikeli atık üreticisi endüstriler arasında yer almaktadır. Bu sektör toplam endüstriyel katı atık üretiminin %10’undan sorumludur (1.2 milyon ton/yıl). Tehlikeli atık üretim miktarına bağlı olarak, gıda/içecek endüstrisi yaklaşık 52 bin ton/yıl ile 4. sırada yer almaktadır (Alkaya ve Demirer, 2015).



Şekil 2.2. Ülkemiz meyve suyu endüstrisinde işlenen ürünler ve payları (MEYED, 2011)

Bu tür atıksulardaki toplam organik maddenin %60'ından fazlası çözünmüş halde bulunduğu mekanik veya fiziksel yollarla arıtma verimi düşüktür (Ait Hsine ve ark., 2004). Diğer endüstriyel atıksulara kıyasla, yüksek KOİ, protein, polisakkarit, pigment, polifenoller ve diyet lifi gibi çeşitli yüksek değerli biyoaktif maddeler içerir (Barbera ve Gurnari, 2018; Nawirska, 2007). Bu bileşenler meyvenin fraksiyonu (meyve suyu, kabuk, zar, çekirdek, posa vb.) (Braddock 1995) ve meyve suyu ekstraksiyon sistemine bağlı olarak değişmektedir (Marin ve ark., 2002; Viuda-martos ve ark., 2010). Bu yüzden, bu atıksular kirletici yüklerini azaltabilmek için deşarjdan önce genellikle ön arıtmaya tabi tutulurlar (González del Campo ve ark., 2013).

Atıksu bileşimi aynı zamanda üretim hatlarını yıkama ve dezenfekte etme işlemlerinden de etkilenmektedir. Yıkama işlemi, işlenen hammaddenin türüne ve kullanılan teknolojik işleme bağlı olarak atıksudaki; katı, kolloidal, çözünmüş partikül maddelerinin artmasına sebep olmaktadır. Bir diğer önemli aşama olan soyma işlemleri de organik madde, katı madde, besin (azot ve fosfor) elementleri ve patojenlerin artmasına sebep olmaktadır (Mundi ve ark., 2017).

Geleneksel olarak, bu tip atıksuların arıtılması ve/veya değerlendirilmesi için biyolojik süreçler önerilmektedir. Bununla birlikte, organik yük, tuzluluk, pH ve askıda katı maddelerdeki büyük dalgalanmalar biyolojik arıtma için bir dezavantaj olabilir; çünkü mikrobiyal biyokütle iyi bir performans sağlamak için genellikle uzun alışma

sürelerinin yanı sıra kararlı tuzluluk ve pH değerleri ister (Saenz de Miera ve ark., 2019). Mevsimsel üretim ve çeşitli operasyonlar nedeniyle meyve işleme sektöründe oluşan atıksuda bu parametrelerin büyük dalgalanmaları yaygındır (Gonzalez del Campo ve ark., 2012). Viuda-martos ve ark. (2010)'nın yaptıkları çalışmada, yapay portakal atıksularında organik asit, şeker, sitrik, malik ve fumarik asit, askıda çözünür katılar, kafeik, p-kumarik ve ferulik asitler, hidrokisisinamik, neohesperidin, eriocitrin, hesperidin ve narirutin gibi bileşikler tanımlanmıştır. Bu maddeler zamanla alıcı ortamda toksik etki yapabilmektedir. Bu atıksular için en yaygın arıtma aerobik biyolojik arıtmadır. Ancak bu arıtmanın yüksek enerji maliyetleri ve yüksek miktarda çamur oluşumu gibi dezavantajları bulunmaktadır (Gonzalez del Campo ve ark., 2012). Bu nedenle, farklı karakteristik özellik gösteren bu tarz atıksuların alıcı ortam deşarj kriterlerini sağlayacak alternatif arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Akday ve ark., 2018).

Meyve suyu endüstrisindeki proseslerden gelen atıksuların tamamı aynı kirletici içeriğe sahip değildir. Ürün kurutma-buharlaştırma işlemlerinden veya soğutma-durulama suyundan kaynaklanan kondensatlar gibi aşırı derecede kirlenmemiş suların tamamı atıksu arıtma tesislerine gönderilmektedir (Fährnich ve ark., 1998). Günümüzde gıda/içecek endüstrisinden kaynaklı bu atıksuların çevresel etkilerini azaltabilmek ve atıksuyu sektörel bazda tekrardan kullanabilmek için ters osmoz ve iyon değiştirme (Haroon ve ark., 2013), klorlama, aktif karbon, filtrasyon, UV sterilizasyonu (Wu ve Chu, 2013) gibi çeşitli arıtma metotları üzerine çalışmalar yoğunlaşmış durumdadır (Alkaya ve Demirer, 2015). Membran ayırma teknolojileri biyoaktif bileşiklerin geri kazanılmasına izin verir, ancak atıksuyun yüksek viskozitesi ciddi membran kirlenmesine ve verimsiz ayırmalara neden olmaktadır (Hang ve ark., 2015).

Meyve konsantresi üretim prosesi atıksularında bulunabilen limonoid gibi bileşikler antimikrobiyal etki gösterdikleri için (Braga ve ark., 2020) biyolojik arıtmayı inhibe edebilmektedirler. Meyve işleme prosesinden kaynaklı atıksuların mevcut arıtma sistemleri ile arıtılmasında karşılaşılan problem ve kısıtlamaları minimize edebilmek için yenilikçi arıtma yöntemleri uzun yıllardır denenmektedir. Bu yöntemlerin çoğu yüksek KOİ değeri ve yüksek viskozitesi nedeniyle bu atıksular için uygun olmamaktadır (Gonzalez del Campo ve ark., 2012). Uzun bekleme süresi, kimyasal maddelerin yoğun olarak kullanımı (membran geri yıkama vb.), yüksek işletme maliyetlerinin olması ve büyük alanlara ihtiyaç duyulması günümüzde kullanılan arıtma sistemlerinin dezavantajlarını oluşturmaktadır.

Yapmış olduğumuz çalışmada, meyve işleme prosesinden kaynaklı atıksuların mevcut arıtma sistemleri ile arıtılmasında karşılaşılan problem ve kısıtlamaları minimize edebilmek için yeşil kimya ve İOP uygulamalarından sayılan Fenton, Ozon ve SKSO sistemleri kullanılarak arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu atıksuların kirletici yükündeki anlık değişimler için İOP'ler uygulama esnekliğine sahiptir (Krzemińska ve ark., 2015). Meyve işleme prosesi atıksularının arıtılması üzerine literatürden seçilen bazı çalışmalar Çizelge 2.1'de detaylı bir şekilde özetlenmiştir.



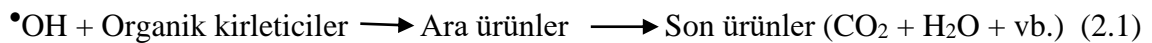
Çizelge 2.1. Meyve işleme prosesi atıksularının arıtılmasında kullanılan bazı metotlar ve performans verileri

Arıtma prosesi	Ölçek	Giriş Atıksu Karakteristiği					Giderim verimi				Kaynak
		KOİ (mg/L)	BOİ (mg/L)	pH	TP (mg/L)	TKM (mg/L)	KOİ (%)	BOİ (%)	TP (%)	TKM (%)	
MBR/NF+UV	Pilot	2.500 - 6.500					%95				(Noronh ve ark., 2002)
MFC	Lab	343 - 1066	1080 - 1620	4.8 - 6.9							(Gonzalez del Compo ve ark., 2014)
MBR	Pilot	228 - 2990	130 - 350	5.3 - 9.8			%94	%97			(Matošić ve ark., 2009)
Ozonlama-peroksit, ozonlama-pıhtılaşma ve pıhtılaşma-ozonlama	Lab	3410		4.9			%17				(Morales ve ark., 2012)
Mikrodalga ışınlaması	Lab	4400	3200	8	24						(Remya ve Swain, 2019)
EC - EO/bor katkılı EO	Lab	4300	85	11.3	18.6		%37; %85	%58	%81; %89		(Hernandez ve ark., 2016)
Aerobik arıtma + Koagülasyon/Flokülasyon	Lab	21040	13900				%97; %99	%98; %99			(Amor ve ark., 2012)
MBR/Nanopartikül	Lab	1100	700	6	0.05						(Demirkol ve ark., 2017)
MBR	Lab	188000		7	75.2						(Demirkol ve ark., 2014)
UF + Aerobik MBR+UV	Lab	1549-7130	1173-4389	6.1-4.9	10-46	222-2183	%99	%99	%60	%99.9	(Moore ve ark., 2016)
EC	Lab	1920		5.5		1334					(Akbay ve ark., 2018)
AH+SBR	Lab	4980	3277		3.224	AH: 31	AH: %42; %67.4-%96.9	AH: %51; %77; %98.7	AH: %22; %37; %66.5	AH: %56; %71.5; %94.5	(Tawfika ve El-Kamah, 2012)
UASB/ASR/SBR	-	124.800			49		>%90; >%90				(Özbaş, 2006)
MBR/NF/LPRO	-	1880 - 6600						%97			(Blöcher ve ark., 2003)

Lab: Laboratuvar; MBR: Membran biyoreaktör; NF: Nanofiltrasyon; UV: Ultraviyole MFC: Mikrobiyal Yakıt Hücreleri; EC: Electrokoagülasyon; EO: Elektro oksidasyon; UASB: Yukarı akışlı çamur yataklı; ASR: Aktif çamur reaktörü; SBR: Ardışık kesikli reaktör; LPRO: düşük basınçlı ters ozmoz; AH: Anaerobik hibrit reaktör

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Yüksek organik madde içeriği, gıda endüstrisi atıksularında temel bir sorundur. Mevsimsel olarak atıksu miktarı ve bileşimi önemli ölçüde değişir. Farklı seviyelerde kirlilik yüküne (düşük, orta ve yüksek kirlenme) sahip atıksular mevcut endüstri içerisindeki bir tesiste veya bir belediye kanalizasyon sistemine verilerek toplanır ve arıtılır. Fakat, üretimin yıldan yıla artması ve işlenen ürünün çeşitlilik kazanması ile birlikte gıda işleme atıksularının bertaraf maliyetleri hem işletmeler hem de belediyeler için artmaktadır. Bu atıksuların deşarjında olumsuz etkisinden dolayı etkili, verimli ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemleri araştırma gereksinimi duyulmaktadır (Krzemińska ve ark., 2015). İOP; inatçı, toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan bileşikleri hidroksil radikali gibi kuvvetli oksitleyiciler vasıtasıyla çeşitli yan ürünlere ve nihayetinde etkisiz son ürünlere dönüştüren teknolojilerdir (Klavarioti ve ark., 2009). İOP'nin ana mekanizması, yüksek derecede reaktif serbest radikallerin üretilmesi ile organik kirleticileri ayrıştırmak ve mineralize etmeye dayanmaktadır (Chen ve ark., 2020). İOP'ler için en güçlü oksitleyicilerden biri hidroksil radikalidir ($\bullet\text{OH}$) ($E^{\circ}_{\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2.80 \text{ eV}$) (Mousset ve ark., 2021). Radikaller çok kararsızdırlar ve hızlı bir şekilde reaksiyona girme eğilimindedirler. Bu yüzden, termodinamik olarak kararlı ürünler oluşana kadar radikal ve diğer organik veya inorganik reaktanlar arasındaki oksidasyon reaksiyonları devam eder. Ayrıca, bunlar neredeyse elektron bakımından zengin tüm organik bileşiklerle hızlı ve seçici olmayan bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofillerdir (Stasinakis, 2008). İdeal olarak, tam oksidasyonun son ürünleri karbon dioksit (CO_2), su ve diğer inorganik bileşiklerdir (Eşitlik 2.1). Ancak bu her zaman mümkün olmayabilir, çünkü çok fazla miktarda kimyasal ve enerji gereklidir (Kommineneni ve ark., 2008; Bijan ve Mohseni, 2005).

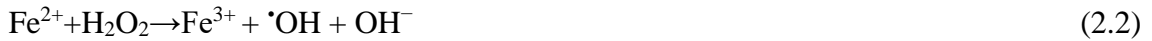


$\bullet\text{OH}$ oluşturulduktan sonra prensipte tüm organik ve inorganik bileşiklere saldırabilir. Reaksiyon ortamına bağlı olarak kirleticiden (alkenler, alkoller vb.) bir hidrojen atomu alma, kendisini kirletici maddeye (aromatikler, olefinler, vb.) dahil etme ve eşleşmemiş elektronunu diğer bileşiklere (karbonatlar, bikarbonatlar vb.) aktarma gibi reaksiyon mekanizmalarına sahiptir (Munter, 2001; Siitonen, 2007):

İOP'ler; biyolojik parçalanmaya karşı dirençli kirleticiler için mineralizasyon performanslarından dolayı çok fazla çalışma alanı bulmaktadır (Mousset ve ark., 2021). İOP'lerin en büyük avantajı, kolay kullanım, basit tasarım ve toksik olmayan maddelerin kullanımınıdır (Kasmaei ve ark., 2020). İOP'ler, organik kirleticilerin parçalanması sırasında daha az toksik ara ürünler üretmektedirler. Geleneksel arıtma tekniklerine kıyasla İOP'ler daha verimlidir ve inatçı organik kirleticileri parçalayabilmektedir. İOP'ler, reaktif faz (homojen ve heterojen), •OH oluşturma yöntemleri (kimyasal, elektro-kimyasal, sono-kimyasal ve fotokimyasal) açısından farklılık göstermektedir (Ribeiro ve ark., 2015). Ayrıca ozonlama, iyonlaştırıcı radyasyon, mikrodalgalar, darbeli plazma veya ferrat reaktifi gibi yöntemlerle de üretilebilmektedir (Klavarioti ve ark., 2009). Günümüzde İOP olarak; ozonlama (O₃), O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, O₃/katalizörler, UV/H₂O₂, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) prosesleri, ultrasonik kaviteasyon işlemi ve foto kataliz başarıyla kullanılmaktadır (Bethi ve ark., 2016). İOP'ler biyolojik arıtma sonrası veya ön arıtma olarak uygulanabilmektedir. Farklı İOP'lerin bir dizi tamamlayıcı prosese entegrasyonu aynı zamanda biyolojik olarak bozunabilir bir atık elde etmek için yaygın bir yaklaşımdır (Ribeiro ve ark., 2015).

2.2.1. Fenton Oksidasyonu (FO)

FO, 1894 yılında keşfedilen H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları arasındaki reaksiyonlar sonucunda ortamda •OH oluşturulması özelliğinden faydalanılan bir oksidasyon yöntemidir (Eşitlik 2.2) (Fenton, 1894; Neyens ve Baeyens, 2003).



Bu reaksiyon sonunda 2.8 eV'luk yüksek bir redoks potansiyeline sahip •OH, herhangi bir seçicilik olmadan organik kirleticilerin bir çoğunu etkili bir şekilde parçalayabilmektedir (Haber ve Weiss, 1934; Lin ve ark., 2022). Fe²⁺ tuzları bir katalizör olarak ve H₂O₂ oksitleyici ajan olarak kullanılır. FO; çok yönlü, yüksek verimli, proseslere kolay bir şekilde uygulanabilen ve çevresel uyumundan dolayı çevre dostu bir arıtım metodu olarak bilinmektedir (Ganiyu ve ark., 2018).

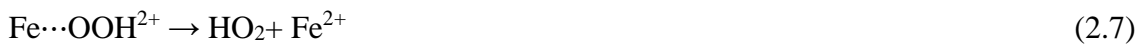
Fenton prosesleri; inatçı bileşikleri verimli bir şekilde uzaklaştırması, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilmeleri, reaktiflerin kullanımının

kolay olması, kısa reaksiyon sürelerinde bile etkili bir yöntem olarak kullanılabilmesi gibi avantajlara sahiptir (Ribeiro ve ark., 2021). Bunun yanında, organiklerin oksidasyonunda yüksek performans göstermesi, ajan olarak kullanılan H_2O_2 'nin H_2O ve O_2 gibi çevre açısından güvenli türlere ayrılabilceği göz önüne alındığında, düşük toksik özelliklere sahip olmasından dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır (Ochando-Pulido ve ark., 2017).

Fenton yönteminde; ilk olarak, pH istenilen aralığa ayarlanır. Oksidasyon reaksiyonu gerçekleşikten sonra pH 7-8'e ayarlanarak reaksiyon sonlandırılır ve sonunda çökeltme meydana gelir (Bigda, 1995; Lee ve Shoda, 2008). Homojen Fenton prosesinde en iyi performansı elde etmek için oksidasyon ve koagülasyonun nasıl dengeleneceği oldukça önem arz etmektedir. Katalizör ve H_2O_2 konsantrasyonu, pH değerleri, karıştırma yoğunluğu, karıştırma süresi vb. gibi çalışma koşullarının kontrol edilmesi özellikle önemlidir. Oksidasyon-koagülasyon arasındaki sinerjik etki pH ve H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlıdır. Fenton prosesi için H_2O_2 molar miktarı Fe^{2+} 'nin molar konsantrasyonundan fazla ise oksidasyon baskındır; Fe^{2+} molar konsantrasyonu H_2O_2 'ye yaklaştığında veya onu aştığında ise proses kimyasal koagülasyona yönelmektedir. Hem oksidasyon hem de koagülasyon organiklerin uzaklaştırılmasında önemli rol oynamaktadır. Fenton reaksiyonunu daha iyi anlamak ve iyileştirmek için reaksiyon parametreleri arasındaki $\bullet OH$ üretimi ve tüketimi arasındaki karşılıklı ilişkileri anlamak önemlidir. Fenton sistemi, organik kirleticileri parçalamak için güçlü oksitleme kabiliyetine sahip hidroksil radikalleri üretmektedir (Eşitlik 2.3, Eşitlik 2.4, Eşitlik 2.5) (Wang, 2008).



Reaksiyon sırasında, Fe^{2+} üretmek için reaksiyona girebilen Fe^{3+} oluşur. Hidrojen peroksitin Fe^{3+} ile reaksiyonu Fenton benzeri reaksiyon olarak adlandırılır (Eşitlik 2.6, Eşitlik 2.7, Eşitlik 2.8, Eşitlik 2.9) (Wang, 2008).

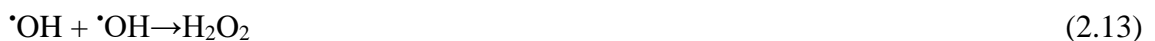


2.2.1.1. Katalizör (Fe^{2+}) dozunun etkisi

Demir (II) iyonlarının konsantrasyonu Fenton reaksiyonunda çok önemli bir parametredir. Katalizör dozunun artırılması, kirleticilerin oksidasyonunun etkinliğini artırır; bununla birlikte, katalizör dozu sınırlama olmaksızın arttırılamaz. Katalizörün sınırlayıcı dozun üzerinde eklenmesi nihai etkiyi olumsuz etkiler. Çözeltideki katalizör yüklemesi optimal aralığı aşarsa, Fe^{2+} iyonları oluşan $\bullet OH$ radikalleri ile reaksiyona girerek radikal süpürücüler olarak hareket edebilmektedir (Eşitlik 2.4). Ayrıca, yüksek katalizör konsantrasyonu, daha fazla $Fe(OH)_3$ tortusunun oluşmasına neden olmakta ve artırılmış sudaki metal konsantrasyonunun, alıcı ortama deşarj edilen atıksu için deşarj kriterlerinin aşılmasına neden olmaktadır. Bunun yanında, katalizör dozunun arttırılması işletme maliyetinde bir artışa da sebep olmaktadır (Barbusiński ve Kościelniak, 2000; Barbusiński, 2004). Ayrıca aşırı Fe^{2+} eklenmesi, toplam çözünmüş katılarda ve atıksuyun elektriksel iletkenliğinde artışa sebep olmaktadır (Hermosilla ve ark., 2009; Babuponnusami ve Muthukumar, 2014)

2.2.1.2. H_2O_2 dozunun etkisi

H_2O_2 konsantrasyonu, bozunma sürecinin genel verimliliği üzerine çok önemli bir rol oynamaktadır. Fenton reaksiyonunda harcanmayan H_2O_2 çözelti içerisinde kalarak KO_2 'nin artmasına sebep olmaktadır (Lin ve ark., 1997). Yüksek miktarlarda H_2O_2 eklenmesi reaksiyon ortamında $\bullet OH$ üzerinde süpürücü etki göstermekte ve bu durum radikallerin azalmasına sebep olmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Aşırı miktarda peroksit, çamur çökmesini önleyen gaz kabarcıklarının oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Ayrıca, H_2O_2 konsantrasyonu optimal konsantrasyonu aştığında, süpürücü etki (Eşitlik 2.10) ve H_2O_2 'nin rejenerasyonu (Eşitlik 2.10, Eşitlik 2.11, Eşitlik 2.12, Eşitlik 2.13) olarak adlandırılan H_2O_2 'nin ayrışması azalmaktadır (Jiang ve ark., 2010).



2.2.1.3. H₂O₂/Fe²⁺ oranının etkisi

Fenton reaksiyonunun doğru seyrini belirleyen çok önemli bir diğer faktör de H₂O₂/Fe²⁺ oranıdır. Optimum oran, istenmeyen serbest radikal reaksiyonları önler. H₂O₂'ye göre %50'den fazla katalizör içeriğinin bulunması reaksiyona katkı sağlamamaktadır. Katalizörün H₂O₂'ye oranı, maddenin doğasına bağlı olarak 1:10-1:50 arasında seçilmektedir. Atıksuda şelatlı yapıcı bileşikler mevcutsa, daha fazla Fe²⁺ ilavesi gerekebilir (Barbusiński ve Kościelniak, 2000; Barbusiński, 2004; Wang ve ark., 2016).

2.2.1.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Fenton reaksiyon süresi işlemin diğer parametrelerine ve arıtılan atıksuyun tipine bağlıdır ve birkaç dakika ile birkaç saat arasında değişebilir (Barbusiński, 2004). Yanlış seçilmiş reaksiyon süreleri, kirleticilerin eksik bozunmasına ve daha toksik olmasına veya bozunmaya dirençli ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bowers ve ark. (1988)'nin yaptıkları çalışmada, 2,4-diklorofenolün kısmi oksidasyonundan sonra atıksu içerisindeki toksisitesinin yükseldiği, ancak artan reaksiyon süresi ile bu durumun zamanla azaldığı belirlenmiştir.

2.2.2. Ozon oksidasyonu (OO)

Ozon kararsız bir gazdır; bu nedenle üretimi yerinde yapılmalıdır. Ozon üretimi için ticari olarak mevcut teknoloji, oksijen (O₂ veya hava) içeren soğutulmuş/kurutulmuş gaz fazına yüksek voltaj deşarjının uygulanmasından oluşan bir süreçtir (Rekhate ve Srivastava, 2020). Ozonun standart oksidasyon potansiyeli (E^o= 2.07 V) yüksek olması sebebi ile oksidasyon işlemlerinde tercih edilmektedir (Lucas ve ark., 2010).

Ozon, organik bileşiklerle dolaylı veya doğrudan olmak üzere iki farklı şekilde reaksiyona girmektedir. Dolaylı oksidasyon radikaller tarafından gerçekleştirilirken, doğrudan oksidasyon organiklerin moleküler ozon ile reaksiyonunu temsil etmektedir. Dolaylı oksidasyon, 8'in üzerindeki pH seviyelerinde gelişirken, doğrudan oksidasyon esas olarak asidik ortamlarda (pH < 4) daha aktiftir (Nagels ve ark., 2022). Günümüzde, •OH'nın kullanıldığı ozon bazlı (O₃/H₂O₂ ve O₃/UV) ve H₂O₂ bazlı

(H₂O₂/UV ve Foto-Fenton) İOP'ler yaygın olarak uygulanmaktadır (Nagels ve ark., 2022). Bazı endüstriyel atıksuların İOP ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı endüstriyel atıksuların ileri oksidasyon proseleri ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalar

Atıksu tipi	Sistem	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	KOİ (mg/L)	Renk (Pt-Co birimi)	pH	KOİ Giderim (%)	Renk Giderim (%)	Kaynak
Meşrubat üretim atıksuyu	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ ve O ₃ /flok			3410	1035	5	%91	%93	(García-Morales ve ark., 2012)
İçki sanayi atıksuyu	O ₃ /UV ve O ₃ /UV/H ₂ O ₂			4650			%57		(Lucas ve ark., 2010)
İçki sanayi atıksu	Flok, Ozonlama ve Fenton	5	1 - 14	4047-8827		4.7-5.3		%66-95	(Martins ve ark., 2009)
Endüstriyel atıksu	Fenton	1.3	10	13200		5.6	%83		(Değermenci ve ark., 2014)
İçki sanayi atıksu	Fenton ve solar foto-Fenton	100	1000	5040-5650	3200-3500	-	%70	-	(Poblete ve ark., 2019)

*O₃: Ozon; UV: ultraviyole; flok: flokülasyon

Atıksu arıtma tesislerinde ozonlamanın faydaları, çamurun azaltılmasını ve atıksulardan inatçı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Ozonlamanın, toplam biyokütle verimini azaltarak çamurun çözünmesine yol açtığı görülmektedir (Semblante ve ark., 2017). Ozonun kendisi kararsızdır ve hızlı bir şekilde moleküler oksijene ayrışarak düşük kullanım oranına neden olabilir (Wang ve Bai, 2017). Ayrıca, hidroksil radikaline göre nisbeten düşük reaksiyon hızına sahip olmasından dolayı tek başına bazı dirençli organik bileşiklerin tam oksidasyonu sağlanamamaktadır (Semblante ve ark., 2017).

Ozon, polifenoller gibi organik bileşiklere karşı yüksek reaktivite ve seçiciliğe sahip güçlü bir oksitleyicidir. Polifenoller ve diğer türlerden oluşan karmaşık matrisli atıksuların arıtılmasında ozon uygulamalarının önemli bir avantajı, moleküler ozonun polifenollere karşı daha yüksek seçiciliğe sahip olmasıdır (Lucas ve ark., 2010).

2.2.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO)

SKSO organik atıkların ve toksik atıkların ayrıştırılması gibi çevre dostu bir teknoloji olarak 1980 yılında önerilmiştir (Schmieder ve Abeln, 1999). Süperkritik su (SKS) veya termodinamiğinin üzerindeki kritik noktaya (374 °C, 22.1 MPa) sahip su, çeşitli uygulamalar için yıllar boyunca incelenen ve kullanılan benzersiz bir ortamdır.

Bütün süperkritik akışkanlarda olduğu gibi SKS; tek, yoğunlaştırılmayan bir faz olarak bulunur. Sıvı ve gaz halindeki fazlar arasında orta yoğunlukta değerlere sahiptir. Yoğunluk tipik olarak bir sıvınıninkine daha yakın olmasının yanında taşıma özellikleri de bir gazinkine oldukça benzerdir. Suyun sıcaklık ve basınç artışıyla süper kritik bölgeye geçmesi ile yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite, difüzyon hızı ve ısı kapasitesi değerleri değişmektedir. Öncelikle, azalan yoğunlukla ortaya çıkan hidrojen bağı kaybından dolayı (Tassaing ve ark., 2002), SKS ortam koşulları altında polar olmayan bir çözücü gibi davranmaktadır. Yoğunluğa ek olarak, dielektrik sabiti ve ayrışma sabiti oldukça değişkenlik göstermektedir. Suyun dielektrik sabiti 25 MPa'da ve ortam sıcaklığında 80 iken, kritik sıcaklıkta (375 °C'de) yaklaşık 10'a (ortam koşullarında oktanol değerine benzer), 425 °C'de ise 2'ye düşmektedir (benzer ortam koşullarında sikloheksan değerinde). Ortam suyunda çözünür olan inorganik tuzlar gibi çoğu iyonik madde bu durumda çözünmez hale gelmektedir. Fakat, alkanlar ve aromatikler gibi polar özellik göstermeyen organik bileşiklerin bir çoğu SKSO'da tamamen çözünmektedir (Marrone ve Hong, 2009).

Klasik bir SKSO prosesinde; bir organik besleme çözeltisi (sulu veya saf), oksidan (oksijen, hava, peroksit), su ve yardımcı yakıt (gerekirse) ile 375-650 °C aralığında ısıtılır ve 23 - 25 MPa'da basınçlandırılır. Polar olmayan organik bileşikler ve oksijen gibi gazlar bile SKS ile tamamen çözünebilir duruma gelmekte ve organik bileşikler ile oksidanlar arasındaki faz arayüzünün kaybolmasıyla organikler son derece kısa reaksiyon süresinde mineralizasyona uğramaktadır (Wang ve ark., 2011). Bu koşullar altında, organik besleme çözeltisi son ürün olan CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmektedir. Yanma reaksiyonuna birçok açıdan benzerlik göstermesine rağmen, yakma işlemine kıyasla nispeten daha düşük sıcaklıkta, ve CO, dioksinler, NO_x, SO₂ gibi istenmeyen yan ürünlerin oluşmadığı veya daha az oluştuğu bir reaksiyonla sonuçlanmaktadır. Bu reaksiyon sonunda azot esas olarak N₂ veya N₂O'ya oksitlenmektedir. Halojenler, kükürt ve fosfor gibi diğer heteroatomlar ise mineral asitlerine (örneğin HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) dönüşmektedir. Bu asitler, nötralize edilmezlerse, özellikle koşulların subkritik hale geldiği durumlarda reaktör için potansiyel bir korozyon kaynağı olmaktadır (Marrone ve Hong, 2009). SKSO prosesleri ile farklı karakteristik özelliklere sahip atıksuların arıtılabilirlik çalışmaları Çizelge 2.3'de özetlenmiştir. SKSO sürecini etkileyen başlıca parametreler; sıcaklık, basınç, besleme çözeltisi başlangıç konsantrasyonu, oksidan seçimi, reaktör seçimi, reaktörde kalma süresi ve katalizör kullanımıdır.

Sürekli ve kesikli sistemler olmak üzere iki çeşit SKSO prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sürekli SKSO reaktörleri genellikle ucuz bir oksidan kaynağı olarak basınçlı havadan yararlanırken, kesikli reaktörler genellikle oksidan kaynağı olarak sıvı H₂O₂ ile çalıştırılmaktadır (Pinkard ve ark., 2021).

Çizelge 2.3 Farklı atıksu kaynaklarının SKSO prosesi kullanılarak arıtılması üzerine yapılan çalışmalar

Atıksu tipi	Ölçek	pH	Sıcaklık °C	Basınç (MPa)	Süre	Oksidan	Verim	Kaynak
Yüksek konsantrasyonlu atıksu	Pilot		400 - 700	25 - 36	15-60 sn	Hava	%98 KOİ	(Benjumea ve ark., 2017)
Endüstriyel organik atıksular	Lab		400 - 450	25	2-10 sn	O ₂	%33 - %67	(Garcia-Jarana, 2012)
Zeytin işleme atıksuyu, KOİ:61000 mg/L	Lab		400 - 650	10 - 30	5-30 sn	H ₂ O ₂	%99.9 TOK	(Erkonak ve ark., 2008)
Dirençli alkol atıksuyu (KOİ: 60000 mg/L)	Lab	4.5	250 - 400	25	30-120 dk	-----	%75 KOİ %49 Renk	(Kazemi ve ark., 2015)
Zeytin işleme atıksuyu KOİ: 164900 mg/L	Lab	4.7 - 6	380 - 500	25 - 30	1 dk	H ₂ O ₂	%99.9 KOİ	(Rivas ve ark., 2001)
Sızıntı Suyu	Lab		250 - 500	10 - 35	2-18 dk	H ₂ O ₂	KOİ: %98, DEHP: %100, Alkilfenol:%96	(Ates ve Argun, 2021)

*DEHP: Di-(2-etilhekzil)ftalat; TOK: Toplam organik karbon; Lab: Laboratuvar

2.3. Yanıt Yüzeyi Yöntemi

Yanıt yüzeyi yöntemi (YYY), yanıt optimizasyonu için bir sonucun birden çok bağımsız parametreden etkilendiği, incelemeyi ve problem modelini destekleyen sayısal ve aritmetik yaklaşımların bir araya geldiği bir araç olarak bilinir. 1951 yılında Box ve Wilson tarafından kimyasal reaksiyonların istenilen düzeyde optimize edilebilmesi amacıyla geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Bu metod proses değişkenleri ve bağımsız değişkenlerden oluşmaktadır. YYY, birçok parametreden etkilense bile, amacı sonucu optimize etmek olan deneylerin modellenmesi ve analizi için kullanılacak hem istatistiksel hem de matematiksel teknikleri içermektedir (Salini ve ark., 2022). Bu yöntem sayesinde, tüm bağımsız değişkenlerin süreç üzerindeki etkisi göz önünde bulundurularak tipik bir süreç için matematiksel bir model oluşturulabilir (Mhers ve Montgomery, 2016). YYY, yeni ürünlerin tasarımı, geliştirilmesi, formülasyonu veya mevcut bir ürünün yeniden formülasyonu gibi süreçleri optimize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin kullanılması, hızlı ve ekonomik yolla mümkün olan en iyi yanıtı elde etmek için bağımsız değişkenlerin optimizasyon seviyesini sağlamaktadır (Kibar ve ark., 2016). Bu yöntem çok değişkenli denklemleri çözmek ve

karmaşık etkilerin varlığında faktörlerin göreceli önemini aynı anda değerlendirmek için uygun şekilde tasarlanmıştır. YYY'nin nihai amacı, sistem için optimum çalışma koşullarını veya çalışma özelliklerini karşılayan bölgeyi belirlemektir (Rolz, 1996; Wu ve ark., 2010). YYY, deneysel tasarımlardaki deney sayısının azaltılması ile maliyet, zaman, iş gücü gibi kavramların daha verimli kullanılabilmesini sağlamaktadır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Numune temini ve kullanılan kimyasallar

Konsantre meyve suyu üretimi gerçekleştirilen 3 farklı fabrikanın ultra filtrasyon (UF) veya dekantör ünitesi çıkışındaki bağlantı noktasından (atıksu hattına karışmadan önce) atıksu numuneleri temin edilmiştir. NKA, PKA ve VKA Akdeniz bölgesinde bulunan Anadolu Etap A.Ş.'ye ait Mersin ve Isparta fabrikasından, EKA ise İç Anadolu bölgesinde bulunan Döhler Gıda San. A.Ş.'ye ait Karaman fabrikasından alınmıştır. Numune alım zamanlarının belirlenmesinde işlenen ürün ile ilgili üretimin pik yaptığı dönem olmasına özen gösterilmiştir. Alınan numuneler (Şekil 3.1) laboratuvara kadar +4 °C'de taşınmış, deneysel çalışmalara kadar +4 °C'de veya uzun süre bekleyecekse -20 °C'de muhafaza edilmiştir. Deneyselerde oksidan olarak hidrojen peroksit (Tekkim), katalizör olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), pH ayarlaması için NaOH veya HCl (Merck), kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Meyve suyu konsantresi üretiminde oluşan atıksu örnekleri; (a) NKA, (b) PKA, (c) VKA, (d) EKA

3.2. Deneysel çalışmalar

3.2.1. Geleneksel parametrelerin analizi

Atıksuların karakteristik özelliklerinin ve arıtma verimliliğinin belirlenebilmesi için yapılan KOİ, BOİ, fosfat fosforu (PO₄-P), AKM ve yağ&gress analizleri standart yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Toplam azot (TN) ölçümleri LCK238 kodlu kit (Hach Lange) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TFM içeriği Folin-Ciocalteu metodu ile (Singleton ve ark., 1999), absorbans taramaları (436 nm, 525 nm ve 620 nm dalgaboylarında) morötesi-görünür ışık spektrofotometresi ile (Hach Lange DR 5000 UV-Vis cihazı) ölçülmüştür. İletkenlik ve pH ölçümleri ise WTW Multi 340i cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. Toplam fenolik madde (TFM) analizi

Numunelerde TFM içeriğinin belirlenebilmesi için kullanılan Folin-Ciocalteu metodu aşağıdaki işlemlerden sonra eşdeğer gallik asit olarak (mg GAE/L) hesaplanmıştır (Singleton ve ark., 1999). İlk olarak; farklı konsantrasyonlarda (0 - 15 mg/L) gallik asit çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (R²: 0.994). Analizlerde 1580 µL metanol/su karışımı üzerine 20 µL numune/standart ve 100 µL Folin-Ciocalteu çözeltisi eklenerek 5 dakika beklenmiştir. Daha sonra 300 µL %20'lik sodyum karbonat çözeltisi eklenerek çözelti 2 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti şişelerinin ağzı kapatılarak, karanlık ortamda 90 dakikaya bekletilmiş, 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiş ve 765 nm dalgaboyundaki absorbansları spektrofotometre ile ölçülmüştür.

