

ARAŞTIRMA MAKALESİ

İleri Kimyasal Oksidasyon Prosesleri ile Endüstriyel Kirletici Giderimine Genel bir Bakış

İdil ARSLAN ALATON

Yazışma yazarı:

İdil ARSLAN ALATON,
arslanid@itu.edu.trİstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul, Türkiye.
ORCID:0000-0003-4241-5100

Referans:

Arslan Alaton, İ. (2022), İleri Kimyasal Oksidasyon Prosesleri ile Endüstriyel Kirletici Giderimine Genel bir Bakış, Çevre, İklim ve Sürdürülebilirlik, 23(1) 91-98

Makale Gönderimi : 13 MART 2022
Online Kabul : 19 NİSAN 2022

Özet Yoğun bir nüfus ve endüstriyel aktiviteler sonucunda gün geçtikçe artan su tüketimi; bilinçsiz tüketimin doğurduğu yerel su sıkıntıları ve küresel iklim değişikliği, doğal kaynaklarımızı korumamızın ve dikkatli kullanmamızın önemini vurgulamaktadır. Su kaynaklarımızın sürdürülebilir yönetimi için ileri arıtma, suyun yeniden kullanımı, kaynağında su kirliliği kontrolü gibi önlemlerin alınması gündeme gelmiştir. Öte yandan, su ve atıksulardaki konsantrasyonları giderek artan karmaşık, inert ve/veya toksik ve daha ziyade endüstriyel kaynaklı kirleticilerin varlığı, söz konusu önlemlerin alınmasını zorlaştırmaktadır. Günümüzde atıksuların kaynaklandığı endüstriyel prosesleri daha iyi tanımak, daha kapsamlı çevresel karakterizasyon çalışmaları yapmak, proseslerde bilinçli su tüketimini pekiştirmek ve proses kimyasallarını daha ekolojik olanları ile değiştirmek dışında etkili ve sürdürülebilir bir arıtma, su kirliliği ve kontrolünün en önemli ihtiyacı haline gelmiştir. Son yıllarda, konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yerini daha spesifik bir kirletici grubunun giderimini hedefleyen, kirleticilerin faz transferinden ziyade tamamen veya kısmen parçalanıp daha zararsız ve/veya daha biyoayrışabilir bileşiklere dönüştürme yöntemleri almıştır. Bunların arasında, örneğin “İleri Oksidasyon Prosesleri-İOP” olarak tanınan birtakım özel arıtma prosesleri geliştirilmiştir. Oksidanların (peroksitler, ozon, vb.) fotokimyasal, kimyasal, termal veya (foto)katalitik yollarla aktifleştirildiği, reaktif oksitleyici bileşiklerin reaksiyon çözeltisinde üretilmesine dayanan İOP, toksik ve/veya biyolojik olarak zor ayrışan veya inert, karmaşık yapılu kirleticilerin gideriminde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. İOP bilinçli kullanıldığında endüstriyel kirleticilerin arıtımında çok etkili olmakla birlikte, yüksek elektrik enerjisi tüketimleri de azalmaktadır. Bundan dolayı uygulama şekline, yöntemine, zamanına ve yerine çok dikkatli karar vermek gerekmektedir. Bu makalede bir rehber yaklaşımı ile İOP'nin temel prensipleri, uygulama alanları ve potansiyelleri, İOP'nin avantaj ve dezavantajları (uygulama sırasında karşılaşılan başlıca sorunlar), prosesin “püf noktaları”, arıtma performansına etki eden başlıca çevresel faktörler ve dikkatle optimize edilmesi gereken en kritik proses parametrelerinin arıtma verimine etkileri sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri (İOP), endüstriyel kirleticiler, proses kontrol parametreleri, elektrik enerjisi tüketimi, toksisite ve biyolojik ayrışabilirlik.

A General Overview of the Treatment of Industrial Pollutants with Advanced Chemical Oxidation Processes

Abstract As a consequence of an intensive population and industrial activities, the ever increasing water consumption, local water problems due to unconscious water consumption and global climate change, the necessity of preserving water sources and using them carefully has become an issue of priority. For the sustainable management of the limited water sources, some precautions such as advanced treatment, water reuse, water pollution control at its source have become critical tasks. On the other hand, the presence of complex, refractory and/or toxic pollutants of mainly industrial origin and ever-increasing concentrations, render the above-mentioned issues rather challenging and difficult. Nowadays, besides gathering more information about the industrial process profile, a more comprehensive environmental characterization, conscious water consumption and the replacement of the process chemicals with more ecological ones, effective and sustainable treatment has become an integral step water pollution and its control. In recent years, conventional treatment processes have been replaced by methods that specifically target the complete or partial destruction by employing destructive rather than phase-transfer-based techniques, converting these pollutants into less harmful and/or more biodegradable products. For instance, recently, the so-called “Advanced Oxidation Processes-AOP” have been developed and successfully applied for the above mentioned purposes. AOP which are based on the activation of oxidants (peroxides, ozone, etc.) by photochemical, chemical, thermal, and (photo)catalytic purposes to produce reactive oxidizing species in the reaction solution, are capable of converting recalcitrant and/or toxic pollutants into more bioamenable, less toxic compounds. If used consciously, AOP are very effective in the destruction of industrial pollutants and the intensive electric energy consumption can be reduced in this way as well. Hence, the mode, time and place of their application is a

very integral issue. In this paper, the basic principles, application areas and potentials as well as advantages and shortcomings (major challenges faced during their application), some “tips and tricks”, major factors affecting their treatment performance as well as basic process control parameters that need to be carefully optimized are presented.

Keywords: Advanced Oxidation Processes (AOP), industrial pollutants, process control parameters, electric energy consumption, toxicity and biodegradability.

1. Giriş

Endüstriyel atıksuların arıtımı evsel atıksularınkine göre her zaman daha zorlayıcı bir deneyim olmuştur; nitekim endüstriyel atıksu evsel atıksulara göre daha karmaşık yapılı, kimyasal içeriği ve akış debisi oldukça değişken bir atıksuyu teşkil etmektedir. Karmaşık içerikleri ve yüksek, inert kimyasal oksijen ihtiyaçlarından (KOİ değerlerinden) dolayı endüstriyel atıksular için sürdürülebilir yönetim stratejilerinin oluşturulması gereklidir (URL-2). Söz konusu stratejiler, endüstriyel sektörlerin proses ve kirlenme profillerinin ilişkilendirilmesi, alternatif, “yeşil” olarak tanımlanan kimyasalların araştırılması ve mevcut proses kimyasalları ile değiştirilmesi, ayırık akım arıtma yöntemlerinin tanımlanması ve sektör bazında ayrıntılı, daha spesifik çevresel karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirilmesini kapsamaktadır. Yapılan çalışmaların sonucuna son seçenek olarak ileri bir arıtmanın kaçınılmaz, hatta bazı durumlarda deşarj edilen, geri kazanılamayan atıksuların daha konsantre ve kalıcı (inert) yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle renk, akut/kronik toksisite, bazı yüzey aktif maddeler, stabilizatörler ve halojen içeren organik solventler gibi spesifik kirleticilerin etkin arıtımı başlıca sorun olarak görülmüştür (Fatta-Kassinos ve diğ., 2015). Evsel atıksu özellikleri, endüstriyel atıksu özellikleri ile karşılaştırıldığında aşağıdaki genel sonuçlara varmak mümkündür;

