

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



HİBRİT ULTRASES VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ
KULLANILARAK KANATLI ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ
ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZMİYE EBRU ŞEN

TEZ DANIŞMANI
Dr. Öğr. Üyesi Gamze DOĞDU

BOLU, OCAK 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Nazmiye Ebru ŞEN tarafından hazırlanan “**Hibrit Ultrases Ve İleri Oksidasyon Prosesleri Kullanılarak Kanatlı Endüstrisi Atık Sularının Arıtılması**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Eğitim Bilimleri Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği/ oy çokluğuyla kabul edilmiştir. 19/01/2023

Jüri Üyeleri

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Gamze DOĞDU
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Ayla BİLGİN
Artvin Çoruh Üniversitesi

İmza

.....

.....

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin 06/02/2023 tarihinde Turnitin adlı intihal tespit programından enstitü müdürlüğüne belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %15 olarak tespit edilmiştir.

Nazmiye Ebru ŞEN

ÖZET

**HİBRİT ULTRASES VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ
KULLANILARAK KANATLI ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ
ARITILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NAZMIYE EBRU ŞEN
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ GAMZE DOĞDU)
BOLU, OCAK - 2023
(XII + 83 SAYFA)**

Kanatlı sektörü tüketiciye ucuz protein ve istihdam sağlamasına karşın kanatlı et üretiminde kullanılacak su miktarı artmaktadır. Klasik arıtım teknolojilerine alternatif ileri oksidasyon prosesleri tamamlayıcı bir arıtma seçeneği olup kanatlı mezbaha atık suları için günümüzde kullanılan biyolojik proseslere ön arıtım veya ileri arıtım olarak kullanılabilirler. Hibrit reaktör konfigürasyonları, kütle transferi ve yüzey reaksiyonlarını arttırarak biyolojik olarak yavaş parçalanabilir organik bileşikler içeren kanatlı sektörü atık sularının arıtımı ve bu organik kirleticilerin tamamlanmış oksidasyonu için yenilikçi bir yöntem olarak düşünülmektedir. Çalışmada katalizör tipi, ışınlama tipi, katalizör dozajı, pH, H₂O₂, konsantrasyon ve çalışma süresi gibi çalışma koşullarında KOİ ve Y&G giderimi için kanatlı sektöründeki atık su arıtımının hibrit ultrases ve fotokataliz proseslerinin kombinasyonu olan sonofotokataliz prosesinin uygulanmasıdır. Çalışma kapsamında ayrıca hindi kesimhane atık suyu da yukarıda belirtilen farklı çalışma koşullarında fotokataliz yöntemiyle arıtılmıştır. Tavuk kesimhane atık sularının hibrit sonofotokataliz yöntemiyle arıtımı, Taguchi yöntemi L₃₆ ortogonal dizinine dayalı bir yanıt yüzeyi metodolojisi uygulanarak optimize edilmiştir. Hindi kesimhanesi atık suyunun fotokatalitik bozunması, Taguchi yöntemine dayalı bir yanıt yüzeyi metodolojisi L₁₆ testleri uygulanarak çalışma parametreleri optimize edilmiştir. Sonuçta, hibrit sonofotokataliz metoduyla tavuk kesimhane atık suyunda optimum şartlarda %54 KOİ giderimi ve %99 Y&G giderimi gerçekleşmiştir. Optimum şartlarda fotokataliz prosesiyle hindi kesimhane atık suyundan %62 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak ekonomik maliyeti temelde katalizör oluşturmakta olup optimum çalışma koşullarının belirlenmesiyle hem kimyasal hem de enerji maliyeti tasarrufu edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Kanatlı Kesimhane Atık Suyu, Sonofotokataliz, Hibrit Proses, Optimizasyon, Taguchi Yöntemi, Ekonomik Analiz

ABSTRACT

TREATMENT OF POULTRY INDUSTRY WASTEWATER BY USING OF HYBRID ULTRASOUND AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES

NAZMİYE EBRU ŞEN

BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEER

(SUPERVISOR ASSIST. PROF. DR. GAMZE DOĞDU)