3.2.1.2. Atıksuların farklı dalga boylarındaki absorbanslarının belirlenmesi

Meyve işleme endüstrisinden kaynaklı atıksular işlenen ürünün karakterinden dolayı Şekil 3.1'de gösterildiği gibi renkli bir görünüme sahiptir. Bu atıksulardaki renk içerikleri morötesi-görünür ışık spektrofotometresi (UV-Visible, DR 5000, Hach) cihazı ile 200 - 700 nm dalgaboylarında absorbans (soğurma) taramaları yapılarak ölçülmüştür. 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalgaboylarındaki soğurma değerleri kullanılarak Eşitlik 3.1'e göre giderim verimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Renk giderimi (\%)} = \frac{(\text{Abs}_{\text{Atıksu}} - \text{Abs}_{\text{Numune}})}{\text{Abs}_{\text{Atıksu}}} * 100 \quad (3.1)$$

3.2.2. İleri oksidasyon proseslerinin uygulanması

3.2.2.1. Fenton oksidasyon deneyleri

Atıksuların pH değerleri literatürde FO için belirlenen optimum pH aralığında (2-5) olmasından dolayı kendi pH'larında arıtılabilirlik çalışmalarına tabi tutulmuştur (Kang ve Hwang, 2000). Tüm analizler 500 mL'lik cam beherlerde, 200 mL numune hacimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz basamakları aşağıda tanımlanmıştır.

1. Aşama: Sisteme önce $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sonra H_2O_2 ilavesi
2. Aşama: Farklı sürelerde (Çizelge 3.1-3.3) oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi
3. Aşama: NaOH ile pH'ı 7-8 aralığına getirme (10 N NaOH)
4. Aşama: 2 saat çökelmesini bekleme ve üst fazdan su alımı
5. Aşama: Kaba filtreden süzme ve analizler

3.2.2.2. Ozon oksidasyon deneyleri

Tez kapsamında kullanılan ozonlama düzeneği; oksijen zenginleştirme, ozon jeneratörü, temas reaktörü ve potasyum iyodür (KI) yıkama şişelerinden oluşmaktadır. Gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında, atıksuların pH değerleri ilk olarak Çizelge 3.4'de verilen aralıklarda ayarlanmış ve 500 mL reaktör içerisine konulmuştur. Daha sonra, yıkama şişeleri %10'luk KI ile doldurulmuş ve hava akış hızı ile akım şiddeti ayarlanarak sistem çalıştırılmış ve analizler reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ozon jeneratörünün O_3 üretim kapasitesi 13 g/sa'dir. Oksidasyona girmeyen O_3 , %10'luk KI çözeltisi kullanılarak volumetrik olarak ölçülmüştür. Laboratuvar ölçekli ozon cihazının görüntüsü Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Ozonlama sisteminin şematik görüntüsü: (a) kuru hava ve O₂ zenginleştirme ünitesi, (b) ozon jeneratörü, (c) temas reaktörü, (d) KI yıkama şişesi

3.2.2.3. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) deneyleri

Deneylerde kullanılan SKSO cihazı 300 mL reaktör hacmine sahip olup kesikli veya sürekli olarak çalıştırılabilmektedir (Biosan, Türkiye). Sıcaklık değeri 500 °C'ye ve basınç değeri 35 MPa'ya kadar yükseltilebilmektedir. Gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında, Çizelge 3.5'te verilen oksidan eşdeğeri (DOD) oranları sağlanacak şekilde H₂O₂ ve atıksu numunelerinin yüksek basınç pompası vasıtasıyla ön ısıtma ünitesine geçişi sağlanmış ve reaktör içerisine aktarılmıştır. 375 °C reaktör sıcaklığı ve 22.1 MPa basınç altında Çizelge 3.5'te verilen süreler kadar oksidasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaktörden çıkan arıtılmış su bir ısı eşanjöründe soğutulmuş, 100 µm gözenek çaplı metal bir filtreden geçirilmiştir. Bu işlemde sonra geri basınç regülatörü ile basınç düşürülerek separatör yardımıyla gaz ve sıvı ürünlere ayrılması sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli SKSO cihazının görüntüsü Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. SKSO cihazının görüntüsü

3.2.3. Oksidasyon çalışmaları için deney şartlarının tasarımı

Deney setlerinin tasarımı kemometrik yaklaşımlarla Design Expert (versiyon 11, deneme sürümü) programı kullanılarak merkezi kompozit tasarıma göre yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarım bir 2^k faktöriyel dizayndır. Burada k-faktörü seviyeleri -1 ve +1 değerleri olarak kodlanmaktadır. Merkez noktaları ($n_c \geq 1$) sıfır değeri olarak kodlanır ve her tasarım değişkeninin ekseninde tasarım merkezinden $\pm\alpha$ uzaklıkta iki eksen noktası bulunur. Tasarım noktalarının toplam sayısı, $N = 2^k + 2k + n_c$ formülü uyarınca hesaplanmaktadır (García ve ark., 2000).

Her bir oksidasyon işlemi için değişkenler ve bunların deneysel çalışma aralıkları Çizelge 3.1’de özetlenmiştir. Atıksuyun KOİ’sine göre oksidan dozunun belirlenmesinde kullanılan DOD parametresi Eşitlik 3.2’ye göre hesaplanmıştır (Ateş ve Argun, 2021).

$$\text{DOD} = \text{Oksidanın kimyasal eşdeğeri} / \text{atıksu KOI'sinin kimyasal eşdeğeri} \quad (3.2)$$

Deney tasarımında belirlenen DOD oranları üzerinden oksidan dozu (H_2O_2) hesaplanmış ve yine tasarımda belirlenen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranlarını (FO için) sağlamak üzere gerekli olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarı hesaplanarak kullanılmıştır. Deney tasarımının öngördüğü koşullar altında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve istatistiksel olarak değişkenlerin sonuçlar üzerinde çoklu etkilerinin anlamlılık seviyeleri ve hedef değerler altında optimum koşullar belirlenmiştir. Değişkenler ile sonuçlar arasındaki istatistiksel ilişki ANOVA testi ile incelenmiştir. Sonuçlar arasında anlamlı fark olduğunun kabul edilmesi için p değerinin < 0.05 olması istenmiştir.

FO deneylerinde PKA için 20 deney; EKA, VKA, NKA için ise toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3).

Çizelge 3.1. İOP çalışmaları için kullanılan değişken aralıkları (merkezi kompozit tasarım)

Proses	Değişkenler	Semboller	Değişkenlerin Kodları				
			min.	-1	0	1	mak.
Fenton oksidasyonu	Oksidan eşdeğeri (DOD)	A	0.24	0.5	1.25	2	2.26
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (mol/mol)	B	3	10	30	50	57
	Reaksiyon süresi (dk)	C	1.2	10	35	60	69
Ozon oksidasyonu	Reaksiyon süresi (dk)	A	5.5	20	55	90	105
	pH	B	4.1	5	7	9	9.8
SKSO	Oksidan eşdeğeri (DOD)	A	0.6	1	2	3	3.4
	Reaksiyon süresi (dk)	B	3	5	10	15	17

*min: en küçük değer; mak: maksimum/en yüksek değer

Çizelge 3.2. PKA'nın FO ile arıtımı için belirlenen deney şartları

Deney Sırası	Reaksiyon süresi (dk)	H_2O_2 (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
1	2.1	15000	1500	30
2	10	25000	2500	10
3	10	5000	2500	10
4	10	5000	500	50
5	10	25000	500	50
6	35	15000	1500	30
7	35	1839	1500	30
8	35	15000	2816	3
9	35	15000	1500	30
10	35	15000	1500	30
11	35	15000	1500	30
12	35	15000	1500	30
13	35	15000	183	57

Çizelge 3.2. (devamı) PKA'nın FO ile arıtımı için belirlenen deney şartları

Deney Sırası	Reaksiyon süresi (dk)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
11	35	15000	1500	30
12	35	15000	1500	30
13	35	15000	183	57
14	35	15000	1500	30
15	35	28160	1500	30
16	60	5000	2500	10
17	60	5000	500	50
18	60	25000	2500	10
19	60	25000	500	50
20	68	15000	1500	30

Çizelge 3.3. EKA, VKA, NKA'nın FO ile arıtımı için belirlenen deney şartları

Deney Sırası	DOD	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (mol/mol)	Reaksiyon Süresi (dk)
1	1.25	30	1.2
2	2	50	10
3	0.50	50	10
4	0.50	10	10
5	2	10	10
6	1.25	57	35
7	1.25	3	35
8	1.25	30	35
9	2.26	30	35
10	1.25	30	35
11	0.24	30	35
12	1.25	30	35
13	0.50	10	60
14	2	10	60
15	0.50	50	60
16	2	50	60
17	1.25	30	69

OO ile arıtım çalışmalarındaki deneyler için pH ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak belirlenmiş ve toplam 11 deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. EKA, VKA, PKA ve NKA'nın OO ile arıtımı için belirlenen deney şartları

Deney Sırası	pH	Reaksiyon süresi (dk)
1	7	5.5
2	5	20
3	9	20
4	4.2	55
5	7	55
6	9.8	55
7	7	55
8	7	55
9	9	90
10	5	90
11	7	105

SKSO deneyleri için DOD ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak belirlenmiş ve 11 deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. EKA, VKA, PKA ve NKA'nın SKSO ile arıtımı için belirlenen deney şartları

Deney Sırası	Reaksiyon süresi (dk)	DOD
1	2.9	2
2	5	3
3	5	1
4	10	3.4
5	10	2
6	10	0.6
7	10	2
8	10	2
9	15	3
10	15	1
11	17.1	2

3.2.4. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi

Ham atıksu numunelerinde ve her bir arıtma işleminden sonra, KOİ analiz sonuçlarına göre en iyi ve en kötü verime sahip numunelerde, metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerde ICP-OES Agilent 720 marka cihaz kullanılmıştır. ICP cihazının çalışma şartları şu şekilde olmuştur; RF gücü: 1200W, dedektör: CCD, nebulizer gaz akış hızı: 1.0 ml min⁻¹, plazma gazı (argon) akış hızı: 15 ml min⁻¹. ICP analizlerinde EPA 6020A metodu uygulanmıştır.

3.2.5. Maliyet Analizi

Deney setlerinde harcanan kimyasallar ve elektrik sarfiyatları üzerinden arıtma maliyetleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada, FO için kullanılan kimyasallar ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 ve NaOH); OO ile arıtım çalışmalarında pH ayarlanması için sarf edilen kimyasal (NaOH) ve ozon cihazının elektrik sarfiyatı; SKSO prosesinde ise DOD ayarlamak için kullanılan kimyasal (H_2O_2) ve SKSO cihazının harcamış olduğu elektrik sarfiyatları kullanılarak maliyet analizleri gerçekleştirilmiştir.

OO ve SKSO için spesifik enerji tüketim değerleri (SET) atıksudaki 1 kg KOİ 'nin arıtımı için gereken elektrik enerjisini (kWh/kg) ifade edecek şekilde eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır (Güven ve ark., 2012).

$$\text{SET} = (P \times t) / (V \times \text{KOİ}_{\text{giderilen}}) \quad (3.3)$$

Formülde geçen P, t, V, $\text{KOİ}_{\text{giderilen}}$ parametreleri sırası ile ortalama güç (kW), reaksiyon süresi (dk), arıtılan atıksu hacmi (L) ve arıtma işlemi ile giderilen KOİ konsantrasyonunu (kg/L) ifade etmektedir. Oksidasyon deneyleri için işletme maliyeti Eşitlik 3.4 kullanılarak giderilen 1 kg KOİ için hesaplanmıştır ($\text{€/kg KOİ}_{\text{giderilen}}$).

$$\text{İşletme maliyeti (€/kg KOİ)} = [(X_{\text{kim}} \times \text{Bf}_{\text{kim}}) / (V_a \times \text{KOİ}_{\text{giderilen}})] + (\text{SET} \times \text{Bf}_{\text{enerji}}) \quad (3.4)$$

Formülde geçen X: harcanan kimyasalın miktarını (L veya kg), Bf: kimyasalın veya elektrik enerjisinin birim fiyatını (€/L , €/kg veya €/kWh), V_a : arıtılan atıksu hacmini (L), $\text{KOİ}_{\text{giderilen}}$: arıtma işlemi ile giderilen KOİ konsantrasyonunu (kg/L) ifade etmektedir.

Deney setlerinde optimum koşullar için belirlenen Fe^{2+} ile H_2O_2 konsantrasyonu ve pH ayarlaması için sarf edilecek kimyasalların birim fiyatları internetten alınmıştır (alibaba.com). Kimyasal fiyatlarında endüstriyel uygulamalar ve 25 tondan fazla sipariş için geçerli fiyatlar baz alınmıştır. Elektrik maliyeti için sanayi bölgelerindeki birim fiyat dikkate alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan meyve konsantresi üretiminden kaynaklı UF/dekantör atıksuların bazı geleneksel parametreler açısından karakterisasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre meyve suyu konsantresi üretiminden kaynaklanan atıksuların yüksek kirletici yüküne sahip oldukları görülmektedir. AKM, yağ ve gres, TKM içeriklerinin işlenen meyvelerin posalı yapısından kaynaklı olarak oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca, biyolojik atıksu arıtmada oldukça yüksek öneme sahip BOİ/KOİ oranı NKA, PKA, VKA ve EKA için sırasıyla 0.63, 0.6, 0.5 ve 0.39 olarak bulunmuştur. FO için atıksudaki Fe(II) konsantrasyonu önemli olduğundan, ham atıksularda Fe²⁺ analizi yapılmış ve sadece NKA’da eser miktarda tespit edilmiştir. Fenton ve SKSO deneylerinde atıksu numuneleri kendi pH değerlerinde çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. Meyve konsantresi üretiminden kaynaklı atıksuların fizikokimyasal özellikleri

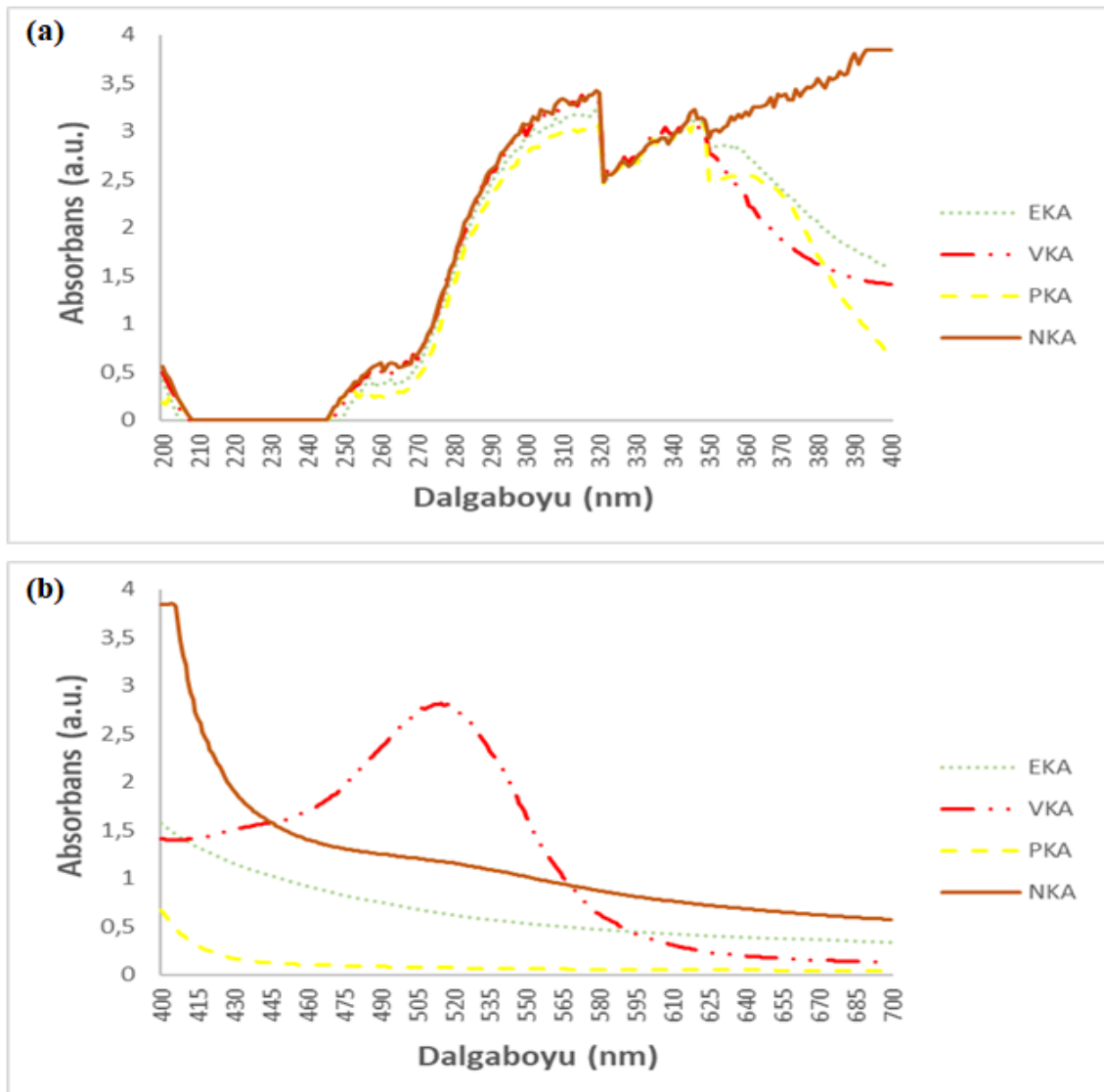
Parametre	Atıksu Türleri				Deşarj Standardı (DS)		
	NKA	PKA	VKA	EKA	DS-1	DS-2	DS-3
KOİ, mg/L	13284	16484	21500	172800	150	400	4000
BOİ, mg/L	8500	10000	10750	67500	-	-	-
AKM, mg/L	21616	900	10600	5700	200	200	500
İletkenlik, mS/cm	0.85	1.38	0.79	2.49	-	-	-
pH	3.50	4.27	3.85	4.24	6-9	6-9	6.5-10
TFM, mg GAE/L	568	440	778	1476	-	-	20**
Toplam Fosfor, mg/L	29.8	14.4	38.66	21.6	-	2	10
Toplam Azot, mg/L	32.6	94.9	60	333.5	-	20*	40
Yağ ve gres, mg/L	19900	2130	6200	16450	-	20	250
TKM, mg/L	23510	5800	15800	136600	-	-	-
Fe ²⁺ (mg/L)	1.22	TE	TE	TE	-	10	-

TE: Tespit edilemedi; DS: deşarj standardı; DS-1: SKKY Tablo 5.9; DS-2: SKKY Tablo 19; DS-3: SKKY Tablo 25; * TKN cinsinden; ** fenol cinsinden

Meyve endüstrisinden kaynaklı atıksular için deşarj kriterleri tesisin bulunduğu yere göre Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin farklı standartlarına göre değerlendirilebilmektedir (SKKY, 2004). Deney sonuçlarının karşılaştırılması amacı ile SKKY Tablo 5.9 (Gıda sanayii; sebze, meyve yıkama ve işleme tesisleri), Tablo 19 (Karışık endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj standartları) ve Tablo 25 (Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları) dikkate alınmıştır (Çizelge 4.1). Bu standartlara göre alıcı ortama deşarj kriterleri sırasıyla KOİ için 150

mg/L, 400 mg/L, 4000 mg/L; AKM için 200 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L ve pH için 6-9 olması istenmektedir. Çizelge 4.1'den görülmektedir ki, tüm atıksularda pH değerleri oldukça düşüktür. AKM bakımından ise Tablo 5.9 ve Tablo 19'a göre tüm atıksu numuneleri yüksek, Tablo 25'e göre sadece VKA deşarj kriterlerini sağlamaktadır.

Atıksularda renk içeriklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen 200 – 700 nm dalgaboylarındaki absorbansları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. En yüksek absorbans değerleri UV bölgesinde PKA, VKA ve EKA için sırası ile 320, NKA için 400 nm dalga boyunda, görünür ışık bölgesinde NKA, PKA, VKA ve EKA için sırası ile 404, 400, 515 ve 400 nm dalga boylarında gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Konsantre meyve suyu üretimden kaynaklı atıksularının (a) UV, (b)görünür bölge spektrumları

4.1. Fenton Oksidasyonu (FO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği

4.1.1. Fenton oksidasyonu ile KOİ ve BOİ giderimi

FO ile arıtım çalışmalarında KOİ giderim verimleri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %12 - %99, %14 - %99, %10 - %71, %35 - %98 arasında bulunmuştur (Şekil 4.2 a, g, d, i). EKA ve NKA numunelerinde KOİ'ye göre hesaplanan stokiyometrik oranın üzerindeki oksidan dozlarında ($DOD > 1$) tüm H_2O_2/Fe^{2+} oranları ve kısa reaksiyon süresinde bile (10 dk) yüksek giderim verimi (%99) gözlenmiştir (Şekil 4.2 a ve b). DOD değeri azaldıkça benzer KOİ giderim verimi elde edebilmek için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur (Şekil 4.2 b). Ayrıca düşük H_2O_2 dozu ve Fe^{2+} dozu ile yapılan çalışma setlerinde reaksiyon süresi arttıkça (10 dk'dan 60 dk'ya) KOİ giderim verimi %12'den %50'ye yükselmesine rağmen yüksek DOD değerlerine göre daha düşük giderim görülmüştür.

VKA numunelerinde DOD stokiyometrik oranın altındaki oksidan dozlarından ($DOD < 1$) stokiyometrik oranın üzerindeki oksidan dozlarına ($DOD > 1$) yükselmesiyle KOİ giderim veriminin %14'ten %99'a arttığı tespit edilmiştir. Yüksek DOD ve kısa reaksiyon süresinde (15 dk) bile oldukça yüksek KOİ giderim verimi gerçekleşmiştir (Şekil 4.2 d, e). H_2O_2/Fe^{2+} oranının düşük seçilmesi durumunda ise yüksek KOİ giderim verimi elde edebilmek için daha uzun reaksiyon sürelerine (40 dk) ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 4.2 e). Yüksek oksidan dozu ($DOD: 2$) ve düşük H_2O_2/Fe^{2+} (10 mol/mol) oranında giderim veriminin reaksiyon süresinin uzamasıyla %83'den %92'ye arttığı görülmüştür (Şekil 4.2 e). $DOD: 1.25$ seçilmesi durumunda ise reaksiyon süresinin 1.2 dk'dan 35 dk'ya yükselmesi ile KOİ giderim veriminin %44'den %92'ye arttığı fakat reaksiyon süresinin 68 dk'ya çıkarılması durumunda ise giderim veriminde herhangi bir artış olmadığı belirlenmiştir.

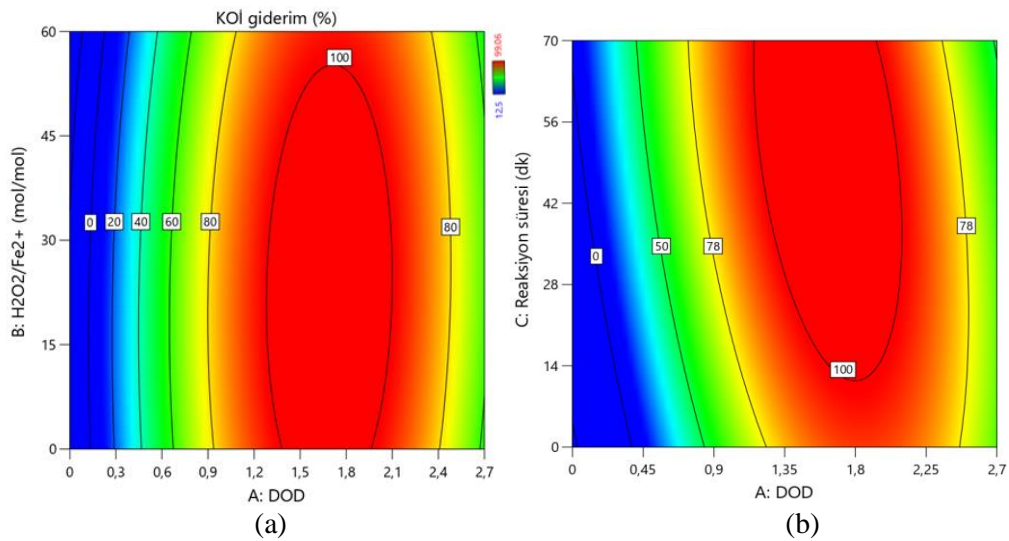
PKA numunelerinde H_2O_2 konsantrasyonu stokiyometrik değer üstünde gerçekleştirilen çalışmalarda KOİ giderim veriminin %71 iken, stokiyometrik değerde gerçekleştirilen çalışmalarda verimin düştüğü (%52'ye) görülmüştür. Stokiyometrik oranın altındaki oksidan dozlarında ise %52'den %45'e düştüğü tespit edilmiştir. Sabit H_2O_2 konsantrasyonunda; reaksiyon süresinden bağımsız olarak, Fe^{2+} konsantrasyonunun çok düşük ya da çok yüksek olması durumunda KOİ giderim verimlerinin düştüğü (%14 - %40) belirlenmiştir (Şekil 4.2 i). Yüksek H_2O_2 dozları ve

orta Fe^{2+} durumunda ise yüksek giderim verimi elde edebilmek için uzun reaksiyon sürelerine (50 dk) ihtiyaç duyulmaktadır.

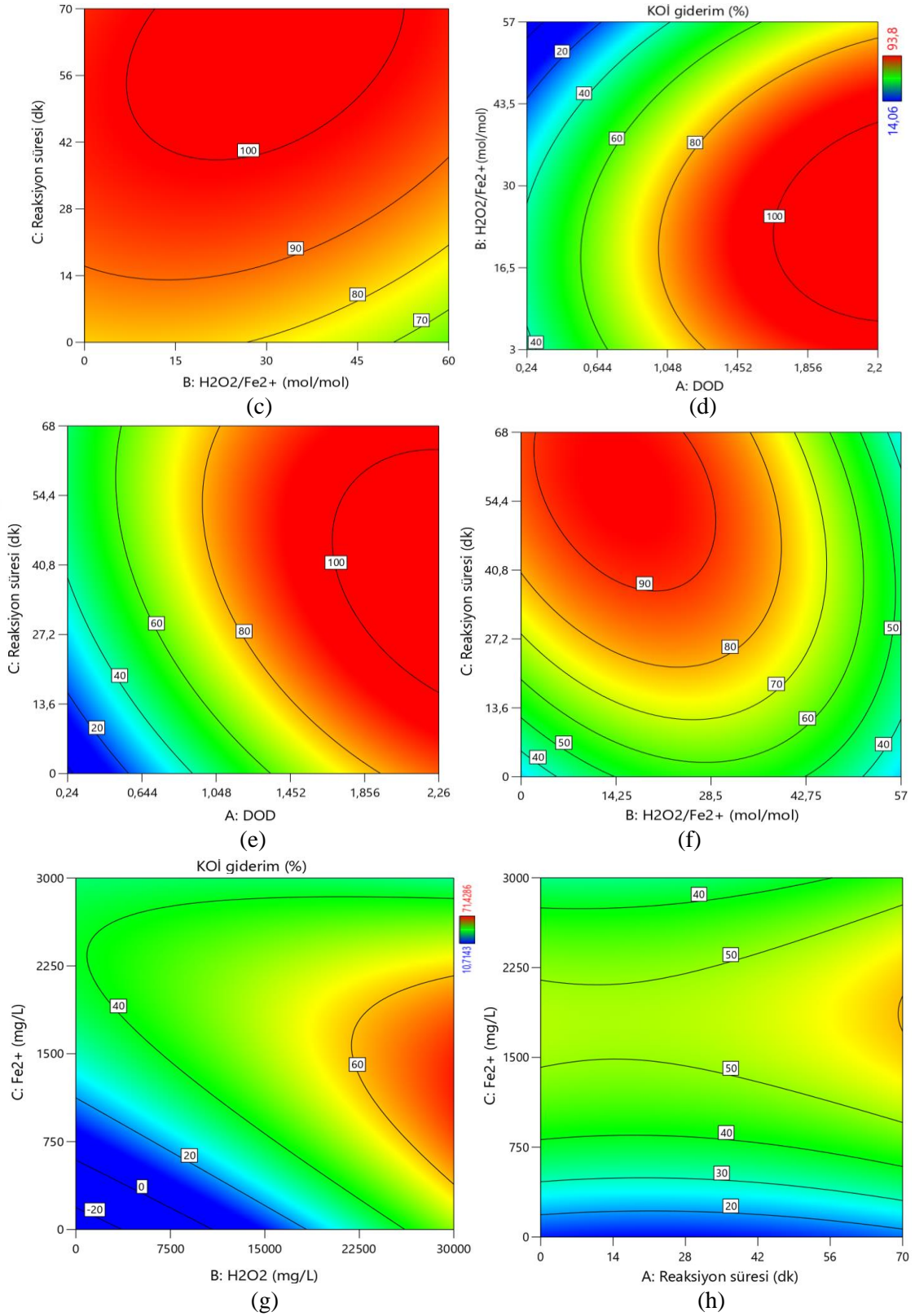
NKA numunelerinde ise H_2O_2/Fe^{2+} oranı ile DOD değerinin KOİ giderim verimine etkisi birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 4.2 i); sabit H_2O_2/Fe^{2+} oranında DOD değerinin 0.5'den 1.25'e yükseldiğinde KOİ giderim veriminin %35'den %75'e, DOD 1.25'den 2'ye yükseldiğinde ise %75'den %99'a arttığı görülmektedir. Tüm DOD değerlerinde reaksiyon süresinin uzamasıyla KOİ giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.2 k).

FO ile arıtılabilirlik çalışmalarındaki KOİ gideriminde EKA, PKA ve NKA numunelerinde reaksiyon ortamında Fe^{2+} konsantrasyonunun çok düşerek H_2O_2/Fe^{2+} oranının 50'nin üzerine çıkması veya Fe^{2+} konsantrasyonunun çok yükselmesi ile H_2O_2/Fe^{2+} oranının 3'ün altına inmesi durumlarında KOİ giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak; yetersiz katalizör konsantrasyonunda reaksiyon ortamında $\bullet OH$ oluşumunun azalması gösterilebilir. Benzer şekilde, reaksiyon ortamında fazla miktarda bulunan Fe^{2+} iyonu radikal süpürücü olarak hareket ederek $\bullet OH$ ile reaksiyona girip oksidan etkisini düşürmektedir (Eşitlik 2.4) (Barbusinski, 2004). Bu durum oksidasyon veriminin düşmesine sebep olmaktadır.

