

Hindi işleme tesisi atık sularından ozonlama ile renk, KOİ ve bulanıklık giderimi: Box-Behnken yaklaşımı ve Monte Carlo simülasyonu

Removal of color, COD, and turbidity from the effluents of turkey processing plant by ozonation: Box-Behnken approach and Monte Carlo simulation

Musa BÜYÜKADA^{1*} 

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye.
musabuyukada@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 15.11.2018
Kabul Tarihi/Accepted: 24.09.2019

Düzeltilme Tarihi/Revision: 13.05.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.41961
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmanın amacı Box Behnken tasarımı (BBT) temelli deneyler rehberliğinde ozonlama süreci kullanarak Bolu ilinde yer alan yerel bir hindi işleme tesisi çıkış sularının; ileri arıtımını, ampirik olarak modellenmesi ve türetilen model ifadelerindeki belirsizliğin nicelleştirilmesini içermektedir. Deneysel işletme parametreleri olarak ozon dozu (OD, mg/L), reaksiyon süresi (RT, dk) ve başlangıç pH'sı (pH) belirlenmiştir. 20 mg/L OD, 7.5 başlangıç pH'sı ve 60 dk RT şartlarında renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri sırası ile %96.77, %96.07 ve %95.37 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar ozonlamanın ilgili atık suların arıtımında etkin bir süreç olduğunu göstermiştir. BBT temelli ampirik modelleme çalışmaları neticesinde hem ilgili yanıt değişkenlerindeki değişkenliği ifade etmek ($R^2_{düz}$) hem de ilgili yanıt değişkenlerini tahmin etmek (R^2_{tah}) için ikinci mertebe çoklu doğrusal olmayan regresyon (ÇDOR) modelleri türetilmiştir. Bu bağlamda türetilen ÇDOR modellerine ait $R^2_{düz}$ değerlerinin %99.81 ile %99.99 arasında, R^2_{tah} değerlerinin ise %99.36 ile %99.83 arasında değiştiği görülmüştür. Bu durum türetilen ÇDOR modellerinin oldukça yüksek bir tahmin gücü olduğunu göstermiştir. Son olarak türetilen ÇDOR modellerindeki belirsizlikler Monte Carlo (MC) simülasyonu ile ifade edilmeye ve nicelleştirilmeye çalışılmıştır. MC sonuçları, renk, KOİ ve bulanıklık giderimlerinde sırası ile yaklaşık %0.1, %0.09 ve %24 belirsizlik olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Endüstriyel atık sular, Ozonlama, CYM, Regresyon, Belirsizlik analizi.

Abstract

The purpose of the present study includes of the advanced treatment of discharge waters of a local turkey processing plant located in Bolu, under the guidance of the experiments based on Box Behnken Design (BBD), empirical modeling, and quantification of the uncertainties in the derived models. Ozone dose (OD, mg/L), reaction time (RT, min) and initial pH (pH) were selected as experimental operating parameters. Color, COD, and turbidity removals were obtained as 96.77%, 96.07%, and 95.37%, respectively under the conditions of 20 mg/L of OD, 7.5 of initial pH, and 60 min of RT. Those results showed that ozonation was an efficient process for treatment of related effluents. Multiple (non-) linear regression models (MNL) were derived for both identification of variation in response variables (R^2_{adj}) and prediction of response variables (R^2_{pred}) as a results of BBD-based empirical modeling studies. In this context, it was seen that values of R^2_{adj} of derived MNL models had ranged between 99.81% and 99.99%, whereas values of R^2_{pred} had varied between 99.36% and 99.83%. This situation showed that derived MNL models had a fairly high predictive power. Finally, the uncertainties in derived MNL models were tried to be identified and quantified by Monte Carlo simulation (MC). Results of MC demonstrated that there were uncertainties of 0.1%, 0.09%, and 24% in color, COD, and turbidity removals, respectively.

Keywords: Industrial effluents, Ozonation, RSM, Regression, Uncertainty analysis.

1 Giriş

Kanatlı eti, 2014 BESD-BIR raporları göz önüne alındığında, 2.8 milyon \$ ve 3.35 milyon ton üretimle Türkiye'deki öncü gıda sektörlerindedir [1]-[3]. Müşterilerin beğenisine sunulmadan önce kesim, yıkama, parçalama, sterilizasyon ve paketleme gibi ana işlemlerden geçen kanatlı eti, üretim miktarına bağlı olarak devasa miktarlarda atık su oluşturmaktadır. Oluşan bu atık su içerdiği kan, deri parçaları, koku ve ayrıca sterilizasyonda kullanılan kimyasallar vb. organiklerden dolayı deşarj edileceği alıcı ortam için büyük bir tehdit teşkil etmektedir [3,4]. Bu atık suların doğrudan alıcı ortama deşarjı sadece insan sağlığı açısından değil, aynı zamanda çevre ve ekosistem sağlığı açısından da oldukça ciddi sağlık ve çevre problemlerini de beraberinde getirecektir. Bu durum, kanatlı et işleme tesislerine ait atık suların arıtılması gerekliliğini ve ilaveten mevcut konunun önemini açıkça ortaya koymaktadır [4]-[6].

İlgili literatürde endüstriyel atık suların arıtımında adsorpsiyon, flokulasyon, koagülasyon, aktif karbon vb. klasik konvansiyonel pek çok metot denenmiş; ancak uzun işletme süresi ve bazı durumlarda düşük verim vb. nedenlerden dolayı araştırmacıları sürekli olarak yeni arayışlar içerisinde bırakmışlardır [7],[8]. Fotokatalitik bozunma, ultrases, Fenton vb. süreçlerin genel ismi olan ileri oksidasyon süreçleri (İOS), yüksek verim ve kısa sürede bu verime ulaşma gibi avantajlarından ötürü her ne kadar işletme maliyetleri nispeten yüksek olsa da son yıllarda araştırmacılar tarafından oldukça popüler bir hale gelmiştir [9]. Bu bağlamda ozonlama süreci etkin bir İOS olarak değerlendirilebilir [10].

Çözelti/süspansiyon ortamında hızla bağımsız hidroksil radikalleri üretilmesi ve bu radikallerin ortamdaki kirleticileri hızla zararsız yan ürünlere indirgemesi kısaca ozonlama sürecini tanımlamaktadır. Dolayısı ile kanatlı et işleme tesislerine (örneğin hindi) ait çıkış sularının ileri arıtımında

*Yazışılan yazar/Corresponding author

ozonlama sürecinin uygulanması etkin bir yol olarak değerlendirilebilir.