BOLU, JANUARY- 2023

(XII + 83 PAGES)

Although the poultry sector provides cheap protein and employment to the consumer, the amount of water to be used in poultry meat production is increasing. Hybrid reactor configurations are considered as an innovative method for the treatment of poultry industry wastewater containing high amounts of slowly biodegradable organic compounds by increasing mass transfer and surface reactions and for the complete oxidation of these organic pollutants. The sonophotocatalysis process, which is a combination of hybrid ultrasound and photocatalysis processes of wastewater treatment in the poultry industry, is applied for COD and O&G removal in operating conditions such as catalyst type, irradiation type, catalyst dosage, pH, H₂O₂ concentration and working time. Within the scope of the study, turkey slaughterhouse wastewater was also treated by photocatalysis method under different working conditions mentioned above. The treatment of chicken slaughterhouse wastewater by the hybrid sonophotocatalysis method was optimized by applying a response surface methodology based on the Taguchi method L₃₆ orthogonal array. Photocatalytic degradation of turkey slaughterhouse effluent was optimized by applying a response surface methodology L₁₆ test based on the Taguchi method. As a result, %54 COD removal and %99 O&G removal were achieved in chicken slaughterhouse wastewater under optimum conditions within the hybrid sonophotocatalysis process. With the photocatalysis process under optimum conditions, %62 COD removal was obtained from the turkey slaughterhouse wastewater. By using these methods, the economic cost is basically the catalyst, and by determining the optimum working conditions, both chemical and energy costs are saved.

KEYWORDS: Poultry Slaughterhouse Wastewater, Sonophotocatalysis, Hybrid Process, Taguchi Method, Economic Analysis

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xi
TEŞEKKÜR	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Araştırmanın Konusu	1
1.2 Araştırmanın Amacı	2
1.3 Araştırmanın Önemi	3
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Atık Sular	4
2.1.1 Atık Suların Tanımı.....	4
2.1.2. Atık Suların Çeşitleri.....	4
2.2 Dünya ve Türkiye’de Atık Suların Kirlilik Oranı	5
2.3 Atık Suların Çevresel Etkileri	9
2.3.1 Endüstriyel Atık Suların Su Ekosistemine Etkileri	12
2.3.2 Endüstriyel Atık Suların Toprak Ekosistemine Etkileri	12
2.3.3 Endüstriyel Atık Suların Hava Ekosistemine Etkileri	13
2.4 Kanatlı Sektörünün Tanımı	14
2.4.1 Tavuk Üretim Sektörü	15
2.4.2 Hindi Sektörü.....	16
2.4.3 Kanatlı Sektörünün Ekonomiye Katkısı	17
2.4.4 Kanatlı Sektörü Atık Sularının Özellikleri	18
2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	19
2.5.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	20
2.5.1.1 Fenton Prosesleri	20
2.5.1.2 Foto-Fenton Prosesleri.....	25
2.5.1.3 UV Işıması	25
2.5.1.4 Sonoliz Prosesi	26
2.5.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	27
2.5.2.1 Fotokataliz Yöntemi	28
2.5.2.2 Sonoliz Yöntemi	28
2.5.2.3 Sonofotokataliz Yöntemi	28
2.6 Yarı İletken Katalizörler.....	29
2.6.1 Titanyum Dioksit (TiO ₂)	30
2.6.2 Çinko Oksit (ZnO).....	31
2.7 Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri	32