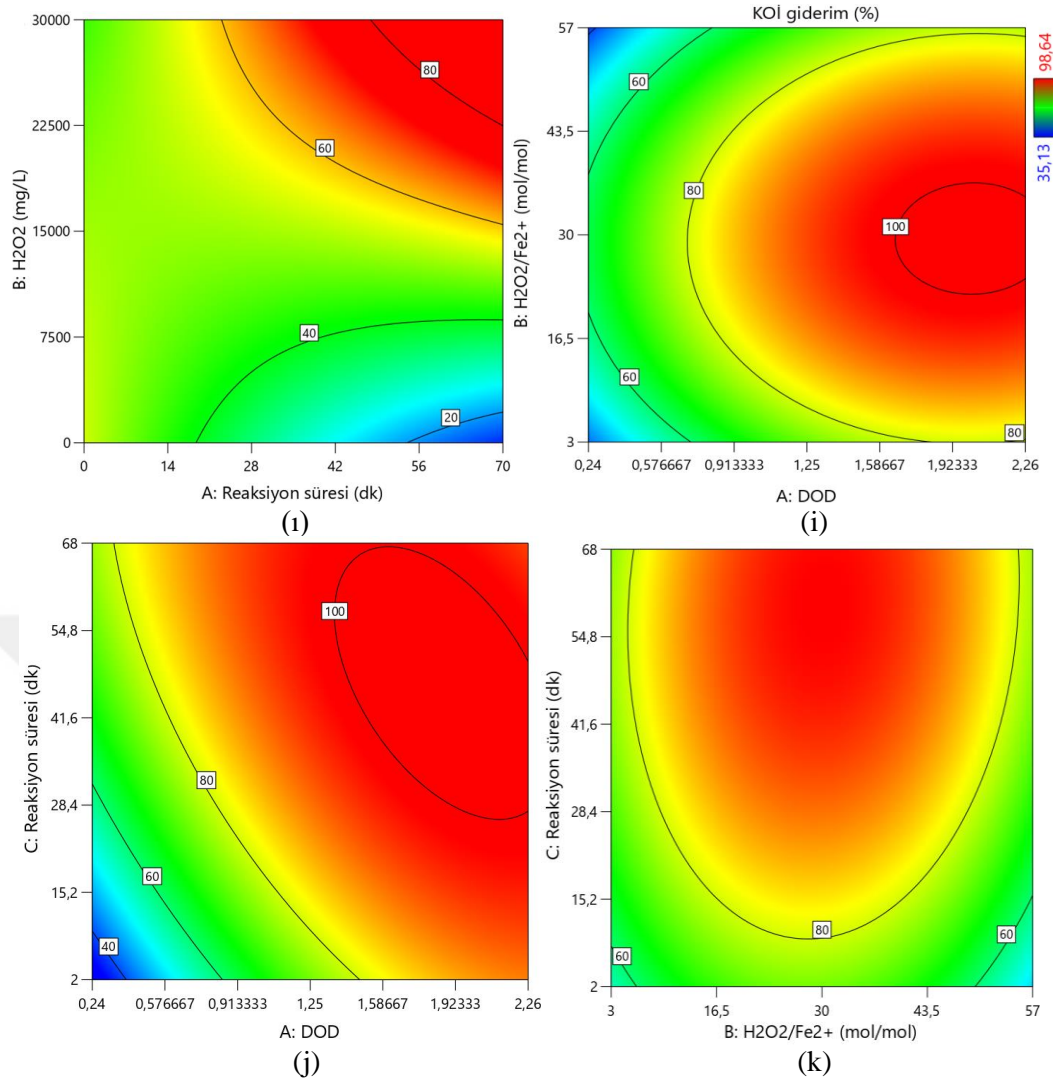
VKA ve PKA numunelerinde stokiyometrik oranın üzerindeki oksidan dozunda KOİ'nin düşük olmasının sebebi; reaksiyon ortamında H_2O_2 konsantrasyonunun çok fazla artması ile $\bullet OH$ üzerindeki süpürücü etkinin artması ve oksidasyon veriminin yavaşlamasıdır (Eşitlik 2.10) (Guo ve ark., 2010).



Şekil 4.2. FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi, (b) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.2. (devamı) FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (c) EKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) VKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi, (e) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (f) VKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (g) PKA için H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi, (h) PKA için Fe^{2+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.2. (devamı) FO ile artırılabilirlik çalışmalarında KOİ giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (i) PKA için H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi, (j) NKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi, (k) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (k) NKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi

FO ile artırım sonrası en yüksek KOİ giderim verimi elde edilen deney setlerinde BOİ analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 FO sonrası en yüksek KOİ giderim verimi gösteren deney setlerinde BOİ/KOİ oranları

Atıksu türü	Deney Koşulları	BOİ konsantrasyonu (mg/L)		BOİ/KOİ oranı	
		Atıksu	Arıtılmış Su	Atıksu	Arıtılmış Su
EKA	DOD: 1.25, H_2O_2/Fe^{2+} oranı: 56, reaksiyon süresi: 35 dk	67500	800	0.39	0.49
VKA	DOD: 1.25, H_2O_2/Fe^{2+} oranı: 30, reaksiyon süresi: 35 dk	10750	940	0.5	0.55
PKA	H_2O_2 : 2500 mg/L, Fe^{2+} : 2500 mg/L, reaksiyon süresi: 60 dk	10000	2400	0.6	0.51
NKA	DOD: 2, H_2O_2/Fe^{2+} oranı: 50, reaksiyon süresi: 60 dk	8500	330	0.63	0.69

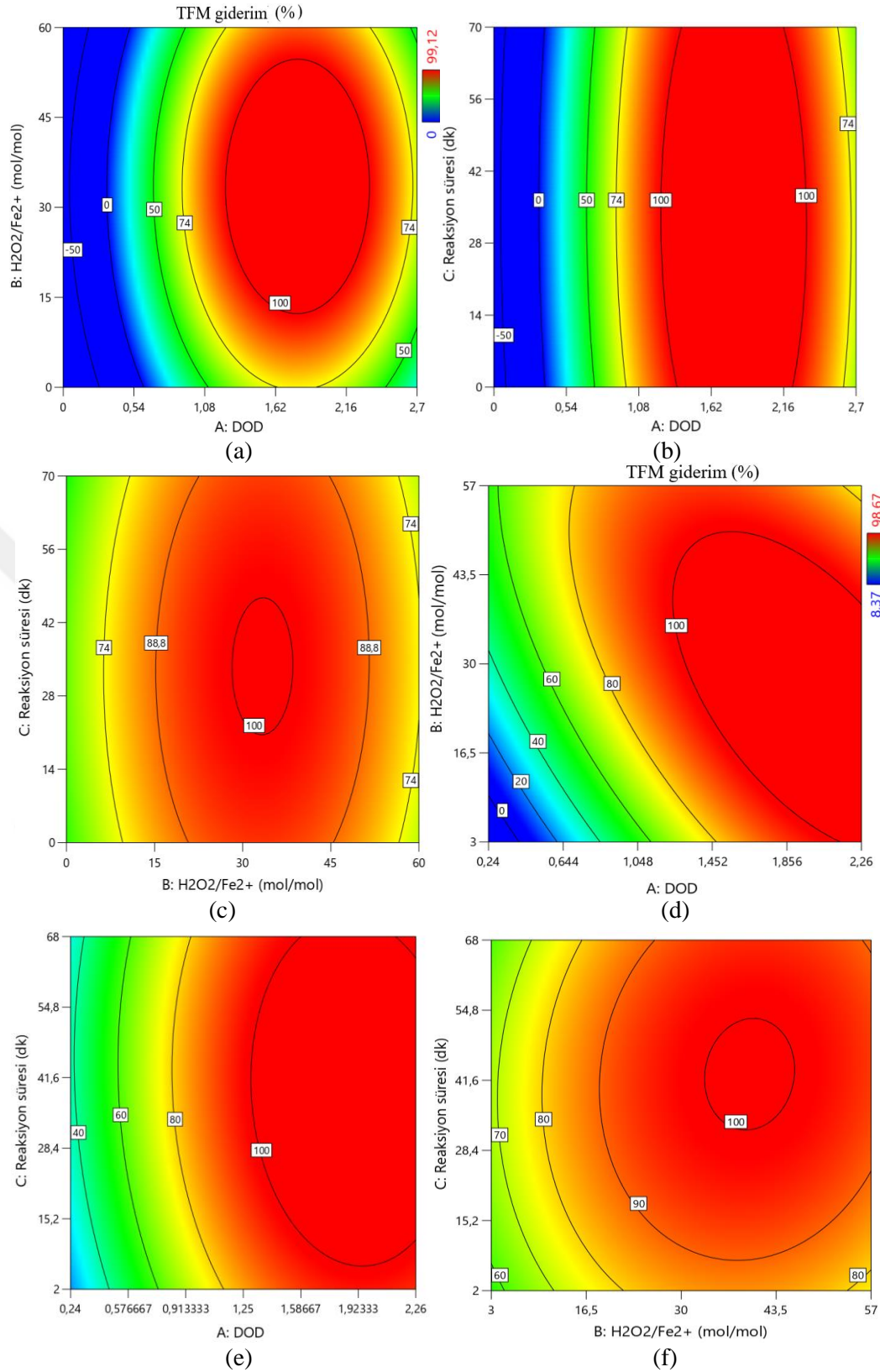
Çizelge 4.2'den görülmektedir ki, EKA, VKA, NKA ile arıtılabilirlik sonrasında BOİ/KOİ oranı yükselmiştir. Bu durum atıksu içerisindeki kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin arttığının göstergesidir.

4.1.2. Fenton oksidasyonu ile TFM giderimi

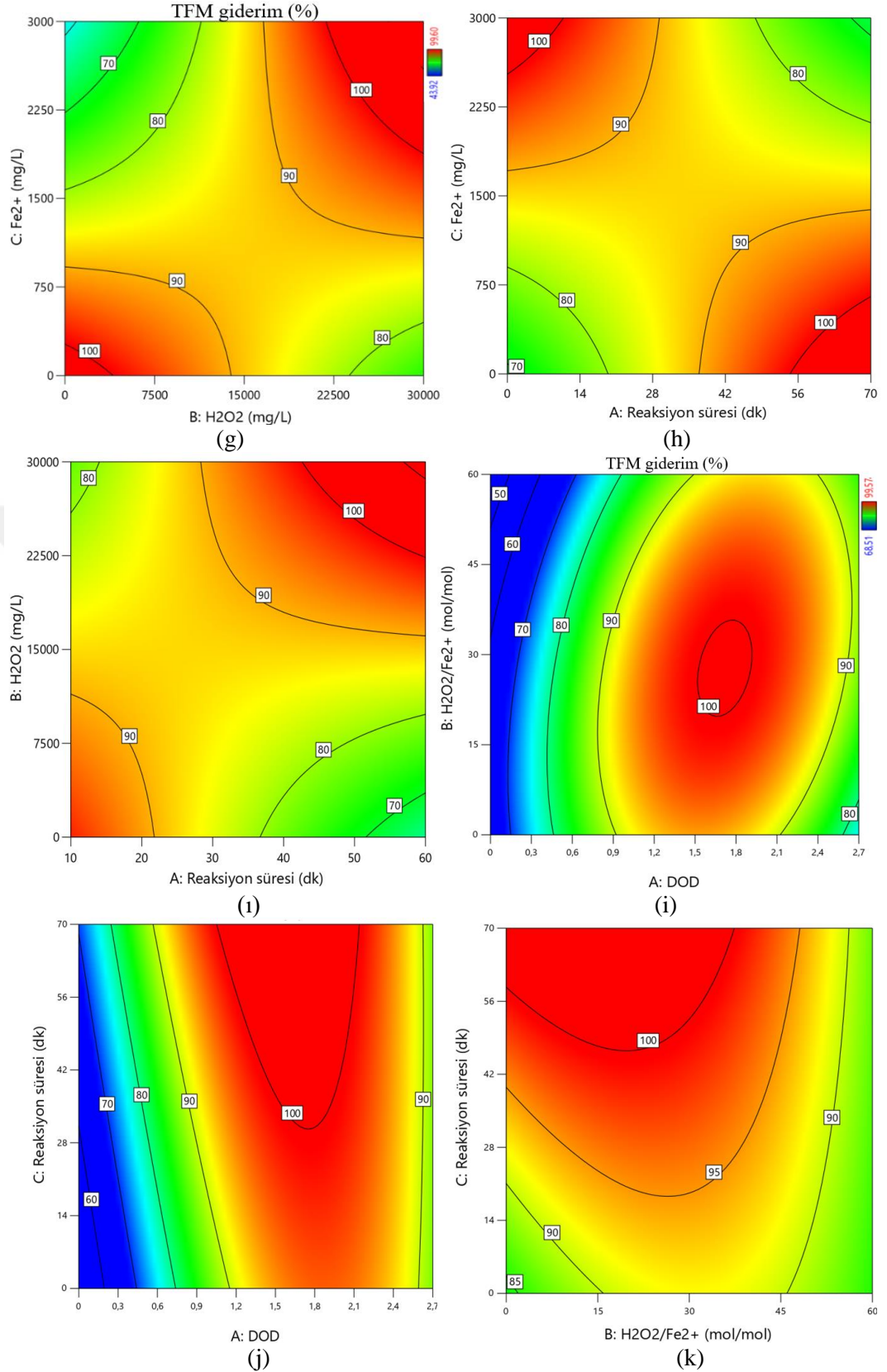
FO ile arıtım çalışmalarında EKA, VKA, PKA ve NKA için TFM giderim verimleri sırasıyla %0 - %99, %8 - %98, %43 - %99, %68 - %99 arasında elde edilmiştir (Şekil 4.3 a, g, d, i). Tüm atıksu numunelerinde diğer değişkenlerden bağımsız olarak yüksek DOD değeri kullanılarak gerçekleştirilen deney setlerinde %95'in üzerinde TFM giderim verimi gözlenmiştir. Trapido ve ark., (2017) benzer şartlardaki H_2O_2 ve Fe^{2+} oranlarında atıksulardan 30 dk reaksiyon süresi sonunda %100 TFM giderimi sağladıklarını belirtmişlerdir. FO ile TFM giderimi üzerine Kang ve ark. (2002) gerçekleştirdikleri kinetik çalışmalar sonucunda Fe^{2+} konsantrasyonunun anahtar rol oynadığı ortaya konmuştur.

Sabit DOD (orta nokta: 1.25) ve H_2O_2/Fe^{2+} oranı: 3'de TFM giderim veriminin EKA'da %57'ye, VKA'da %76'ya, PKA'da %23'e, NKA'da ise %60'a düştüğü görülmüştür (Şekil 4.3 a, g, d, i). Bunun sebebi olarak, yüksek Fe^{2+} iyonu varlığında, süpürme etkisi ile $\bullet OH$ 'nin hidroksit iyonuna dönüşmesi olduğu tahmin edilmektedir (Khan ve ark., 2021). Sabour ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada, H_2O_2/Fe^{2+} oranı 4.5'ten daha düşük seçildiğinde Fe^{2+} 'nin $\bullet OH$ üzerindeki artan süpürücü etkisinden dolayı daha düşük bir oksidasyon verimi elde etmişlerdir.

Stokiyometrik orandan daha düşük oksidan dozu ($DOD < 1$) ile gerçekleştirilen deney setlerinin tamamında giderim gerçekleşmemiş, DOD 0.24'e düştüğünde TFM içeriğinin EKA için 6 kat arttığı görülmüştür. Bu durum, $DOD < 1$ iken aromatik organik maddenin oksidasyonunda ilk ara ürün olan fenolik bileşiklerde birikme olduğu, daha ileri oksidasyon için yeterli $\bullet OH$ bulunmadığının göstergesidir.



Şekil 4.3. FO ile artırılabilirlik çalışmalarında TFM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (b) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) EKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi (d) VKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, VKA için etkisi (e) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (f) VKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.3. (devamı) FO ile artırılabilirlik çalışmalarında TFM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (g) PKA için H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisi, (h) PKA için Fe²⁺ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi, (i) NKA için H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi, (j) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (k) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi

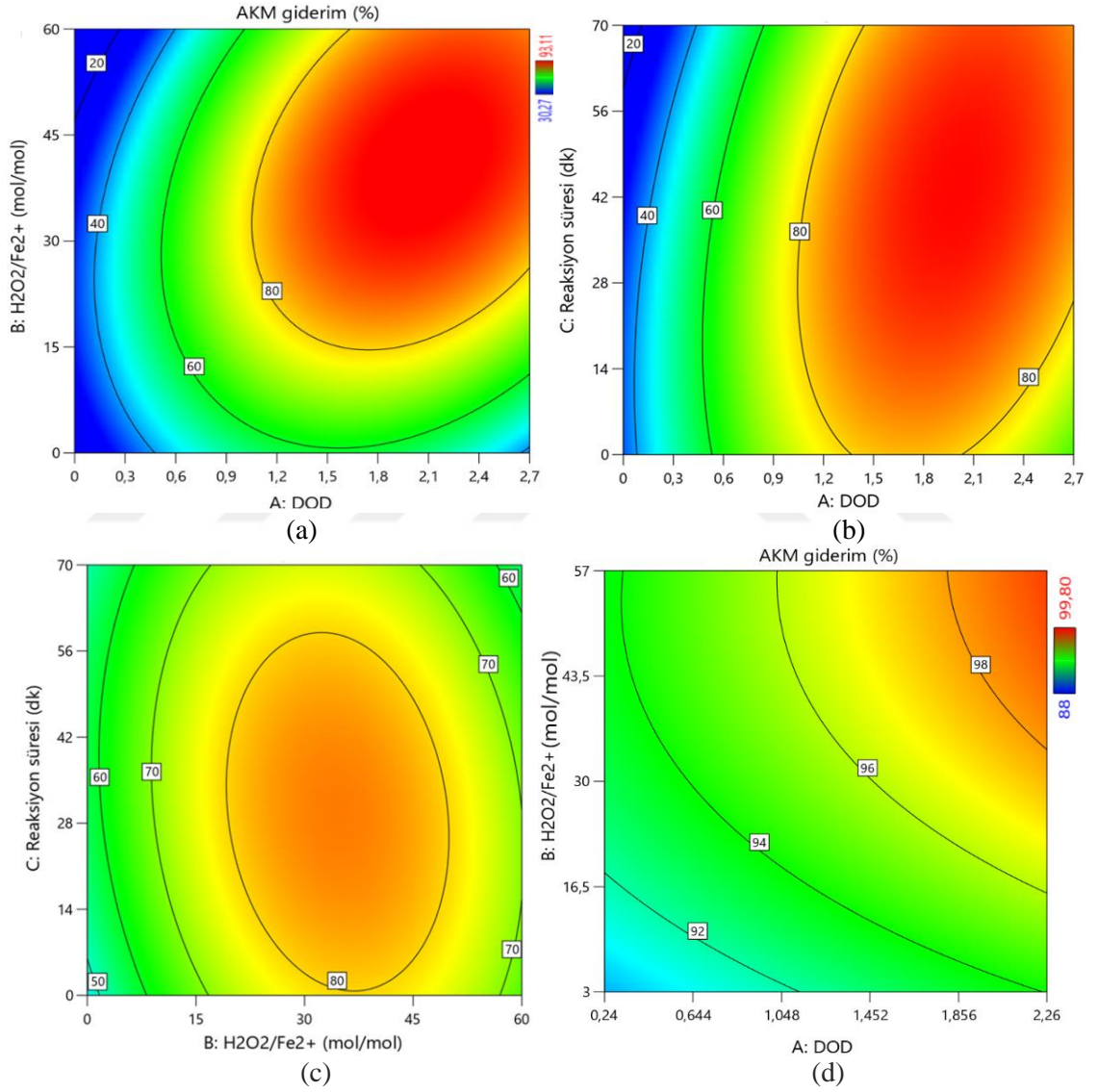
4.1.3. Fenton oksidasyonu ile AKM giderimi

FO ile arıtım çalışmalarında EKA, VKA, PKA ve NKA için AKM giderim verimleri sırasıyla %30 - %93, %88 - %99, %17 - %96, %29 - %92 arasında bulunmuştur (Şekil 4.4 a, d, g, i). EKA numuneleri ile gerçekleştirilen deney setlerinde AKM giderim verimine DOD ve reaksiyon süresi değişkenlerinin ikili etkisi değerlendirildiğinde; reaksiyon süresinin 20 dk'dan fazla ve oksidan dozunun stokiometrik miktardan fazla ($DOD > 1.0$) olması durumunda giderim verimi artış göstermiştir. Aksi takdirde, düşük DOD değerlerinde uzun reaksiyon sürelerinin AKM giderim verimine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.4 b). Düşük DOD ve düşük H_2O_2/Fe^{2+} oranı (10'a yakın) ile gerçekleştirilen deneylerde %30 ile %53 arasında giderim verimi elde edilmiştir. VKA'da (Şekil 4.4 d, e, f); tüm DOD değerlerinde %88 - %99 arasında yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Düşük DOD çalışmalarında, H_2O_2/Fe^{2+} oranının artmasıyla giderim veriminin %88'ten %97'ye arttığı görülmüştür. Orta ve yüksek DOD değerlerinde ise reaksiyon süresi ve H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlı olarak en düşük H_2O_2/Fe^{2+} oranındaki çalışma şartlarında AKM giderim verimi düşmüştür. PKA için Fe^{2+} konsantrasyonu yüksek olan deney setlerinde, yüksek AKM giderimi elde edebilmek için uzun reaksiyon süresi ve yüksek H_2O_2 dozuna gereksinim duyulmaktadır (Şekil 4.4 g, h). H_2O_2 ile reaksiyon süresi birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 4.4 i); düşük H_2O_2 dozunda uzun reaksiyon süreleri ile giderim verimi artmaktadır (Şekil 4.3 b). Benzer reaksiyon süresi ve yüksek DOD değerinde Fe^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla giderim veriminin %95'den %80'e düştüğü görülmüştür. NKA numunelerinde ise AKM giderim verimine DOD ve reaksiyon süresi değişkenlerinin ikili etkisi incelendiğinde, sabit H_2O_2/Fe^{2+} oranı (30) ve DOD (1.25) değerlerinde, reaksiyon süresi 2 dk'dan 35 dk'ya çıkarıldığında giderim veriminin %68'den %92'ye yükseldiği, fakat reaksiyon süresinin daha fazla uzaması ile (35 dk'dan 68 dk'ya) %67'ye kadar düştüğü görülmüştür.

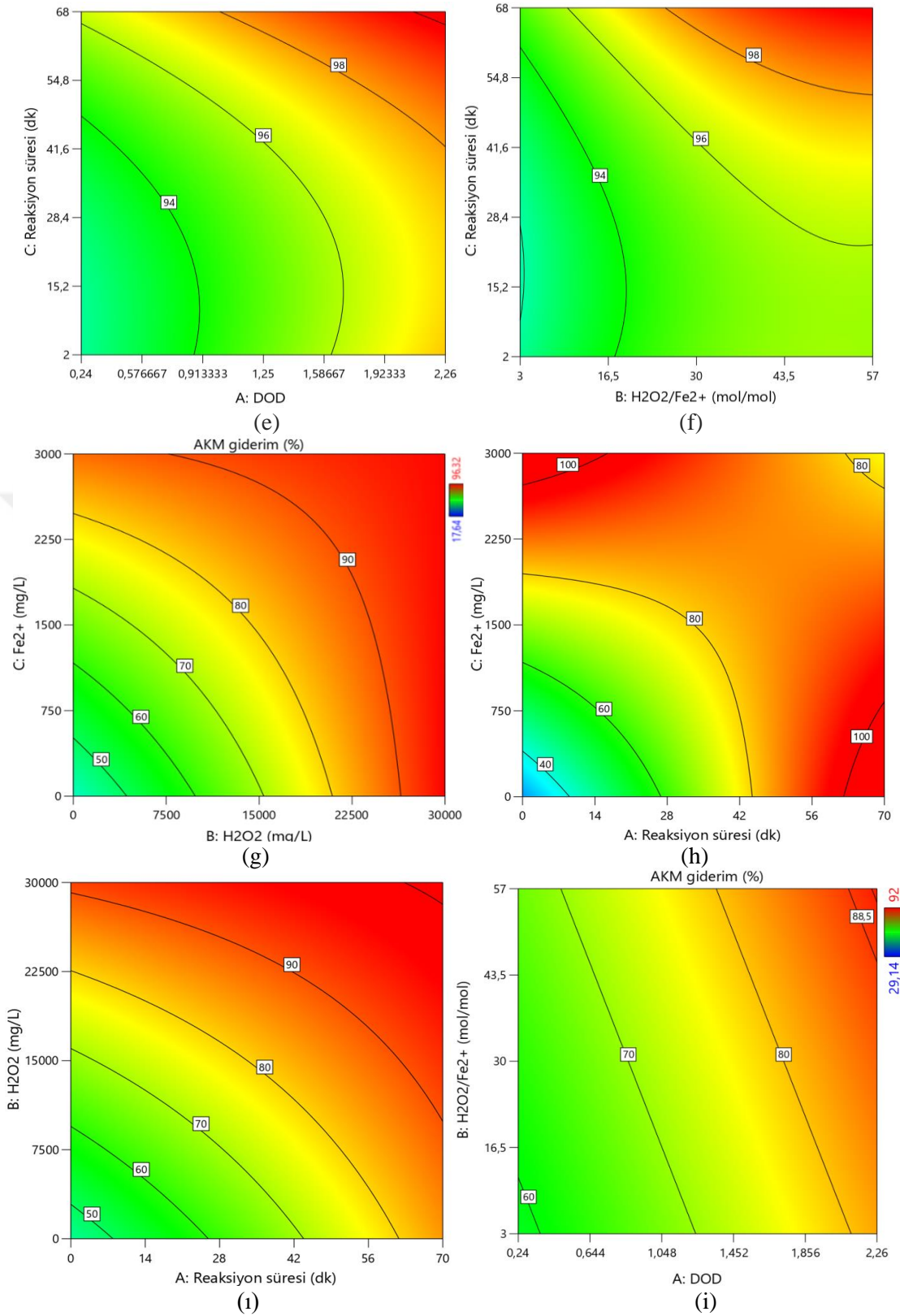
FO'da kısa reaksiyon sürelerinde bile AKM'nin giderilmesi; ilk dakikalardan itibaren oksidasyon ile birlikte oluşan $Fe(OH)_{3(k)}$ floklarının askıda katıları çöktürmesi ile açıklanabilir.

FO'da AKM gideriminin düşmesinin sebebi; reaksiyon süresinin uzamasıyla sistem içerisindeki reaksiyonun oksidasyon durumundan bağımsız şekilde hareket etmesi olabilir (Pignatello ve ark., 2006). Ayrıca, düşük DOD ve düşük H_2O_2/Fe^{2+} oranı ile gerçekleştirilen çalışmalarda, büyük miktarda Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e dönüşmesi sonucunda

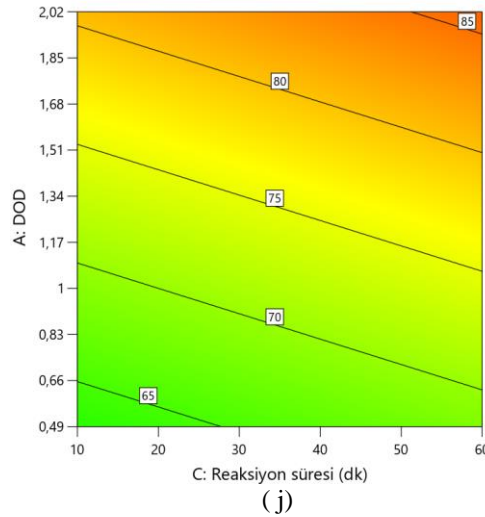
süpürme etkisi ile ortamdaki $\bullet\text{OH}$ etkinliğinin azaldığı ve aşırı miktarda oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_{3(k)}$ floklarının koloidal ortam oluşturarak AKM çökmesini engellediği düşünülmektedir (Eşitlik 2.5 – 2.8) (Benitez ve ark., 2001; Chen ve ark., 2020). Bir başka sebep olarak; stokiyometrik oksidan dozunun çok üstündeki oksidan dozunda ($\text{DOD} > 2.26$) ortamda bulunan yüksek miktardaki H_2O_2 'nin çamur çökmesini önleyen gaz kabarcıklarının oluşumuna katkıda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hermosilla ve ark., 2009).



Şekil 4.4. FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında AKM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranı ve DOD'un etkisi, (b) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi; (c) EKA için $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) VKA için $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranı ve DOD'un etkisi



Şekil 4.4. (devamı) FO ile artırılabilirlik çalışmalarında AKM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (e) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (f) VKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (g) PKA için H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi, (h) PKA için Fe^{2+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi; (i) PKA için H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi, (i) NKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi



Şekil 4.4. (devamı) FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında AKM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (j) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi

4.1.4. Fenton oksidasyonunun iletkenlik, absorbans ve metal iyonları değişimine etkisi

Tüm atıksularda arıtılmış numunelerin iletkenlik değerlerinin eklenen Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür (Şekil 4.5 a, d, g, 1). Benzer DOD'larda gerçekleştirilen çalışmalarda, H_2O_2/Fe^{2+} oranının düşük olması (Fe^{2+} içeriğinin artması) durumunda arıtılmış suda iletkenlik artmıştır. EKA, VKA, PKA ve NKA için en yüksek iletkenlik değerleri H_2O_2/Fe^{2+} : 3, DOD: 1.25 ve reaksiyon süresi: 35 dk olan numunelerde sırasıyla 62 mS/cm, 50 mS/cm, 21 mS/cm, 59 mS/cm olarak ölçülmüştür. En düşük iletkenlik değerleri ise EKA, VKA, PKA, NKA için H_2O_2/Fe^{2+} : 30, DOD: 0.24 ve reaksiyon süresi: 35 dk olan numunelerde sırasıyla 13 mS/cm, 7.5 mS/cm, 10.4 mS/cm, 11.5 mS/cm olarak tespit edilmiştir. Literatürde yüksek miktarda Fe^{2+} ilavesinin, atıksudaki toplam çözünmüş katı miktarı ve elektriksel iletkenlikte önemli bir artışa sebep olacağı (Hermosilla ve ark., 2009) ve çıkış suyunun alıcı suya deşarj edilmeden önce daha fazla arıtıma tabi tutulması gerektiği belirtilmiştir (Gogate ve ark., 2004).

FO ile arıtılmış sulardaki KOİ, TFM, AKM giderim verimi yüksek olan deney setlerinde renk giderim verimlerinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir. FO'da oksidasyon, koagülasyon, flokülasyon ve çökelme reaksiyonlarının birlikte gerçekleşmesinden dolayı oldukça yüksek renk giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.6 a, d, g 1). Ancak, düşük DOD ve düşük H_2O_2/Fe^{2+} oranında gerçekleştirilen deneylerde renk giderimi olmamış, yüksek DOD ve yüksek H_2O_2/Fe^{2+} oranındaki deney setlerinde ise

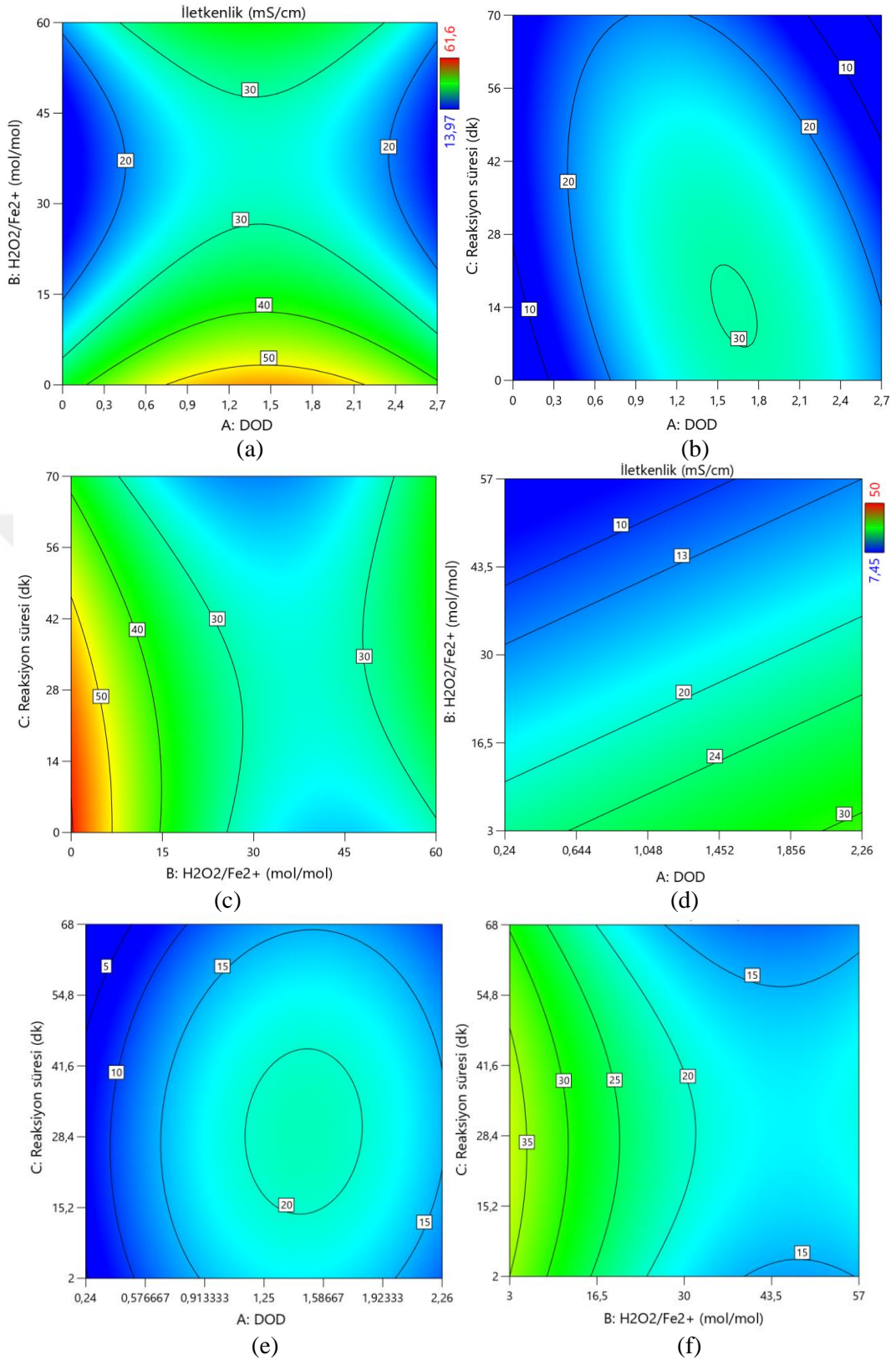
EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %99.7, %99, %99, %98 seviyesinde giderim verimleri tespit edilmiştir. Çalık ve Çiftçi (2022) FO ile H₂O₂ ve Fe²⁺ optimizasyonu ile konsantre tekstil atıksularında 525 nm dalga boyunda %75 üzerinde renk giderimi sağladıklarını bildirmişlerdir. VKA numunelerinde, düşük DOD çalışmalarında H₂O₂/Fe²⁺ oranı 50'den 10'a düştüğünde (Fe²⁺ konsantrasyonu arttığında) giderim veriminin gerçekleşmediği, hatta Fe²⁺ iyonlarının atıksudaki organiklerle yaptığı şelatlar sebebi ile (pirogallol-Fe şelatı vb.) koyu lacivertten siyaha değişen bir renk oluştuğu görülmüştür. Wu ve ark. (2010) yapmış oldukları çalışmada, Fe²⁺ iyonlarının yüksek miktarda eklenmesiyle reaksiyon ortamında oldukça yoğun ve siyah renkli bir atıksu gözlemlenmiştir. Ayrıca, benzer DOD ve H₂O₂/Fe²⁺ oranındaki deney setlerinde reaksiyon süresi 1.2 dk'dan 35 dk'ya yükseldiğinde giderim veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.3'de FO sonrası en iyi ve en kötü KOİ giderim verimi gösteren numunelerde ağır metal analiz sonuçları özetlenmiştir. FO sonunda en düşük giderim gösteren EKA deney setlerinden DN: 11, VKA deney setlerinden DN: 4, NKA deney setlerinde DN: 3'de Fe²⁺ konsantrasyonları sırasıyla 92.5 mg/L, 1400 mg/L ve 144 mg/L olarak tespit edilmiştir. Atıksulara göre Fe konsantrasyonunun artması Fenton reaksiyonu için gerekli proses şartlarının gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu deney setlerinde KOİ, TFM, AKM, renk giderim verimlerinin düşük olması bu durumu destekler niteliktedir.