Özellikle son yıllarda dinamik sistemler üzerinde çalışan araştırmacıların yoğunlaştığı en önemli konulardan birisi de sonuçların faydalı model türetmek için kullanılması yani ampirik modellemedir. Bu bağlamda klasik deney yaklaşımları, deneysel örnekleme noktasında resmin belli bir kısmına yığılan veriler toplanmasına yol açtığı için otokorelasyon gibi sıkıntıları beraberinde getirmektedir. Gerek hata payını minimize etmek, gerek deney tekrarına bağlı maliyeti düşürmek gerekse genel örnekleme veri elde edilmesini sağlayan istatistiksel deney planlama yaklaşımlarına deneme tasarımları (DT) denilmektedir. Bu sayede çok az sayıda deneyle maksimum faydayı sağlayan örneklemin alınması mümkün olmaktadır. DT, sadece giderimi incelenen kirleticilerin tahmin edilmesi temelli faydalı modelde değil, aynı zamanda etkisi incelenen işletme şartlarının optimizasyonunda da son derece etkili ve başarılı olmaktadır [11]-[16]. Genellikle hassasiyeti düşük olan işletme şartları için Box Behnken tasarımı (BBT) faydalı ve katkı sunan bir DT yaklaşımı olabilir.

Ampirik modellemenin beraberinde getirdiği ve son dönemlerde artan bir hızla kullanılan bir diğer önemli yaklaşım ise türetilen faydalı modelin içerdiği belirsizliklerin açıklanmasıdır. Bu bağlamda ilgili belirsizliklerin nicelleştirilmesi için yapılması gereken interpolate şartlarda rastgele işletme şartları atanarak modelin tahmin ettirilmesi ve bu şekilde elde edilen sonuçların ortalamasının deneysel sonuç ortalaması ile kıyaslanmasıdır. Monte Carlo simülasyonu, bu alanda hiçbir emsal uygulaması olmamakla birlikte, farklı alanlarda aynı amaç için tercih edilmesinden ötürü anlamlı katkı sunabilir [17].

İlgili literatürde ilgili atık sularının arıtımı ile ilgili oldukça az sayıda çalışma yapıldığı, ilaveten bu konularda ne ozonlamanın ne de DT temelli ampirik yaklaşımların kullanılmadığı görülmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında mevcut çalışmanın amacı şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Hindi işleme tesisi çıkış sularının ozonlama ile ileri arıtımı,
- 2) Deneysel planlamada BBT kullanımı,
- 3) Başlangıç pH'ı, ozon dozu ve reaksiyon süresinin; renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri üzerine doğrusal, ikili etkileşim ve ikinci mertebe üssel etkilerinin incelenmesi,
- 4) Renk, KOİ ve bulanıklık giderimlerinin tahmin edilmesi için çoklu doğrusal (olmayan) regresyon modellerinin türetilmesi ve içerdikleri belirsizliklerin nicelleştirilmesi.

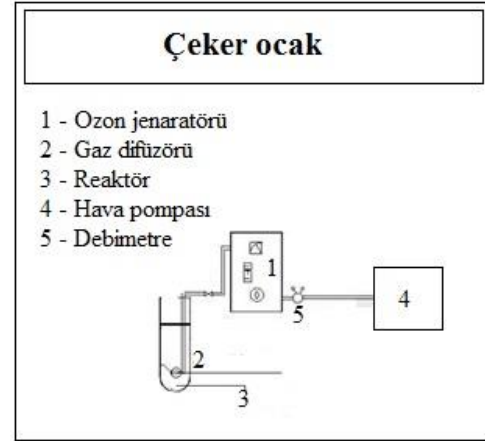
2 Materyal ve metod

2.1 Kanatlı kesimhanesi çıkış suyu

Bu çalışmada Bolu ilinde yer alan yerel bir hindi kesimhanesinin atık su arıtma ünitesinin (AAÜ) çıkış noktasından alınan deşarj atık suları kullanılmıştır. Dolayısı ile mevcut çalışmada arıtılmış atık suyun ozonlama ile etkin-ileri arıtımı hedeflenmiştir. Temelde üç ana ünitelerden oluşan ilgili tesisteki AAÜ, sırası ile ön çöktürme, biyolojik arıtma ve son arıtma ünitelerinden ve ara bağlantı ekipmanlarından oluşmaktadır. Atık su örneği 10 L hacminde bir defaya mahsus alınmakla birlikte renk (absorbans-temelli), KOİ ve bulanıklık değerleri sırası ile 0.352 IU, 187 mg/L O₂ ve 8.17 NTU olarak hesaplanmıştır. İlaveten çıkış suyunun pH ve iletkenlik değerleri de sırası ile 7.64 ve 1362 µS/cm olarak ölçülmüştür.

2.2 Ozonlama süreci

Ozonlama deneylerinde etkisi incelenecek açıklayıcı değişkenler olarak ozon dozu (OD, mg/L), reaksiyon (ozonlama) süresi (RT, dk.) ve başlangıç pH'sı (pH) seçilmiştir. Ozonlama sürecinin elemanları ve sistemin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Ozon jeneratörünün kapasitesi 8 mg/L'den 24 mg/L'ye kadar artan dozlarda ve buna bağlı 5 mL/dk'dan 0.5 mL/dk'ya azalan akış hızlarındadır.



Şekil 1. Deneysel ozonlama düzeneğinin şematik görünümü.

Figure 1. Schematic view of experimental ozonation set-up.

2.3 Box-Behnken tasarımı ve ampirik modelleme

Deneysel çalışmanın planlanmasında bir tür CYM olan BBT'den yararlanılmıştır. BBT'nin altyapısal algoritması gereği etkisi incelenecek sayısal açıklayıcı değişkenlerin 3 seviyede belirlenmesi zorunluluğu bulunmaktadır. Bu bağlamda ilgili açıklayıcı değişken (OD, pH ve RT) seviyeleri, BBT deneyleri ve deney sıralaması Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'de verilen deneysel işletme parametrelerinin seviyeleri belirlenirken, olumlu sonuçların elde edildiği benzer çalışmalardan istifade edilmiştir [18]-[22].

2.4 Analizler

Renk analizleri atık suyun maksimum absorbans verdiği dalga boyunda UV -spektrofotometrik olarak Hach 5000 (USA) model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. KOİ analizleri Hach LCI 400 (0-1000 mg/L O₂, USA) KOİ küvet testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test içeriğindeki prosedür gereği; 2 mL atık su örneği ve destile su (atık suyun doğal solventi olarak) hazır kitlere eklenmiş, iyice çalkalandıktan sonra 150 °C'de 2 sa. süreyle Hach Dr 200 (USA) model ısıtıcıda bekletilmiştir. Daha sonra önce 60 °C'ye kadar kademeli olarak ısıtıcı içerisinde, sonrasında da oda sıcaklığına kadar laboratuvar ortamında soğutulmuştur. Son aşama olarak renk okumalarının yapıldığı spektrofotometrenin barkot sistemi yardımıyla önce su ile hazırlanan kör numune sisteme okutularak referans olarak tanımlanmış ve sonrasında da numunelerin KOİ değerleri elde edilmiştir.