- Endüstriyel atıksuların debileri çok değişkendir ve prosesin özelliğine göre gün içinde bile farklılık gösterebilmektedir. Halbuki evsel atıksular nispeten daha az değişkenlik gösteren bir debi ile arıtma tesislerine kabul edilmekte ve burada konvansiyonel bir arıtma zincirine tabi tutulmaktadır.

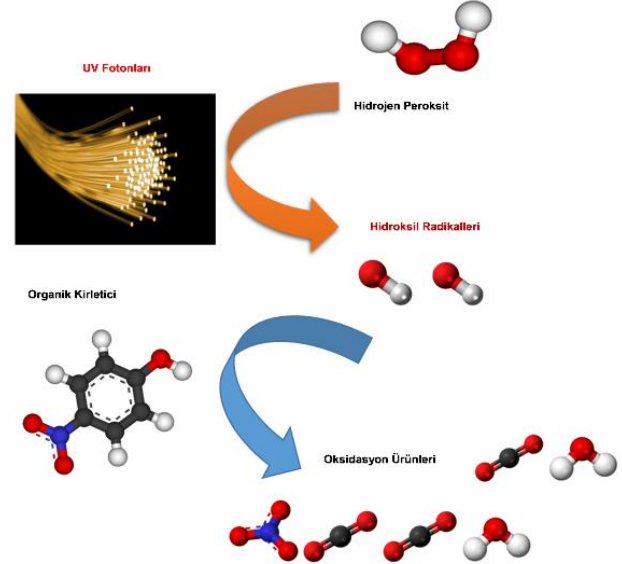
- Endüstriyel atıksuların sıcaklık, pH ve diğer fizikokimyasal/çevresel özellikleri değişkenlik göstermektedir; bundan dolayı endüstriyel atıksular için “tipik bir atıksu karakterizasyonu”ndan söz etmek mümkün değildir (örneğin, tekstil endüstrisi atıksuları için).

- Endüstriyel atıksuların arıtımı konvansiyonel evsel atıksu arıtımına göre daha zordur, çünkü endüstriyel atıksuların içeriğinde/yapılarında nispeten daha fazla zor ayrışan (biyolojik arıtmaya elverişli olmayan), toksik ve/veya karmaşık yapılı kirleticiler (solventler, yüzey aktifler, fenoller, halojenli poliaromatik bileşikler, vb.) bulunur (Lucas ve diğ., 2007). Bu durumda konvansiyonel arıtma yöntemleri yetersiz kalmakta ve mevcut arıtma sistemlerinin etkin bir arıtma için ileri arıtma teknolojilerle entegre edilmesi gerekmektedir. Ne tür ileri arıtma yöntemlerinin söz konusu endüstriyel atıksu için daha uygun olduğu ise atıksuyun yapısal özelliklerine, ayrıca proses profile ve kirlenme profiline bağlıdır (Riberio ve diğ., 2019).

Yukarıdaki hususlardan anlaşılacağı üzere endüstriyel atıksuların arıtılması için konvansiyonel, klasik arıtma yöntemleri çoğunlukla yetersiz kalmakta ve daha uygun ileri arıtma alternatiflerinin dikkatli bir şekilde seçilmesi ve en sürdürülebilir arıtma yöntemine karar verilmesi gerekmektedir.

2. Endüstriyel Kirleticilerin İleri Oksidasyonu: Temel Prensipler ve Uygulama Alanları

İOP; su ve atıksularda bulunan toksik ve/veya zor ayrışan kirleticileri genellikle oda sıcaklığında (ıslak su oksidasyonu hariç) ve atmosferik basınçta, reaksiyon çözeltisinde üretilen serbest radikallerin etkisiyle meydana gelen zincir tepkimeler sonucunda ideal koşullarda zararsız son oksidasyon ürünlerine (CO_2+H_2O +inorganik tuzlar) dönüştüren ileri arıtma prosesleridir (Parsons, 2004). İOP'nin çalışma prensibi şematik/şekilsel olarak **Şekil 1**'de gösterilmiştir.



Şekil 1. İleri Oksidasyon Proseslerinin Mekanizması.

Yaklaşık olarak 30-40 yıl önce endüstriyel atıksuların kimyasal/fotokimyasal oksidasyonunun ekonomik ve uygulanabilir olmadığı kanısı çok yaygındı. Bunun başlıca nedenleri, kimyasal oksidanların yüksek maliyeti, oldukça sınırlı ve zorlayıcı saklama/uygulama koşulları, ayrıca söz konusu arıtma sistemlerinin yüksek elektrik enerjisi tüketimliydi. Ozon, klor dioksit, hidrojen peroksit ve persülfat oksidanları, dezenfeksiyonda yaygın olarak kullanılmaktadır ve endüstriyel atıksuların kimyasal oksidasyonunda da sınırlı sayıda uygulamalar mevcuttur (çöp sızıntı suları, deri, kâğıt ve tekstil endüstrisi atıksuları, vb.). Söz konusu oksidanlarla endüstriyel kirleticilerin tam oksidasyonunu sağlamak genellikle mümkün değildi (Pariante ve diğ., 2013; Ike ve diğ., 2018). Günümüzde bile “kısmi ileri oksidasyon”, biyolojik arıtılabilirliğin iyileştirilmesini ve/veya detoksifikasyonunu hedefleyen, daha düşük oksidan konsantrasyonlarında ve/veya arıtma sürelerinde uygulanabildiği için teknik ve ekonomik olarak daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Ledakowicz ve diğ., 2006). Özellikle büyük kapasiteli (yüksek debili), tam ölçekli arıtma tesislerinde kimyasal ve fotokimyasal ileri arıtma yöntemlerinin tek başına birer arıtma prosesi olarak kullanılması pratikte ekonomik ve teknik olarak sürdürülebilir değildir. Kimyasal ve fotokimyasal arıtma sistemlerinin endüstriyel kirleticilerin ön ve/veya son arıtma basamağı olarak uygulanmaları daha gerçekçi ve ekonomik olarak daha uygun bir alternatiftir (Ollis, 2001; Oturan ve Aaron, 2014).