2.8 Literatür Çalışması	34
2.8.1 Literatürde Yer Alan Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleriyle Endüstriyel Atık Su Arıtım Çalışmaları	35
2.8.2 Literatürdeki Kanatlı Sektörü Atık Sularının İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtım Çalışmaları	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1 Kullanılan Kimyasal ve Cihaz Listesi	41
3.2 Tavuk Kesimhane Atık Suyu.....	41
3.3 Hindi Kesimhane Atık Suyu.....	42
3.4 Reaktör Düzenegi ve Deneysel Metot	43
3.5 Taguchi Deney Tasarımı	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1 Sonofotokatalitik Çalışmada Bireysel İOP'ların Performansı ve Sinerjistik Etki.....	48
4.2 Sonofotokatalitik Çalışmada Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	50
4.3 Fotokataliz Çalışmasında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	52
4.4 Fotokataliz Çalışmasında Ön Çalışmalar	53
4.5 Sonofotokataliz Prosesinde İstatistiksel Analizler	54
4.6 Fotokataliz Prosesinde İstatistiksel Analizler.....	62
4.7 Ekonomik Analiz.....	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
6. KAYNAKLAR.....	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerine göre sektörel su kullanımı (Aküzüm, vd. 2010).....	8
Şekil 2.2. İnsan ve su çevresi (Karpuzcu, 1996).....	12
Şekil 2.3. Türkiye’de et tavuğu sayıları (TEPGE, 2021).....	16
Şekil 2.4. Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu.....	29
Şekil 2.5. Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri...	30
Şekil 2.6. Çinko oksit molekül yapısı	31
Şekil 3.1. Sonofotokataliz sistemi için deneysel kurulum	43
Şekil 3.2. Fotokataliz sistemi için deneysel kurulum.....	45
Şekil 4.1. S/N oranları için daha büyük-daha iyi kriterleriyle ana etkiler grafiği (a)%KOİ giderimi, (b)%Y&G grafiği	58
Şekil 4.2. KOİ giderim verimi (%) için S/N yanıt tablosu.....	64
Şekil 4.3. % KOİ giderimi için deneysel sonuçlarla karşılaştırılan ikinci derece regresyon modeli	66

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Endüstriyel Atık Su Arıtma Yöntemlerine Göre 2018 Kapasite Değerleri (TUİK, 2019).....	7
Tablo 2.2 Shiklomanov Göstergesi (Kinaci, 2017)	7
Tablo 2.3. Dünyadaki Toplam Su Miktarlarının Yüzdesi (Demir, 2017)	8
Tablo 2.4. Kirletici kaynaklar (Karpuzcu, 1996)	10
Tablo 2.5. Bazı oksidatif türlerin standart redoks potansiyelleri(Çövä, 2022). ...	20
Tablo 2.6. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmaları (Joseph vd.,2009)	27
Tablo 2.7. Çinko oksit özellikleri (Çövä, 2022).....	32
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar	41
Tablo 3.2. Ham tavuk atık suyu karakterizasyonu. Veriler üç tekrarlı ortalama ±standart hatayı temsil eder.....	42
Tablo 3.3. Ham hindi atık suyu karakterizasyonu. Veriler üç tekrarlı ortalama ±standart hatayı temsil eder.....	42
Tablo 3.4. Sonofotokataliz prosesi deneysel faktörler ve ortogonal dizinin seviyeleri	46
Tablo 3.5. Fotokataliz prosesi deneysel faktörler ve ortogonal dizinin seviyeleri	47
Tablo 4.1. Farklı bireysel ve hibrit proseslerin uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri (35 kHz Ultrases frekansı; 120 W Ultrases gücü; pH 6; 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu; 10 mmol/L H ₂ O ₂ konsantrasyonu; 36 W UV lamba gücü; 25 ± 3 °C sıcaklık; 180 dk)	48
Tablo 4.2. Sonofotokataliz prosesindeki tüm yanıt parametreleri için elde edilen sistem performansları	51
Tablo 4.3. Sonofotokataliz prosesindeki yanıt parametreleri için S/N yanıt tablosu (%).....	52
Tablo 4.4. L ₁₆ deney dizaynı için deneysel ve tahmini sonuçlar	53
Tablo 4.5. KOİ giderimi (%) için S/N yanıt tablosu	54
Tablo 4.6. Sonofotokataliz sistemindeki performans parametreleri için ANOVAsonuçları.....	56
Tablo 4.7. Fotokataliz prosesi tarafından ANOVA sonuçları	62
Tablo 4.8. Sonofotokataliz prosesi için1 g KOİ giderimi için toplam kimyasal veelektrik tüketim maliyetleri	68
Tablo 4.9. Fotokataliz prosesi için1 g KOİ giderimi için toplam kimyasal ve elektriktüketim maliyetleri	69
Tablo 4.10. Kimyasal, elektrik maliyeti ve elektrik gücü	70