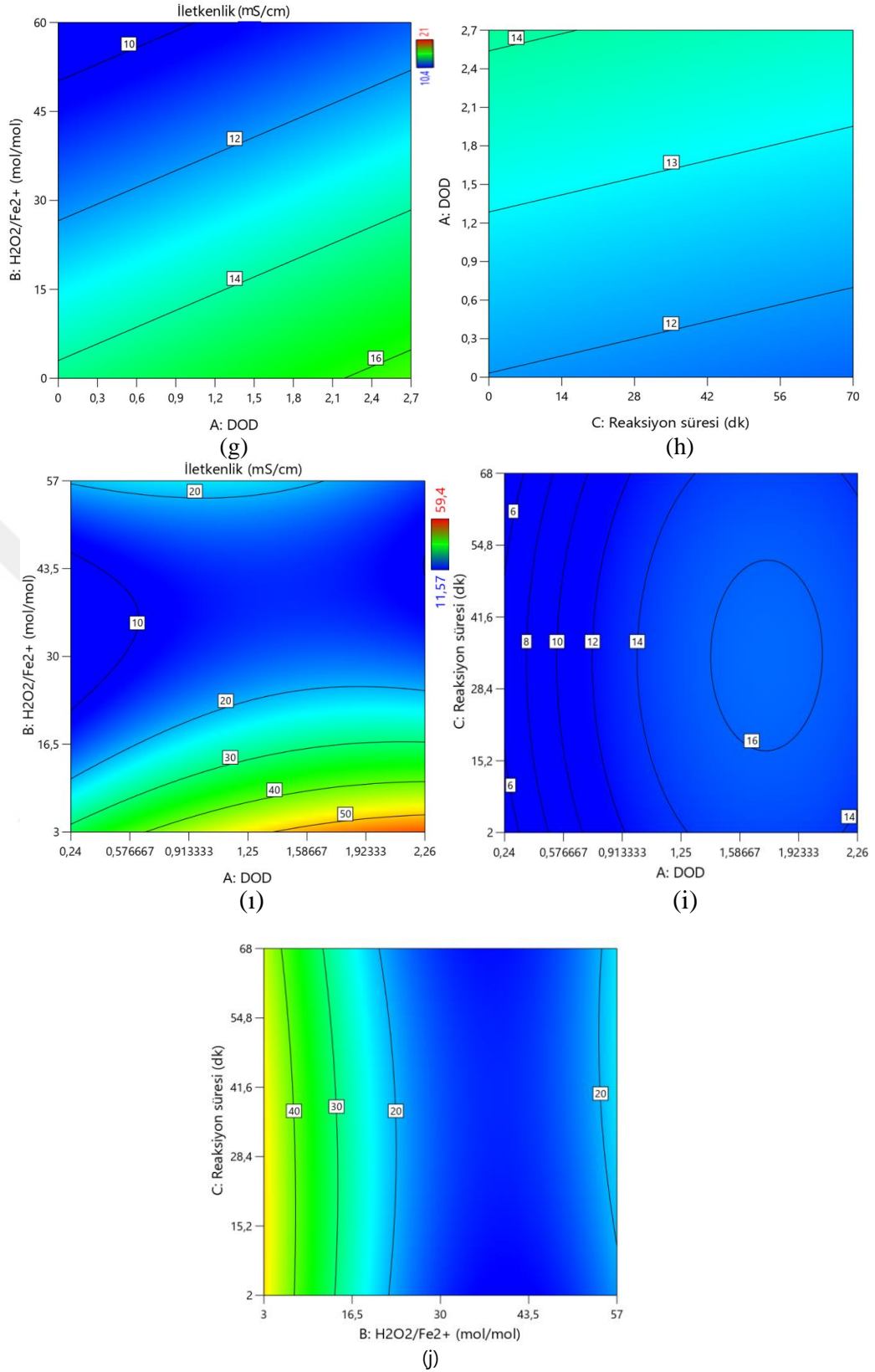
Çizelge 4.3 FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ açısından en yüksek ve en düşük giderim olan deney setlerinde Fe²⁺ konsantrasyonları

Atıksu türü	Ham atıksuda Fe ²⁺ konsantrasyonu	Oksidasyondan sonra Fe ²⁺ konsantrasyonu	
		Düşük KOİ giderimi olan numune	Yüksek KOİ giderimi olan numune
EKA	TE	92.5	16.2
VKA	TE	1400	TE
PKA	TE	TE	TE
NKA	1.2	144.1	TE

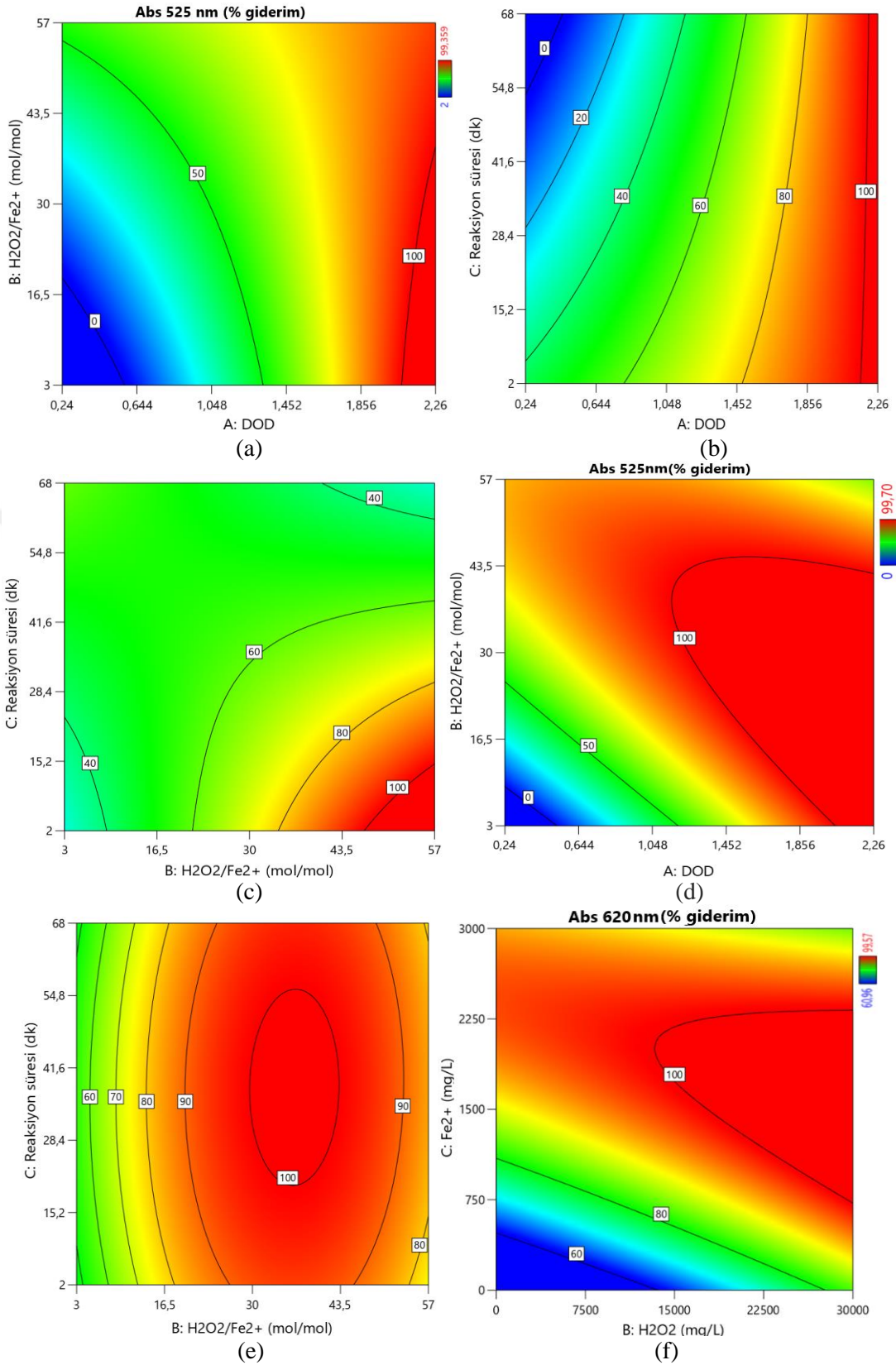
TE: tespit edilemedi



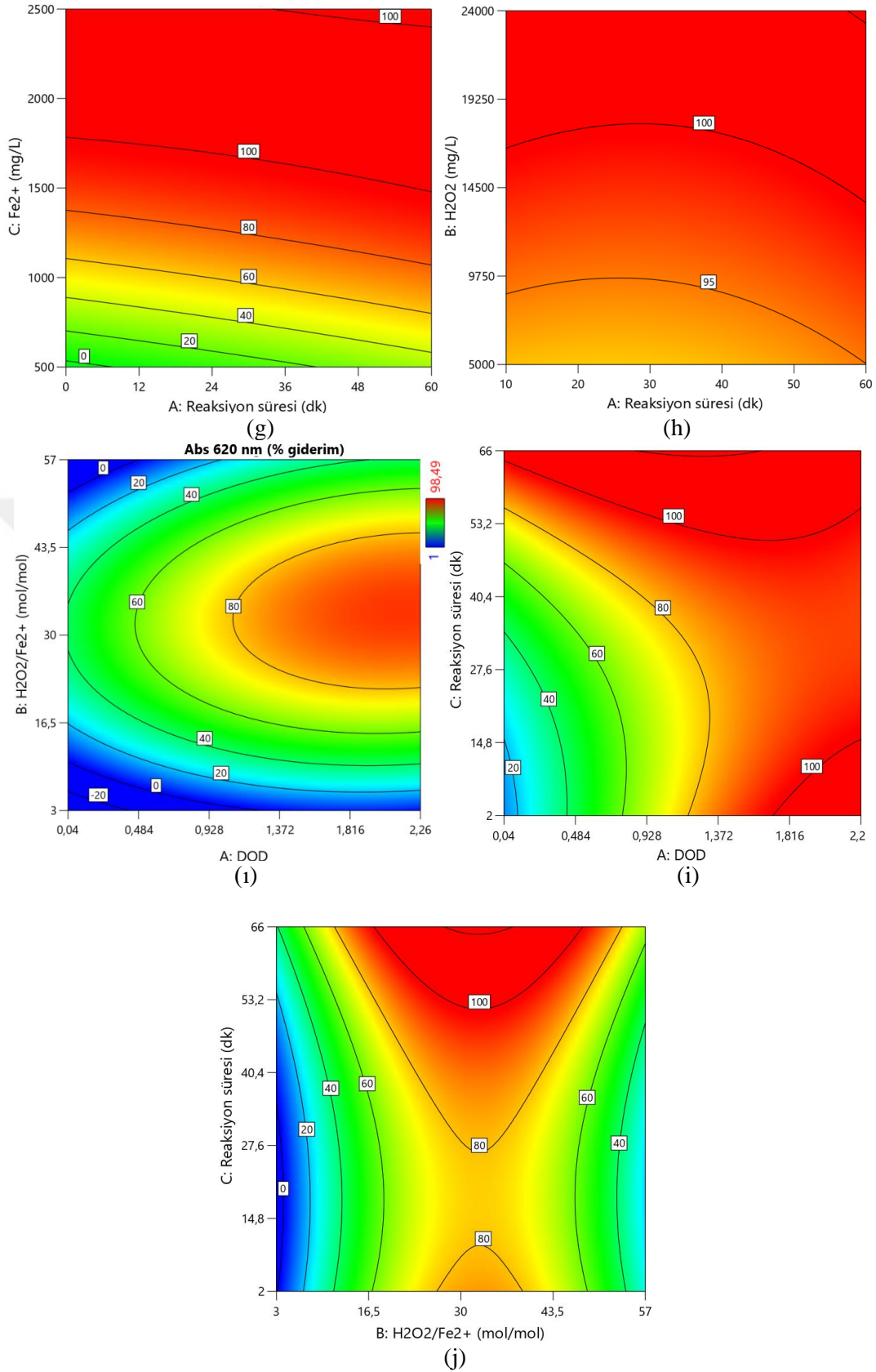
Şekil 4.5. FO deney şartlarının iletkenlik değişimi üzerine etkisi; (a) EKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi, (b) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) EKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) VKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve DOD'un etkisi, (e) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (f) VKA için H_2O_2/Fe^{2+} oranı ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.5. devamı. FO deney şartlarının iletkenlik değişimi üzerine etkisi; (g) PKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (h) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (i) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (j) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi

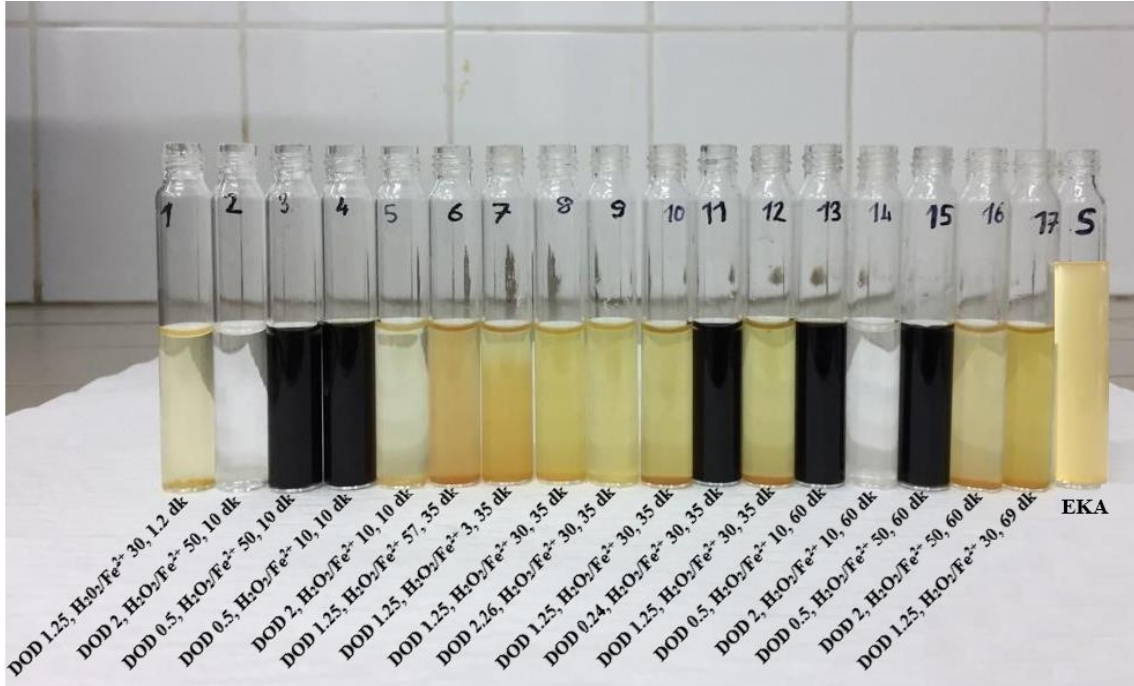


Şekil 4.6. FO deney şartlarının absorbans değeri kullanılarak hesaplanan renk giderim verimine etkisi; (a) EKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (b) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) EKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) VKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (e) VKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi, (f) PKA için H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisi

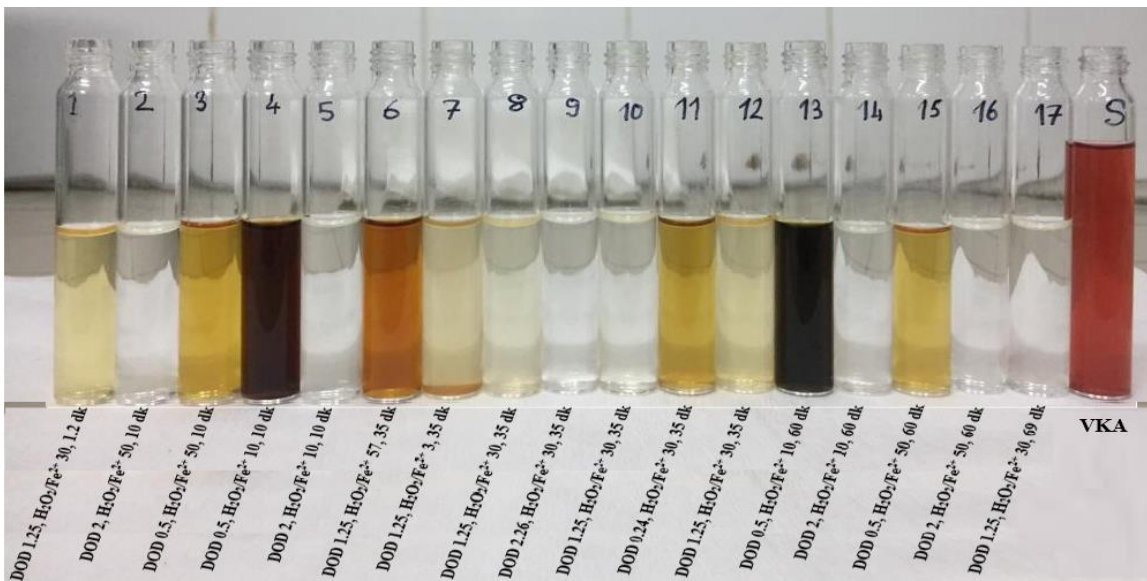


Şekil 4.6. (devamı) FO deney şartlarının absorbans değeri kullanılarak hesaplanan renk giderim verimine etkisi; (g) PKA için Fe²⁺ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi, (h) PKA için H₂O₂ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin etkisi, (i) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve DOD'un etkisi, (i) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (j) NKA için H₂O₂/Fe²⁺ oranı ve reaksiyon süresinin etkisi

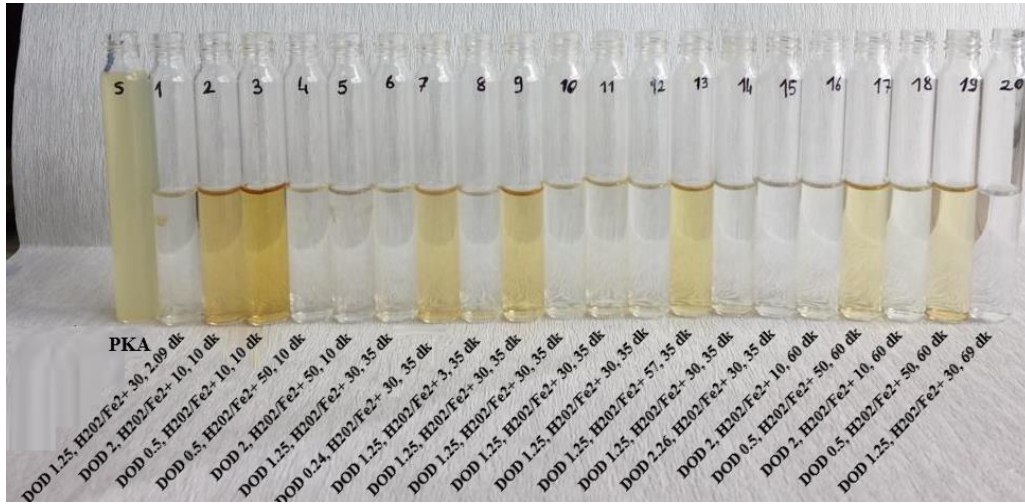
FO arıtım çalışmaları sonucunda KOİ, TFM, AKM ve renk giderimleri yüksek olan deney setlerinden elde edilen arıtılmış suların rengi EKA, VKA, PKA ve NKA numunelerine göre daha berrak bir görünüme sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Bu durum farklı dalga boylarında elde edilen absorbands değerleri üzerinden hesaplanan renk giderim verimlerinin (Şekil 4.6) yüksek olması ile de uyumludur.



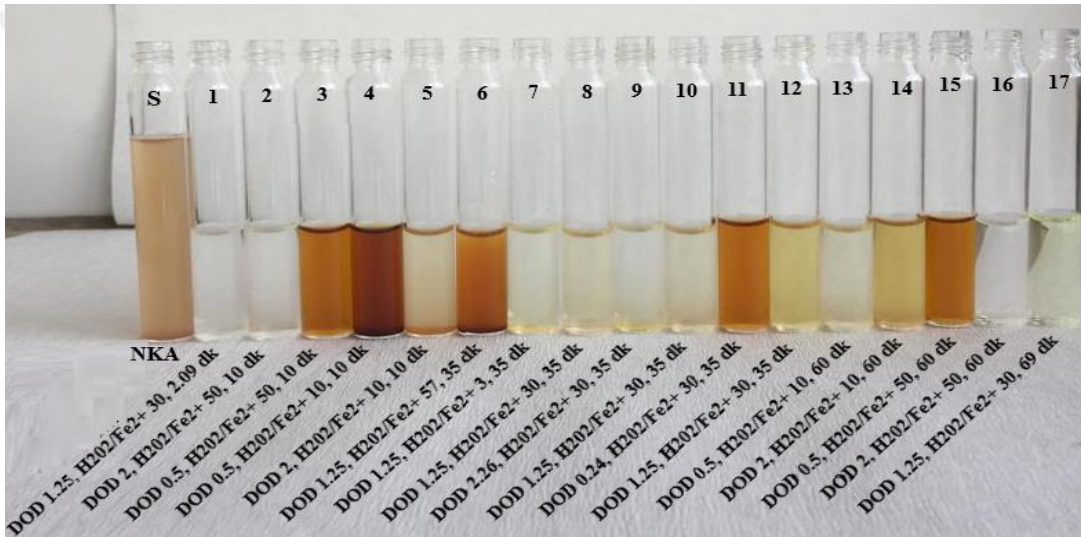
Şekil 4.7. EKA'nın farklı koşullarda FO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.8. VKA'nın farklı koşullarda FO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.9. PKA'nın farklı koşullarda FO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.10. NKA'nın farklı koşullarda FO ile arıtımı sonrası görüntüleri

4.1.5. Fenton oksidasyonu için istatistiksel değerlendirme

FO'da etkili olan değişken parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkilerini belirleyebilmek için deneysel tasarım programından elde edilen istatistiksel analiz sonuçlarının tamamı Çizelge 4.4'te verilmiştir. ANOVA testinde deneysel değişkenler ile giderim verimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı p değerinin 0.05'ten küçük olması durumuna bağlıdır. Ayrıca, F değeri ne kadar büyükse karşılık gelen terimin çok daha fazla anlamlı olduğu düşünülmektedir. Daha büyük F değeri, değişkenlerin ortalamayla ilgili verilerdeki değişimi yeterince açıkladığını ve tahmin edilen değişken etkilerinin gerçek olduğunu gösterir (Bari ve ark., 2009). Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken ve giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki

kuadratik (ikinci dereceden), iki faktörlü etkileşim (2FI) ve lineer modeller olarak ifade edilmektedir (Çizelge 4.3). Modellere ait denklemlerden bazıları Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. A, B, C terimleri değişken parametrelerin kodlarını göstermektedir.

$$\text{KOİ giderimi (\%)} = -48.7 + 1.1 * C + 158 * A + 0.043 * B - 0.38 C * A + 0.005 C * B + 0.07 A * B - 0.006 * C^2 - 43.4 * A^2 - 0.007 * B^2 \quad (4.1)$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = -500.5 + 942 * A - 3.5 * B - 4.9 * C + 1.8 A * B + 1.7 A * C + 0.037 B * C - 314 * A^2 - 0.012 * B^2 + 0.01 * C^2 \quad (4.2)$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = +19.4 + 42 * A + 1.26 * B + 0.25 * C + 0.41 * A * B + 0.22 * A * C - 0.004 * A * C - 16 * A^2 - 0.024 * B^2 - 0.007 * C^2 \quad (4.3)$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = +1.39 + 0.004 * A - 0.0046 * B + 0.0012 * A * B \quad (4.4)$$

$$\text{Abs}_{436 \text{ nm}} (\% \text{ giderim}) = -25.8 + 75.5 * A + 1.15 * B - 0.99 * C - 0.82 * A * B + 0.41 * A * C - 0.033 * B * C - 9.6 * A^2 + 0.025 * B^2 + 0.014 * C^2 \quad (4.5)$$

$$\text{pH} = +2.31 - 0.01 * A - 0.03 * B + 0.0001 * A * B + 0.00009 * A^2 + 0.035 * B^2 \quad (4.6)$$

Çizelge 4.4'de görülmektedir ki, model için F değerleri istatistiksel ilişkinin önemli ve anlamlı olduğu durumlarda yüksektir. ANOVA testinde deneysel değişkenler ile KOİ giderim verimleri arasında EKA, VKA ve NKA'da istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir ($p < 0.05$). Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken ile KOİ giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki EKA, PKA ve NKA için kuadratik, VKA için ise lineer model olarak önerilmiştir (Çizelge 4.4). KOİ giderim veriminde ANOVA sonuçlarından elde edilen p değerine göre tüm deney setlerinde DOD değerinin daha anlamlı ve önemli olduğu bulunmuştur. Ayrıca, EKA ve NKA'da $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranının (sırasıyla $p < 0.33$ ve $p < 0.76$), VKA ve PKA'da ise reaksiyon süresinin (sırasıyla $p < 0.45$ ve $p < 0.36$) tek başına giderim verimine istatistiksel olarak anlamlı bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir.

TFM giderim verimleri için hesaplanan ANOVA sonuçlarına göre EKA, VKA ve NKA'da istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir (Çizelge 4.4; $p < 0.05$).

Deneysel çalışmalarda kullanılan değişkenler ile TFM giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki EKA, VKA ve NKA için quadratik, PKA için ise lineer olarak modellenmiştir (Çizelge 4.4). Tüm deney setlerinde DOD değerinin TFM giderim verimi üzerine daha anlamlı ve önemli bir etkiye sahip olduğu; EKA ve NKA'da H_2O_2/Fe^{2+} oranının, VKA ve PKA'da ise reaksiyon süresinin tek başına giderim verimi üzerine daha az katkısı olduğu tespit edilmiştir.

AKM giderim verimleri ve deneysel değişkenler arasında istatistiksel ilişki VKA ve NKA için lineer model, EKA için quadratik, PKA için ise 2FI model olarak önerilmiştir. EKA, PKA ve NKA'da istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir. Tüm numunelerde elde edilen sonuçlar üzerinde DOD değerinin en önemli ve anlamlı etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

Absorbans okumaları üzerinden hesaplanan renk giderim verimleri ve deneysel değişkenler arasındaki istatistiksel ilişki EKA için 2FI, VKA için lineer, PKA ve NKA için ise quadratik model olarak önerilmiştir. EKA ve PKA istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş VKA ve NKA'da ise anlamlı ilişki elde edilememiştir. ANOVA sonuçlarından elde edilen p değerine göre; renk giderim verimine (436, 525 ve 620 nm dalgaboyu) DOD değerinin ($p < 0.05$), reaksiyon süresi ve H_2O_2/Fe^{2+} 'ın etkisine göre daha önemli ve anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

İletkenlik değerlerinin değişimi açısından istatistiksel ilişki EKA'da önemsiz, VKA, PKA ve NKA'da önemli olarak bulunmuştur. EKA ve NKA quadratik, VKA ve PKA lineer dağılım göstermiştir. Arıtılabilirlik çalışmalarında H_2O_2/Fe^{2+} oranı iletkenlik değerleri için en fazla etkisi olan değişkendir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. FO ile arıtım sonrası KOİ, TFM, AKM ve renk giderim verimleri, iletkenlik ve pH değişimleri için ANOVA test sonuçları

Atıksu	Analiz edilen parametreler	Deney şartlar ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel model				Değişken parametrelerin sonuçlar üzerindeki istatistiksel etkisi					
						A-Reaksiyon süresi (dk)		B-DOD		C-H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	
		Model türü	p-değeri	F-değeri	İstatistiksel İlişki	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri
EKA	KOİ	Quadratik	0.0002	24.38	Önemli	0.011	11.56	<0.0001	139.4	0.33	1.08
	TFM	Quadratik	0.0001	27.41	Önemli	0.18	2.1	<0.0001	164.4	0.4	0.7
	AKM	Quadratik	0.0018	11.99	Önemli	0.54	0.39	<0.0001	66.5	0.09	3.81
	Absorbans (525 nm)	2FI	0.0005	11.75	Önemli	0.05	4.72	<0.0001	45.94	0.05	4.84
	İletkenlik	Quadratik	0.26	1.65	Önemsiz	0.36	0.93	0.45	0.6	0.08	4.14
VKA	KOİ	Lineer	0.0012	9.86	Önemli	0.09	3.25	0.0004	21.95	0.54	4.47
	TFM	Quadratik	0.0072	7.54	Önemli	0.49	0.51	0.008	41.11	0.05	5.02
	AKM	Lineer	0.064	3.10	Önemsiz	0.16	2.14	0.07	3.88	0.09	3.28
	Absorbans (525 nm)	Lineer	0.07	2.88	Önemsiz	0.91	0.09	0.02	6.97	0.21	1.67
	İletkenlik	Lineer	0.04	3.63	Önemli	0.36	0.34	0.18	1.98	0.01	8.58
PKA	KOİ	Quadratik	0.15	1.96	Önemsiz	0.53	0.41	0.036	5.8	0.27	1.31
	TFM	Lineer	0.17	1.87	Önemsiz	0.93	0.0068	0.19	1.87	0.07	3.72
	AKM	2FI	0.0024	6.5	Önemli	0.02	6.44	0.0012	17.18	0.66	0.19
	Absorbans (620 nm)	Quadratik	0.0005	10.72	Önemli	0.57	0.33	0.0028	15.44	0.0001	38.32
	İletkenlik	Lineer	0.04	3.37	Önemli	0.74	0.11	0.3	1.14	0.0089	8.85
NKA	KOİ	Quadratik	0.015	5.77	Önemli	0.01	9.77	0.0017	24.21	0.76	0.09
	TFM	Quadratik	0.006	8.02	Önemli	0.04	6.29	0.0004	40.92	0.14	2.65
	AKM	Lineer	0.0053	6.83	Önemli	0.14	2.41	0.0010	17.97	0.73	0.11
	Absorbans (436 nm)	Quadratik	0.14	2.3	Önemsiz	0.14	2.71	0.05	5.19	0.37	0.89
	İletkenlik	Quadratik	0.025	4.77	Önemli	0.97	0.0010	0.15	2.54	0.0023	21.86

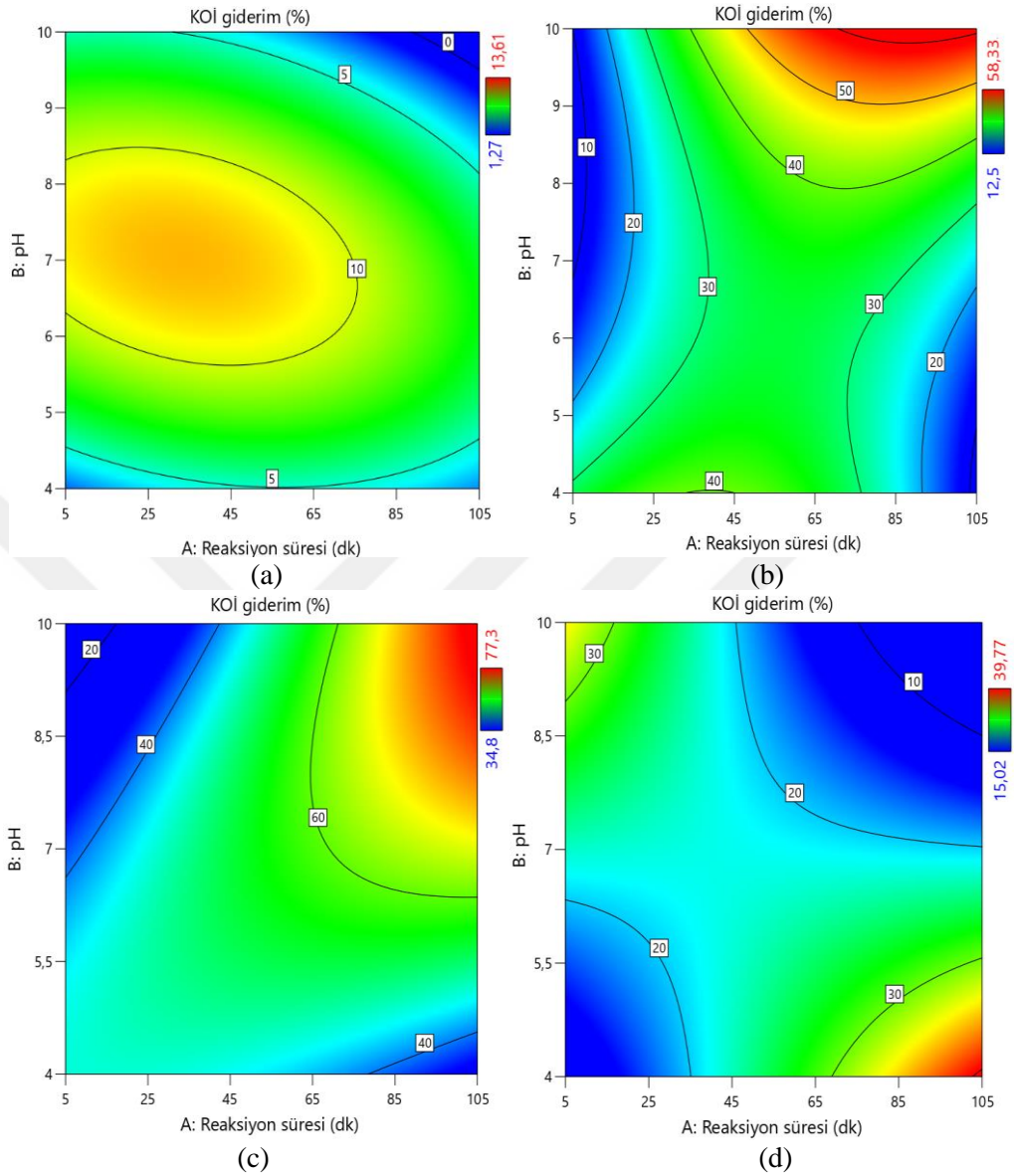
4.2. Ozon Oksidasyonu (OO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği

4.2.1. Ozon oksidasyonu ile KOİ ve BOİ giderimi

Gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında KOİ giderim verimleri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %1 ile %13, %12 ile %58, %34 ile %77, %15 ile %39 arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.11 a, b, c, d). pH ve reaksiyon süresinin ikili etkisi incelendiğinde; EKA'nın arıtılabilirlik çalışmasında KOİ gideriminin uzun reaksiyon sürelerinde yaklaşık %50 düştüğü gözlenmiştir. VKA numunelerinde ise nötral ve asidik pH'larda KOİ giderim verimleri maksimum %36, alkali pH'da ise %58 elde edilmiştir. Alkali pH'da reaksiyon süresi 20 dk'dan 55 dk'ya arttırıldığında KOİ giderim verimi %16'dan %58'e artmıştır. Fakat 55 dk'dan daha uzun reaksiyon sürelerinde giderim veriminin %45'e düştüğü tespit edilmiştir. PKA numunelerinde ise alkali pH'da reaksiyon süresinin uzamasıyla giderim verimi %30'dan %74'e yükselirken, nötral ve asidik pH'da giderimde önemli bir artış olmamıştır. NKA ile gerçekleştirilen deney setlerinde ise pH 5 ve 90 dk reaksiyon süresinde KOİ giderim verimi maksimum %40 olarak elde edilmiştir. Nötral ve alkali pH'da reaksiyon süresinin artmasıyla giderim veriminin %30'dan %15'lere düştüğü görülmüştür.