İOP'in günümüzde daha yaygın olarak endüstriyel kirleticilerin arıtımında kullanılmalarının başlıca nedenleri aşağıda sayılmıştır (Caprio ve diğ., 1999);

- Deşarj kriterlerinin ve standartlarının daha ciddi bir şekilde denetlenmesi ve bunların parametre bazında değerlerinin son yıllarda düşürülmüş olması
- Günümüz enstrümental analiz cihazları ile kirleticilerin konsantrasyonlarının mikrog/L, hatta nanog/L mertebelerinde ölçülebilmesi; söz konusu mikrokirleticilerin gelişmiş numune hazırlama yöntemleri kullanarak karmaşık su ve atıksu matrislerinde bile tespit edilebilmesi
- Su sıkıntısı / kıtlığı sorunlarının son derece ciddi boyutlara gelmiş olması nedeniyle yeniden kullanım ve ileri arıtma gerekliliğinin ve ihtiyacının önemli derecede artmış olması

Yukarıda sayılan faktörler dikkate alınarak endüstriyel kirleticilerin İOP ile etkili bir şekilde arıtılmaları, İOP'nin mevcut, konvansiyonel arıtma sistemlerine entegre edilmeleri son yıllarda daha fazla gündeme gelmiş ve önem kazanmıştır (Changotra ve diğ., 2019).

Bunların ötesinde, İOP'nin ileri biyolojik arıtma proseslerine göre bazı önemli ekonomik ve teknik üstünlükleri de mevcuttur (Ollis, 2001; Oller ve diğ., 2011). Bunlar;

- Çok hızlı olmaları nedeniyle nispeten düşük reaktör hacmine ve kısıtlı alana ihtiyaç duymaları (düşük hidrolik bekleme süreleri)
- Toksik ve/veya inert endüstriyel kirleticilerin ayrık akımlarda ön ve/veya son arıtma basamaklarında daha etkin bir şekilde arıtılabilmeleri
- Son 20-30 yılda endüstriyel atıksular için özel ileri arıtma proseslerinin geliştirilmiş ve sürdürülebilir atıksu arıtma yöntemlerinin önem kazanmış olması

Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı İOP giderek daha yaygın ve konvansiyonel proseslerle entegre ve hatta konvansiyonel arıtma yöntemlerine alternatif olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte, günümüzde artık sadece arıtma maliyetleri dikkate alınmamaktadır. Aynı zamanda, yeni deşarj limitlerinin sağlanması, insan sağlığını ve su kalitesini tehdit eden öncelikli kirleticilerin oksidatif parçalanma yoluyla yok edilmesi giderek daha fazla önem kazanmıştır. Baka bir deyişle artık arıtma prosesleri seçilirken daha fazla ve farklı kriterler önemsenmektedir. İOP yukarıda sayılan nedenlerden dolayı daha etkin, daha sürdürülebilir ve çevreyle dost arıtma prosesleri olarak daha fazla uygulanmaya başlanmıştır (Stasinakis, 2008).

3. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması

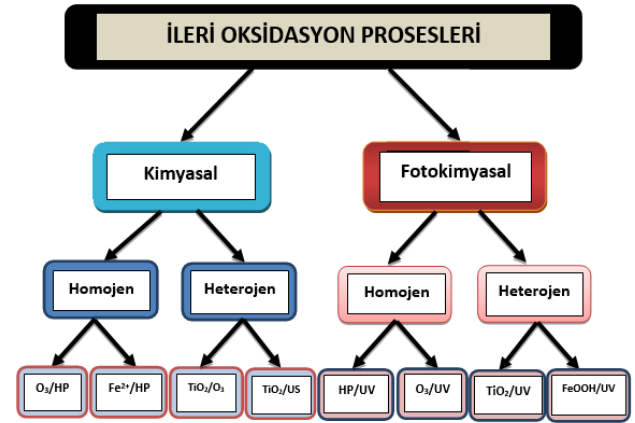
İOP çok genel olarak fotokimyasal (fotokatalizör+oksidan+UV-ultra viyole-ışınım) ve kimyasal (katalizör, sonoliz veya termal enerji+oksidan) olarak aktivasyon yöntemine göre ikiye ayrılmaktadır (**Şekil 2**); fakat daha farklı sınıflandırma ve kategorizasyonlar (homojen/heterojen sistemler) da mümkündür (Parsons, 2004). İOP'nin en eski ve bilinenleri O₃/UV-C, H₂O₂/UV-C, Fe²⁺/Fe³⁺/FeOOH/H₂O₂/UV-C (Foto-Fenton and Foto-Fenton-benzeri homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri), TiO₂/UV-A (titanyum dioksit veya başka yarıiletkenlerin yüzeyinde meydana gelen heterojen fotokataliz) ve TiO₂ yarıiletkeni ile ozon varlığında heterojen kataliz (TiO₂/O₃) (Arslan-Alaton ve diğ., 2009; Schneider ve diğ., 2014). Bunlar kısa (UV-C; 180-290 nm dalga boyları arasında ışınım yapan) veya yakın (UV-A; 300-390 nm dalga boyları arasında ışınım yapan) UV dalga boylarındaki ışınım ile aktive edilen homojen ve heterojen oksidasyon sistemleridir (**Şekil 2**). Ayrıca Fenton/Fenton-benzeri prosesler, O₃/H₂O₂ (perozon veya perokson olarak adlandırılan), sonoliz yoluyla veya metal/metal oksit katalizörleri ile aktive edilebilen, peroksit gibi

oksidanların kullanıldığı fotokimyasal olmayan İOP de mevcuttur (Glaze ve diğ., 1987; Miklos ve diğ., 2018). Yeni katalizör ve fotokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve kimyasal/fotokimyasal/fotokatalitik ileri oksidasyon sistemlerinde endüstriyel kirleticilerin giderimi için kullanılmaları son yılların önemli, ön plana çıkan araştırma konuları arasında yer almaktadır (Pelaez ve diğ., 2012; Schneider ve diğ., 2014).

Tüm üstünlüklerine rağmen İOP, kontrol edilmesi zor olan, enerji tüketimi yüksek, işletim maliyetleri ciddi rakamları bulabilen arıtma sistemleri olarak bilindiklerinden bir su/artıksu arıtma teknolojisi olarak kullanılmalarına karar vermeden önce bir "kontrol listesinin" hazırlanması önerilmektedir. Bu kontrol listesi konu ile ilgili uzmanlar tarafından hazırlanmış beş (5) kritik soruyu içermektedir (CCOT, 1996);

1. Parçalama teknolojisi bir faz transfer teknolojisine tercih ediliyor mu?
2. Hava veya alıcı su ortamına deşarj konusunda hassas kriterler/kıtlamalar mevcut mu?
3. Hedef endüstriyel kirleticinin havaya geçmesi zor mu/uçuculuğu az mı (örneğin fenol)?
4. Hedef endüstriyel kirleticinin adsorpsiyon kapasitesi düşük mü (örneğin endüstriyel boyar maddeler)?
5. Kirleticisi ile yüklü aktif karbonun (veya farklı bir adsorbanın) bertarafı konusunda endişe verici bir durum söz konusu mu?