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

%	: Yüzde
AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ANOVA	: Tek Yönlü Varyans Analizi
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyaç
FAO	: The Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyaç
SFK	: Sonofotokataliz
TEPGE	: Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü
TİGEM	: Tarım İşletme Genel Müdürlüğü
TKAS	: Tavuk Kesimhane Atık suyu
TMMOB	: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği
TUİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
vd.	: ve diğerleri
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
Y&G	: Yağ ve Gres
YYM	: Yanıt Yüzey Metodu

TEŞEKKÜR

Lisansla başlayan yolculuğumuzdan bu yana her anımda yanımda olan, bilgisini, deneyimlerini her şeyden önemlisi şefkatini ve desteğini esirgemeyen, tez sürecimde yaşadığım sıkıntılarda profesyonel çözümleriyle iyi ki hocam dediğim Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gamze DOĞDU'ya,

Hayatımda anlamlarını hiçbir zaman tamamlayamayacağım, hep iyi ki dediğim anneme, babama, abime ve kardeşime,

Tez sürecinde yanımda olan sıkıntılara ve başaramayacağım hissine kapıldığım noktada beni motive eden arkadaşlarım olan Murat KELEŞ ve Meral ÇAKIR MARANGOZ'a

Lisans sürecinde kendisinden edindiğim bilgi birikimi sayesinde laboratuvar da çalışma sürecimde kolaylıklar yaşamama neden olan, dostluğu ve tecrübeleriyle yanımda olan meslektaşım Sayın Emre DİKMEN'e,

Tezimde yaptığım analizlere yardımcı olan Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne

2021.09.02.1498 numaralı “*HİBRİT ULTRASES VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ KULLANILARAK KANATLI ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ ARITILMASI*” adlı projeyi mali olarak destekleyen Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı (BAP)'a,

Teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Konusu

Canlılar için vazgeçilmez yaşam kaynağı oluşturan su, temiz ve kullanılabilir olması açısından canlıların yaşamlarını devam ettirmekte büyük rol oynamaktadır. Su, dünyadaki tüm canlıların hayatta kalmaları için en temel gereksinimdir. Dolayısıyla suyun kaliteli olması da tüm canlılar için hayati önem taşımaktadır. Yeryüzünde toplam su miktarı 1.4 milyar km³'tür. Bu su miktarının yaklaşık %98'ini okyanus ve deniz suları oluşturmaktadır. Kalan %2'lik kısım ise tatlı suları oluşturmaktadır. Tatlı suların %90'ı ise kutuplarda ve yer altı kaynaklarda bulunmaktadır. Bu sebeple tatlı su kaynaklarından kullanılabilecek miktar oldukça azdır (Baltaş, 2019). Bu durumdan dolayı temiz suların tekrar kazanılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesi su kaynaklarının kullanımı açısından oldukça önemlidir.

Günümüzde, Sürdürülebilir Kalkınma için 2030 gündeminde su sıkıntısı çeken bölgelerde su kıtlığı sorununun üstesinden gelmek için, ekonomik ve yenilikçi atık su arıtma teknolojilerini uygulayarak su kalitesinin iyileştirilmesini, geri dönüşümün artırılmasını ve suyun güvenli bir şekilde yeniden kullanılmasını içeren suyun sürdürülebilir yönetimi hedeflenmektedir. Birleşmiş Milletler (BM) tarafından ana hatları yayınlanan 17 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SKH)'nden "2" ve "6" sayıları "Sıfır Açlık" ve "Temiz Su ve Sanitasyon" dur (UN General Assembly, 2015). Bu iki hedef, büyümenin ve ticarileştirmenin bir sonucu olarak et endüstrisi ile doğrudan ilgilidir. İklim değişikliği gibi küresel bir çevre krizinin yanı sıra, 628 milyondan fazla teyit edilmiş vaka (WHO, 2022) ile tüm kıtaları etkileyen COVID-19 pandemisi, gıda üretimi açısından kendi kendine yeterli bir ülke olmanın önemini göstermiştir. Kanatlı eti sektörü, ekonomik ve besleyici bir protein kaynağı olması nedeniyle dünyanın birçok yerinde en büyük ve hızla büyüyen tarıma dayalı endüstrilerden biri olarak kabul edilmektedir (Ngoben ve ark., 2022; Meiramkulova ve ark., 2021). Yüksek ekonomik kazanımlara rağmen, kesim, tüy yolma, iç organlarının çıkarılması ve yıkama gibi kanatlı süreçleri, kanatlı başına ortalama 26.5 L tüketilen aşırı yoğun suyun kullanıldığı süreçlerdir (Fatima ve ark., 2021). Kanatlı kesimhaneleri, kan, yağ&gres ve protein gibi organik maddeleri ihtiva ettiğinden dolayı biyokimyasal

oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot ve fosfor gibi yüksek seviyelerde organik maddeler içeren kanatlı atık sularını meydana getirdiğinden çevresel kirlilik oluşturmaktadır (Matsumura ve Mierzwa, 2008). Tüm bu nedenle kanatlı sektörü atık suları, olası birçok çevre felaketine yol açmamak için alıcı ortama deşarj edilmeden mutlaka verimli bir şekilde arıtılmalıdır (Debik ve Coskun, 2009). Son zamanlarda, maksimum verim elde etmek için farklı su arıtım metotlarının kullanılmasına doğru ilgi artmıştır. Kanatlı endüstrisi gibi organik kirlilik yükü yüksek atık suların sadece fiziksel ve/veya kimyasal arıtmaya maruz kalarak kentsel atık su arıtma tesislerine deşarj edilmesiyle tesislerdeki kirlilik yükü ve arıtım maliyeti artacaktır. Buna karşılık, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşikleri içeren atık suların arıtılması için geniş kapsamlı olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bireysel İOP'lar hibrit olarak bir araya getirilerek, kütle transferi ve yüzey reaksiyonları arttırılmakta ve böylece yüksek miktarda biyolojik olarak yavaş parçalanabilir organik bileşikler içeren kanatlı sektörü atık suları gibi endüstriyel atık suların arıtımı gerçekleştirilmektedir. Hibrit İOP'lar, atık sulardaki bu organik kirleticilerin tamamlanmış oksidasyonu için yenilikçi bir yöntem olarak düşünülmektedir.

1.2. Araştırmanın Amacı

Kanatlı atık suların arıtılmasında geleneksel yöntemlerin kullanılması birçok dezavantajı da beraberinde getirmektedir. Bunların başında pıhtılaşma, flokülasyon, havalandırma biyolojik arıtım gibi yöntemlerin kullanılmasıyla yüksek çamur üretimi ve biyolojik bileşiklerin ve rengin daha az verimli şekilde uzaklaşması gelmektedir. Aynı zamanda bu yöntemler yüksek enerji gerektirmektedir. Bu sorunlar kanatlı atık suların arıtılmasında farklı yöntem arayışında sebep olmuştur. Bununla birlikte biyolojik arıtım yapılmadan önce filtrasyon gibi yöntemlerin kullanılması önerilmiştir. Son zamanlarda ise daha verim elde etmek için daha farklı yöntemler düşünülmüştür.

Kanatlı endüstriyel atık sularının fiziksel veya kimyasal yollarla arıtılması ve bu suların kentsel atık sularının bulunduğu tesislere bertaraf amaçlı gönderilmesi de oldukça maliyet gerektiren bir faaliyet olmaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı, kesimhanelerde meydana gelen kanatlı sektörü atık sularının hibrit ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımını gerçekleştirmek ve bu hibrit arıtım yöntemlerinin maliyet açısından da endüstriler için daha avantajlı olup olmadığının araştırılmasıdır.