Bulanıklık (NTU) analizleri Velp Tb01 (Holland) model bir turbidimetre yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Hem sonuçların birbirleri ile yorumlanmasında ki tutarlılığı sağlamak hem de kolay anlaşılabilirlik adına elde edilen tüm renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri, başlangıç ve son (ozonlanmış) değerlerin farkları üzerinden yola çıkılarak yüzdesel hale (%)

dönüştürülmüş (Eş. 1) ve istatistiksel analizlerde bu şekilde kullanılarak ifade edilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlik 1'de, X_0 giderimi incelenen kirletici parametresinin (renk, KOİ ya da bulanıklık) başlangıç değerini, X_1 ise belirli işletme şartlarında ozon ile muamele edilmiş numunenin süreç sonunda yapısında kalan ilgili kirleticinin son değerini göstermektedir.

Tablo 1. Etkisi incelenecek açıklayıcı değişkenler ve seviyeleri.

Table 1. Explanatory variables to be investigated of effects, and their levels.

Kodlu ve gerçek açıklayıcı değişkenler	Açıklayıcı değişkenlerin seviyeleri		
	En küçük (-1)	Orta (0)	En büyük (+1)
A- OD (mg/L)	10	15	20
B- pH	6.5	7.5	8.5
C- RS (dk)	20	40	60
Rasgele deney sırası	OD (mg/L)	pH	RS (dk)
1	20 (+1)	7.5 (0)	60 (+1)
2	10 (-1)	8.5 (+1)	40 (0)
3	15 (0)	7.5 (0)	40 (0)
4	15 (0)	6.5 (-1)	60 (+1)
5	10 (-1)	7.5 (0)	20 (-1)
6	20 (+1)	8.5 (+1)	40 (0)
7	15 (0)	7.5 (0)	40 (0)
8	15 (0)	8.5 (+1)	60 (+1)
9	10 (-1)	6.5 (-1)	40 (0)
10	10 (-1)	7.5 (0)	60 (+1)
11	15 (0)	6.5 (-1)	20 (-1)
12	20 (+1)	7.5 (0)	20 (-1)
13	15 (0)	7.5 (0)	40 (0)
14	20 (+1)	6.5 (-1)	40 (0)
15	15 (0)	8.5 (+1)	20 (-1)

2.5 Belirsiz analizi

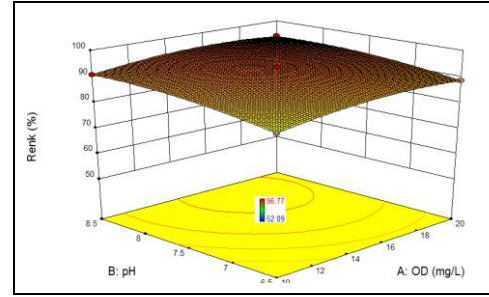
Bayesian yaklaşımı, Gaussian dağılımı, Markov Chain, olasılık, maximum a posteriori vb. çeşitli metotlar ilgili literatürde belirsizliği tanımlamak için kullanılan yollardandır. Veriye dayalı modellerde belirsizliklerin belirlenmesinin en etkili yollarından birisi olarak Monte Carlo simülasyonu, uygulanması oldukça kolay bir metot olarak gösterilebilir. İlk olarak, açıklayıcı değişkenlerin dağılım tipleri ve her dağılım tipinin spesifik karakteristiği belirlenmelidir. Bir sonraki adım, önceden belirlenmiş dağılım türüne ve özelliklerine göre 100,000 adet rasgele veri test edilir ve aynı prosedür 30 kez tekrarlanır. Son olarak 3.000.000 veri ile test edilen modelin sonuçları histograma dökülür ve deneysel ortalama ile simülasyon ortalama kıyaslanarak aradaki fark kıyaslanır. Çalışılan güven aralığı dışındaki sapmalar modelin içerisindeki belirsizliklere işaret etmektedir [3]-[6]. Farklı kaynaklarda bu sistematik yaklaşımın 50,000 rasgele veri için 50 kez tekrar edilmesi durumu da söz konusudur; ancak mevcut çalışmada sadece 100,000 veri ile modeller test edilmiştir [17]-[20].

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Renk giderimi

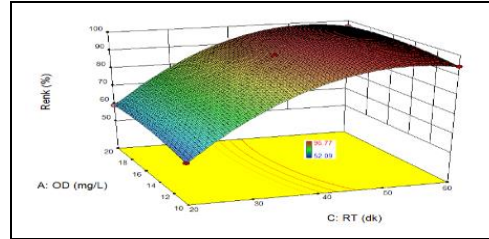
Renk giderimi ile OD'nin, pH'nin ve RT'nin doğru orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. 8.5 başlangıç pH'ı ve 40 dk. RT sabit şartlarında OD'nin 10 mg/L'den 20 mg/L'ye artması ile

renk giderimi %90'dan %94'e artmıştır. Zaten yüksek olan renk giderimini daha da artırabilmesi OD ile renk giderimi arasındaki kuvvetli pozitif korelasyona işaret etmektedir. Benzer bir şekilde, 10 mg/L OD ve 40 dk. RT sabit şartlarında başlangıç pH'sinin 6.5'ten 8.5'e artırılması ile renk gideriminin %85'ten %91'e çıktığı görülmektedir. Bu durum renk giderimi ile başlangıç pH'ı arasındaki pozitif korelasyonu göstermektedir. Son olarak 20 mg/L OD ve 7.5 başlangıç pH'ı şartlarında RT'nin 20 dk'den 60 dk'ye artması ile renk gideriminin %59'den %97'ye yükseldiği görülmüştür. Bu durum RT ile renk giderimi arasında oldukça kuvvetli pozitif bir korelasyona dikkat çekmektedir. Tüm bu bulgular görsel olarak elde edilen 3D cevap yüzey grafikleri ile de sunulmuştur (Şekil 2a, b ve c). Şekil 2a, b ve c sırası ile; OD ve pH'nın, OD ve RT'nin ve pH ve RT'nin renk giderimi üzerine hem doğrusal etkilerini hem de ikili etkileşimlerini net bir biçimde göstermektedir. Sonuçların ilgili literatürle uyum içerisinde oldukları görülmektedir [22],[23].



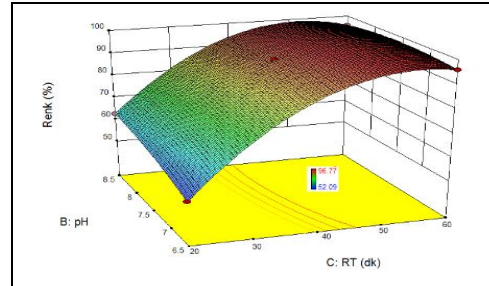
Şekil 2. (a): OD ve pH'nin renk giderimi üzerine etkisi.

Figure 2. (a): Effect of OD and pH on color removal.



Şekil 2. (b): OD ve RT'nin renk giderimi üzerine etkisi.

Figure 2. (b): Effect of OD and RT on color removal.