Eğer soruların cevabı en az üç kez "EVET" ise, İOP'nin mevcut arıtma sorununun çözümü için uygulanması düşünülebilir; başka bir deyişle İOP alternatif bir çözüm önerisi oluşturabilir.



Şekil 2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması.

4. Sistem Boyutlandırma ve İşletim Maliyetleri

Yukarıda da söz edildiği üzere İOP, diğer ileri arıtma sistemlerine göre işletimi maliyeti daha yüksek olabileceği için, uygulanabilirliğine birtakım kriterler gözönünde bulundurarak karar verilmelidir. Organik karbon içeriği yüksek (KOİ değeri >1000 mg/L), daha karmaşık/inert yapıları endüstriyel kirleticilerin özellikle fotokimyasal İOP ile arıtımı ekonomik ve teknik açıdan pek uygun değildir, nitekim bu tür uygulamalar ön arıtma uygulanmadığı ve İOP optimize edilmediği takdirde çok yüksek elektrik enerjisi ve kimyasal tüketimine neden olabilirler. Elektrik enerjisi tüketiminin başlıca nedeni UV lambalarının kullanılması ve lambaların belli aralıklarla yenilenmesidir (lambda ömrünün tükenmesi sonucunda yeni UV lambaları ile değiştirilmesi gerekmektedir. Piyasada satılan düşük basınçlı civa buharı lambaların ömrü yaklaşık olarak 20 bin saattir. Buraya not edilmelidir ki gerek UV ışık kaynakları gerekse ozon jeneratörleri için artık günümüzde bir enerji verimi (elektrik enerjisini fotonlara ve ozon moleküllerine dönüştürme) sınır değerine ulaşılmıştır ve bunun ötesinde bir elektrik enerjisi tasarrufu sağlamak, bu

cihazların verimini artırmak imkânlar ve teknoloji dahilinde mümkün değildir (Munter ve diğ., 1993). İOP uygulamalarında en fazla UV-C (kısa UV) emisyonu veren ışık kaynakları kullanılmakta, onun dışında en fazla çalışılan lamba türü UV-A floresan lambalarıdır (Stasinakis, 2008). UV lamba değiştirme maliyeti küçümsenmeyecek kadar yüksek ek bir işletme maliyeti olup elektrik enerjisi tüketimi maliyetinin yaklaşık olarak %30 kadar ilave bir işletim maliyetine neden olmaktadır. Oksidan/UV sistemi olarak düşünülebiyecek fotokimyasal İOP'nin uygulanabilirliğine karar vermek için iki önemli proses tasarım değişkeninin dikkate alınması gerekir; bunların laboratuvar ve pilot ölçekli artırılabilirlik deneyleri ile çok dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekir. Aksi takdirde, gerçek arıtma tesislerinde uygulanmaları teknik ve ekonomik açıdan büyük kayıplara neden olabilir. Bunlar (CCOT, 1996; Bolton, 2001);

-Arıtmaya tabi tutulan birim hacim atıksu başına uygulanan UV gücü veya dozu (kWh/m^3)

-Arıtmaya tabi tutulan birim hacim atıksu başına oksidan (genellikle bir peroksit) tüketimi (kg/m^3)

Ozonun kullanıldığı karma ileri oksidasyon sistemleri için ozon üretim kapasitesi "kg ozon başına gerekli elektrik enerjisi" bazında yaklaşık olarak 10-15 kWh/kg O_3 'dur ve işletim (elektrik tüketimi) maliyeti hesaplanırken dikkate alınması gerekmektedir (CCOT, 1996).

Uygulanan "UV dozu" ampirik bir parametredir ve atıksu debisi, hidrolik bekletme süresi ve UV ışık şiddetini tek bir ifade/de denklemde toplamaktadır. Bu ampirik ilişkinin iki tipi vardır; biri kesikli diğeri ise sürekli sistemler için kullanılmaktadır. Bunlar;

1) **Kesikli sistemler:** Bu tür fotokimyasal arıtma sistemlerinde UV ışık kaynağının gücü (kW) ve arıtma süresi (dak veya sa; h) çarpımı birim atıksu hacmi (reaktör kapasitesi; m^3) başına enerji yükünü verir.

2) **Sürekli sistemler:** Bunlar atıksuların belirli bir debi ile arıtma sistemine giriş yaptığı sistemlerdir. Sürekli sistemlerde UV dozu atıksu debisi (m^3/h) başına düşen UV gücüdür (kW).

Kesikli ve sürekli sistemlerde UV dozunu tanımlayan ampirik ilişkilere bakıldığında, her iki arıtma modunun da prensipte aynı olduğu anlaşılmaktadır (arıtma sisteminin boyutuna ve kapasitesine göre, Wh/L veya kWh/m^3 birimleri kullanılır ve mevcut sistemlerle karşılaştırılır).

Burada belirtilmesi gereken nokta, hedeflenen arıtma (% giderim) verimine ve/veya son (çıkış) kirlenici konsantrasyonuna ulaşmak, gerekli UV dozunu tespit etmek için öncelikle bir deneysel tasarım yöntemi veya klasik optimizasyon çalışması ile en uygun arıtma koşullarının (tipik proses parametreleri: pH, oksidan konsantrasyonu, katalizör dozu, vb.) saptanması gerekmektedir. Hedef, herhangi bir kritik kirlenici parametresinin (AOX, KOİ, TOK, renk, siyanür, vb.) limit değeri bazında bir arıtma verimine ulaşmak için gerekli logaritmik giderim verimini (1-log, 2-log veya 3-log giderim, vb.) sağlamak olabilir. Eğer oksidasyon kinetiği 1. dereceye uymuyorsa -özellikle KOİ, TOK gibi kolektif parametreler bazında oksidasyon genellikle 0. dereceden kinetik gösterir-, bu durumda kütle (g, kg) KOİ, TOK giderimi ve hacim/debi başına sarfedilen elektrik enerjisi (kWh/m^3 veya Wh/L olarak) hesaplanabilir. Enerji hesaplamalarında basit, 0.-1. dereceden hedef kirlenici giderim kinetikleri kullanılmakta, 0. dereceden kinetik gösteren kolektif çevre parametreleri için bağıl/mutlak giderim verimleri esas alınmaktadır. Başka bir deyişle, hedef kirlenici bazında UV dozu (temel işletim ve tasarım parametresi), işletim maliyetlerinin giderim kinetikleri ile birleştirilmesinden elde edilmektedir. EE/O (birim hacim ve log mertebeye (order) hedef kirlenici veya kolektif çevre kirliliği parametresinin giderimi için gerekli elektrik enerjisidir; birimi = $\text{kWh/m}^3/\text{order}$ (order=O=log), 1. dereceden kinetiğe uyan artırılabilirlik