OO, organik madde içeriği yüksek atıksularda istenilen düzeyde KOİ giderim verimini sağlamadığı birçok çalışmada belirtilmiştir (Morales ve ark., 2014). García-Morales ve ark. (2012)'nin yaptıkları meşrubat endüstrisinden kaynaklı atıksularda 60 dk reaksiyon süresi sonunda %9 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon süresinin uzamasıyla giderimde herhangi bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir. Yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip farklı bir endüstriyel atıksuda Doğruel ve ark. (2006)'nin yaptıkları çalışmada, 10 dk reaksiyon süresi sonunda %9 gibi düşük bir KOİ giderimi elde edilmiştir. OO ile arıtım çalışmalarında, KOİ giderim veriminin düşük olmasının suda çözünen ozonun büyük organik moleküller parçalanırken oluşan fenolik maddeler gibi ara ürünlerin hala yüksek KOİ'ye sebep olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir (Subedi ve ark., 2009; Sallanko, 2009). Ayrıca, asidik şartlarda moleküller ozon $\bullet\text{OH}$ 'ye göre daha kararlı ve seçici olarak tepkimeye girmektedir. Bu yüzden reaksiyon süresinin artmasıyla tepkime devam etmekte ve giderim verimi yükselmektedir (Hoigné ve Bader, 1977; Somensi ve ark., 2010). Alkali şartlarda ise seçici olmayan radikal ($\bullet\text{OH}$) reaksiyonu baskın olmakta ve oluşan bikarbonat/karbonat

gibi iyonları süpürme etkisi ile giderim veriminin zamanla düşmesine sebep olabilir.



Şekil 4.11. OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında en yüksek KOİ giderim verimi gerçekleştirilen deney setlerindeki BOİ/KOİ oranı Çizelge 4.5’de verilmiştir. EKA, VKA ve PKA numunelerinde bu oran bir miktar azalma göstermiştir. Bu durum, ozonlamanın atıksu içerisinde ilk olarak biyolojik olarak da parçalanabilen organikleri gidermesi, parçalanmadan kalan veya yan ürün olarak oluşan bazı organiklerin (fenolikler gibi) biyolojik parçalanmaya karşı daha dirençli olmasından kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 4.5 Ozon oksidasyonu sonrası en yüksek KOİ giderim verimi gösteren deney setlerinde BOİ/KOİ oranları

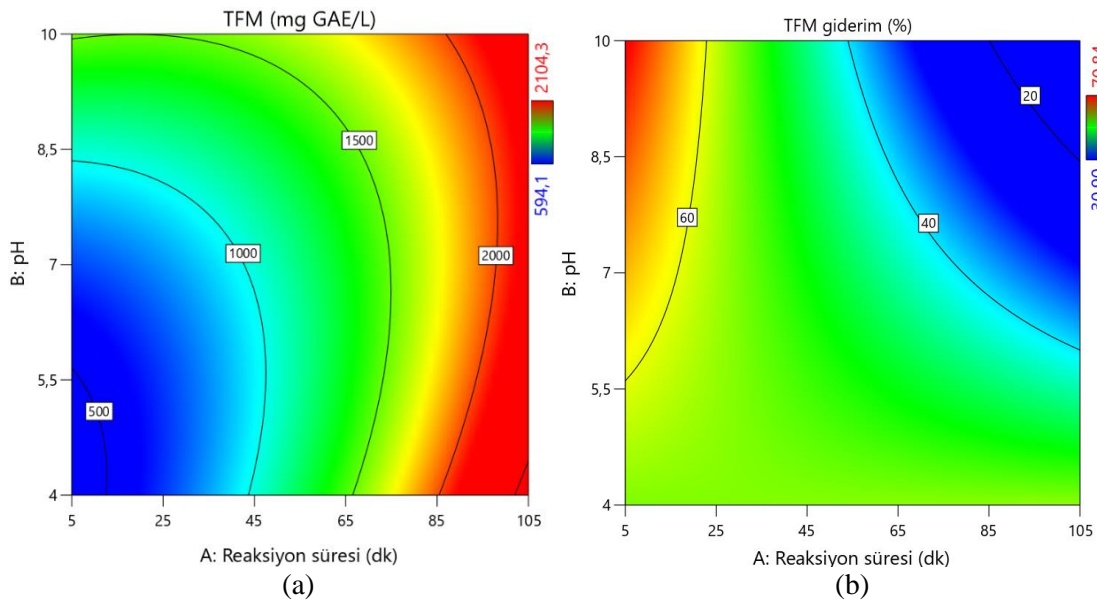
Atıksu	Deney Koşulları	BOİ konsantrasyonu (mg/L)		BOİ/KOİ oranı	
		Atıksu	Arıtılmış Su	Atıksu	Arıtılmış Su
EKA	pH:5, reaksiyon süresi: 20 dk	67500	40600	0.39	0.27
VKA	pH:9.8, reaksiyon süresi: 55 dk	10750	4200	0.5	0.47
PKA	pH:9, reaksiyon süresi: 90 dk	10000	1000	0.6	0.49
NKA	pH:5, reaksiyon süresi: 90 dk	8500	5800	0.63	0.72

4.2.2. Ozon oksidasyonu ile TFM giderimi

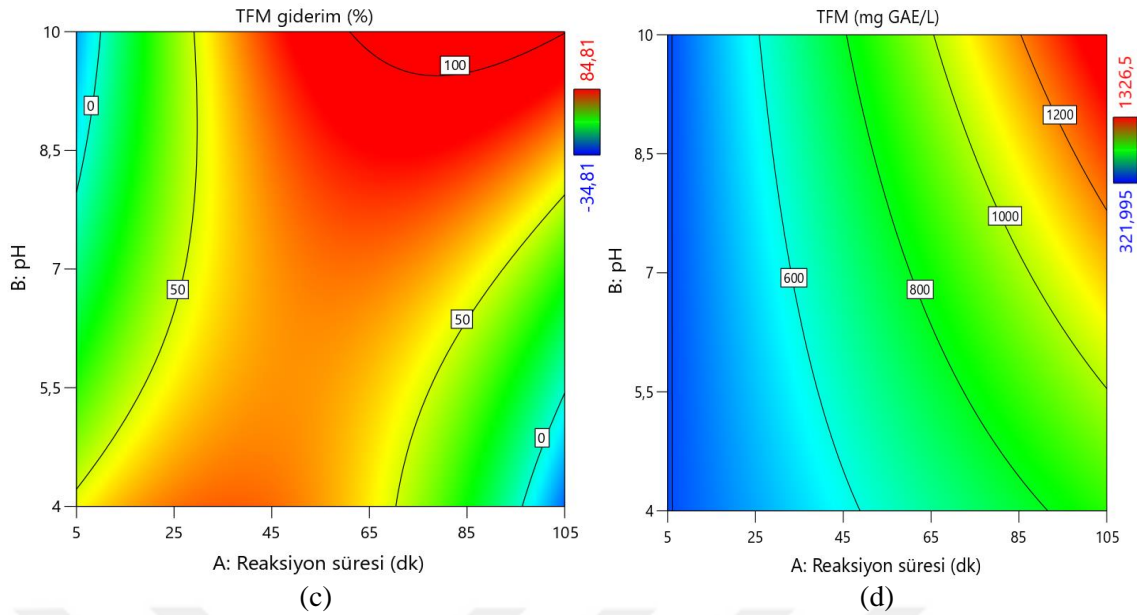
OO ile arıtma çalışmaları sonrasında EKA deney setlerinde TFM içeriği, en kısa reaksiyon süresinde (5.5 dk) 594 mg GAE/L iken en yüksek reaksiyon süresinde (104.5 dk) ise 2104 mg GAE/L bulunmuştur. Kısa reaksiyon sürelerinde TFM miktarında %60'a yakın bir giderim olmasına rağmen uzun reaksiyon sürelerinde giderim olmamış, %50'ye yakın artış gerçekleşmiştir. Ayrıca, sabit reaksiyon süresinde (55 dk) pH 4.2'den 9.8'e yükseldiğinde •OH etkinliğinin artmasından dolayı daha fazla TFM artışı gerçekleşmiştir (Şekil 4.12 a). VKA ile gerçekleştirilen OO çalışmalarında da nötral ve alkali pH şartlarında kısa reaksiyon sürelerinde %65 TFM giderimi gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin 55 dk'ye yükselmesi sonucunda TFM giderim veriminin nötral pH'da %42, alkali pH'da ise %32'ye düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.12 b). PKA için OO çalışmalarında (Şekil 4.12 c) pH ≤ 5'de kısa reaksiyon sürelerindeki TFM giderimi (%50), uzun reaksiyon sürelerindeki (%15) göre daha yüksek tespit edilmiştir. Alkali pH ortamında ise TFM giderimi tüm reaksiyon sürelerinde %70 ile %75 arasında bulunmuştur. NKA ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmalarında (Şekil 4.12 d), TFM miktarının tüm pH aralıklarından bağımsız olarak reaksiyon süresinin uzamasıyla (20 dk'dan 90 dk'ya) asidik pH'da 370'den 1220 mg GAE/L'ye, nötral pH'da 300'den 800 mg GAE/L'ye, alkali pH'da ise 500'den 1325 mg GAE/L'ye arttığı tespit edilmiştir.

Tüm çalışma aralıklarında TFM gideriminin %50'den fazlasının kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşmesi, atıksu içerisinde bulunan polifenol ve fenolik bileşiklerin moleküler ozon ve •OH ile oldukça hızlı bir şekilde tepkimeye girdiğinin göstergesidir. Çünkü, fenolik bileşikler O₃ tarafından hızlı bir şekilde oksitlenebilmektedir (Forero ve ark., 2001). Ayrıca, yüksek pH'da dolaylı oksidasyon ile daha reaktif olan serbest

hidroksil radikallerinin artması; fenolik bileşiklerin giderim hızını artırabilmektedir. Literatürde benzer atıksularda fenolik yapıların moleküler ozonla (Carbajo ve ark., 2007) veya $\bullet\text{OH}$ varlığında (Martins ve ark., 2009) birkaç dakika içinde oksitlendiği ve gideriminin gerçekleştiği belirtilmiştir. Ancak, reaksiyon ortamında pH değerinin zamanla düşmesiyle TFM giderim veriminin azaldığı rapor edilmiştir (Dehghani ve ark., 2019). Benzer şekilde yüksek organik madde konsantrasyonunun, oksidana ulaşmak için diğer organik bileşiklerin fenolik bileşikler ile rekabet etmesiyle, TFM giderim veriminin azalmasına sebep olduğu bildirilmiştir (Hansen ve ark., 2016; Wert ve ark., 2009; Forero ve ark., 2001). Bir diğer çalışmada, uzun reaksiyon sürelerinde TFM gideriminin sabit kalmasının sebebi olarak, ozonun reaksiyon ortamında $\bullet\text{OH}$ ile O_2 ve H_2O üretmek için tepkimeye girerek organik maddelerin parçalanmasında inhibitör etki gösterebileceği belirtilmiştir (Schwertmann ve Cornell., 2000; Xiong ve ark., 2020). Uzun reaksiyon sürelerinde ozonun veya oluşan radikallerin aromatik yapıları organik maddeler ile öncelikli olarak fenolik yapıları bileşikler oluşturması sonucunda TFM birikimi olması muhtemeldir. Fenolik yapıları bileşikler ozon ile ilk olarak 1,4-benzokinon ve 1,2-benzokinon gibi ara ürünlere dönüşmektedir. Reaksiyon ortamında yeterince ozon bulunmadığı durumda bu bileşiklerin hidrojenasyon ile tekrar benzenediol (pirokateşol) gibi fenolik yapıları (TFM) dönüşmesi mümkündür. Yeterli ozon olması durumunda ise halka açılması reaksiyonu ile organik asitlerin oluşması beklenmektedir.



Şekil 4.12. OO ile artırılabilirlik çalışmalarında TFM üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

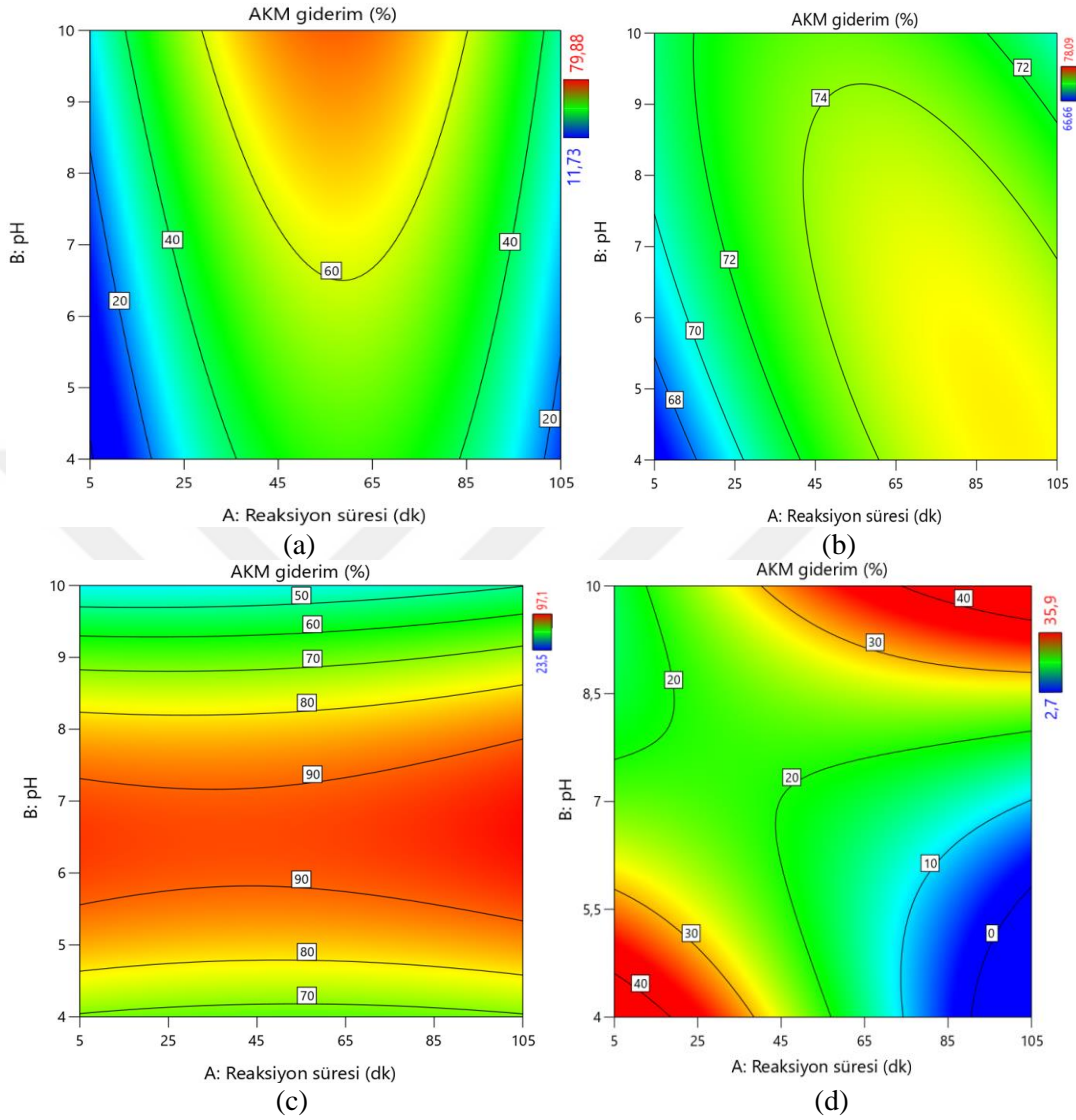


Şekil 4.12. (devamı) OO ile artırılabilirlik çalışmalarında TFM üzerine deney şartlarının etkisi; (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

4.2.3. Ozon oksidasyonu ile AKM giderimi

Gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında AKM giderim verimi EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %11 - %79, %66 - %78, %23 - %97, %2 - %35 aralığında gerçekleşmiştir (Şekil 4.13 a, b, c, d). EKA, VKA, PKA arıtım çalışmalarında en yüksek AKM giderimi alkali pH şartlarında 55 dk reaksiyon süresinde gözlenmiştir. Asidik pH'larda ise giderim verimi EKA'da %40'a, VKA'da %65'e, PKA'da ise %60'a kadar düşmüştür. EKA ve PKA'nın arıtım çalışmalarında kısa reaksiyon sürelerinde atıksuda bulunan partikül halindeki organiklerin ilk olarak daha küçük partiküllere parçalanmasından dolayı giderim verimi sırasıyla %11 ile %23'e düştüğü görülmüştür. Reaksiyon süresinin uzamasıyla giderim verimi pH 9'da (55 dk'dan 90 dk'ya) %80'den %45'e, pH 7'de ise (55 dk'dan 105 dk'ya) %62'den %28'e düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.13 a). Ozon başlangıçta atıksu içerisinde bulunan büyük partikülleri parçalayarak daha küçük partiküllere dönüştürmektedir (Rueter ve Johnson, 1995). Bu durum ozonlama süresinin artması ile çökelen partikül miktarını azaltmış olabilir. Bununla birlikte reaksiyon süresinin daha fazla artmasıyla pH değerinin düşmesinin (Şekil 4.15 a, b, c, d), ortamda proton fazlalığı sebebiyle yük nötralizasyonunun bozulmasına ve zeta potansiyelinin yükselerek partikül maddelerin tekrar koloidal ve askıda forma geçmesine sebep olması mümkündür. Martins ve ark. (2009) bu çalışmaya benzer

karakterizasyona sahip bir atıksuda, OO ile 60 dk reaksiyon süresi sonunda maksimum %85 AKM giderimi elde etmişlerdir.

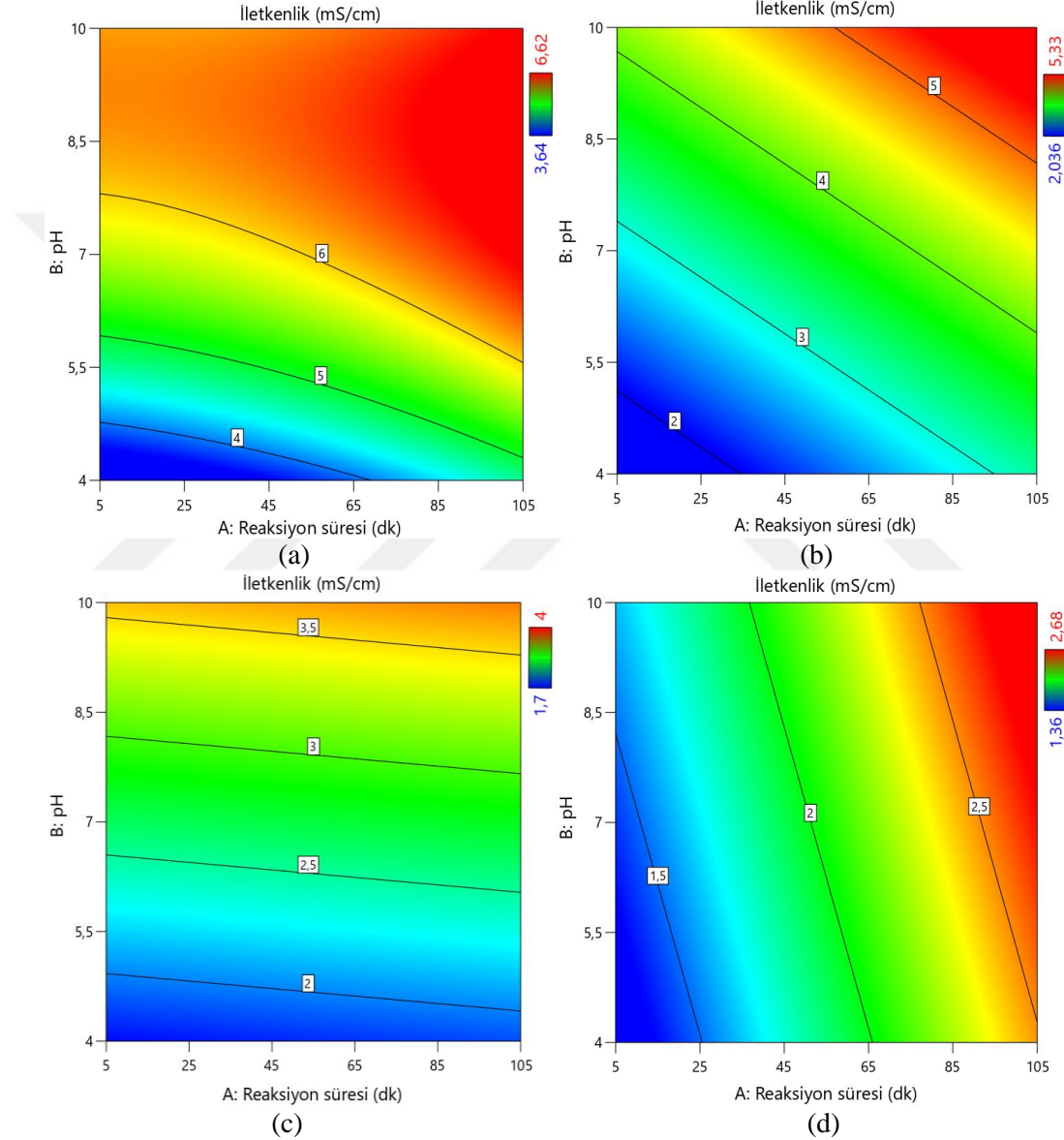


Şekil 4.13. OO ile artılabilirlik çalışmalarında AKM giderimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

4.2.4. Ozon oksidasyonunun iletkenlik, pH, absorbans ve metal iyonları değişimine etkisi

Atıksu numunelerinin orijinal pH değerleri düşük olması sebebiyle oksidasyon çalışmalarında pH ayarlamaları için NaOH eklenmesiyle başlangıç iletkenlik değerleri yükselmiştir. Şekil 4.14 a, b, c, d'den görülmektedir ki; başlangıçtaki en yüksek iletkenlik EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla pH 9.8'de 6 mS/cm, 5 mS/cm, 4 mS/cm, 2.5 mS/cm iken en düşük iletkenlik ise pH 4.2'de 3 mS/cm, 2 mS/cm, 1.5

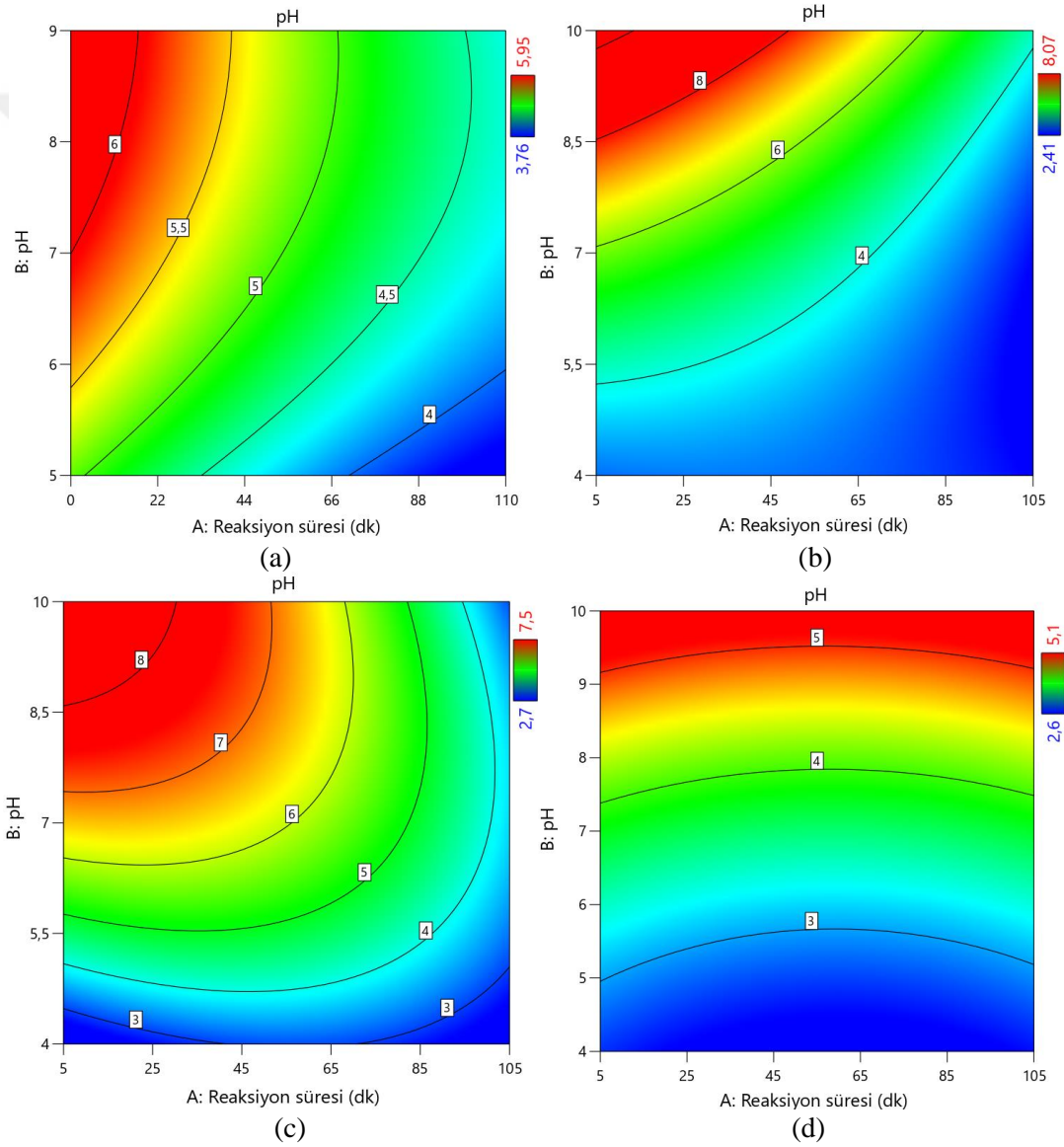
mS/cm, 1 mS/cm olarak tespit edilmiştir. Uzun reaksiyon süresi sonunda pH'dan bağımsız olarak iletkenlik az da olsa artış göstermiştir (Şekil 4.14. a, b, c, d). Bu duruma, organik maddelerin oksidasyonu ile fenolik maddelerin ve organik asitlerin artması, buna bağlı olarak iyonlaşan türlerin artmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Artan reaksiyon süresi ile pH değerinin düşmesi bu bulguyu destekler niteliktedir (Şekil 4.15). Ayrıca, mineralize olan türlerin de iletkenlik artışına sebep olması mümkündür.



Şekil 4.14. OO ile artırılabilirlik çalışmalarında iletkenlik üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

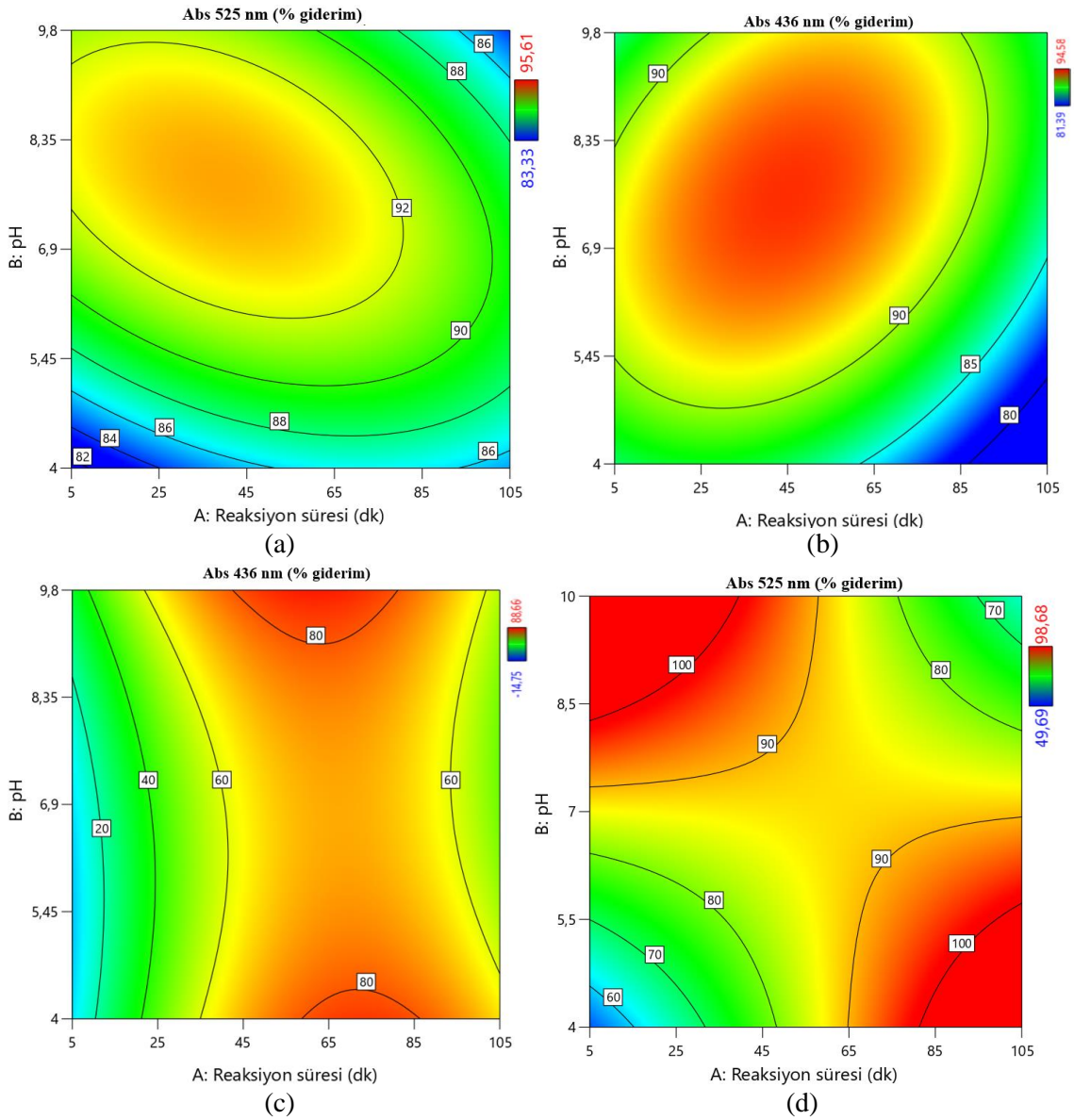
Şekil 4.15 a, b, c, d artım sonrası pH değişimlerini göstermektedir. Bütün çalışma setlerinde reaksiyon sonunda pH azalmıştır. Başlangıç pH 5 olan deneylerdeki

düşüş, başlangıç pH 7 ve 10 olan deney şartlarına göre daha düşüktür. pH 9.8’de gerçekleştirilen reaksiyon sonunda pH değeri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla pH 6.5, pH 4, pH 7.5, pH 5’e kadar düşmüştür. Lucas ve ark. (2010)’nın yaptıkları meşrubat endüstrisi atıksularının ozon ile arıtılabilirlik çalışmasında, pH 10’da gerçekleştirilen çalışmada 5 saat reaksiyon süresi sonunda pH’ın 4’e düştüğünü rapor etmişlerdir. pH’daki azalmanın apolar yapıları organik maddenin oksidasyon ile polar yapıları bileşiklere ve organik asitlere dönüşmesinin yanı sıra mineralizasyon ile karbonik asitlerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Lucas ve ark., 2010).



Şekil 4.15. OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında pH üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderim verimleri ile karşılaştırıldığında, atıksuların tamamında oldukça yüksek renk giderim verimleri (%88 ile %98 arasında) tespit edilmiştir. EKA, VKA ve NKA için Şekil 4.16 a, b, d'den görülmektedir ki, alkali pH'da en kısa reaksiyon süresinde bile (5.5 dk, pH 7) %90'ın üzerinde renk giderim verimi gözlenmiştir. Fakat, reaksiyon süresi 105 dk'ya artırıldığında giderim verimi %80'e düşmüştür. PKA için ise tüm pH aralıklarında reaksiyon süresi kısa olması durumunda %-14 ile %68 arası, reaksiyon süresinin uzun olması halinde (90 dk'dan fazla) %60 ile %62 arası, reaksiyon süresi 55 dk (orta nokta) çalışılması durumunda ise %70 ile %88 arasında giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.15. OO deney şartlarının absorbans değeri kullanılarak hesaplanan renk giderim verimine etkisi; (a) EKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için pH ve reaksiyon süresinin etkisi

Ozonun renk veren maddelerle girdiği tepkimeler, genelde onların tümüyle oksitlenmesini değil, görünür ışığı absorplayan kromofor gruplarının parçalanmasını sağlamaktadır (Deniz, 2008). Khadhraoui ve ark. (2009) oldukça yüksek kirliliğe sahip atıksularda kısa reaksiyon süresinde (2 dk) rengin tamamına yakınına gidermişlerdir. Prats ve ark., (2003) farklı bir endüstriden kaynaklı yüksek renk kirliliğine sahip atıksularda gerçekleştirdikleri çalışmada, atıksudaki kompleks bileşiklerin ve kromoforların oksidasyonu ve parçalanmasıyla %95 üzerinde renk giderimi sağlamışlardır.