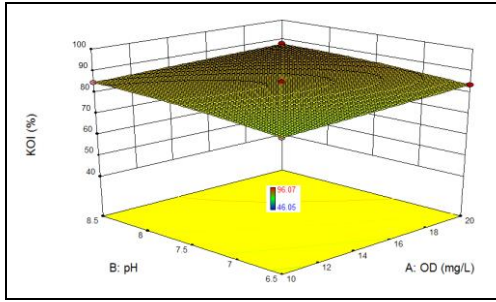
Şekil 2. (c): pH ve RT'nin renk giderimi üzerine etkisi.

Figure 2. (c): Effect of pH and pH on color removal.

3.2 KOİ giderimi

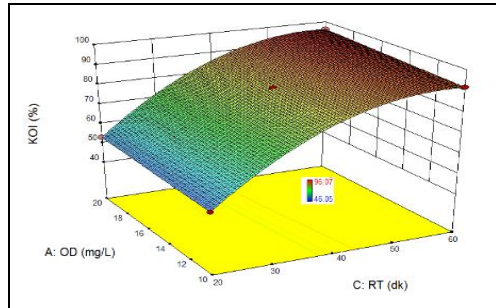
KOİ giderimi ile OD'nin, pH'nin ve RT'nin doğru orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. 8.5 başlangıç pH'ı ve 40 dk RT sabit şartlarında OD'nin 10 mg/L'den 20 mg/L'ye artması ile KOİ giderimi %85'ten %88'e artmıştır. KOİ gideriminin bu artış OD ile KOİ giderimi arasındaki kuvvetli pozitif korelasyona işaret etmektedir. Benzer bir şekilde, 10 mg/L OD ve 40 dk. RT

sabit şartlarında başlangıç pH'sinin 6.5'ten 8.5'e artırılması ile KOİ gideriminin %79'dan %85'e çıktığı görülmektedir. Son olarak 20 mg/L OD ve 7.5 başlangıç pH'ı şartlarında RT'nin 20 dk.'den 60 dk.'ye artması ile KOİ gideriminin %53'ten %96'ya çıktığı görülmüştür. Bu durum RT ile KOİ giderimi arasında oldukça kuvvetli pozitif bir korelasyona dikkat çekmektedir. Tüm bu bulgular görsel olarak elde edilen 3D cevap yüzey grafikleri ile de sunulmuştur (Şekil 3a, b ve c). Şekil 3a, b ve c sırası ile OD ve pH'nın, OD ve RT'nin ve pH ve RT'nin KOİ giderimi üzerine hem doğrusal etkilerini hem de ikili etkileşimlerini net bir biçimde göstermektedir. Elde edilen sonuçların ilgili literatürle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir [24],[25].



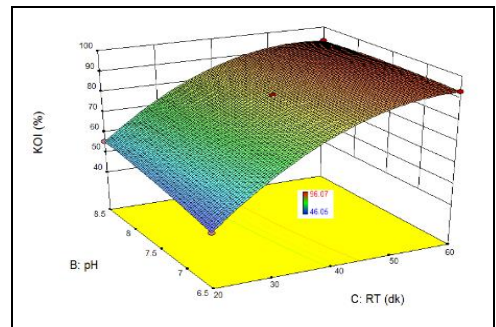
Şekil 3. (a): OD ve pH'nin KOİ giderimi üzerine etkisi.

Figure 3. (a): Effect of OD and pH on COD removal.



Şekil 3. (b): OD ve RT'nin KOİ giderimi üzerine etkisi.

Figure 3. (b): Effect of OD and RT on COD removal.



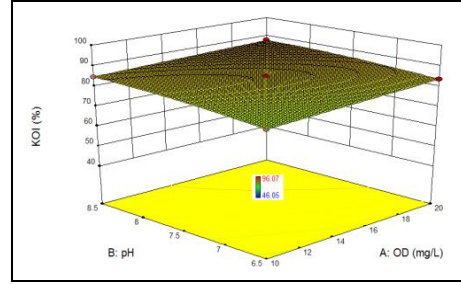
Şekil 3. (c): pH ve RT'nin KOİ giderimi üzerine etkisi.

Figure 3. (a): Effect of pH and RT on COD removal.

3.3 Bulanıklık giderimi

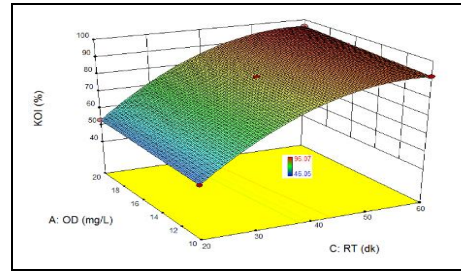
Bulanıklık giderimi ile OD'nin, pH'nin ve RT'nin doğru orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. 8.5 başlangıç pH'ı ve 40 dk RT sabit şartlarında OD'nin 10 mg/L'den 20 mg/L'ye artması ile bulanıklık giderimi %79'dan %82'ye artmıştır. Bulanıklık giderimindeki bu artış OD ile bulanıklık giderimi arasındaki pozitif korelasyona işaret etmektedir. Benzer bir şekilde, 10 mg/L OD ve 40 dk. RT sabit şartlarında başlangıç pH'sinin

6.5'ten 8.5'e artırılması ile bulanıklık gideriminin %74'ten %79'a çıktığı görülmektedir. Bu durum bulanıklık giderimi ile başlangıç pH'ı arasındaki pozitif korelasyonu göstermektedir. 20 mg/L OD ve 7.5 başlangıç pH'ı şartlarında RT'nin 20 dk.'den 60 dk.'ye artması ile bulanıklık gideriminin %47'den %94'e arttığı görülmüştür. Bu durum RT ile bulanıklık giderimi arasında oldukça kuvvetli pozitif bir korelasyona dikkat çekmektedir. Tüm bu bulgular görsel olarak elde edilen 3D cevap yüzey grafikleri ile de sunulmuştur (Şekil 4a, b ve c). Mevcut bulguların ilgili literatürle benzerlik gösterdiği görülmüştür [26],[27].



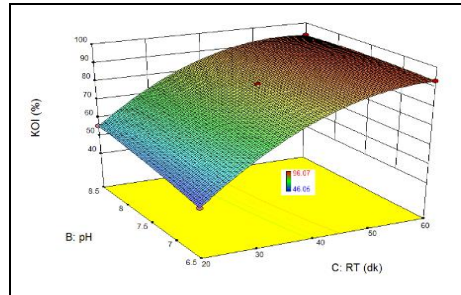
Şekil 4. (a): OD ve pH'nin bulanıklık giderimi üzerine etkisi.

Figure 4. (a): Effect of OD and pH on turbidity removal.



Şekil 4. (b): OD ve RT'nin bulanıklık giderimi üzerine etkileri.

Figure 4. (b): Effect of OD and RT on turbidity removal



Şekil 4. (c): pH ve RT'nin bulanıklık giderimi üzerine etkileri.

Figure 4. (c): Effect of pH and RT on turbidity removal.