1.3. Araştırmanın Önemi

Literatürde kanatlı mezbaha atık sularının arıtılması için uygulanan geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler mevcuttur. Bunlar; aerobik/anaerobik bozunma, filtrasyon, çökeltme, pıhtılaşma, flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonudur (Hilares ve ark., 2021). Ancak bu prosesler sadece düşük mukavemetli atık sular için geçerli olup askıda katı maddelerin ve yağların birikmesi ve aşındırıcı pıhtılaştırıcı maddelerin depolanmasındaki zorluk nedeniyle bu her bir arıtma yönteminin daha yüksek çamur oluşumu, uzun hidrolik bekletme süreleri, yüksek enerji ve malzeme girişi, yüksek bakım ve sermaye yatırımı, ikincil kirletici üretimi, düşük arıtma verimliliği gibi çeşitli dezavantajları vardır (Ngobeni ve ark., 2022; Meiramkulova ve ark., 2021). Bu nedenle, çevreye duyarlı, yenilikçi ve verimli arıtma teknolojileri sağlamak, bu karmaşık ve yüksek organik yüklü kanatlı atık sularının belirli deşarj kriterlerine ve sürdürülebilir atık kalite hedeflerine ulaşması için vazgeçilmezdir. Hibrit ileri oksidasyon prosesleri yüksek miktarda biyolojik olarak yavaş parçalanabilir organik bileşikler, kararlı ve biyolojik olarak parçalanamayan kirleticiler içeren kanatlı sektörü atık sularının arıtımı ve bu organik kirleticilerin tamamlanmış oksidasyonu için yenilikçi bir yöntem olarak düşünülmektedir. Ayrıca hibrit proseslerin su/atık su sistemlerindeki hedef kirleticilerin mühendislik açısından bozunma verimliliğini bireysel proseslere kıyasla arttırdığı ve bunların kombinasyonlarının işletme maliyetini, reaktif miktarını, işletim süresini ve mineralizasyon için enerji gereksinimlerini azaltması beklenmektedir (Al-Bsoul ve ark., 2020).

Literatürde şüana kadar kanatlı atık suların arıtılmasında ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanılarak arıtılmasına dair sayılı çalışmalar bulunmaktadır (Samsudin ve ark. 2019; Kanafin ve ark. 2022; Asha ve Kumar 2015; Davarnejad ve Nasiri 2017; Thirugnanasambandham ve ark. 2015; Cui ve ark. 2021; Abdelhay ve ark. 2021). TÜİK 2016 verilerine göre Bolu’da 32 milyon 629 bin kanatlı mezbaha kümesi bulunmaktadır. Ciddi bir üretim kapasitesi olan bu üretim sektöründe atık su oranı da yüksek miktarda çıkmaktadır. Bu çalışmada sürdürülebilir bir yaşam için suyun öneminin bilinci ve su kaynaklı çevre kirliliğinin önüne geçilmesi için atık suların en verimli ve maliyeti nispeten düşük proseslerle arıtılabilmesi kapsamında ilk defa hibrit sonofotokataliz (ultrases + fotokataliz) prosesi kanatlı sektörü atık sularının arıtım performansının ve maliyetinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atık Sular

Atık sular, genellikle endüstriyel üretimlerin veya farklı alanlarda kullanımlar sonucu ortaya çıkan suyun kısmen veya tamamen kirlendiği sular olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2017). Başta endüstrilerin atıkları olmakla birlikte tarım ve ev atıklarının kirletmesiyle oluşan atık sular aynı zamanda çeşitli işletmelerin prosesleri sonucu elde ettiği sular olarak da görülmektedir. Kaynağına bağlı olarak az veya çok kirlenmiş olarak sınıflandırılabilir. Endüstriyel atık sular ticari veya endüstriyel çalışmaların yapıldığı alanlardan meydana gelmektedir. Evsel atık sular ise, yerleşim bölgelerinde genellikle evsel faaliyetler ve insanların günlük yaşamlarından kaynaklanan atık sulardan oluşturmaktadır (Anonim, 2017). Atık sularda ön plana çıkan maddeler genelde metal kirliliği olmaktadır. Sularda ağır metallerin bulunması canlılar açısından oldukça tehlike barındırmaktadır. Ağır metallerin bulunduğu sular genelde metal kaplama, madencilik endüstrisi, klor alkaliler, erişme ve alaşım endüstrisi gibi alanların sulu atıklarında bulunmaktadır (Hegazi, 2013; Kadirvelu, 2001).