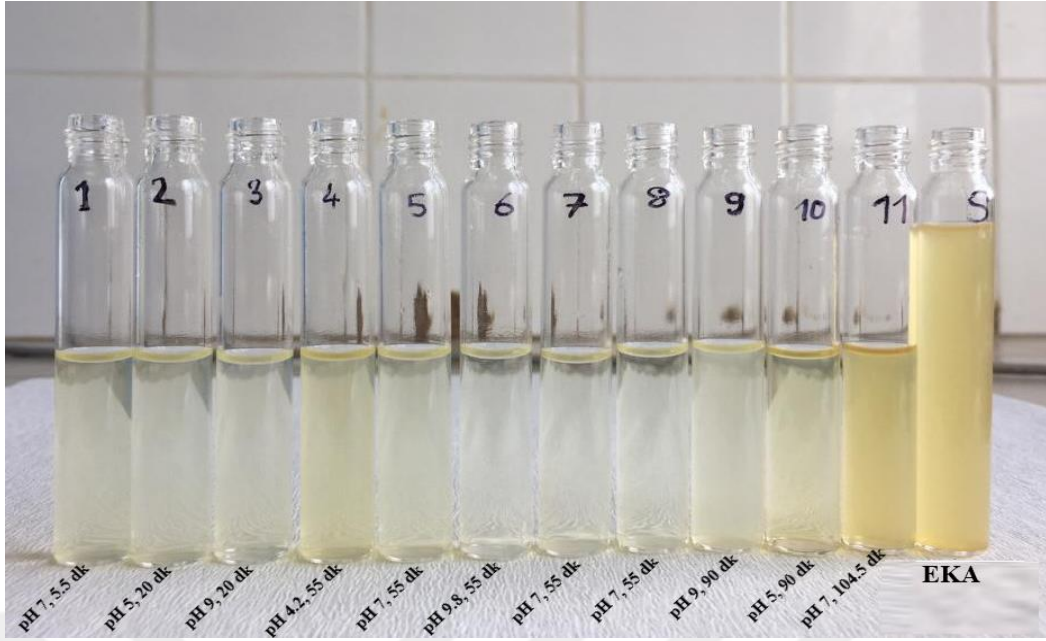
OO ile arıtılabilirlik çalışmaları sonrası numunelerdeki bazı metal konsantrasyonları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. OO ile arıtım sonrası bazı deney setlerinde Fe konsantrasyonu OO ile •OH'nin kısmen parçalama işleminden dolayı az da olsa arttığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında en yüksek ve en düşük giderim olan deney setlerinde bazı metal konsantrasyonlarının değişimi

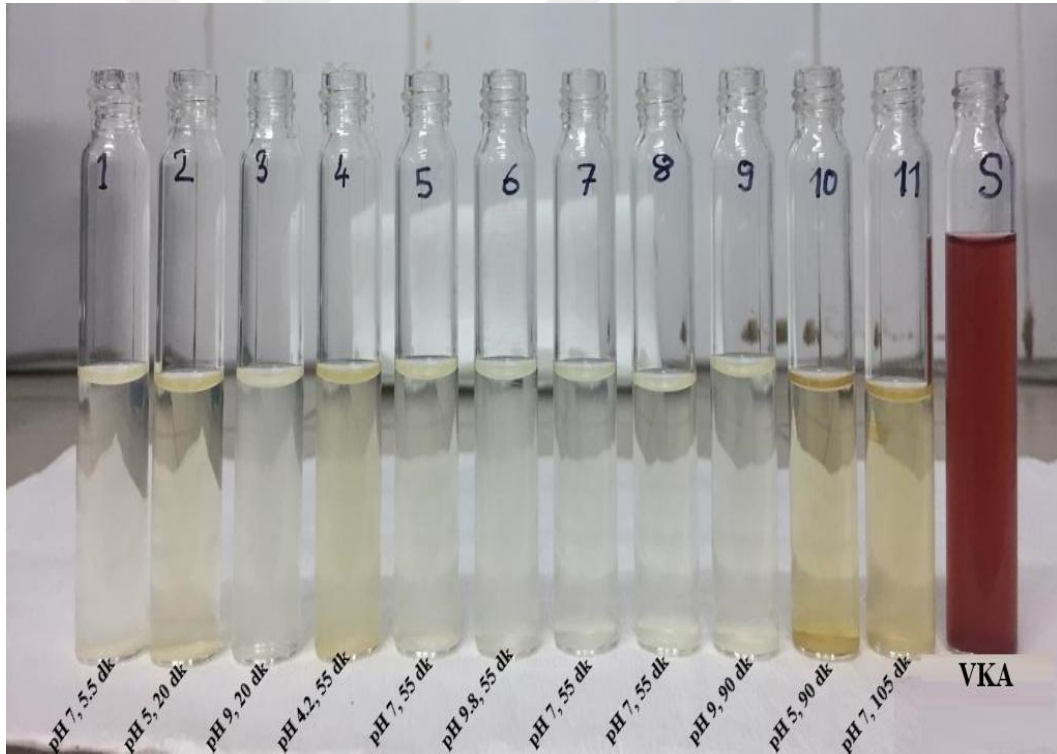
Deney seti	Metal Konsantrasyonları (ppm)		
	Al	Fe	Mn
EKA	-	-	-
*DN:2	-	-	0.2
DN:4	3.2	0.9	0.2
VKA	-	-	-
*DN:6	-	-	-
DN:1	-	-	-
PKA	-	-	-
*DN:8	-	-	-
DN:10	-	-	-
NKA	6.8	1.2	-
*DN:6	-	-	-
DN:7	-	2.1	-

*: en yüksek giderim verimine sahip deney

Gerçekleştirilen OO sonrası artılmış suyun görüntüleri Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Oksidasyon sonunda renk gideriminden dolayı oldukça berrak bir su elde edilmiştir.



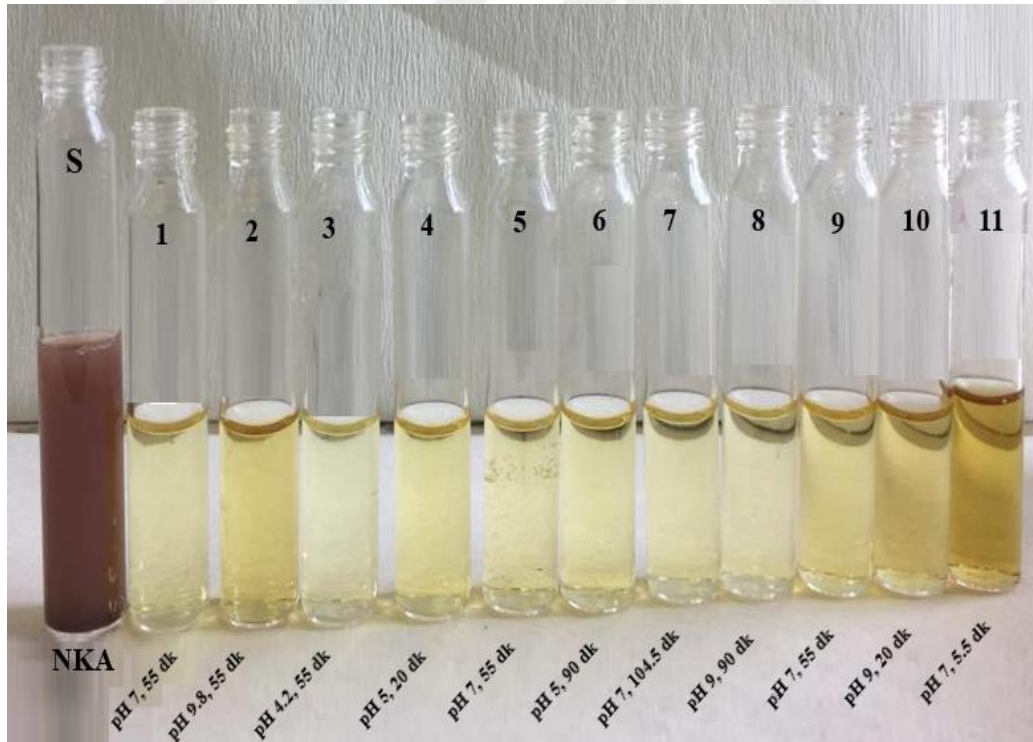
Şekil 4.17. EKA'nın farklı koşullarda OO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.18. VKA'nın farklı koşullarda OO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.19. PKA'nın farklı koşullarda OO ile arıtımı sonrası görüntüleri



Şekil 4.20. NKA'nın farklı koşullarda OO ile arıtımı sonrası görüntüleri

4.2.5. Ozon oksidasyonu için istatistiksel değerlendirme

Deneysel tasarım programı kullanılarak elde edilen istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.7’te verilmiştir. Deney şartlarının KOİ giderim verimi ile ilişkisini gösteren modeller, EKA ve NKA için istatistiksel olarak önemsiz, VKA ve PKA için ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. ANOVA sonuçlarından elde edilen p değerlerine göre, EKA ve PKA için reaksiyon süresinin KOİ giderimine olan etkisinin pH’ye göre daha anlamlı ve daha önemli olduğu görülmektedir.

ANOVA testinde deneysel değişkenler ile TFM giderim verimleri arasında EKA, VKA ve NKA’da istatistiksel olarak anlamlı ilişki ($p < 0.05$) tespit edilmiş, PKA için ise anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan değişkenler ile TFM giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki EKA ve NKA için lineer model, VKA için 2FI, PKA için quadratik model olarak önerilmiştir (Çizelge 4.5). ANOVA sonuçlarından elde edilen p değerine göre, PKA haricinde tüm deney setlerinde TFM miktarına reaksiyon süresinin daha anlamlı ve daha önemli katkı sağladığı bulunmuştur.

AKM giderim verimleri açısından; EKA ve NKA için istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir ($p < 0.05$). Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken ile AKM giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki EKA için quadratik model, NKA için ise 2FI model ile tanımlanmıştır (Çizelge 4.7). AKM’nin giderimine bağımsız değişkenlerin ikili etkisi incelendiğinde reaksiyon süresinin pH’a göre daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Absorbans giderim verimleri ve deneysel değişkenler arasında istatistiksel ilişki EKA için lineer, VKA ve PKA için quadratik, NKA için ise 2FI model şeklinde önerilmiştir. İletkenlik değişimleri; EKA için quadratik, VKA ve PKA için lineer, NKA için ise 2FI model ile tanımlanmıştır. İletkenlik değerleri ile değişken parametreler arasında EKA, VKA, NKA için istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir. Tüm atıksuların OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında pH değerinin iletkenlik değerleri üzerinde daha fazla ve daha önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.7).

Tüm atıksu çalışmalarında deneysel değişkenler ile OO sonrası pH değerlerindeki değişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ilişki ($p < 0.05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken ile pH arasındaki istatistiksel ilişki EKA, PKA, NKA için quadratik model, VKA için lineer model olarak önerilmiştir.

Çizelge 4.7. Ozon oksidasyonunda KOİ, TFM, AKM ve renk giderim verimleri, iletkenlik ve pH değişimleri için ANOVA test sonuçları

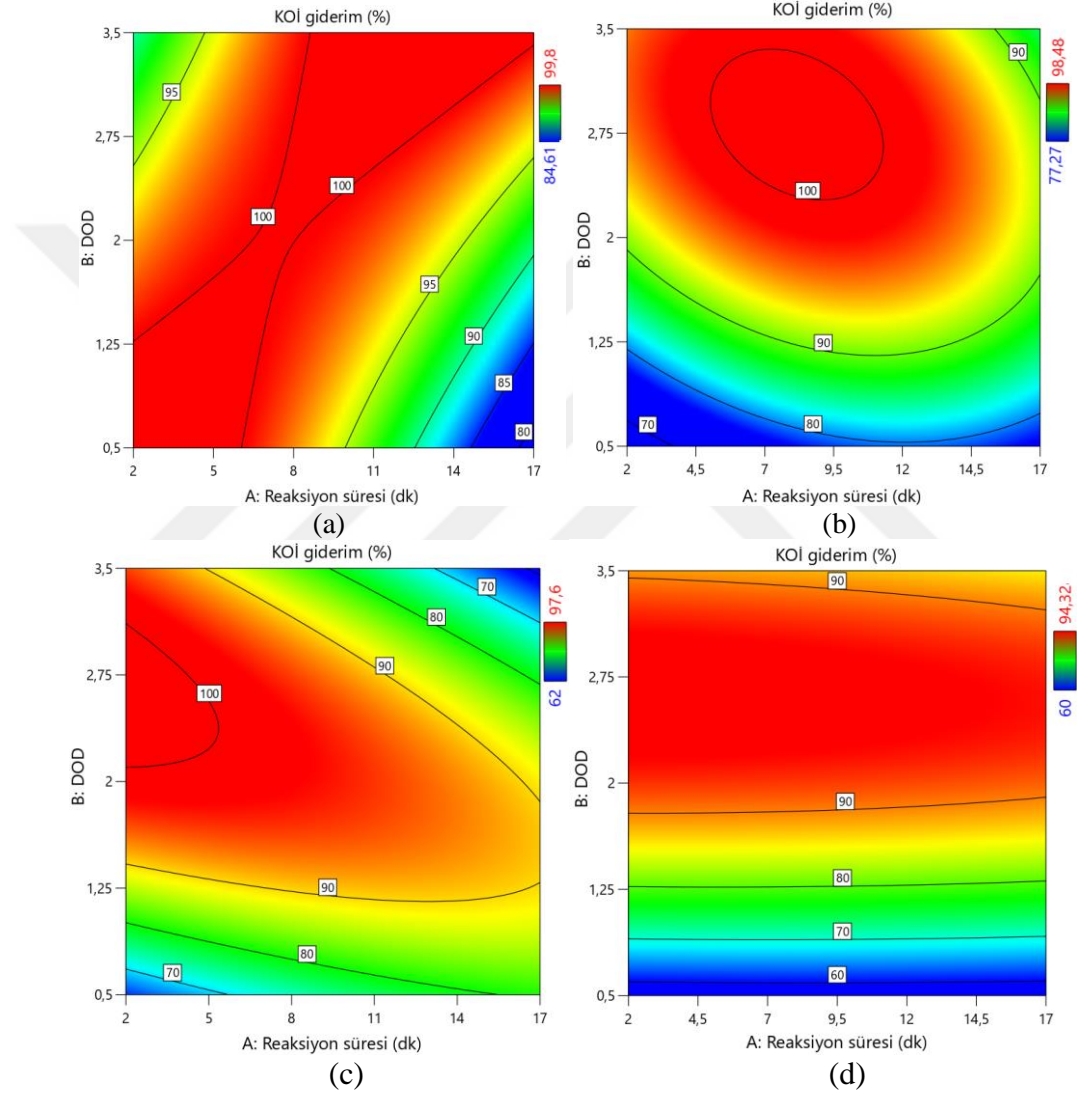
Atıksu	Analiz edilen parametreler	Deney şartlar ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel model				Değişken parametrelerin sonuçlar üzerindeki istatistiksel etkisi			
						A-Reaksiyon süresi (dk)		B-pH	
		Model türü	p-değeri	F- değeri	İstatistiksel İlişki	p-değeri	F- değeri	p-değeri	F-değeri
EKA	KOİ	Quadratik	0.7	0.64	Önemsiz	0.4	0.6	0.7	0.07
	TFM	Quadratik	<0.0001	104.1	Önemli	<0.0001	202.3	0.04	5.9
	AKM	Quadratik	0.006	13.5	Önemli	0.1	2.6	0.02	10.7
	Absorbans (436 nm)	Lineer	0.08	3.3	Önemsiz	0.09	3.4	0.1	3.2
	İletkenlik	Quadratik	0.001	26.9	Önemli	0.008	17.5	0.0002	92.3
	pH	Quadratik	<0.0001	314.7	Önemli	<0.0001	743.4	<0.0001	653.8
VKA	KOİ	Quadratik	0.006	13.6	Önemli	0.03	8.2	0.02	9.4
	TFM	2FI	0.004	11.3	Önemli	0.002	23	0.04	5.8
	AKM	Quadratik	0.8	0.37	Önemsiz	0.3	0.9	0.9	0.0
	Absorbans (436 nm)	Quadratik	0.1	2.2	Önemsiz	0.1	3	0.1	2.5
	İletkenlik	Lineer	0.0010	18.7	Önemli	0.009	11.4	0.0009	26
	pH	Lineer	0.0002	28.4	Önemli	0.001	21.6	0.0003	35.2
PKA	KOİ	2FI	0.005	10.3	Önemli	0.002	20	0.4	0.5
	TFM	Quadratik	0.6	0.7	Önemsiz	0.6	0.19	0.5	0.3
	AKM	Lineer	0.1	2.1	Önemsiz	0.1	2.1	0.1	2.1
	Absorbans (436 nm)	Quadratik	1.4	0.1	Önemsiz	0.1	2.2	0.7	0.1
	İletkenlik	Lineer	0.1	3.01	Önemsiz	0.7	0.09	0.01	12.2
	pH	Quadratik	0.003	12.7	Önemli	0.01	9.8	0.0042	15.6
NKA	KOİ	2FI	0.1	2.20	Önemsiz	0.7	0.1	0.2	1.5
	TFM	Lineer	0.021	6.4	Önemli	0.009	11.3	0.2	1.3
	AKM	2FI	0.01	8.4	Önemli	0.05	5.5	0.04	5.7
	Absorbans (525 nm)	2FI	0.3	1.3	Önemsiz	0.8	0.04	0.6	0.2
	İletkenlik	2FI	0.034	5.1	Önemli	0.007	14	0.3	1
	pH	Quadratik	<0.0001	141.8	Önemli	0.6	0.3	<0.0001	695.5

4.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO) ile Meyve Konsantresi Üretiminden Kaynaklı Atıksuların Arıtılabilirliği

4.3.1. SKSO ile KOİ ve BOİ giderimi

Atıksuların SKSO ile arıtıldığı çalışmalarında KOİ giderim verimleri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %84 - %99.8, %77 - %98, %62 - %97, %60 - %94 arasında bulunmuştur (Şekil 4.21. a, b, c, d). EKA için DOD ve reaksiyon süresinin KOİ giderim verimine ikili etkisi incelendiğinde, 10 dk reaksiyon süresi ve DOD değeri 0.5'den 3'e arttığında KOİ gideriminin %98'den %99.8'e arttığı, fakat, reaksiyon süresinin uzamasıyla DOD: 1 ve DOD: 2'de gideriminin sırasıyla %85 ve %80'e düştüğü tespit edilmiştir. VKA numunelerinde düşük oksidan dozu (DOD: 0.59) ve 10 dk'lık reaksiyon süresinde %77 ile en düşük KOİ giderimi gerçekleşmiştir. EKA numunelerinde olduğu gibi, reaksiyon süresinin uzamasıyla giderim verimlerinin %99'dan %90'a düştüğü tespit edilmiştir (DOD >2'de). PKA'da ise KOİ giderimine DOD ve reaksiyon süresinin ikili etkisi incelendiğinde (Şekil 4.21 c); düşük oksidan dozlarında (DOD < 1.5) tüm reaksiyon sürelerinde giderim verimi en düşük %62, DOD > 1.5 olan şartlarda ise kısa reaksiyon sürelerinde bile (2.9 dk) %95'in üzerinde giderim verimi sağlanmıştır. Reaksiyon süresinin uzamasıyla DOD > 2'de giderim verimlerinin %70'e düştüğü tespit edilmiştir. Giderim veriminin reaksiyon süresinin uzamasıyla düşmesinin sebebi, reaktör içerisindeki oksidanın zamanla büyük ölçüde azalmasından dolayı, reaksiyon süresi bitmeden sonlandırma reaksiyonunun gerçekleşmektedir. Bu şartlarda ortamda mineralize olmadan kalan organiklerin birleşme reaksiyonları ile daha büyük moleküler yapıları formlara dönüşmesi muhtemeldir. Gong ve ark. (2008) SKSO prosesi ile yapmış oldukları çalışmada, uzun reaksiyon sürelerinde KOİ ve TOK giderim veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca, organik madde ve oksidan arasındaki serbest radikal reaksiyonu mekanizması sebebiyle; $\bullet\text{OH}$ oluşum hızı ve konsantrasyonu oksidan ilavesiyle artabilir, ancak çok fazla $\bullet\text{OH}$ organiklerle rekabet eden yan reaksiyonlara yol açmaktadır (Li ve ark., 1991). Şekil 4.21 d'den görülmektedir ki, NKA'da DOD değeri 0.5'den 2'ye yükseldiğinde reaksiyon süresinden bağımsız olarak KOİ giderim verimi %60'dan %94'e yükselmiş, fakat daha yüksek DOD'larda giderim veriminde herhangi bir artma olmadığı görülmüştür. Bu durum proses içerisindeki fazla oksidanın reaksiyona girmeden sistemi terketmesinden kaynaklanmaktadır (Civan ve ark., 2015).

Tüm giderim verimleri göz önüne alındığında, kısa reaksiyon sürelerinde yüksek KOİ ve TFM (Şekil 4.22) gideriminin gerçekleşmesi, SKSO ile atıksuda bulunan organik bileşiklerin çoğunun kararlı ürünlere oksitlendiğinin göstergesidir. Li ve ark., (2020), DOD: 1.3 ve reaksiyon süresi 10 dk olan çalışma şartlarında 32.000 mg/L KOİ içeriğine sahip atıksuda SKSO prosesi ile %99 KOİ giderimi sağladıklarını bildirmişlerdir.



Şekil 4.21. SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi

SKSO ile en yüksek KOİ giderim verimi elde edilen deney setlerindeki BOİ/KOİ oranı Çizelge 4.8'de verilmiştir. Tüm atıksularda oksidasyon sırasında hem KOİ hem de BOİ'yi oluşturan kirleticilerin tamamına yakını giderilmiştir. Ayrıca, BOİ konsantrasyonunun KOİ konsantrasyonuna göre daha fazla azaldığı görülmüştür. SKSO

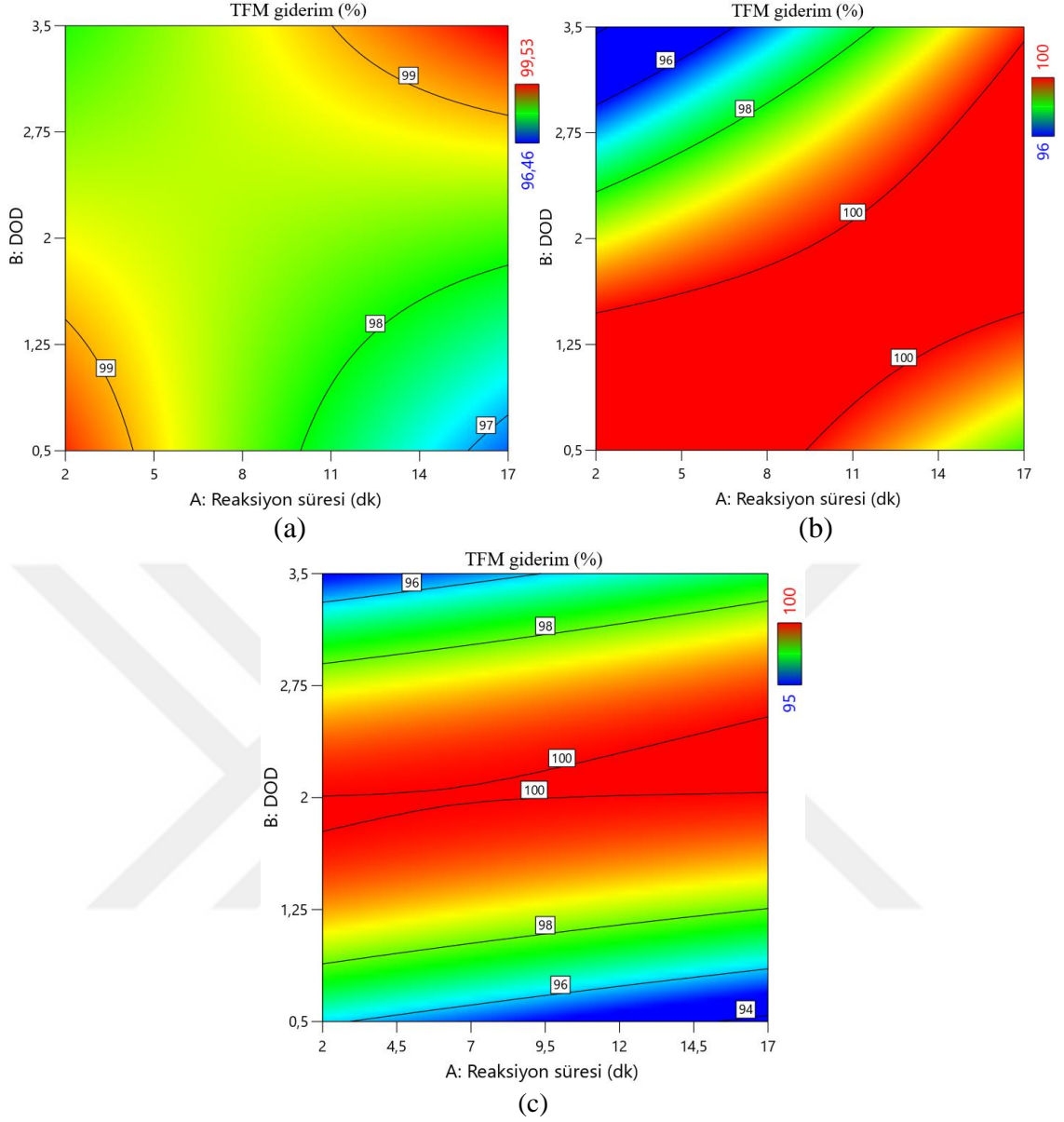
sonrası numunelerin çok düşük BOİ/KOİ oranına sahip olması; öncelikli olarak kolay parçalanmış organiklerin oksidasyona uğraması ve parçalanmadan kalan az miktardaki organiklerin de biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olması ile açıklanabilir. Ayrıca SKSO ortamında reaktörden korozyon ile suya geçmesi muhtemel bazı ağır metal iyonları da toksisite artışına sebep olarak BOİ/KOİ oranının düşmesine neden olabilir.

Çizelge 4.8 SKSO sonrası en yüksek KOİ giderim verimi gösteren deney setlerinde BOİ/KOİ oranları

Atıksu	Deney Koşulları	BOİ konsantrasyonu (mg/L)		BOİ/KOİ oranı	
		Atıksu	Arıtılmış Su	Atıksu	Arıtılmış Su
EKA	DOD:2, reaksiyon süresi: 10 dk	67500	125	0.39	0.09
VKA	DOD:2, reaksiyon süresi: 10 dk	10750	25	0.5	0.08
PKA	DOD:2, reaksiyon süresi: 10 dk	10000	95	0.6	0.24
NKA	DOD:2, reaksiyon süresi: 2.9 dk	8500	45	0.63	0.06

4.3.2. SKSO ile TFM giderimi

Atıksulardan SKSO ile TFM giderim verimleri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %96 - %99, %99 - %100, %96 - %100, %95 - %100 arasında bulunmuştur (Şekil 4.22. a, b, c, d). Arıtılmış sularda stokiyometrik DOD değerinin altında gerçekleştirilen çalışma şartları haricinde, tüm deney setlerinde TFM içeriğinin tamamına yakını giderilmiştir. KOİ giderim verimi ile TFM içerikleri oldukça benzer sonuçlar göstermiştir. PKA ve NKA deney setlerinde düşük DOD'da uzun reaksiyon sürelerinde ve DOD > 3 iken kısa reaksiyon sürelerinde TFM içeriği %95'e düşmüştür.



Şekil 4.22. SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında TFM giderim verimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi

4.3.3. SKSO ile AKM giderimi

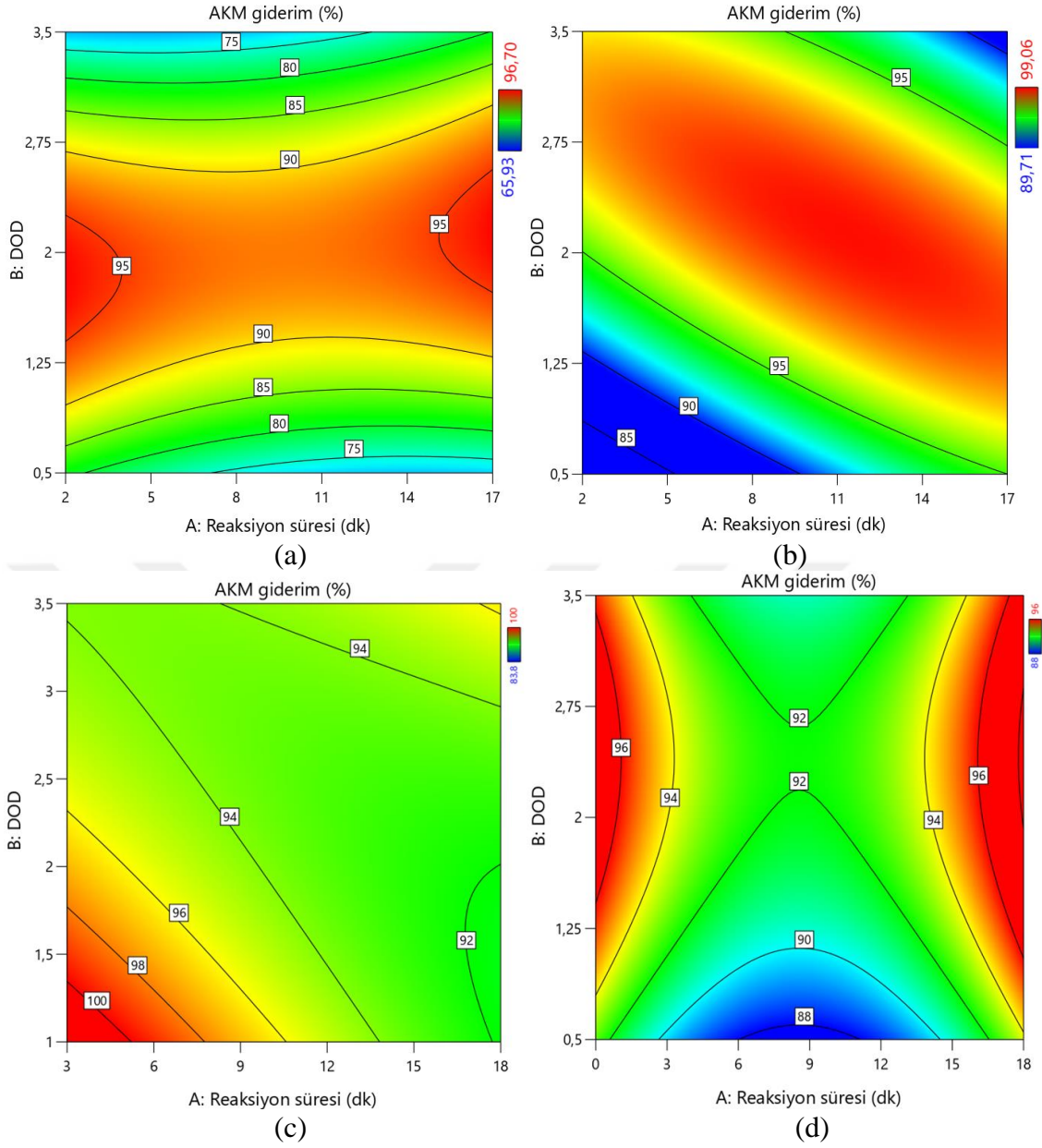
SKSO ile EKA, VKA, PKA ve NKA atıksularındaki AKM konsantrasyonu sırasıyla %65 - %96, %89 - %99, % 89 - %99, % 83 - %100 arasında giderilmiştir. EKA, VKA ve NKA için AKM giderim verimlerine değişken parametrelerin ikili etkisi değerlendirildiğinde (Şekil 4.23 a, b, c, d); stokiyometrik oranın üzerindeki oksidan dozunda ($1 < DOD < 3$) reaksiyon süresinden bağımsız olarak %90 ile %99 arasında AKM giderim verimleri tespit edilmiştir. Stokiyometrik orandan daha düşük oksidan dozunda ($DOD < 1$) ise %65 ile %89 arasında giderim verimleri elde edilmiştir. Tüm

SKSO çalışmalarında düşük DOD değerlerinde KOİ, TFM ve AKM giderim verimleri benzerlik göstermiş ve yüksek DOD'lara göre daha düşük bulunmuştur. Stokiyometrik oranın altındaki DOD, sürenin artmasıyla oksidasyonun yavaşlamasından dolayı verimin düşmesine sebep olabilmektedir (García-Jarana ve ark., 2022). Ayrıca, Li ve ark. (2020) DOD ve reaksiyon süresinin çok düşük veya yüksek seçilmesi durumunda reaktördeki korozyonun arttığını tespit etmişlerdir. Özellikle düşük oksidan dozunda hidrotermal bozunma veya birleşme reaksiyonu ile oluşan organikler ve korozyonla ortaya çıkan bazı metal iyonlarının organik maddelerle kompleks bileşikler oluşturması koloidal partiküllerin artmasına ve AKM giderim veriminin düşmesine sebep olmuş olabilir.