3.4 İstatistiksel yaklaşımlar

İlk olarak BBT neticesinde önerilen deneylere istinaden elde edilen betimleyici bulgular Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2, deneysel verilere istinaden kullanılacak en anlamlı model türlerini göstermektedir. Tablo 2'de yer alan ilk önemli bulgu dört farklı model tipi içerisinde kuadratik yani ikinci mertebe üssel modelin diğerlerinden daha uygun olduğudur. Bu sebeple türetilen modellerin ikinci mertebe çoklu doğrusal olmayan regresyon modelleri olması kararlaştırılmıştır.

İlaveten Tablo 2'de çalışmanın tekrar edilebilirliğini ortaya koymak amacı ile uyum eksikliği (*Lack of fit*) değerleri de gösterilmektedir. Bu terim, belirtildiği üzere, çalışmanın tekrar

edilebilirliği, anlamlılığı yani rasyonel olması ve türetilen model(ler)in uyumlu olması hakkında bilgi veren önemli bir parametredir [17],[18],[25]. Bu bağlamda çalışmanın bu şartlara haiz olması yani anlamlı olması için uyum eksikliğinin anlamsız olması yani 0.05'ten büyük olması gerekir [18],[25]. Çünkü deneylerde seçilen güven aralığı %95'tir ve buna bağlı olarak bir açıklayıcı değişkenin veya uyum eksikliğinin anlamlı ya da anlamsız oluşu 0.05'ten küçük (anlamlı) ya da 0.05'ten büyük (anlamsız) olmasına göre değerlendirilir [17],[18]. Bu bağlamda renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri için elde edilen tüm uyum eksikliği değerlerinin 0.05'ten büyük ve anlamsız oluşu türetilen modellerin uyumluluğunu açıkça göstermektedir (Tablo 2). İlaveten yine ÇDOR modellerine ait düşük Fisher test (F) değerleri modellerin anlamlılığına katkı sunmaktadır (Tablo 2). Öte yandan varyans analizi (ANOVA) ve regresyon sonuçları da Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'te yer alan ANOVA sonuçları OD'nin ikinci merteye üssel etkisinin KOİ giderimi üzerine olan etkisi hariç, tüm açıklayıcı değişkenlerin tüm doğrusal, tüm ikili etkileşim ve tüm ikinci merteye üssel etkilerinin tüm yanıt değişkenleri üzerinde son derece anlamlı olduklarını göstermektedir. OD'nin ikinci merteye üssel etkisinin ise KOİ giderimi üzerinde anlamsız olduğu tespit edilmiştir ($p=0.34$) (Tablo 3).

3.5 Optimizasyon ve validasyon

Design Expert 9.0.6 yazılımı ile uygulanan BBT sonrasında renk, KOİ ve bulanıklık giderimlerini maksimize edecek

deneysel işletme şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda cevap yüzey metodu temelli nümerik optimizasyon tekniği kullanılmıştır. Önem seviyesi 3/5 olarak ayarlanan açıklayıcı değişkenler ara şartlarda istenebilirlik (desirability) fonksiyonunun sonucu olarak değerlendirilmiş ve tüm yanıt değişkenleri maksimize olacak şekilde 5/5 önem derecesinde ayarlanmıştır.

Bu bağlamda 19.95 mg/L OD, 7.5 başlangıç pH'sı ve 60 dk. RT optimize şartlar olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sürecinde bu şartlarda deneylerin gerçekleştirilmesi halinde %99.99 renk, %99.97 KOİ ve %97.96 bulanıklık giderimi elde edileceği öngörülmüştür. Bu şartların ve önerdiği sonuçların doğruluklarını test etmek için çapraz doğrulamalı validasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Validasyon deneyleri toplamda üçer kez tekrarlanmış ve sonuçlara ait standart sapmalar elde edilerek hata payının da göz önünde tutulması hedeflenmiştir. Bu bağlamda %99.52±0.28 renk, %98.65±0.63 KOİ ve %94.92±0.37 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

BBT temelli tahminsel sonuçlar ile BBT-optimize şartlarda yapılan deneylerin sonuçları arasında ki büyük uyum görülmüştür. Bu uyum, BBT'nin ozonlama ile hindi işleme tesisi atık su arıtma ünitesi çıkış sularının ozonlama ile ileri arıtımında işletme şartlarının optimizasyonunda son derece başarılı olduğunu net bir biçimde ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçların ilgili literatürle iyi bir uyum içerisinde olduğu ve benzerlik gösterdiği görülmektedir [17]-[20].

Tablo 2. BBT sonuçlarına istinaden model tipleri üzerine betimleyici bulgular.

Table 2. Descriptive findings on model types given the results of BBD.

Yanıt değişkeni	Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler toplamı	F	p	Uyum eksikliği
Renk	Doğrusal	3056.2670	3	1018.756	12.9437	0.0006	0.0001
	2FI	29.0783	3	9.692775	0.0927	0.9620	0.0001
	İkinci merteye *	836.6463	3	278.8821	27948.7667	< 0.001*	0.2544*
	Üçüncü merteye	0.0410	3	0.013675	3.0846	0.2544	-
KOİ	Doğrusal	3624.1894	3	1208.0631	23.3757	< 0.001	0.0001
	2FI	23.4000	3	7.8000	0.1145	0.9491	0.0001
	İkinci merteye *	545.0716	3	181.6905	83408.0518	< 0.001*	0.3197*
	Üçüncü merteye	0.0084	3	0.0028	2.2770	0.3197	-
Bulanıklık	Doğrusal	4244.4011	3	1414.8004	42.3464	< 0.001	0.0001
	2FI	23.3625	3	7.7875	0.1810	0.9063	0.0001
	İkinci merteye *	344.1287	3	114.7096	28046.3462	< 0.001*	0.0581*
	Üçüncü merteye	0.0197	3	0.0066	16.3750	0.0581	-

Tablo 3. BBT sonuçlarına istinaden varyans analizi (ANOVA) ve regresyon analizi bulguları.

Table 3. The findings of analysis of variance (ANOVA) and regression analysis based on the results of BBD.

Açıklayıcı değişken	Renk (%)		KOİ (%)		Bulanıklık (%)	
	F testi	p	F testi	p	F testi	p
Model	43672.31	< 0.001	213856.72	< 0.001	125289.11	< 0.001
A-OD (mg/L)	1889.07	< 0.001	11619.71	< 0.001	8020.78	< 0.001
B-pH	5646.14	< 0.001	20367.96	< 0.001	8240.11	< 0.001
C-RT (dk)	298755.11	< 0.001	1631756.52	< 0.001	1021489.99	< 0.001
AB	19.40	0.01	182.20	< 0.001	166.41	< 0.001
AC	42.34	< 0.001	375.99	< 0.001	1485.63	< 0.001
BC	2852.40	< 0.001	10183.98	< 0.001	4060.06	< 0.001
A ²	1727.09	< 0.001	1.09	0.34	4023.96	< 0.001
B ²	1202.79	< 0.001	1637.60	< 0.001	24.21	< 0.001
C ²	83345.22	< 0.001	248799.93	< 0.001	76805.02	< 0.001