çalışması için farklı fotokimyasal İOP'nin basit bir hesaplama yöntemi ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Örneğin, bir atıksudaki atrazini veya 1,4-dioksani fotokimyasal arıtma süresine karşı ölçerek söz konusu fotokimyasal İOP'nin (örneğin, HP/UV-C prosesinin) EE/O değeri bulunabilir ve önerilen arıtma sisteminin ekonomik açıdan fizibilitesine bu bilgi ışığında karar verilebilir. Bu hesaplama sonucunda atrazin örneğinde EE/O değeri 2-6 $\text{kWh/m}^3/\text{log}$ aralığında iken, 1,4-dioksan için bu değer 10-30 $\text{kWh/m}^3/\text{log}$ aralığında hesaplanmıştır (CCOT, 1996). Bunun açıklaması aşağıdaki gibidir; aynı giderim verimini elde edebilmek için atrazin için (bir herbisit) 1,4-dioksana (bir stabilizatör) göre beş (5) kat daha fazla elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır (aynı mertebeye giderim sağlayabilmek için, örneğin %90 (1-log), %99 (2-log) veya %99.9 (3-log).

UV-C ile sterilizasyon, oksitleyici/ağartıcı kimyasalların kullanıldığı dezenfeksiyon proseslerine (klorlama, ozonlama, vb.) göre daha ekonomik ve çevre dostu gibi görünse de, tüm konvansiyonel UV lambaları genellikle 20-200 mg aralığında civa içermektedir. Bu tür lambalar operasyon ve taşınmaları sırasında kırılabilir ve bu durum civa kontaminasyonuna neden olabilir. UV lambalarda civa ya sıvı formda (orta basınçlı civa buharı lambaları) veya amalgam içerisinde (düşük basınçlı floresan lambalarda) tutulurlar. Kazalar ve hatalı kullanım durumlarında söz konusu zararlı maddenin buhar formuna maruz kalma riski de artmaktadır. The United Nations Environmental Programme (UNEP), "Minamata Convention on Mercury" inisiyatifi ile insan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla civa buharı gibi insan kaynaklı zararlı emisyonların azaltılmasına yönelik fizibilite çalışmalarını başlatmış ve alınacak önlemler zincirini tanımlamıştır. UNEP, civa üretimini durdurma hedef yılı olarak 2020'yi belirleyerek bu konuda önemli bir adım atmıştır. 2020 yılında civa üretimini durdurma hedefini pek çok resmi kurum ve kuruluş toplam 127 ülkede imzalayarak civa gibi zararlı maddelerin üretimde kullanılmamasına öncü olmuşlardır. Sadece dezenfeksiyon amaçlı kullanılan sterilizasyon lambalarının akibeti konusunda ise süregelen bir belirsizlik söz konusudur. Bu önemli ve yaygın kullanım alanı (patojen giderimi) dışındaki tüm uygulamarda (görünür dalga boylarında emisyon veren lambalar ve su/atıksu arıtımı da dahil olmak üzere) civa buharı lambaları yerine LED (light emitting diode) lambaları önerilmektedir. Bunun için LED teknolojisinin de kısa zamanda geliştirilmesi gereklidir. LED lambalarının fotokimyasal arıtmada, hatta sterilizasyon amaçlı uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaları çok önemlidir. LED kullanımının yaygınlaşması ile birlikte UV lamba ömrünün uzaması, servis maliyetlerinin azalması (lambanın değiştirilmesi, bakımı, tamiri, vb.) ayrıca LED bazlı arıtma sistemlerinin su/atıksu arıtımında daha etkin olması beklenmektedir. Nitekim yüksek güç tüketimleri, civadın dolayı zararlı atık kategorisinde yer almaları, düşük servis ömürleri ve fotonik verimleri (= mol giderilen kirlenici başına kullanılan mol foton) konvansiyonel ışık kaynaklarının kullanıldığı fotokimyasal İOP'nin uygulanabilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Öte yandan, LED teknolojisinin son zamanlarda çok gelişmiş olması ve düşük dalga boylarında emisyon kabiliyeti olan LED lambalarının üretimine başlanması ile UV-LED/oksidan, UV-LED/katalizör ve UV-LED/oksidan/katalizör arıtma sistemleri siyanotoksinlerin, klorofenollerin, pestisitlerin ve boyar maddelerin arıtımında laboratuvar ve pilot ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. LED teknolojisinin civa buharı lambalara göre bazı önemli avantajları ve üstünlükleri aşağıda listelenmiştir (Bolton, 2001). Bunlar;

- Kısa ısınma (start-up) süresi
- Civa bertaraf sorununun olmaması
- Uzun ömürlü olması nedeniyle daha az lamba değiştirme maliyeti
- Mekanik dayanıklılık
- Basit kullanım ve derli-toplu tasarım

- Düşük işletim voltajı nedeniyle daha düşük güç (elektrik) tüketimi
- Monokromatik (tek bir dalga boyunda) emisyon ile çalışma imkanıdır.

LED teknolojisi uzun yıllardır görünür ışık için rutin bir uygulama alanı olmasına rağmen kısa dalga boylarında (UV-C ışımı ile) henüz teknik olarak çok kısıtlı ve ekonomik olmayan seçenekler mevcuttur. Son yıllarda laboratuvar ölçekli çalışmalarda görülmüştür ki LED teknolojisi kısa UV dalga boylarında ışık kaynaklarının geliştirilmesi ile alternatif bir arıtma çözümü olarak karşımıza çıkacaktır. Şu anda LED teknolojisi ile çalıştırılan fotokimyasal ve fotokatalitik arıtma sistemleri henüz AR-GE aşamasındadır. Gerçek boyutta uygulamaya geçilmesi ve tam ölçekli bir arıtma teknolojisine geçilebilmesi için öncelikle daha büyük boyutlu LED ışık kaynaklarının üretilmesi gerekmektedir.