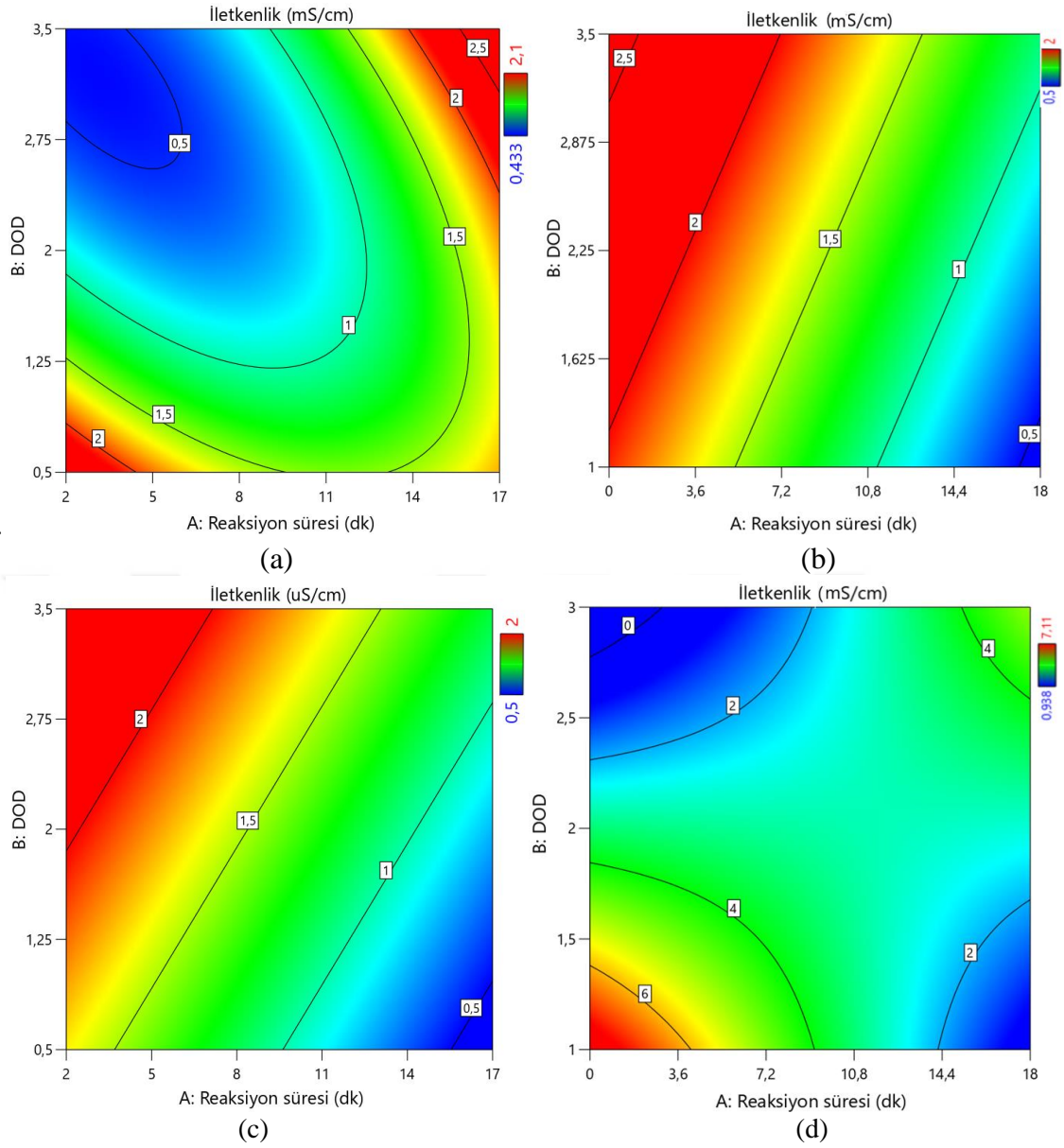
4.3.4. SKSO'nun iletkenlik, absorbans, pH ve metal iyonları değişimine etkisi

EKA ve VKA için tüm çalışma setlerinde oksidasyondan sonra iletkenlik değerlerinin atıksuyun başlangıç iletkenlik değerlerine göre azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.24). EKA için en düşük iletkenlik (0.5-0.6 mS/cm); kısa reaksiyon süresi ve yüksek oksidan dozu (DOD > 2) olan deney şartlarında tespit edilmiştir. Stokiyometrik değer altındaki oksidan dozunda (DOD:0.5) ise 2 mS/cm ile en yüksek iletkenlik değerine ulaşılmıştır. PKA numunelerinde DOD değeri 3.4'den 0.5'e azalırken iletkenlik değeri reaksiyon süresinin uzamasıyla azalmıştır. Reaksiyon süresinin kısa, DOD değerinin yüksek olduğu çalışma şartlarında ise iletkenliğin yüksek olduğu belirlenmiştir. NKA numunelerinde ise iletkenlik değerinin bazı deney setlerindeki atıksuya göre daha fazla yükseldiği görülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri, stokiyometrik oksidan dozunun altındaki çalışmalarda görülmüştür.

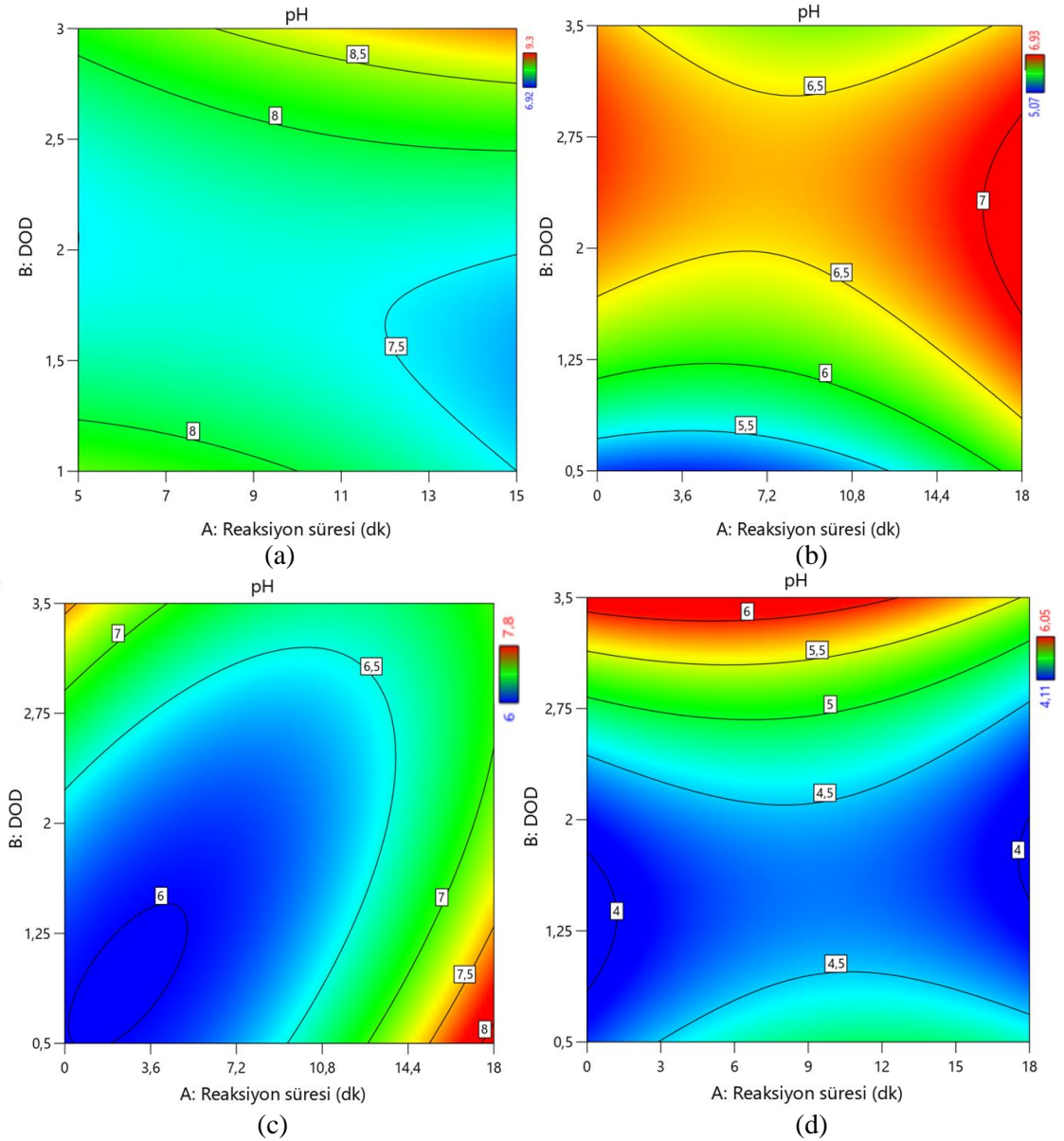
Oksidasyon sonrası pH değerlerinin tüm atıksularda yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.25 a, b, c, d). EKA için oksidasyon sonrası pH değerinin genel olarak bazik duruma geldiği görülmektedir. VKA, PKA ve NKA numunelerinde ise düşük oksidan dozunda pH değeri 4 - 6 aralığında iken yüksek oksidan dozunda (DOD > 1) pH 7'ye kadar yükselmiştir. SKSO sonrasında pH değerinin artması; atıksuda bulunan organik asitlerin mineralize olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.23. SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında AKM giderimi üzerine deney şartlarının etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.24. İletkenlik değişimi üzerine SKSOşartlarının etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi (c) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.25. Atıksuların pH değişimine SKSO şartlarının etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (c) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi

SKSO ile arıtılan atıksularda KOİ, TFM, AKM parametrelerindeki benzer şekilde oldukça yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.26). Görünür bölge absorbans okumaları üzerinden hesaplanan renk giderim verimleri EKA, VKA, PKA ve NKA için sırasıyla %87 - %98, %97 - %99, %65 - %100, %89 - %99 olarak elde edilmiştir. Renk giderim verimlerine değişken parametrelerin ikili etkisi değerlendirildiğinde (Şekil 4.26 a ve c); EKA, PKA ve NKA deney setlerinde stokiometrik oksidan dozunun üzerindeki şartlarda ($1 < DOD < 3$) reaksiyon süresinden bağımsız olarak %94 - %98 arası renk giderim verimi tespit edilmiştir.

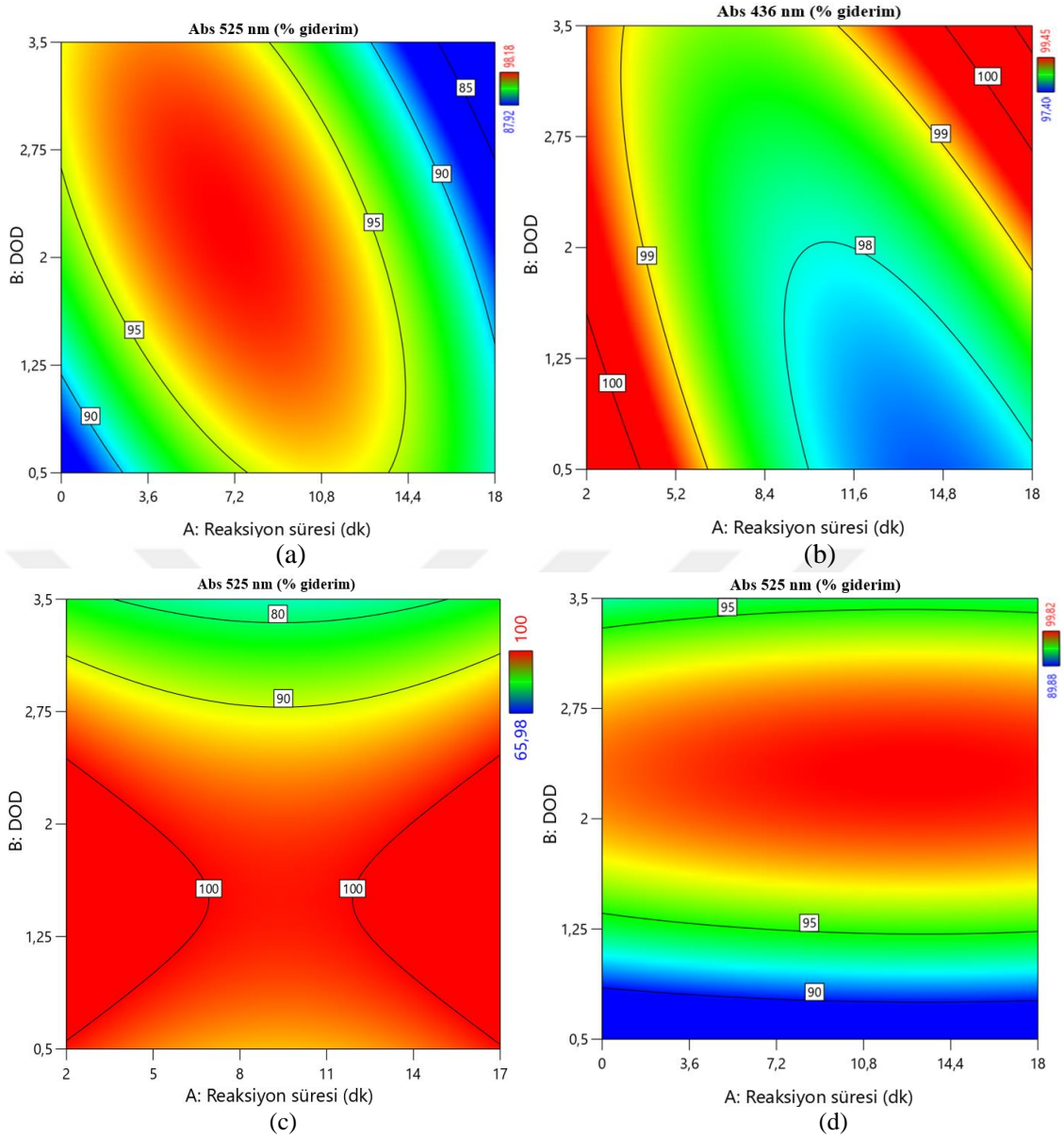
Stokiyometrik oksidan dozundan düşük olduğu durumda renk gideriminin sırasıyla %92, %67 ve %89'a düştüğü tespit edilmiştir. VKA numunelerinde ise KOİ, AKM ve renk giderim verimine, DOD ve reaksiyon süresinin ikili etkisi birlikte değerlendirildiğinde; DOD: 0.59 ve 10 dk reaksiyon süresinde KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla %77 ve %89 olmasına rağmen %99 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum düşük oksidan dozunda bile atıksuda renk oluşturan bağların tamamının kırıldığını göstermektedir. Renk gideriminin yüksek olması; oksidasyon ortamında öncelikli olarak organik yapıya bağlı olan ve renk oluşturan kromofor gruplar uzaklaştırıldığını göstermektedir. SKSO ile arıtım sonrası KOİ, TFM, AKM ve renk giderim verimleri yüksek olan deney şartlarında atıksuların görünümünün daha berrak olduğu görülmektedir (Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30). Renk giderim verimleri benzer kirlilik konsantrasyonuna sahip atıksuların SKSO ile arıtıldığı literatür çalışmaları ile benzerlik göstermektedir. Scandelai ve ark. (2018) sızıntı sularının arıtılmasında SKSO ile gerçekleştirdikleri çalışmada, %97 renk, %94 AKM giderim verimi sağladıklarını belirtmişlerdir. Kazemi ve ark. (2015) meşrubat endüstrisi atıksularının SKSO ile arıtılmasında; %81 KOİ, %98 renk giderim verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir.

SKSO ile arıtılabilirlik çalışmaları sonrası numunelerdeki metal konsantrasyonları Çizelge 4.9'da özetlenmiştir. SKSO sonrası arıtılmış sularda Cr, Cu, Ni, Zn iyonlarında artış tespit edilmiştir. Bu durumun; SKSO cihazındaki reaktör için kullanılan malzemenin yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle korozyona uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zou ve ark. (2014).

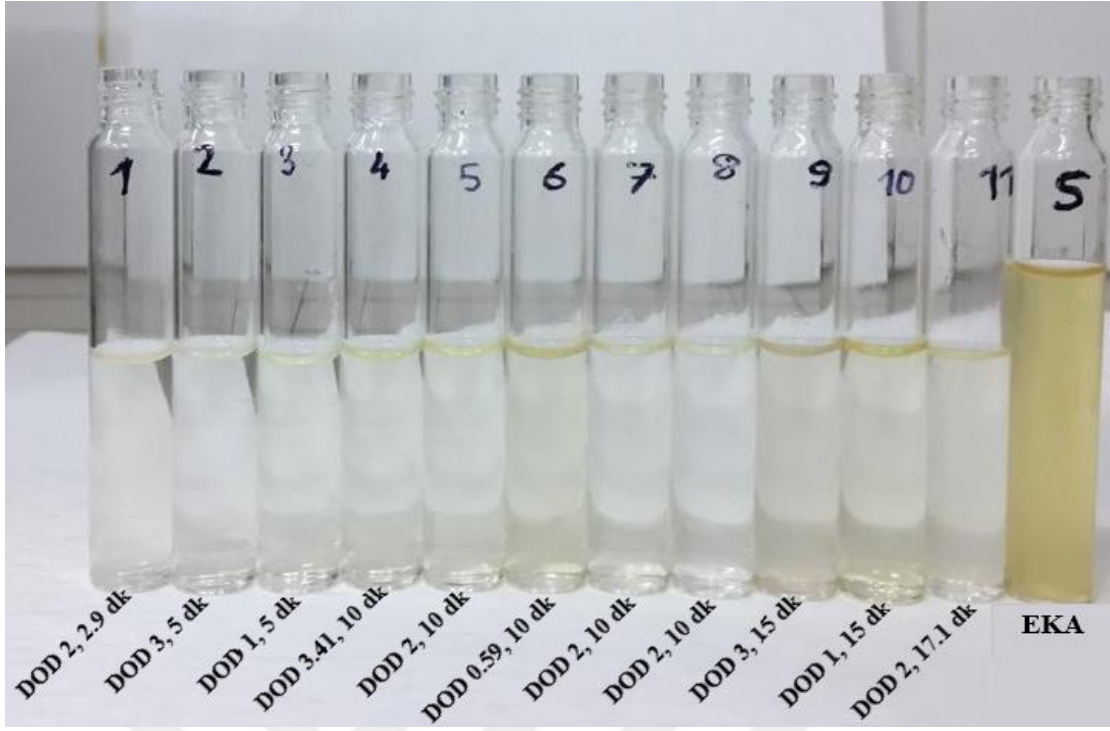
Çizelge 4.9 SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında en yüksek ve en düşük giderim olan deney setlerinde bazı metal konsantrasyonlarının değişimi

Deney seti	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
EKA	-	-	-	-	-	-	-
*DN:8	-	-	-	-	-	--	-
DN:10	-	2.1	-	-	-	-	-
VKA	-	-	-	-	-	-	-
*DN:5	-	4.4	-	-	-	-	-
DN:6	-	-	2.4	-	0.1	-	-
PKA	-	-	-	-	-	-	-
*DN:9	-	3	-	-	-	-	-
DN:8	-	0.39	0.07	-	-	--	-
NKA	6.8	-	-	1.2	-	-	-
*DN:10	-	-	5.3	-	-	-	0.3
DN:2	-	-	5.5	3	-	0.1	0.8

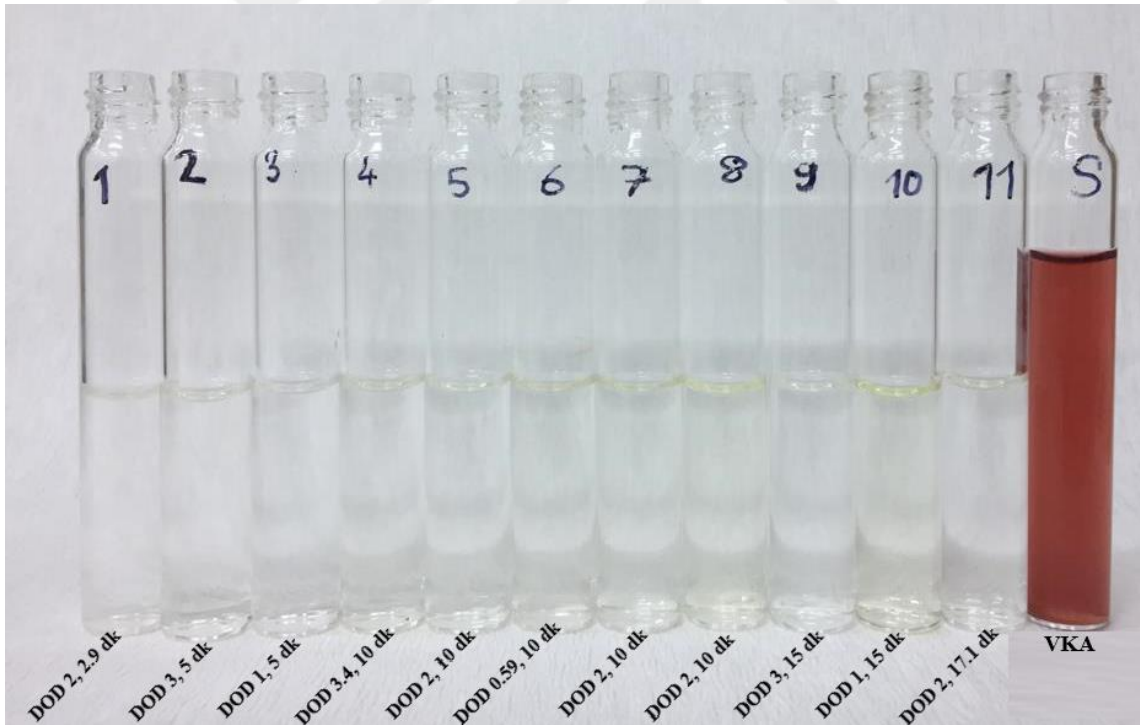
* en yüksek giderim veriminin elde edildiği deney



Şekil 4.26. SKSO deney şartlarının absorbans değeri kullanılarak hesaplanan renk giderim verimine etkisi; (a) EKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (b) VKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi; (c) PKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi, (d) NKA için DOD ve reaksiyon süresinin etkisi



Şekil 4.27. EKA'nın farklı SKSO şartlarında oksidasyonundan sonraki görüntüleri



Şekil 4.28. VKA'nın farklı SKSO şartlarında oksidasyonundan sonraki görüntüleri



Şekil 4.29. PKA'nın farklı SKSO şartlarında oksidasyonundan sonraki görüntüleri



Şekil 4.30. NKA'nın farklı SKSO şartlarında oksidasyonundan sonraki görüntüleri

4.3.5. SKSO için istatistiksel değerlendirme

Atıksuyun SKSO prosesi için elde edilen cevap fonksiyonlarının ANOVA sonuçları Çizelge 4.10'da özetlenmiştir. SKSO deney şartlarının KOİ giderim verimi ile

ilişkinini gösteren modeller; EKA, VKA ve NKA için istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. EKA, PKA ve NKA için 2FI modeli, VKA için ise quadratik model elde edilmiştir. ANOVA sonuçlarından elde edilen p değerlerine göre SKSO ile KOİ giderim verimi üzerine; EKA ve PKA için reaksiyon süresi, VKA ve NKA için ise DOD değerlerinin çok daha önemli ve anlamlı etkiye sahip oldukları söylenebilir.

TFM'nin birçok deneylerin büyük bir kısmında SKSO ile %95'in üzerinde giderim verimi göstermesi ve verimlerin birbirine çok yakın olmasından dolayı bazı çalışmalarda model oluşturulamamıştır. EKA ve PKA için oluşturulan modellerde ise DOD değerinin sonuçlar üzerinde en önemli ve en anlamlı etkiye sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.10). Oksidan dozunun (DOD), diğer parametrelerde olduğu gibi, AKM giderimini etkileyen en önemli değişken olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.10).

İletkenlik değişimi üzerine en önemli etkiyi EKA ve PKA için reaksiyon süresi, VKA ve NKA için ise DOD değeri göstermiştir. EKA quadratik, VKA ile PKA lineer, NKA için ise 2FI modeli önerilmiştir.

DeneySEL değişkenler ile renk (absorbans) giderim verimleri arasında sadece NKA numunelerinde istatistiksel olarak anlamlı ilişkiler elde edilmiştir ($p < 0.05$). DeneySEL çalışmalarda kullanılan değişken ve giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki quadratik model (ikinci dereceden) olarak önerilmiştir (Çizelge 4.10). Çizelgeden de anlaşılacağı üzere DOD değerinin renk giderim verimi ve pH değişimine etkisi reaksiyon süresine göre daha anlamlı ve önemlidir.

Çizelge 4.10. SKSO'da KOİ, TFM, AKM ve renk giderim verimleri, iletkenlik ve pH değişimleri için ANOVA test sonuçları

Atıksu	Analiz edilen parametreler	Deney şartlar ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel model				Değişken parametrelerin sonuçlar üzerindeki istatistiksel etkisi			
						A- Reaksiyon süresi (dk)		B- DOD	
		Model türü	p-değeri	F- değeri	İstatistiksel ilişki	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri
EKA	KOİ	2FI	0.03	5.1	Önemli	0.04	5.9	0.1	3.5
	TFM	2FI	0.4	1.1	Önemsiz	0.4	0.5	0.2	1.2
	AKM	-	-	-	-	-	-	-	-
	Absorbans (525 nm)	Quadratik	0.1	3.1	Önemsiz	0.04	7.5	0.4	0.6
	İletkenlik	Quadratik	0.005	14	Önemli	0.002	33.4	0.1	3
	pH	Quadratik	0.1	3.1	Önemsiz	0.9	0.001	0.1	2.6
VKA	KOİ	Quadratik	0.02	7.1	Önemli	0.6	0.1	0.0044	24
	TFM	-	-	-	-	-	-	-	-
	AKM	Quadratik	0.01	9.2	Önemli	0.1	2.8	0.03	7.9
	Absorbans (436 nm)	Quadratik	0.2	1.9	Önemsiz	0.4	0.5	0.2	1.6
	İletkenlik	Lineer	0.05	4.6	Önemli	0.1	2.3	0.02	10.7
	pH	Lineer	0.05	4.7	Önemli	0.1	2.8	0.03	8.8
PKA	KOİ	2FI	0.6	0.7	Önemsiz	0.4	0.5	0.8	0.04
	TFM	Quadratik	0.04	5.2	Önemli	0.1	2.8	0.01	13.7
	AKM	Lineer	0.9	0.1	Önemsiz	0.5	0.4	0.6	0.2
	Absorbans (525 nm)	Quadratik	0.3	1.3	Önemsiz	0.8	0.03	0.1	3
	İletkenlik	Lineer	0.02	6.3	Önemli	0.01	9	0.09	3.5
	pH	Quadratik	0.7	0.5	Önemsiz	0.2	1.4	0.9	0.01
NKA	KOİ	2FI	0.0007	35.5	Önemli	0.5	0.3	0.0001	114.1
	TFM	-	-	-	-	-	-	-	-
	AKM	2FI	0.4	1	Önemsiz	0.4	0.8	0.4	0.8
	Absorbans (525 nm)	Quadratik	0.03	5.6	Önemli	0.8	0.06	0.02	10
	İletkenlik	2FI	0.1	2.2	Önemsiz	0.7	0.09	0.2	1.4
	pH	Quadratik	0.03	5.9	Önemli	0.5	0.4	0.01	13.2

4.4. Optimizasyon ve Maliyet Analizleri

Arıtma maliyetinin, özellikle KOİ konsantrasyonu birbirinden çok farklı olan atıksular için, atıksudan giderilen KOİ miktarı üzerinden ifade edilmesi tercih edilen bir yöntemdir (Cañizares ve ark., 2009). Bu çalışmada deneysel veriler üzerinden istatistiki olarak elde edilen modeller kullanılarak; kimyasal ve enerji kullanımının düşük olacağı (minimize edildiği), buna karşın giderim veriminin yüksek olacağı (maksimize edildiği) optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar için harcanan kimyasal/enerji miktarları ve bunların birim fiyatları kullanılarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.11-4.14). FO arıtılabilirlik çalışmalarında yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip atıksularda DOD değerini sağlayabilmek için kullanılan H_2O_2 en önemli maliyet bileşenidir. PKA'da KOİ konsantrasyonu diğer atıksulara göre daha düşük, giderim verimi yüksek ve DOD değeri de nispeten düşük olduğu için işletme maliyeti en düşük olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, en yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip EKA'nın arıtılması için gerekli işletme maliyeti, daha düşük kirletici konsantrasyonuna sahip atıksulara yakın değerde bulunmuştur. Fenton oksidasyonundan sonra oluşacak olan kimyasal çamurun bertaraf maliyetleri bu hesaplamalara dahil edilmemiştir. İşletme şartlarında bunun da ilave maliyet getireceği açıktır. OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında ise (Çizelge 4.13), enerji maliyeti en önemli bileşen olmakla birlikte pH ayarlamak için gerekli reaktiflerin maliyetinin de oldukça önemli olduğu görülmüştür. Bu yüzden ozonlama süresinin artması işletme maliyetini çok artırmaktadır. SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında (Çizelge 4.14) diğer iki oksidasyon yönteminde (FO ve OO) maliyeti artıran iki önemli bileşenin birlikte bulunmasına rağmen; kısa reaksiyon sürelerinde yüksek giderim veriminin elde edilmesi işletme maliyetlerini diğer yöntemlerle kıyaslanabilir seviyeye getirmektedir.

Giderilen 1 kg KOİ başına işletme maliyeti değerlendirildiğinde; EKA için en düşük işletme maliyeti OO, en yüksek işletme maliyeti ise FO ile arıtım çalışmalarında bulunmuştur. OO ile işletme maliyeti düşük olsa da giderim verimlerinin diğer iki yöntemden düşük olması sebebiyle deşarj kriterlerini sağlamak açısından problem oluşturacağı görülmektedir. VKA'nın arıtılmasında en düşük işletme maliyeti FO, en yüksek işletme maliyeti ise OO ile arıtım çalışmalarında tespit edilmiştir. Diğer atıksulara göre nispeten daha düşük kirletici konsantrasyonuna sahip PKA ve NKA'nın arıtılmasında FO, OO ve SKSO'ya göre daha düşük işletme maliyetine sahiptir.

FO ve SKSO'nun atıksuların arıtılmasında hem deşarj kriterlerinin KOİ bakımından sağlanması hem de işletme maliyetleri bakımından OO'ya göre daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. OO, bazı durumlarda düşük işletim maliyetine sahip bir arıtım prosesi olarak görünse de KOİ giderim performansının düşük olması bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Çizelge 4.11. Oksidasyon deneylerinde maliyet hesabında kullanılan bileşenler ve birim maliyetleri

Kimyasal adı	Birim	Fiyat (€)*
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	L	0.57
Demir Sülfat (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	kg	0.02
Kalsiyum hidroksit (CaOH)	kg	0.07
Elektrik	kWsa	0.11

*1 €=17.5 TL alınmıştır; kimyasalların birim fiyatları internetten alınmıştır (alibaba.com) ve 25 tondan fazla sipariş için geçerli fiyatlardır

Çizelge 4.12. FO ile arıtım deneyleri için optimum koşullar ve hesaplanan işletme maliyetleri

Fenton oksidasyonu	Optimum koşullar			Verim _{KOI}	İşletme maliyeti
Atıksu	DOD	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Süre (dk)	(%)	€/ (kg KOİ _{giderilen})
EKA	0.9	16	60	76	4.3
VKA	0.54	16	60	64	2.9
PKA	0.8	23	60	86	0.9
NKA	0.9	16	10	78	4.1

Çizelge 4.13. OO ile arıtım deneyleri için optimum koşullar ve hesaplanan işletme maliyetleri

Ozon oksidasyonu	Optimum koşullar		Verim _{KOI}	İşletme maliyeti
Atıksu	pH	Süre (dk)	(%)	€/ (kg KOİ _{giderilen})
EKA	8.3	10	10	2.58
VKA	9.0	20	29	14.14
PKA	5.0	5	81	1.68
NKA	9.0	5	30	5.56

Çizelge 4.14. SKSO ile arıtım deneyleri için optimum koşullar ve hesaplanan işletme maliyetleri

SKSO	Optimum koşullar		Verim _{KOI}	İşletme maliyeti
Atıksu	DOD	Süre (dk)	(%)	€/ (kg KOİ _{giderilen})
EKA	1.0	2.2	99.9	3.11
VKA	1.68	3.0	92.5	5.87
PKA	1.17	3.0	90.9	4.51
NKA	1.57	3.0	86.4	6.04

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada EKA, VKA, PKA ve NKA'nın geleneksel parametreler açısından karakterizasyonu ve İOP'lerden FO, OO, SKSO ile arıtılabilirlik çalışmaları incelenmiştir. Arıtılmış atıksularda KOİ, TFM, AKM, renk, iletkenlik, pH giderim verimleri ve optimum çalışma şartlarına göre maliyet analizleri gerçekleştirilmiştir. Deney setleri Design expert programından yüzey yanıt yöntemi kullanılarak oluşturulmuş ve ANOVA testinde deneysel değişkenler ile giderim verimleri arasında istatistiksel olarak anlamlılık ilişkisine bakılmıştır.

Geleneksel parametreler açısından tüm atıksularda yüksek konsantrasyonda KOİ, TFM, AKM, TKM, yağ ve gres tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerlerinin çalışılan tüm atıksularda asidik olduğu belirlenmiş ve FO için herhangi bir pH düzenlenmesine gerek duyulmamıştır. Bu durum, FO ile arıtılabilirlik çalışmalarında işletme maliyetlerine katkı sağlayacaktır. En yüksek KOİ konsantrasyonu EKA'da en düşük KOİ konsantrasyonu ise NKA'da görülmüştür.

EKA'nın FO ile arıtılması çalışmalarında KOİ, TFM, AKM ve renk giderim verimleri sırasıyla %12 - %99, %95, %30 - %93, %2 - %99 arasında elde edilmiştir. En yüksek giderim verimleri yüksek oksidan dozu ($DOD > 1$) ve H_2O_2/Fe^{2+} oranında (>10) görülmüştür. Düşük DOD ve düşük H_2O_2/Fe^{2+} oranlarında giderim verimleri düşmüş, hatta bazı deney setlerinde TFM içeriğinin oldukça arttığı görülmüştür. Aynı atıksuyun OO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ giderim verimi %13 olarak oldukça düşük fakat renk giderim verimi ise %95 üzerindedir. TFM içeriği ise reaksiyon süresinin artmasıyla artış göstermiştir. Ayrıca, OO sonrasında arıtılmış suların pH içeriğinin reaksiyon süresinin uzamasıyla azaldığı görülmüştür. SKSO çalışmalarında ise FO ile benzer şekilde %95'in üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Yüksek DOD oranlarında düşük DOD'lara göre daha yüksek arıtım gerçekleşmiştir. EKA'nın çok yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip olmasından dolayı SKSO ve FO ile yüksek giderim verimleri elde edilmesine rağmen, alıcı ortama deşarj kriterlerinin sağlanamadığı görülmüştür.