3.6 Monte Carlo simülasyonu

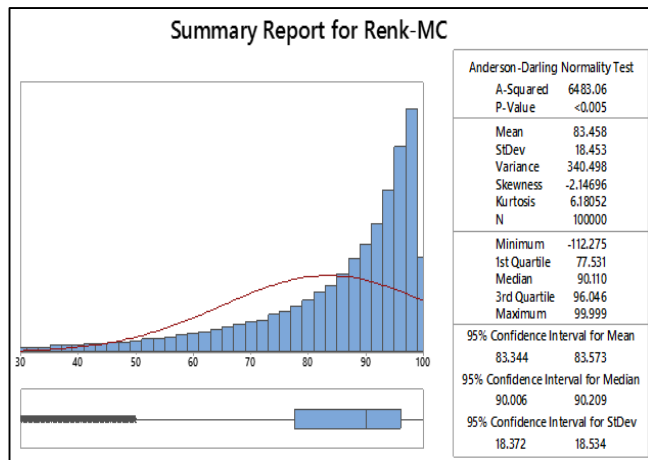
Belirsizlik analizi kapsamında ilk olarak açıklayıcı değişkenler olan OD, pH ve RT'nin hem dağılım tipleri hem de spesifik karakteristikleri belirlenmiştir. En uygun dağılım tipini belirlemek için maksimum p seçim kriteri ve minimum Anderson-Darling (AD) katsayısı prosedürü takip edilmiştir. Bu bilgiler dâhilinde her üç açıklayıcı değişken tipi için de en uygun (optimal) dağılım tipi Weibull olarak belirlenmiştir. Weibull dağılımı için gerekli olan spesifik karakteristikler şekil ve ölçü değerleridir. Bu bağlamda şekil ve ölçü değerleri OD, pH ve RT için sırası ile 4.68 ve 16.43, 11.58 ve 7.83 ile 3.11 ve 44.90 olarak belirlenmiştir. Minitab 17 programı ile Weibull dağılımına ve bu karakteristiklere göre tüm açıklayıcı değişkenler için 100,000 adet rassal veri türetilmiş ve elde edilen bu veriler ile Tablo 4'te verilen modeller tahmin ettirilmiştir. Elde edilen sonuçlar histograma dökülmüş ve deneysel ortalama ile simülasyon ortalamaları mukayese edilmiştir.

Tablo 4. BBT sonuçlarına istinaden türetilen çoklu doğrusal olmayan regresyon (ÇDOR) modelleri.

Table 4. Multiple non-linear regression (MNLR) models derived given the results of BBD.

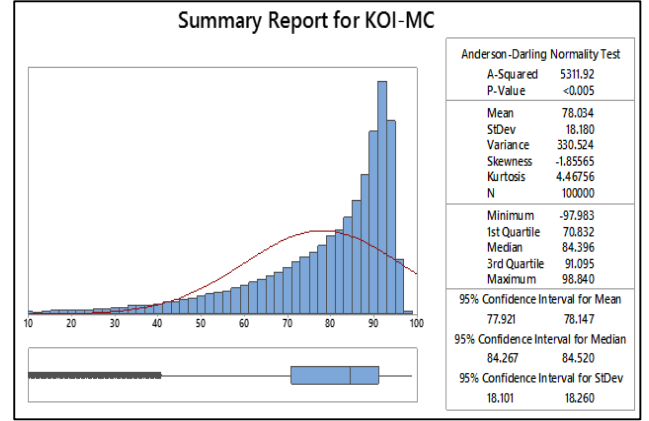
Kestirciler	Renk (%)	KOİ (%)	Bulanıklık (%)
Kayma	63.47	60.94	56.41
A-OD (mg/L)	1.53	1.78	2.02
B-pH	2.65	2.35	2.05
C-RT (dk)	19.30	21.08	22.85
AB	-0.22	-0.31	-0.41
AC	0.33	-0.45	-1.23
BC	2.67	2.36	2.04
A ²	-2.16	-0.025	2.11
B ²	-1.80	-0.98	-0.16
C ²	-15.01	-12.12	-9.22
Yeterli kesinlik derecesi	549.05	1313.54	1059.56
$R^2_{düz}$	0.9999	0.9993	0.9988
R^2_{tah}	0.9998	0.9967	0.9931
Std hata	0.0998	0.0639	0.0466

Bu bağlamda elde çizilen histogram grafikleri renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri için sırası ile Şekil 5, 6 ve 7'de verilmiştir.



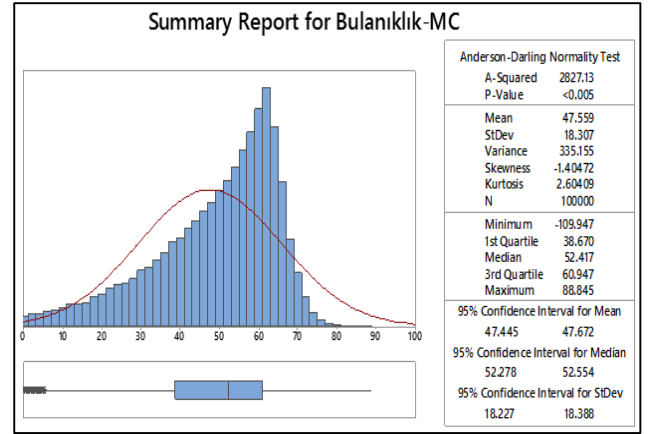
Şekil 5. Monte Carlo-temelli tahminsel ortalama renk giderimi.

Figure 5. Monte Carlo-based predictive main color removal.



Şekil 6. Monte Carlo-temelli tahminsel ortalama KOİ giderimi.

Figure 6. Monte Carlo-based predictive main COD removal.



Şekil 7. Monte Carlo-temelli tahminsel ortalama bulanıklık giderimi.

Figure 7. Monte Carlo-based predictive main turbidity removal.

Elde edilen sonuçların farklı çalışmalarda uygulanan MC analizi sonuçlarına yakınlık gösterdiği görülmüştür [18]-[20]. Deneysel ve MC temelli ortalama renk giderimi (Şekil 5) sırası ile %83.36 ve %83.46 olarak elde edilmiştir. Aradaki %0.1'lik fark renk giderimini tahmin etmek için türetilen model ifadesindeki belirsizliğe işaret etmektedir. Son derece küçük olan bu belirsizlik renk giderimi için türetilen modelin oldukça güvenilir olduğunu ve interpolate işletme şartlarında rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Benzer şekilde deneysel ve MC temelli KOİ giderimi (Şekil 6) sırası ile %77.94 ve %78.03 olarak hesaplanmıştır. %0.09'lük fark KOİ için türetilen modelin çok az bir belirsizlik içerdiğini ve %95 güven aralığında kullanılabileceğini göstermiştir. Son olarak, renk ve KOİ için elde edilen sonuçların aksi bir biçimde, deneysel ve MC temelli bulanıklık giderimi (Şekil 7) sırası ile %72.53 ve %47.56 olarak elde edilmiştir. %24.97 büyüklüğündeki iki ortalama arasındaki fark bulanıklık için türetilen modelin ciddi düzeyde bir belirsizlik içerdiğine işaret etmektedir. Her ne kadar bulanıklık modelinin $R^2_{düz}$ (0.9988) ve R^2_{tah} (0.9931) değerleri yüksek olsa da (Tablo 4), Monte Carlo simülasyonu neticesinde modelin rasgele ara açıklayıcı değişken seviyeleri ile güvenilirlikten uzak olduğu gösterilmiştir. Bu bağlamda bulanıklık modelinin yeniden test edilmeye ve/veya türetilmeye muhtaç olduğu çıkarımı yapılabilir [17]-[20].