5. Tasarıma Ön Hazırlık Deneyleri

İşletim ve yatırım maliyetlerinin doğru tahmin edilebilmesi için su veya atıksu numuneleri ile "tasarıma ön hazırlık" deneylerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Bu ön arıtılabilirlik deneyleri, İOP'nin optimize edilmesini, daha verimli bir şekilde çalıştırılmasını mümkün kılmaktadır (Lodha ve Chaudhari, 2007). Örneğin, katalitik ozonlama, Fenton, Foto-Fenton, heterojen fotokataliz, (foto)katalitik sonoliz gibi İOP için proses değişkenleri birbirinden oldukça farklıdır ve optimizasyon deneylerinin İOP türüne/özelliklerine göre planlanması gerekmektedir (Beltran ve diğ., 2002; Pignatello ve diğ., 2006; Malato ve diğ., 2007).

Ön tasarım deneyleri için aşağıdaki hususların dikkate alınması gerekmektedir;

- Uygun/temsil edici bir numune hacmi
- Mevcut deşarj kriterleri ve belirlenen arıtma hedefleri
- Debi ve çevresel karakterizasyondaki varyasyonlar (değişimler)
- Arıtma tesisinin coğrafi konumu
- Yerel elektrik enerjisi birim fiyatları
- Elektrik enerjisi/işletim maliyetlerinin tahmini değerleri (EE/O değerler)
- Ön arıtma ihtiyacı (pH ayarı, süzme, ön çöktürme, vb.)

6. İOP'nin Performansını Etkileyen Başlıca Çevre Kirliliği Parametreleri

Bu bölümde, İOP'nin arıtma verimini etkileyen başlıca, en fazla bilinen endüstriyel ve kolektif parametrelere değinilmiştir.

6.1. Organik madde konsantrasyonu (KOİ, TOK)

Endüstriyel atıksuların İOP ile arıtımı için KOİ değerlerinin ≤ 1000 mg/L olması tavsiye edilmektedir. Optimum (en uygun) KOİ aralığı ise 100-500 mg/L'dir. Yüksek KOİ değerleri için (500-1000 mg/L), demir bazlı İOP tavsiye edilmektedir (Fenton ve Foto-Fenton prosesleri). KOİ değeri > 1000 mg/L ise, fotokimyasal ve fotokatalitik arıtma önerilmekte veya uygulamadan önce bir ön arıtma gerekmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). KOİ > 5000 mg/L ise İOP tavsiye edilmemektedir (Bolton, 2001; Pignatello ve diğ., 2006).

6.2. UV absorbans değeri

UV absorbans değerinin < 0.2 cm⁻¹ olması İOP için idealdir; fakat < 0.5 cm⁻¹ değerleri de tolere edilebilmektedir (CCOT, 1996). Yüksek UV absorbansları oksidanlarla UV-C ışığı için rekabete girmektedir; dolayısıyla ileri oksidasyonu inhibe etmekte, arıtma veriminde düşüğe neden olmaktadır.

Oksidanların kullanıldığı İOP'nde oksidanın UV-C absorptasyonu, serbest radikal üretimini doğrudan etkileyeceğinden dolayı yüksek absorbans değerleri fotokimyasal İOP için uygun bir reaksiyon ortamı değildir. UV absorbans değeri > 10 cm⁻¹ ise, tüm UV ışığı reaktörün kuartz kılıfının (çeperinin) ilk mm sinde absorplanmakta ve UV enerjisi (ışığı) oksidana ulaşmamaktadır. Absorbansın yüksek olduğu atıksu numunelerin fotokimyasal İOP ile arıtımı için etkin bir karıştırma veya doğrudan/yakın (arada kuartz cam kılıf/çeper olmaksızın) temas/mesafe tavsiye edilmektedir.

6.3. Askıda katı madde (AKM) ve Bulanıklık

AKM'nin UV/oksidasyon sistemi üzerinde iki farklı olumsuz etkisi vardır. Bunlar;

- i. Işığı yansıtma, dağıtma ve/veya absorplama
- ii. Organik maddeleri adsorplama

Sadece suda çözünmüş organik maddeler SO₄²⁻, HO[•] gibi serbest radikallerle doğrudan tepkimeye girebilirler (Peyton, 1993). Ortamda AKM (kolloidal maddelerden kaynaklanan türbidite) varsa, arıtma verimi önemli oranda düşer, çünkü katı formdaki kirlenmeler veya ortamdaki çözünmüş organik kirlenmeleri adsorplayan katılar yukarıda sayılan nedenlerden dolayı tepkimeleri yavaşlatır ve ayrıca söz konusu kirlenmelerin parçalanması (oksidasyonu) için faz transferi önemli bir engel oluşturur. Adsorplanan kirlenmeler, hidrofobik kirlenmeler (poliklorlu bifeniller, poliaromatik hidrokarbonlar, vb.) ve katı formdaki kirlenmelerin sulu fazda oksidasyonu birkaç aşamada gerçekleşeceği için gecikir. Bu etkiyi azaltmak/engellemek için bir ön arıtma işlemi (örneğin süzme, ekstraksiyon, filtrasyon) önemlidir. Atıksuda AKM ≥ 150 mg/L ise 10-30 nm tane boyutunda filtrelerle süzme işlemi şiddetle tavsiye edilmektedir. Kolloidal partiküllerin ve yağ damlacıklarının ortamdaki uzaklaştırılması ile hem organik madde yükü azalmakta hem de UV-C için rekabet edebilecek organik maddeler de ortadan kaldırılmaktadır (Bolton, 2001).

6.4. Yağ ve Gres

Tıpkı AKM örneğinde olduğu gibi atıksuda yağ ve gres parametresi değerlerinin yüksek olması UV ışığının absorplanmasına neden olmakta ve bunlar oksidanlarla UV ışığı için rekabet etmektedir. Aynı zamanda reaksiyon ortamında oluşan HO[•] de tüketmelerinden dolayı hedef kirlenmelerin oksidasyonunu da engellemektedir. Bir ön arıtma yöntemi ile ortamdaki uzaklaştırılmaları tavsiye edilmektedir (Ledakowicz ve diğ., 2006).

6.5. Karbonat, bikarbonat, klorür, sülfat ve fosfat

Inorganik anyonlar ve polianyonlar da tıpkı çözünmüş/kolloidal organik maddeler gibi ortamdaki HO[•] için hedef kirlenmelerle rekabete girmektedir. Bunlar genel olarak "radikal tutucu" olarak adlandırılmaktadır (Peyton, 1993). Anyonlar, türlerine göre daha alkali (bikarbonat and karbonat; pH $> 8, 10$) veya daha asidik (klorür; pH $< 2,3$) pH değerlerinde etkili olmaktadır (Rincon ve Pulgarin, 2004). HO[•] ve söz konusu anyon arasındaki bimoleküler tepkime hızı de anyonun türüne ve konsantrasyonuna göre değişiklik göstermektedir (Rincon ve Pulgarin, 2004).

7. Bazı Örnek Endüstriyel Kirlenmeler Bazında Arıtma Örnekleri

Bu kısımda, endüstriyel atıksularda daha fazla rastlanan kirlenmeler için arıtma örnekleri ve dikkat edilmesi gereken bazı noktalar sunulmuştur.