2.1.1 Atık Suların Tanımı

Çeşitli sektörlerde kullanıldıktan sonra özelliğini kaybetmiş sular atık su olarak tanımlanmaktadır. Dünyadaki tüm canlılar için çok büyük öneme sahip suların, kullanıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi için arıtılması gerekmektedir. Atık suların kullanılabilir duruma gelmesi için gerekli şekillerde tasarlanmış su arıtma tesislerinde arıtılmaları gerekmektedir (Kavak, N., 2016).

2.1.2. Atık Suların Çeşitleri

Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir (Kavak, N., 2016).

Fiziksel Kirlilik: Suyun sadece fiziksel özelliklerinin değişmesiyle oluşan su kirliliğidir. Bunlar renk değişikliği, koku oluşumu, suyun tadında farklılık, suyun görünümünde bulanıklık ve pH derecesinde değişiklik gibi karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda yüksek derecede sıcaklığa sahip atık suların çevredeki doğal sulara karışması sonucunda sudaki canlıların yaşamı olumsuz etkilenecektir (Kavak, N., 2016).

Kimyasal Kirlilik: Suyun içeriden zamanla ağır metaller birikmekle birlikte organik ve inorganik maddeler atık sularda kimyasal kirliliğe sebep olmaktadır. Aynı zamanda endüstriyel atıkların doğal sularla karışmasında sudaki ekolojik dengenin bozulması söz konusudur. Kimyasal kirleticilere bakıldığında üç grupta incelenmektedir:

Bozulmadan kalanlar: İnorganik bileşikler zamanlara parçalanamadıkları gibi derişimleri suda artmaktadır. Sadece yağmur suyu ile azalım göstermektedirler.

Değişebilenler: Organik kirleticiler olarak tanınan maddelerdir.

Migroorganizmalar ile parçalanmaktadırlar.

Kalıcılar: Bu maddeler zaman geçtikçe biyolojik birikime neden olmaktadır. Bununla birlikte kalıcı kimyasal kirleticilere kurşun, bakır, tarım ilaçları örnek verilebilir (Kavak, N., 2016).

Biyolojik kirlilik: Suda bulunan organik atıklar sebebiyle suda algler, küfler gibi çeşitli bakteriler üremektedir. Bu canlılar zaman ilerledikçe suda bulunan oksijen seviyesini azaltmaktadırlar. Bununla birlikte oksidasyon işlemiyle birlikte suyun sıcaklığı yükselerek suda bulunan canlıların oksijen seviyesini düşürmektedirler. İngiltere’de yapılan araştırmalara içme sularında yaklaşık 324 adet organik bileşik tespit edildiği açıklanmıştır. Bu bileşimlerin içinde çok düşük miktarda kanserojen maddeler bulunduğu belirtilmiştir (Kavak, N., 2016).

2.2. Dünya ve Türkiye’de Atık Suların Kirlilik Oranı

Türkiye’de Atık Suların Kirlilik Oranı

Atık suların oluşumunda ilk değerlendirilen kısım yüzey sularının potansiyel kalite değerleridir. Yüzey suları kaliteleri bakımından dört gruba ayrılmıştır (Nayan vd. 2018):

Birinci Sınıf Su Kaynakları: İçme suyu olarak kullanılan yüzey sularıdır.

Alabalık ve rekreasyonel amaçlar için kullanıma uygundur.

İkinci Sınıf Su Kaynakları: İçme suyu kaynağı olarak da kullanılabilir. Resmi Gazetede 27527 sayılı 20.03.2010 tarihinde yayınlanan karara göre, atık suların sulama suyu olarak kullanılabilmesinde suların sulama suyu özelliklerini taşıması şartıyla sulama suyu olarak kullanılmasında sakınca görülmemektedir.

Üçüncü Sınıf Su Kaynakları: Orta sınıf su grubunu oluşturmaktadır. İçme suyu özelliğine ulaşması için suların fiziksel ve kimyasal gibi birçok arıtımlarından geçmesi gerekmektedir.