4 Sonuçlar

Bu çalışmada bir ileri oksidasyon süreci olan ozonlama ile yerel bir hindi işleme tesisi atık su arıtma ünitesinden temin edilen çıkış sularının etkin-ileri arıtımı incelenmiştir. Çıkış sularından renk, KOİ ve bulanıklık giderimi üzerine ozon dozu, reaksiyon süresi ve başlangıç pH'sının etkilerinin nicelleştirilmeye çalışıldığı bu çalışmada deneylerin planlanmasında ve sonuçların istatistiksel analizinde Box Behnken tasarımından faydalanılmıştır.

Maksimum renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri sırası ile %96.77, %96.07 ve %95.37 olarak elde edilmiştir. Bu değerlere 7.5 başlangıç pH'sı, 60 dk. reaksiyon süresi ve 20 mg/L ozon dozu şartlarında ulaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ozonlamanın endüstriyel atık suların ileri-arıtımında oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

Box Behnken tasarımı sonucunda etkisi incelenen tüm açıklayıcı değişkenlerin doğrusal, ikili etkileşim ve ikinci mertebe üssel etkilerinin (ozon dozunun ikinci mertebe üssel etkisinin KOİ'ye olan etkisi hariç) yanıt değişkenleri üzerinde anlamlı oldukları belirlenmiştir. Bu bağlamda 3D cevap yüzey grafikleri çizilerek bu etkiler görsel olarak da sunulmuştur. Sonuçlar ozon dozu, reaksiyon süresi ve başlangıç pH'sının renk, KOİ ve bulanıklık giderimleri ile doğru orantılı değiştiğini göstermiştir.

Box Behnken tasarımı ile renk, KOİ ve bulanıklık giderimini tahmin etmek için ÇDOR modelleri türetilmiştir. Bu modellerin ilgili yanıt değişkenlerindeki değişkenliği ifade etme güçleri %99 civarında iken, ilgili yanıt değişkenlerini tahmin etme güçleri %98 ve üstü olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar türetilen ÇDOR modellerinin başarısını açıkça ortaya koymaktadır.

Box Behnken tasarımının faydalandığı bir diğer durum ise optimizasyon çalışmalarıdır. Yanıt değişkenlerini maksimize etmek için nümerik optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda 19.95 mg/L ozon dozu, 7.5 başlangıç pH'sı ve 60 dk. reaksiyon süresi optimize şartlar olarak belirlenirken, %99.99 renk, %99.97 KOİ ve %97.96 bulanıklık giderimi öngörülmüştür. Çapraz doğrulama için optimize şartlarda gerçekleştirilen deneyler neticesinde %99.52±0.28 renk, %98.65±0.63 KOİ ve 94.92±0.37 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar Box Behnken tasarımının optimizasyonunda ki başarısını net bir biçimde ortaya koymuştur.

Monte Carlo simülasyonu temelli belirsizlik analizi neticesinde tüm açıklayıcı değişkenlerin Weibull dağılımına uygun olduğu belirlenmiştir. Daha sonra her bir açıklayıcı değişken kendi spesifik Weibull karakteristikleri göz önünde bulundurularak toplamda 100,000 kez rasgele türetilmiştir. Box Behnken tasarımına istinaden türetilen modellerin bu rassal veriler ile test edilmesi sonucu elde edilen sonuçlar histograma dökülmüştür. Sonuçlar renk ve KOİ modellerinin yaklaşık %0.1'lik bir belirsizlik içerirken bulanıklık modelinin yaklaşık %25 belirsizlik içerdiğini göstermiştir. Bu durum ara açıklayıcı değişken seviyelerinde renk ve KOİ modellerinin kullanılabilirliğini; ancak, aynı durumun bulanıklık modeli için geçerli olmadığını ortaya koymuştur.

Çalışmanın ileri safhalarında; fotokatalitik döngü mevcut kapsama dâhil edilebilir veya mevcut çalışma Markov-Chain eklenmiş Monte Carlo simülasyonu (Bayesian yaklaşımı) kullanılarak zenginleştirilebilir. İlaveten hassasiyet analizi temelli açıklayıcı değişkenlerin önemi irdelenerek çalışmanın kapsamı derinleştirilebilir.

5 Conslusions

In this study, advanced treatment of discharge waters supplied from wastewater treatment unit of a local turkey processing plant using ozonation as an advanced oxidation process was investigated. Box-Behnken design was utilized in the present study which the effects of ozone dose, reaction time, and initial pH on removals of color, COD, and turbidity were investigated, in terms of setting experiments and statistical analysis of findings.

Maximum color, COD, and turbidity removals were obtained as 96.77%, 96.07%, and 95.37%, respectively. Those values were obtained under the operating conditions of intial pH of 7.5, reaction time of 60 min, and ozone dose of 20 mg/L. Those results showed that ozonation was quite effective on advanced-treatment of industrial wastewaters.

All the linear, quadratic and binary interaction effects of all explanatory variables, except for the quadratic effect of ozone dose on removal of COD, were found as quiet effective on all the response variables, as a result of Box Behnken design. In this context, by drawing 3D response surface plots, those effects were represented visually, too. The results showed that removals of color, COD, and turbidity changed by ozone dose, reaction time, and initial pH in direct proportion.

Using Box Behnken design, MNL models were derived to predict removals of color, COD, and turbidity. Whereas the identification power of those models for variability in response variable were around 99%, it determined as 98% and over for the predictive power. These results demonstrated the success on MNL model clearly.

Another situation that Box Behnken design utilized was optimization studies. Numeric optimization study was performed to maximize the response variables. In this context, ozone dose of 19.95 mg/L, initial pH of 7.5, and reaction time of 60 min were determined as optimized conditions, whereas removals of color, COD, and turbidity were estimated 99.99%, 99.97%, and 97.96%, respectively. Removals of 99.52±0.28 of color, 98.65±0.63 of COD, and 94.92±0.37 of turbidity were obtained from the experiments which performed under the optimized conditions for cross-validation. These results clearly demonstrated the achievement of Box Behnken design in optimization.

Given the uncertainty analysis based on Monte Carlo simulation, all the explanatory variables were found fit Weibull distribution. Subsequently, each explanatory variable was randomly derived 100,000 times totally considering its own specific Weibull characteristics. The results obtained by testing Box Behnken design-based models with those random data were plotted in histogram. The results showed that color and COD models included 0.1% of uncertainty approximately, while the situation was of 25% for turbidity model. That pointed out that both color and COD models could be used as long as intermediate levels of explanatory variables were selected, but the same situation was not applicable for turbidity model.