VKA'da KOİ sırasıyla FO ile %14 - %99, OO ile %12 - %58, SKSO'da ise %77-%99 arasında giderilmiştir. TFM ve AKM giderimi en yüksek SKSO'da, en düşük OO ile arıtım çalışmalarında elde edilmiştir. Renk giderim veriminde ise SKSO ve OO (>95), FO'ya göre daha başarılı bulunmuştur. KOİ bakımından SKSO'dan sonra

arıtılmış atıksudaki kirletici konsantrasyonu azalmış ve alıcı ortama deşarj kriterlerini sağladığı görülmüştür.

PKA'nın FO, OO ve SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında KOİ'nin maksimum giderim verimleri sırasıyla %71, %77 ve %98 olarak elde edilmiştir. Renk giderim performansları bakımından ise SKSO ve FO daha yüksek verim göstermiştir. PKA'nın arıtma maliyeti en düşük FO için bulunmuştur. Tüm çalışmalar değerlendirildiğinde, SKSO sonrasında arıtılmış atıksulardaki kirletici konsantrasyonunun alıcı ortama deşarj kriterlerini sağladığı tespit edilmiştir.

NKA'nın arıtılmasında ise KOİ giderim verimlerinde en yüksek giderim verimi FO, en düşük giderim verimi ise OO ile arıtımda elde edilmiştir. Ayrıca, TFM ve AKM'ye sebep olan maddelerin SKSO ve FO ile %92'den fazlası giderilmiştir. Tüm arıtılabilirlik çalışmalarında, renk giderim performansı %98'in üzerinde elde edilerek oldukça berrak bir su elde edilmiştir. İşletme maliyetleri en düşük FO, en yüksek ise SKSO ile arıtılabilirlik çalışmalarında görülmüştür. FO ve SKSO ile arıtılmış atıksulardaki kirletici konsantrasyonlarının alıcı ortama deşarj kriterlerini sağladığı görülmüştür.

ANOVA sonuçlarına göre; arıtma performansını etkileyen en önemli değişkenin FO ve SKSO'da DOD olduğu, OO'da ise pH değerinin reaksiyon süresine göre daha anlamlı ve önemli olduğu bulunmuştur.

5.2 Öneriler

Konsantre meyve suyu üretim endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında kirlilik yükünün çok değişkenlik göstermesi ve pH değerinin 3-5 aralığında olduğu düşünüldüğünde FO'nun uygulanması mümkündür. Ancak oluşan çamur miktarı ve bunun arıtma maliyetine etkisi üzerine daha çok çalışma gerçekleştirilmelidir.

SKSO'da sıcaklık ve basınç etkisiyle cihaz içerisinde korozyon veya tıkanma gibi problemler söz konusu olabilmektedir. Yoğun kirletici yüküne sahip atıksularda SKSO alıcı ortam deşarj kriterlerini tek başına sağlayabilmesine rağmen, uzun süreli işletmelerde yüksek TKM ve AKM içeriğinin mekanik parçalardaki olumsuz etkileri ve yedek parça ihtiyacı göz önüne alınarak pilot ölçekli çalışmaların yapılması gerekmektedir. Ayrıca oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu ve toksisite değişimleri açısından daha ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ait Hsine, E., Benhammou A., Pons, M. N., 2004, Design of a beverage industry wastewater treatment facility using process simulation, *In: Proc. of the 9th Int. Symposium on Computer Applications in Biotechnology, (CAB9)*, Amsterdam, Nancy, France, pp.299-302.
- Ait Hsine, E., Benhammou, A., Pons, M. N., 2005, Water resources management in soft drink industry-water use and wastewater generation, *Environmental Technology*, 26(12), 1309–1316.
- Akbay, H. E. G., Akarsu, C., Kumbur, H., 2018, Treatment of fruit juice concentrate wastewater by electrocoagulation: Optimization of COD removal, *International Advanced Researches and Engineering Journal*, 02(01), 053-057.
- Akdağ, E., 2011, Türkiye meyve suyu vb. ürünler sanayi raporu, *Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED)*, İstanbul.
- Alkaya, E., Demirer, G. N., 2015, Water recycling and reuse in soft drink/beverage industry: A case study for sustainable industrial water management in Turkey, *Resources, Conservation and Recycling*, 104, 172–180.
- Amor, C., Lucas, M. S., Pirra, A. J., Peres, J. A., 2012, Treatment of concentrated fruit juice wastewater by the combination of biological and chemical processes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(12), 1809–1817.
- Ates, H., Argun, M. E., 2021, Fate of PAHs under subcritical and supercritical conditions in landfill leachate: Removal or formation?, *Chemical Engineering Journal*, 414, 128762.
- Aygören, E., Sancak, A. Z., Akdağ, E., Demirtaş, M., Dönmez, D., Sancak, K., Demir, A., 2014, Türkiye’de Meyve Suyu Üretim Sektörü, *XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi*, 3-5 Eylül, Samsun.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572.
- Barbera, M., Gurnari, G., 2018, Water reuse in the food industry: quality of original wastewater before treatments, *In: M. Barbera & G. Gurnari(Eds.), Wastewater treatment and reuse in the food industry (1–16)*, *Springer Briefs in Molecular Science, Cham*, Switzerland.
- Barbusiński, K., Kościelniak, H., 1999, Działania zmierzające do poprawy warunków pracy biologicznej oczyszczalni ścieków z przemysłu chemicznego.
- Bari, M. N., Alam, M. Z., Muyibi, S. A., Jamal, P., Abdullah-Al-Mamun., 2009, Improvement of production of citric acid from oil palm empty fruit bunches: Optimization of media by statistical experimental designs, *Bioresour Technol*, (100), 3113–20.

- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Rubio, F. J., Leal, A. I., 2001, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35, 1338–1343.
- Benjumea, J. M., Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R., & Martínez de la Ossa, E. J. (2017). Temperature control in a supercritical water oxidation reactor: Assessing strategies for highly concentrated wastewaters. *The Journal of Supercritical Fluids*, 119, 72–80.
- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., Gumfekar, S. P., 2016, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, 178–189.
- Bijan, L., Mohseni, M., 2005, Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds, *Water Research*, 39, 3763–3772.
- Bigda, R J., 1995, Consider Fenton`s chemistry for wastewater treatment United States, *Chemical Engineering Programe*, 91, 62–66.
- Blöcher, C., Britz, T., Janke, H. D., Chmiel, H., 2003, Biological treatment of wastewater from fruit juice production using a membrane bioreactor: parameters limiting membrane performance, *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(5-6), 253–259.
- Braddock, R.J., 1999, Handbook of Citrus By-Products and Processing Technology, Wiley, New York, 117–133.
- Braga, T. M., Rocha, L., Chung, T. Y., Oliveira, R. F., Pinho, C., Oliveira, A. I., Cruz, A., 2020, Biological activities of gedunin—a limonoid from the meliaceae family, *Molecules*, 25(3), 493.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M. A., 2009, Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 90(1), 410–420.
- Carbajo, M., Beltrán, F. J., Gimeno, O., Acedo, B., Rivas, F. J., 2007, Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3-4), 203–210.
- Chen, W., Luo, Y., Ran, G., Li, Q., 2020, Microwave-induced persulfate-hydrogen peroxide binary oxidant process for the treatment of dinitrodiazophenol industrial wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 382, 122803.
- Chen, Y. J., Fan, T. Y., Wang, L.-P., Cheng, T. W., Chen, S. S., Yuan, M. H., Cheng, S., 2020, Application of Fenton method for the removal of organic matter in sewage sludge at room temperature, *Sustainability*, 12(4), 1518.

- Civan, F., Özaltun, D. H., Kıpçak, E., Akgün, M., 2015, The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 100, 7–1.
- Clem, V., deMendonça, H. V., 2022, Ozone reactor combined with ultrafiltration membrane: A new tertiary wastewater treatment system for reuse purpose, *Journal of Environmental Management*, 315, 115166.
- Çalık, Ç., Çifçi, D. İ., 2022, Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater, *journal of environmental management*, Volume 304, 114234.
- Değermenci, G. D., Bayhan, Y. K., Değermenci, N., 2014, Yüksek organik madde içeren endüstriyel bir atıksuyun fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması, *Iğdır Univ. J. Inst. Sci. Tech.* 4(2): 17-22.
- Dehghani, M. H., Karamitabar, Y., Khorasgani, F. C., Heidarinejad, Z., 2019, High performance degradation of phenol from aqueous media using ozonation process and zinc oxide nanoparticles as a semiconductor photocatalyst in the presence of ultraviolet radiation, *Desalination and Water Treatment*, 166:105-114.
- Demirkol, G. T., Dizge, N., Acar, T. O., Salmanli, O. M., Tufekci, N., 2017, Influence of nanoparticles on filterability of fruit-juice industry wastewater using submerged membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, 76(3), 705–711.
- Demirkol, G. T., Durak, S. G., Ovez, S., Tufekci, N., 2014, Monitoring and examination of adaptation period of microorganisms in membrane-bioreactor system treating fruit juice industry wastewaters, *International Journal of Global Warming*, 6(2/3), 160.
- Dogruel, S., Genceli, E. A., Babuna, F. G., Orhon, D., 2006, An investigation on the optimal location of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(12), 1877–1885.
- Doyuran, D., Gültekin, M., 2002, Türkiye’de meyve suyu sektörü, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 13, 35-39.
- Erkonak, H., Söğüt, O. Ö., & Akgün, M. (2008). Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(2), 142–148.
- Fähnrich, A., Mavrov, V., Chmiel, H., 1998, Membrane processes for water reuse in the food industry, *Desalination*, 119(1-3), 213–216.
- Fenton, H. J. H., 1894, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of Chemical Society Transaction*, 65, 899-910.
- Forero, J. E., Duque, J. J., Ríos, F., Díaz, J., 2001, Ozone for phenol treatment in industrial wastewater, *C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro* 2;2.

- Ganiyu, S. O., Zhou, M., Martínez-Huitle, C. A., 2018, Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103–129.
- García Jarana, B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R., Mante, C., Nebot Sanz, E., Martínez de la Ossa, E., 2006, Hydrothermal Gasification Treatment for Hydrogen Generation from Organic Wastes, *Conference: 8th International Symposium on Supercritical Fluids*, Kyoto (Japan).
- García-Jarana, M. B., Casademont, P., Sánchez-Oneto, J., R.Portela, J., de la Ossa, E. J. M., 2022, Hybridization of supercritical water oxidation and gasification processes at pilot plant scale, *The Journal of Supercritical Fluids*, 186, 105609.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B., 2004, Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: A critical review, *AIChE Journal*, 50(5), 1051–1079.
- Gong, Y., Guo, Y., Wang, S., Song, W., 2016, Supercritical water oxidation of Quinazoline: Effects of conversion parameters and reaction mechanism, *Water Research*, 100, 116–125.
- Gonzalez del Campo, A., Cañizares, P., Lobato, J., Rodrigo, M. A., Fernandez, F. J., 2012, Electricity production by integration of acidogenic fermentation of fruit juice wastewater and fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11), 9028–9037.
- González del Campo, A., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Fernández, F. J., Lobato, J., 2013, Microbial fuel cell with an algae-assisted cathode: A preliminary assessment, *Journal of Power Sources*, 242, 638–645.
- Gonzalez del Campo, A., Perez, J. F., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Fernandez, F. J., Lobato, J., 2014, Study of a photosynthetic MFC for energy recovery from synthetic industrial fruit juice wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36), 21828–21836.
- Guo, J. S., Abbas, A. A., Chen, Y. P., Liu, Z. P., Fang, F., Chen, P., 2010, Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 699–705.
- Güven, G., Perendeci, A., Özdemir, K., Tanyolaç, A., 2012, Specific energy consumption in electrochemical treatment of food industry wastewaters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(4), 513–522.
- Haber, F., Weiss, J., 1934, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 147(861), 332–351.
- Hang, X., Cao, W., Luo, J., Chen, X., Yin, J., Wan, Y., 2015, Resource recovery from soybean soaking water by ultrafiltration and reverse osmosis, *Food and Bioprocess Technology*, 8(8), 1730–1738.

- Hansen, K. M. S., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R. K. Casas, M. E., Bester, K., Andersen, H. R., 2016, Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose, *Chemical Engineering Journal*, 290, 507-514.
- Haroon, H., Waseem, A., Mahmood, Q., 2013, Treatment and reuse of wastewater from beverage industry, *Journal of Chemistry Society Pakistan*, 35, 5.
- Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C. P., 2009, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Science of The Total Environment*, 407(11), 3473–3481.
- Hernandez, Y., Lobo, M. G., Gonzalez, M., 2009, Factors affecting sample extraction in the liquid chromatographic determination of organic acids in papaya and pineapple, *Food Chemistry*, 114,734–41.
- Hoigné, J., Bader, H., 1977, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, 10, 377–386.
- Irma, K., 2007, Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents A Technical, Economical and Environmental Evaluation, Paperitehtaan Poistoveden Otsonointi, Bachelor Thesis, Lappeenranta Technical University, Sütönen.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., & Jiang, J., 2010, A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 813–817.
- Kang, N., Lee, D. S., Yoon, J., 2002, Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols, *Chemosphere*, 47(9), 915–924.
- Kasmaei A, S., Rofouei, M. K., Olya, M. E., Ahmed, S., 2020, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Reactivity of Hydroxyl Radicals in Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Processes, *Programe Color Colorants Coat*, 13, 1-10.
- Katsiris, N., Kouzeli-Katsiri, A., 1987, Bound water content of biological sludges in relation to filtration and dewatering, *Water Research*, 21, 1319–1327.
- Kazemi, N., Tavakoli, O., Seif, S., Nahangi, M., 2015, High-strength distillery wastewater treatment using catalytic sub- and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 97, 74–80.
- Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., Elleuch, B., 2009, Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 974–981.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35(2), 402–417.

- Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flore, A., Kavanaugh, M., Rodriguez, R., Browne, T., Roberts, R., Brown, A., 2008, Advanced oxidation processes, Fountain Valley (CA): National Water Research Institute.
- Krzemińska, D., Neczaj, E., Borowski, G., 2015, Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination, *Journal of Ecological Engineering*, 2, 61–71.
- Lee, H., Shoda, M., 2008, Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method, *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1314–1319.
- Li, J., Wang, S., Li, Y., Wang, L., Xu, T., Zhang, Y., Jiang, Z., 2019, Supercritical water oxidation of semi-coke wastewater: Effects of operating parameters, reaction mechanism and process enhancement, *Science of The Total Environment*, 134396.
- Li, L., Chen, P., Gloyna, E. F., 1991, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, *AIChE Journal*, 37(11), 1687–1697.
- Lin, R., Li, Y., Yong, T., Cao, W., Wu, J., Shen, Y., 2022, Synergistic effects of oxidation, coagulation and adsorption in the integrated fenton-based process for wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 306, 114460.
- Lin, S. H., Lo, C. C., 1997, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, 31(8), 2050–2056.
- Lucas, M. S., Peres, J. A., Li Puma, G., 2010, Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235–241.
- Marín, F. R., Martínez, M., Uribesalgo, T., Castillo, S., Frutos, M. J., 2002, Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems, *Food Chemistry*, 78, 319–324.
- Marrone, P. A., Hong, G. T., 2009, Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 51(2), 83–103.
- Martins, R. C., Abegão, F. J. R., Silva, A. M. T., Quinta-Ferreira, R. M., 2009, integrated strategy for treatment of winery wastewaters using flocculation, ozonation and Fenton's oxidation, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12(2).
- Matošić, M., Prstec, I., Jakopović, H. K., Mijatović, I., 2009, Treatment of beverage production wastewater by membrane bioreactor, *Desalination*, 246(1-3), 285–293.

- Moore, A. W., Zytner, R. G., Chang, S., 2016, Potential water reuse for high strength fruit and vegetable processor wastewater with an MBR, *Water Environment Research*, 88(9), 852–870.
- Mousset, E., Loh, W. H., Lim, W. S., Jarry, L., Wang, Z., Lefebvre, O., 2021, Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria, *Water Research*, 200, 117234.
- Mundi, G. S., Zytner, R. G., Warriner, K., 2017, Fruit and vegetable wash-water characterization, treatment feasibility study and decision matrices, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 44(11), 971–983.
- Mundi, G. S., Zytner, R. G., Warriner, K., Gharabaghi, B., 2018, Predicting fruit and vegetable processing wash-water quality, *Water Science and Technology*, 2017(1), 256–269.
- Munter, R., 2001, Advanced oxidation processes - Current status and prospects, *Tallin Technical University, Department of Chemical Engineering*.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson-Cook, C. M., 2016, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, *John Wiley & Sons*.
- Nagels, M., Verhoeven, B., Larché, N., Dewil, R., Rossi, B., 2022, Corrosion behaviour of lean duplex stainless steel in advanced oxidation process (AOP) based wastewater treatment plants, *Engineering Failure Analysis*, 136, 106170.
- Nawirska A., 2007, Gospodarka wodno-ściekowa w przemyśle owocowo-warzywnym, *Agro Przemysł*, 3, 65–67.
- Nebel, C., 1975, Ozone decolorization of secondary dye laden effluents, *In: Second Symposium on Ozone Technology*, Montreal, May 11–14, 336–358.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33–50.
- Noronha, M., Britz, T., Mavrov, V., Janke, H.D., Chmiel, H., 2002, Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant, *Desalination*, 143(2), 183–96.
- Ochando-Pulido, J. M., Pimentel-Moral, S., Verardo, V., & Martinez-Ferez, A., 2017, A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 179, 161–174.
- Oguz, E., Keskinler, B., 2008, Removal of colour and COD from synthetic textile wastewaters using O₃, PAC, H₂O₂ and HCO₃⁻, *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 753–760.

- Özbaş, E. E., Tufekci, N., Yılmaz, G., Ovez, S., 2006, Aerobic and anaerobic treatment of fruit juice industry effluents, *Journal of scientific and industrial research*, 65(10), 830-837.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84.
- Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M., 2008, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 140–149.
- Pinkard, B. R., Shetty, S., Stritzinger, D., Bellona, C., Novosselov, I. V., 2021, Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a batch supercritical water oxidation reactor, *Chemosphere*, 279, 130834.
- Poblete, R., Cortes, E., Maldonado, M., 2019, Fenton and solar photo-Fenton processes in the depuration of wastewater resulting from production of grape juice. A factorial design, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- Prats, D., Yagiie, V., Rodriguez, M., 2003, Colour elimination through oxidation technologies in leather finishing industry waste waters, *Transactions on Ecology and the Environment*, 65.
- Rekhate, C. V., Srivastava, J. K., 2020, Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review, *Chemical Engineering Journal Advances*, 100031.
- Remya, N., Swain, A., 2019, Soft drink industry wastewater treatment in microwave photocatalytic system – Exploration of removal efficiency and degradation mechanism, *Separation and Purification Technology*, 210, 600–607.
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., Silva, A. M. T., 2015, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International*, 75, 33–51.
- Ribeiro, J. P., Nunes, M. I., 2021, Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review, *Environmental Research*, 197, 110957.
- Rivas, J., Gimeno, O., Beltrán, F., 2009, Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents, *Chemosphere*, 74(6), 854–859.
- Rolz, C. E., 1996, Statistical Design and Analysis of Experiments, *Computer and Information Science Applications in Bioprocess Engineering*, 143–156.
- Rueter, J., Johnson, R., 1995, The use of ozone to improve solids removal during disinfection, *Aquacultural Engineering*, 14(2), 123–141.

- Sabour, M. R., Lak, M. G., Rabbani, O., 2010, Evaluation of the main parameters affecting the Fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment, *Waste Management and Research*, 29(4), 397–405
- Saenz de Miera, B., Oliveira, A. S., Baeza, J. A., Calvo, L., Rodriguez, J. J., Gilarranz, M. A., 2019, Treatment and valorisation of fruit juice wastewater by aqueous phase reforming: Effect of pH, organic load and salinity, *Journal of Cleaner Production*, 119849.
- Sallanko, J., Iivari, P., & Heiska, E., 2009, Effect of ozone and granular activated coal (GAC) on the bioactivity of drinking water, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44(3), 230–234.
- Scandelai, A. P. J., Cardozo Filho, L., Martins, D. C. C., Freitas, T. K. F. de S., Garcia, J. C., Tavares, C. R. G., 2018, Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation, *Waste Management*, 77, 466–476.
- Schmieder, H., Abeln, J., 1999, Supercritical Water Oxidation: State of the Art, *Chemical Engineering and Technology*, 22(11), 903.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M., 2000, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, *WILEY-VCH*.
- Semblante, G. U., Hai, F. I., Dionysiou, D. D., Fukushi, K., Price, W. E., Nghiem, L. D., 2017, Holistic sludge management through ozonation: A critical review, *Journal of Environmental Management*, 185, 79–95.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. M., 1999, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, *Methods in Enzymology*, 152–178.
- Somens, C. A., Simionatto, E. L., Bertoli, S. L., Wisniewski, A., & Radetski, C. M., 2010, Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 235–240.
- Spellman, F. R., 2008, Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*, CRC press.
- Stasinakis, A.S., 2008, Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment – a mini review, *Global NEST Journal*, 10(3), 376-385.
- Subedi, D. P., Tyata, R. B., Khadgi, A., Wong, C. S., 2009, Treatment of water by dielectric barrier discharge, *Journal of Science and Technology in the Tropics*, 5, 117-123.

- Suzuki, H., Araki, S., Yamamoto, H., 2015, Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 54–60.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY), Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmî Gazete Sayısı: 25687
- Sülük, K., Tosun, İ., Ekinci, K., 2018, Elma İşleme Atıklarının Özelliklerinin Belirlenmesi ve Bertaraf Yöntemlerinin İncelenmesi, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2(Special Issue), 98-108.
- Tassaing, T., Danten, Y., & Besnard, M., 2002, Infrared spectroscopic study of hydrogen-bonding in water at high temperature and pressure, *Journal of Molecular Liquids*, 101(1-3), 149–158.
- Tawfika, A., El-Kamah, H., 2012, Treatment of fruit-juice industry wastewater in a two-stage anaerobic hybrid (AH) reactor system followed by a sequencing batch reactor (SBR), *Environmental Technology*, 33(4), 429–436.
- Türkiye Gıda ve İçecek Sanayii Dernekleri Federasyonu (TGDF), 2021., Dis Ticaret Raporu, <https://www.tgdf.org.tr/wpcontent/uploads/2022/05/TGDF-2021-Dis-Ticaret-Raporu.pdf>
- Trapido, M., Tenno, T., Goi, A., Dulova, N., Kattel, E., Klauson, D., Viisimaa, M., 2017, Bio-recalcitrant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation, *Journal of Water Process Engineering*, 16, 277–282.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), 2016, “İmalat sanayi su, atıksu ve atık istatistikleri”, *Basın odası haberleri*, sayı: 13/2016. <http://tuik.gov.tr/basinOdasi/haberler/2016>
- Valta, K., Moustakas, K., Sotiropoulos, A., Malamis, D., Haralambous, K. J., 2016, Adaptation measures for the food and beverage industry to the impact of climate change on water availability, *Desalination and Water Treatment*, 57(5), 2336–2343.
- Viuda-martos, M., Fernandez-lopez, J., Sayas-barbera, E., Sendra, E., Perez-alvarez, J. A., 2010, Physicochemical characterization of the orange juice waste water of a citrus by-product, *Journal of Food Processing and Preservation*, 35(2), 264–271.
- Wang, J., Bai, Z., 2017, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 312, 79–98.
- Wang, S., 2008, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments*, 76(3), 714–720.
- Wang, S., Guo, Y., Wang, L., Wang, Y., Xu, D., Ma, H., 2011, Supercritical water oxidation of coal: Investigation of operating parameters' effects, reaction kinetics and mechanism, *Fuel Processing Technology*, 92(3), 291–297.

- Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F., Drury, D. D. and Snyder, S. A., 2007, Formation of oxidation by-products from ozonation of wastewater, *Water Research*, 41(7), 1481-1490.
- Wu, C. D., Zhang, Z. L., Wu, Y., Wang, L., Chen, L. J., 2013, Effects of operating parameters and additives on degradation of phenol in water by the combination of H₂O₂ and hydrodynamic cavitation, *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 462-468.
- Wu, D., Chu, Y., Chen, J. C., 2013, Quality monitoring for a water reclamation system in a mandarin orange canning factory, *Desalination and Water Treatment*, 51, 3138-3144.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Peng, H., Lai, Y., Lin, Y., 2010, Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation, *Process Safety and Environmental Protection*, 88(4), 276-284.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X., Zheng, K., 2010, Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM), *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 456-465.
- Xiong, W., Cui, W., Li, R., Feng, C., Liu, Y., Ma, N., Chen, N., 2020, Mineralization of phenol by ozone combined with activated carbon: Performance and mechanism under different pH levels, *Environmental Science and Ecotechnology*, 1, 100005.

EKLER

EK-1 Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında değişkenler arasındaki istatistiksel ilişkiyi gösteren modeller için önerilen formüller

EKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = - 48.64649 + 1.10455 C + 158.33664 A + 0.042840 B - 0.379188 C * A + 0.004459 C * B + 0.065706 A * B - 0.006084 C^2 - 43.40308 A^2 - 0.006687 B^2$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = 500.46769 + 941.75616 A - 3.50423 B - 4.88928 C + 1.77584 A * B + 1.69073 A * C + 0.037418 B * C - 313.96822 A^2 - 0.012065 B^2 + 0.010145 C^2$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 19.41581 + 42.09585 A + 1.26225 B + 0.247578 C + 0.404749 A * B + 0.221862 A * C - 0.003670 B * C - 15.96202 A^2 - 0.024016 B^2 - 0.006683 C^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 34.53659 + 31.60560 A - 1.64755 B + 0.177966 C - 0.027941 A * B - 0.173725 A * C + 0.007255 B * C - 8.73524 A^2 + 0.019285 B^2 - 0.004009 C^2$$

$$\text{Absorbans 525 nm (\% giderim)} = - 44.42408 + 54.73989 A + 2.75353 B + 0.029880 B - 0.869765 A * B + 0.416610 A * C - 0.032362 B * C$$

VKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 27.85237 + 34.16972 A - 0.583635 B + 0.399059 C$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = - 70.42288 + 128.77439 A + 2.97064 B + 0.760942 C - 0.914169 A * B - 0.069103 A * C + 0.002423 B * C - 25.92149 A^2 - 0.024254 B^2 - 0.009011 C^2$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 88,39565 + 2.29682 A + 0.080811 B + 0.052197 C$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 24.36336 + 4.17626 A - 0.332276 B - 0.053288 C$$

$$\text{Absorbans 525 nm (\% giderim)} = + 28.35966 + 28.40685 A + 0.552147 B + 0.032251 C$$

PKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = - 5.50290 - 0.811135 A + 0.001295 B + 0.057905 C + 0.000046 A * B + 0.000030 A * C - 9.07321E-07 B * C + 0.002743 A^2 - 7.60186e-09 B^2 - 0.000012 C^2$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = + 108.08793 - 0.114659 A - 0.002611 B - 0.002326 C + 0.000046 A * B - 0.000371 A * C + 9.75490E-07 B * C$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = - 4.71612 + 1.34047 A + 0.002297 B + 0.033530 C - 0.000014 A * B - 0.000522 A * C - 5.14706E-07 B * C$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 9.67234 - 0.007602 A + 0.000063 B + 0.001575 C$$

Absorbans 620 nm (% giderim)= + 82.40613 + 14.14458 A + 0.787896 B - 0.312365 C - 0.001187 A * B - 0.152896 A * C + 0.012500 B * C - 0.675066 A² - 0.025049 B² + 0.002325 C²

NKA ile artırlabilirlik çalışmaları

KOİ giderim (%)= - 7.02003 + 60.19694 A + 1.65779 B + 1.20922 C + 0.022081 A * B - 0.309133 A * C + 0.002365 B * C - 12.40419 A² - 0.030241 B² - 0.007495 C²

TFM giderim (%)= + 50.08845 + 43.50820 A + 0.271529 B + 0.417426 C + 0.184258 A * B - 0.102906 A * C - 0.003936 B * C - 13.10432 A² - 0.008117 B² - 0.000281 C²

İletkenlik (mS/cm)= + 32.42095 + 23.68537 A - 1.85655 B + 0.034710 C - 0.272712 A * B + 0.002614 A * C + 0.002135 B * C - 4.48302 A² + 0.027274 B² - 0.001496 C²

Absorbans 436 nm (% giderim)= - 82.06518 + 95.58254 A + 4.89952 B - 0.395403 C + 0.196745 A * B - 0.680335 A * C + 0.004849 B * C - 20.51313 A² - 0.081749 B² + 0.023924 C²

EK-2 Ozon oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında değişkenler arasındaki istatistiksel ilişkiyi gösteren modeller için önerilen formüller

EKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = - 30.18169 + 0.156331 A + 11.05683 B - 0.013773 A * B - 0.000879 A^2 - 0.751210 B^2$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = - 33.24133 + 2.08883 A + 5.79568 B - 0.015948 A * B - 0.016933 A^2 - 0.061771 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = - 3.38119 + 0.014874 A + 2.07312 B - 0.001714 A * B + 0.000068 A^2 - 0.111771 B^2$$

$$\text{pH} = +0.350246 - 0.012036 A + 1.28145 B - 0.001357 A * B + 0.000052 A^2 - 0.067708 B^2$$

$$\text{Absorbans 436 nm (\% giderim)} = + 82.84729 - 0.075158 A + 1.26408 B$$

VKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 98.79570 + 0.074945 A - 22.68033 B + 0.124008 A * B - 0.007322 A^2 + 1.31655 B^2$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = + 43.13428 + 0.439663 A + 3.15844 B - 0.108288 A * B$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 56.05508 + 0.289044 A + 2.70542 B - 0.017007 A * B - 0.001162 A^2 - 0.126134 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = - 0.324815 + 0.016583 A + 0.438266 B$$

$$\text{pH} = + 1.15380 - 0.034408 A + 0.769157 B$$

$$\text{Absorbans 436 nm (\% giderim)} = + 65.78260 + 0.021472 A + 7.27457 B + 0.021448 A * B - 0.002068 A^2 - 0.539553 B^2$$

PKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 85.24842 - 0.710348 A - 6.97935 B + 0.141071 A * B + 0.141071 A * B$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = + 139.12554 + 0.205571 A - 27.04755 B + 0.321107 A * B - 0.020523 A^2 + 0.993490 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = - 1.98594 + 0.043634 A + 0.770824 B - 0.001786 A * B - 0.000269 A^2 - 0.026042 B^2$$

$$\text{pH} = + 2.56056 - 0.028157A + 0.621675 B$$

$$\text{Absorbans 436 nm (\% giderim)} = + 37.50076 + 2.61801 A - 16.13459 B - 0.060317 A * B - 0.016388 A^2 + 1.50014 B^2$$

NKA ile artırılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = - 7.78512 + 0.720951 A + 4.34772 B - 0.106250 A * B$$

$$\text{TFM giderim (\%)} = + 46.85684 + 7.37631 A + 44.09486 B$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 67.02394 - 1.12898 A - 5.60473 B + 0.143105 A * B$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 1.39717 + 0.004117 A - 0.004558 B + 0.001179 A * B$$

$$\text{pH} = + 2.30848 - 0.010710 A - 0.026589 B + 0.000107 A * B + 0.000085 A^2 + 0.035521 B^2$$

$$\text{Absorbans 525 nm (\% giderim)} = + 3.62491 + 1.37224 A + 11.78673 B - 0.191607 A * B$$

EK-3 Süperkritik su oksidasyonu ile arıtılabilirlik çalışmalarında değişkenler arasındaki istatistiksel ilişkiyi gösteren modeller için önerilen formüller

EKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 113.62020 - 2.05908 A - 5.58188 B + 0.762381 A * B$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 3.73109 - 0.286390 A - 1.79076 B + 0.068900 A * B + 0.011078 A^2 + 0.247958 B^2$$

$$\text{pH} = + 11.18682 - 0.095012 A - 3.45668 B + 0.083500 A * B - 0.003533 A^2 + 0.739167 B^2$$

$$\text{Absorbans 525 nm (\% giderim)} = + 81.98064 + 2.06274 A + 8.25795 B - 0.389957 A * B - 0.087607 A^2 - 1.25534 B^2$$

VKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 46.69397 + 3.44428 A + 28.74981 B - 0.454545 A * B - 0.132576 A^2 - 4.45076 B^2$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 68.85194 + 1.96050 A + 17.84319 B - 0.514019 A * B - 0.038162 A^2 - 2.82321 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 0.198934 + 0.219904 A + 0.390016 B - 0.042350 A * B - 0.007835 A^2 - 0.048625 B^2$$

$$\text{pH} = + 4.33239 - 0.022858 A + 1.87809 B - 0.018000 A * B + 0.004650 A^2 - 0.348750 B^2$$

$$\text{Absorbans 436 nm (\% giderim)} = + 102.90346 - 0.697615 A - 1.53508 B + 0.106915 A * B + 0.022520 A^2 + 0.187671 B^2$$

PKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{TFM giderim (\%)} = - 1.40833 + 0.850000 A - 5.24584 B - 0.340000 A * B - 0.017000 A^2 + 2.97500 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 1.68041 - 0.084426 A + 0.263744 B$$

NKA ile arıtılabilirlik çalışmaları

$$\text{KOİ giderim (\%)} = + 35.21896 + 0.160026 A + 46.40289 B - 0.067112 A * B - 0.007099 A^2 - 8.83352 B^2$$

$$\text{AKM giderim (\%)} = + 90.00000 - 1.20000 A + 6.00000 B + 1.35926E-15 A * B + 0.070000 A^2 - 1.25000 B^2$$

$$\text{İletkenlik (mS/cm)} = + 11.93824 - 0.757517 A - 4.30199 B + 0.361450 A * B$$

$$\text{pH} = + 4.72442 + 0.125233 A - 1.26754 B - 0.023000 A * B - 0.004792 A^2 + 0.482708 B^2$$

Absorbans 525 nm (% giderim)= + 76.94877 + 0.183101 A + 18.78007 B – 0.004398 A
* B – 0.006691 A² - 4.03498 B²