7.1. MTBE (metil tert butil eter)

MTBE bir endüstriyel solvent ve çok bilinen bir yeraltı suyu kirleticisidir. Yüksek su çözünürlüğünden dolayı, sudaki konsantrasyonu 5 mg/L'yi bulabilmektedir (Cater ve diğ., 2000). Bu mertebedeki konsantrasyonlarda aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtma yöntemlerinin uygulanması ekonomik açıdan mümkün değildir. MTBE arıtımı için H₂O₂/UV-C prosesi önerilmektedir. 10 mg/L H₂O₂/UV-C arıtımı için tahmin edilen EE/O değeri yaklaşık olarak 10 kWh/m³/log'dur (CCOT, 1996).

7.2. Uçucu organik maddeler

Uçucu organik maddeler, MTBE gibi endüstriyel solventlerdir ve çeşitli temizlik, ekstraksiyon, kurutma, ayırma ve yıkama işlemlerinde kullanılmaktadır (Cater ve diğ., 2000). Bunların arasında DCE (dikloroetilen), TCE (trikloroetilen), VC (vinil klorür) en bilinen yeraltı suyu kirletici grubunu oluşturmaktadır ve temel (başlıca) su kaynağı olarak yeraltı suyunu kullanan ülkeler için yeraltı suyunun etkin arıtımı önem taşımaktadır. 10 mg/L mertebesindeki uçucu organik maddeler için UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/Fenton ve özellikle fotokimyasal olmayan perokson ("perozon"; O₃/H₂O₂) prosesi önerilmektedir (Glaze ve diğ., 1987). Ozon kombinasyonları doğrudan yeraltına enjeksiyon yoluyla sürekli sistemlerde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (CCOT, 1996; Bolton, 2001).

7.3. Siyanür

Siyanür (CN⁻), maden işletmelerinden ve elektrokaplama prosesinden kaynaklanan, insan sağlığına ve çevreye çok olumsuz etkileri olan, zararlı/toksik bir endüstriyel kirleticidir. KCN, NaCN gibi serbest siyanürlerin oksidasyonu nispeten kolaydır ve konvansiyonel oksidantlarla (H₂O₂, HOCl, ClO₂, O₃) sağlanabilir, fakat daha karmaşık, kompleks formdaki siyanürler (genel formül: FeCN_x) için daha kuvvetli (ileri) oksidasyon sistemleri gerekmektedir. Siyanür arıtımı için önerilen İOP, H₂O₂/UV (tekil H₂O₂/UV prosesi ile arıtma için EE/O = 40-80 kWh/m³/log aralığında hesaplanmıştır), Foto-Fenton arıtımı ile bu değer takriben 10-20 kWh/m³/log aralığına düşmektedir, fakat demir bazlı İOP (Fenton prosesleri) için asidik değerlere (pH=2-5) bir pH ayarı gerekmektedir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 2019). Serbest siyanür (CN⁻) siyanat anyonuna (CNO⁻) yükseltgenmekte olup, nihai olarak CO₂, NO₂⁻ veya N₂(g)'a dönüşür. Kompleks formdaki siyanürler için İOP, CN⁻ için konvansiyonel kimyasal oksidasyon önerilmektedir (CCOT, 1996).

7.4. Fenoller ve polifenoller

Endüstriyel kirlilik parametrelerinin başında yer alan fenoller çeşitli formlarda (polifenol, halojenli fenol, vb.) atıksuda bulunmaktadır. Fenol ve fenol türevleri endüstriyel solvent ve koruyucu (stabilizatör) olarak kullanılırlar. Konsantrasyonları atıksularda (arıtma tesisi çıkışında) 100-800 mg/L mertebelerini bulabilir. Bu yüksek organik madde konsantrasyonlarında Foto-Fenton veya fotokimyasal olmayan İOP daha uygun seçeneklerdir (Pera-Titus ve diğ., 2004; Malato ve diğ., 2007; Lodha ve Chaudhari, 2007; Changotra ve diğ., 2019). İşletim maliyetleri (EE/O değerleri cinsinden) H₂O₂/UV arıtımı için >20-30 kWh/m³/log değerini bulduğu için önerilmemektedirler. Toplam fenol konsantrasyonu >100-200 mg/L ve atıksuyun KOİ değeri de yüksek ise (>1000 mg/L), işletim maliyetleri çok yüksek olarak hesaplandığından (EE/O ≈40-50 kWh/m³/log) karasu ve kağıt endüstrisi atıksuları gibi atıksular için İOP uygun bir seçenek değildir veya ön arıtma şarttır (Bolton, 2001; Pera-Titus ve diğ., 2004; Wang ve diğ. 2018).

7.5. TOX ve AOX (toplam ve adsorplanabilir organik bağlı halojenler)

AOX pestisit üretimi, deri, kâğıt ve tekstil endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Arslan ve diğ., 1999; Wang Paździor ve diğ., 2019). TOX ve AOX söz konusu endüstriler için özel (spesifik) bir kirlilik parametresidir ve 100-200 mikrog/L mertebelerinde bir limit değeri mevcuttur (ATV-Arbeitsgruppe, 1993; Schulze-Rettmer, 2001). Organik bağlı halojen içeriği (halojenli aromatik bileşikler) nedeni ile nispeten zor arıtılan bu parametre için O₃/UV ve demir bazlı kimyasal ve fotokimyasal İOP önerilmektedir (Bolton, 2001).

8. Sonuç ve Değerlendirme

Endüstriyel atıksular yapıları/debileri değişken, inert ve/veya zor ayrışan, karmaşık ve/veya toksik yapıları nedeniyle arıtılması oldukça güç, ileri arıtma teknolojilerinin uygulanmasını gerektiren "zor" atıksulardır. Laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda klasik biyolojik (aktif çamur) arıtma sistemleri, ileri kimyasal ve fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile entegre edilmiştir, fakat gerçek uygulamalarda bu yaklaşım oldukça sınırlı kalmıştır (Ledakowicz ve diğ., 2006). Bu makalede İOP'nin hangi koşullarda ne tür kirletici gruplarına nasıl uygulanabileceği konusunda bazı temel bilgiler verilmiş, bu tür uygulamaların başarılı olması için proses-kirlenme profile ilişkisinin ve alternatif İOP'nin iyi bilinmesi ve söz konusu sistemlerinin bilinçli bir şekilde optimize edilmesi ve çalıştırılması gerektiği vurgulanmıştır. İOP'nin etkili ve ekonomik bir şekilde uygulanmaları için özellikle dikkat edilmesi gereken hususlara da değinilmiştir. Düşünenlerinin aksine İOP'ni kontrol etmek basit değildir, nitekim kirleticilerin hangi ileri oksidasyon ürünlerine dönüştüğü ve hedef kirleticilerin parçalanma mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Bundan dolayı, önerilen İOP'nin organik madde gideriminde başarılı ve hızlı olması, işletim ve ilk yatırım maliyetinin de ekonomik olarak kabul edilebilir mertebelerde kalması yeterli değildir; aynı zamanda ekotoksikolojik olarak emniyetli olmaları gerekir; aksi takdirde İOP'nin konvansiyonel arıtma sistemleri ile entegrasyonu ve/veya konvansiyonel yöntemlerin yerine geçmesi sürdürülebilir değildir. Sonuç olarak, her atıksu/kirletici için özel bir çözüm yöntemi ve yaklaşımı vardır, endüstriyel kirleticilerin giderimi için İOP iyi bir alternatif olabilir, bu makale de gelecekteki deneysel çalışmalara ve uygulamalara bir yol gösterebilir.