In further steps of the study, photocatalytic loop might be added into the scope, or the present study might be enriched using Bayesian approach (Markov Chain-added Monte Carlo simulation). In addition, the scope of the present study may be expanded by examining the importance of explanatory variables based on sensitivity analysis.

6 Kaynaklar

- [1] Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, Bennani-Ziatni M, Taitai A. "Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite". *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), 3292-3302, 2017.
- [2] Ayed L, Bekir K, Achour S, Cheref A, Bakhrouf A. "Exploring bioaugmentation strategies for azo dye CI Reactive Violet 5 decolorization using bacterial mixture: dye response surface methodology". *Water and Environment Journal*, 31(1), 80-89, 2017.
- [3] Bhowmik M, Deb K, Debnath A, Saha B. "Mixed phase Fe₂O₃/Mn₃O₄ magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: Neural network modeling and response surface methodology optimization". *Applied Organic Chemistry*, 32(3), 1-17, 2018.
- [4] Toolabi A, Malakootian M, Ghaneian MT, Esrafilı A, Ehrampoush ME, Tabatabaei M, Shahi MA. "Optimization of photochemical decomposition acetamidrid pesticide from aqueous solutions and effluent toxicity assessment by *Pseudomonas aeruginosa* BCRC using response surface methodology". *AMB Express*, 7, 159-171, 2017.
- [5] Behin J, Farhadian N. "Response surface methodology for ozonation of trifluralin using advanced oxidation processes in an airlift photoreactor". *Applied Water Science*, 7(6), 3103-3112, 2017.
- [6] Thalmann B, von Gunten U, Kaegi R. "Ozonation of municipal wastewater effluent containing metal sulfides and metal complexes: Kinetic and mechanisms". *Water Research*, 134, 170-180, 2018.
- [7] Bourgin M, Beck B, Boehler M, Borowska E, Fleiner J, Rebek ES, Ursvon T, Hansrue H, Christ S, McArdell S. "Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products". *Water Research*, 129, 486-498, 2018.
- [8] Qi W, Zhang H, Hu C, Liu H, Qu J. "Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation". *Science of The Total Environment*, 610-611, 1057-1064, 2018.
- [9] Chys M, Demeestere K, Ingabire AS, Dries J, Van Langenhove H, Van Hulle SH. "Enhanced treatment of secondary municipal wastewater effluent: comparing (biological) filtration and ozonation in view of micropollutant removal, unselective effluent toxicity, and the potential for real-time control". *Water Science & Technology*, 76(1), 236-246, 2017.
- [10] Fang F, Han H. "Effect of Catalytic Ozonation Coupling with Activated Carbon Adsorption on Organic Compounds Removal Treating RO Concentrate from Coal Gasification Wastewater". *Ozone: Science & Engineering*, 40(4), 275-283, 2018.
- [11] Jin X, Jin P, Hou R, Yang L, Wang XC. "Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant". *Journal of Hazardous Materials*. 327, 216-224, 2017.
- [12] Wang J, Chen G, Liu F, Song X, Zou G. "Combined ozonation and aquatic macrophyte (*Vallisneria natans*) treatment of piggery effluent: Water matrix and antioxidant responses". *Ecological Engineering*, 102, 39-45, 2017.
- [13] Wu C, Zhou Y, Wang Y, Gou M. "Innovative combination of Fe₂⁺-BAF and ozonation for enhancing phosphorus and organic micropollutants removal treating petrochemical secondary effluent". *Journal of Hazardous Materials*, 323 (B), 654-662, 2017.
- [14] El-taliawy H, Ekbal M, Nilsson F, Nagman M, Paxeus N, Jonsson K, Cimbritz M, Jansen JC, Bester K. "Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters". *Chemical Engineering Journal*, 325, 310-321, 2017.
- [15] Wang H, Park M, Liang H, Shimin W, Lopez IJ, Ji W, Li G, Snyder SA. "Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation". *Water Research*. 125, 42-51, 2017.
- [16] Biglari H, Afsharnia M, Alipour V, Khosravi R, Sharafi K, Mahvi AH. "A review and investigation of the effect of nanophotocatalytic ozonation process for phenolic compound removal from real effluent of pulp and paper industry". *Environmental Science and Pollution Research*. 24(4), 4105-4116, 2017.
- [17] Zhu H, Han Y, Ma W, Han H, Ma W. "Removal of selected nitrogenous heterocyclic compounds in biologically pretreated coal gasification wastewater (BPCGW) using the catalytic ozonation process combined with the two-stage membrane bioreactor (MBR)". *Bioresource Technology*, 245(a), 786-793, 2017.
- [18] Yao W, Qu Q, von Gunten U, Chen C, Yu G, Wang Y. "Comparison of methylisoborneol and geosmin abatement in surface water by conventional ozonation and an electro-peroxone process". *Water Research*, 108, 373-382, 2017.
- [19] Arslan A, Topkaya E, Bingol D, Veli S. "Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach". *Sustainable Environment Research*, 28(2), 65-71, 2018.
- [20] Sun J, Wang J, Zhang R, Wei D, Long Q, Huang Y, Xie X, Li A. "Comparison of different advanced treatment processes in removing endocrine disruption effects from municipal wastewater secondary effluent". *Chemosphere*, 168, 1-9, 2017.
- [21] Buyukada M. "Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound-assisted ozone oxidation". *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 14973-14985, 2016.
- [22] Buyukada M. "Prediction of Photocatalytic Degradation and Mineralization Efficiencies of Basic Blue 3 Using TiO₂ by Nonlinear Modeling Based on Box-Behnken Design". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7), 2631-2646, 2016.
- [23] Chys M, Audenaere WTM, Vangrinsven J, Bauwens M, Moersier STFC, Van Langenhove H, Nopens I, Demeestere K, Van Hulle SWH. "Dynamic validation of online applied and surrogate-based models for tertiary ozonation on pilot-scale". *Chemosphere*, 196, 494-501, 2018.

- [24] Wang X, Wang J, Li K, Zhang H, Yang M. "Molecular characterization of effluent organic matter in secondary effluent and reclaimed water: Comparison to natural organic matter in source water". *Journal of Environmental Sciences*, 63, 140-146, 2018.
- [25] Bai Z, Wang J, Yang Q. "Advanced treatment of municipal secondary effluent by catalytic ozonation using Fe₃O₄-CeO₂/MWCNTs as efficient catalyst". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9337-9349, 2017.
- [26] Wu D, Zhang R, Lu G, Lin Q, Liu F, Li Y. "Degradation of octocrylene using combined ozonation and electrolysis process: optimization by response surface methodology". *Clean Soil Air Water*, 45(2), 1-9, 2017.
- [27] Ab Ghani Z, Yusoff MS, Zaman NQ, Zamri MFMA, Andas J. "Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate". *Waste Management*, 62, 177-187, 2017.