Makale araştırma ve yayın etiğine uygun olarak hazırlanmıştır. Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

9. Kaynaklar

- Arslan, I., I. Akmehtmet Balcioğlu, and T. Tuhkanen (1999), Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent, *Chemosphere*, 39(15), 2767-2783, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00211-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00211-8).
- Arslan-Alaton, I., G. Tureli, and T. Olmez-Hanci (2009), Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 202(2-3), 142-153, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.019>.

ATV-Arbeitsgruppe (1993), Chapter 2.1.3.: AOX und Gewässerbeschaffenheit, In: Korrespondenz Abwasser

40, 1503-1510.

Beltrán, F.J., F.J. Rivas, and R. Montero de Espinosa (2002), Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Appl. Catal. B Environ.*, 39(3), 221-231, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00102-9).

Bolton, J. R. (2001), *Ultraviolet Applications Handbook*, 2nd Edn., Bolton Photosciences Inc., Edmonton.

Calgon Carbon Oxidation Technologies (CCOT, 1996), *The AOP Handbook*. CCOT, Ontario.

Caprio, V., A. Insola, and R. Marott (1999), Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, 53(1), 51-59, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).

Cater, S.R., M.I. Stefan, J.R. Bolton, and A. Safarzadeh-Amiri (2000), UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters, *Environ. Sci. Technol.*, 34(4), 659-662, <https://doi.org/10.1021/es9905750>.

Changotra, R., H. Rajput, and A. Dhir (2019), Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 376, 175-184, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>.

Fatta-Kassinos, D., C. Manaia, T.U. Berendonk, E. Cytryn, J. Bayona, B. Chefetz, and L. Lundy (2015), COST Action ES1403: New and emerging challenges and opportunities in wastewater reuse (NEREUS), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22(9), 7183-7186, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4278-0>.

Glaze, W.H., J.-W. Kang, D.H. Chapin (1987), The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Oz. Sci. Eng.*, 9(4), 335-352, <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.

Ike, I.A., K.G. Linden, J.D. Orbell, and M. Duke (2018), Critical Review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.*, 338, 651-669, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>.

Ledakowicz, S., M. Michniewicz, A. Jagiella, J. Stufka-Olczyk, and M. Martynelis (2006), Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on subsequent biodegradation, *Water Res.*, 40(18), 3439-3446, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.038>.

Lodha, B. and S. Chaudhari (2007), Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *J. Hazard. Mater.*, 148(1-2), 459-466, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.061>.

Lucas, M.S., A.A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, and J. Peres (2007), Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast, *Water Res.*, 41(5), 1103-1109, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.013>.

Malato, S., J. Blanco, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, L. Pérez-Estrada (2007), Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant, *J. Hazard. Mater.*, 146(3), 440-446, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.084>.

Miklos, D.B., C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, and Uwe Hübner (2018), Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-a critical review, *Water Res.*, 139, 118-131, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

Munter, R., S. Preis, S. Kamenv (1993), Methodology of ozone Introduction into water and wastewater treatment, 1993, *Oz. Sci. Eng.*, 15(2), 149-165, <https://doi.org/10.1080/01919519308552265>.

Oller, I., S. Malato, and J.A. Sánchez-Pérez (2011), Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review, *Sci. Tot. Environ.*, 409(20), 4141-4166, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.

Ollis, D.F. (2001), On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewaters, *Wat. Sci. Technol.*, 44(5), 117-123, <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0265>.

Oturan, M.A. and J.-J. Aaron (2014), *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641, <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

Pariante, M.I., J.A. Siles, R. Molina, J.A. Botas, J.A. Melero, and F. Martinez (2013), Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors, *Chem. Eng. J.*, 226, 409-415, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.081>.

Parsons, S. (Ed.) (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 368 s.

Paździor, K., L. Bilińska, and S. Ledakowicz (2019), A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 376, 120597, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.

Pelaez, M., N.T. Nolan, S.C.Pillai, M. Seery, P. Falaras, A.G.Kontosi, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, and D.D. Dionysiou (2012), A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.*, 125, 331-349, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.

Pera-Titus, M., V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas (2004), Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review, *Appl. Catal. B Environ.*, 47(4), 219-256, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.

Peyton, G. R. (1993), The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers, *Marine Chemistry*, 41(1-3), 91-103, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90108-Z](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90108-Z).

Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay (2006), Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36(1), 1-84, <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.

- Rincon, A.G. and C. Pulgarin (2004), Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B Environ.*, 51(4), 283-302, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.007>.
- Ribeiro, A. R. L., N. F. Moreira, G. Li Puma, and A.M. Silva (2019), Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.*, 363(5), 155-173, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.
- Safarzadeh-Amiri, A., J.R. Bolton, and S.R. Cater (1996), The use of iron in advanced oxidation processes, *J.AOT.*, 1(1), 105-111, <https://doi.org/10.1515/jaots-1996-0105>.
- Schneider, J., M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann (2014), Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem. Rev.*, 114(19), 9919-9986, <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- Schulze-Rettmer, R. (2001), Ist der AOX noch sinnvoll? Auswertung des Buches "Halogen-Organische Verbindungen und Konsequenzen", In: KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 48, 1602-1614.
- Stasinakis, A.S. (2008), Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment-a mini review, *Global NEST Journal*, 10(3), 376-385.
- Wang, Y., S. Shia, C. Wang, and S. Fanga (2018), Degradation of pulp mill wastewater by a heterogeneous Fenton-like catalyst Fe/Mn supported on zeolite, *Environ. Prot. Eng.*, 44(2), 131-145, <https://doi:10.5277/epe180209>.
- URL-1 (UNEP, 2022), <https://www.mercuryconvention.org/en/meetings/cop4>, erişim: 02.03. 2022.
- URL-2, <https://www.intechopen.com/chapters/70086>, erişim: 12.04.2022.