Dördüncü Sınıf Su Kaynakları: Çok kirli suların oluşturduğu gruptur. Bu kaynaklar tarımda drenaj amaçlı kullanılmaktadır.

Türkiye’de 2016 yılında yapılan araştırmalara göre ülkedeki toplam su kaynaklarının %33’ü dördüncü grup yani en düşük kalitede olduğu tespit edilmiştir. Bu oranı üçüncü grup kalitedeki sular %21, ikinci grup ise %20 oranıyla takip etmektedir. Sonuçlar, Türkiye’de bulunan su kaynaklarının %74’ünün doğrudan kullanım için uygun olmadığını göstermektedir. Aynı yılda yapılan bir diğer araştırmaya göre, 158 yüzey su kaynağından yalnızca 42 kaynağın doğrudan içme suyu olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir (TMMOB, 2019).

Türkiye’de 2018 yılında yapılan bir incelemeye göre endüstriyel su tüketimi 2.9 milyar m³ olarak belirlenmiştir. Bu tüketimin 2.2 milyar m³’ü soğutma suyu olarak, 489.7 milyon m³’ü proses suyu, 2.9 milyon m³ kazan suyu ve 87 milyon m³’ü de kullanım suyu olarak kullanılmıştır. Diğer suların kullanım oranı ise 52.6 milyon m³ olarak tespit edilmiştir. Araştırmada kullanılan suların %72.2 si denizlerden, %15.5 kaynak ve j-kuyu sularından ve %4.8’i organize sanayi bölgelerinin şebeke sularından, %3.6’sı baraj sularından, %1.5’si şehir şebekelerinin sularından, %1.4’ü akarsulardan, %2’si ise diğer su kaynaklarından alınmıştır. Atık suların %81.3’ü denizlere, %2.6’sı şehir kanalizasyonlarına,

%6.8’si oranında akarsulara, %6.8’si organize sanayi bölgelerindeki kanalizasyonlara, %2.5’i alıcı ortama boşaltılmıştır. Bu suların soğutma suları dışındaki 466 milyon m³ endüstriyel atık sularının %54.6’sı arıtılmıştır. Endüstriyel atık sularının değerlendirilmesine yönelik bilgiler Tablo 2.1.’ de verilmiştir. Atık sularının arıtılmasında geleneksel yöntemlere göre ileri arıtma proseslerinin daha iyi arıtma özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir (TUİK, 2019).

Atık su oranlarının azaltılması adına tarımda kullanılan sulama yöntemlerinde damla sulama ve yağmurlama sistemlerinin kullanılması önerilmektedir. Damla sulama tekniğinde suyun tasarrufu yüksek oranda olmakla birlikte yağmur sulama tekniğinde ise tarım arazilerine yerleştirilen borular sayesinde belli basınç oranı sağlanarak suyun toprağa ulaşması sağlanmaktadır (Ekinci, 2015).

Ülkelerin su varlığı tespit etmek ve kıtlık durumunu tespit etmek için Falkenmark Su Stres Göstergesi ve Shiklomanov Göstergeleri kullanılmaktadır (Çiçek ve Ataol, 2009).

Tablo 2.2.'de Shiklomanov Göstergesine dair sınıflandırmalar bulunmaktadır (Kinaci, 2017).

Tablo 2.1. Endüstriyel Atık Su Arıtma Yöntemlerine Göre 2018 Kapasite Değerleri (TUIK, 2019).

Kapasite/YöntemArıtma	Fiziksel/Kimyasal	Biyolojik Arıtma	İleri Arıtma
Tesis Kapasiteleri (m ³)/yıl	223.503	368.568	83.946
Arıtılan Atık Su Miktarı (m ³)	108.422	182.678	41.290
Tesis Sayısı (adet)	1.386	1.323	118

Tablo 2.2. Shiklomanov Göstergesi (Kinaci, 2017).

Sınıflandırma	Su Miktar (m ³ /yıl)
Çok Az	<2.000
Az	2.000-5.000
Orta	5.000-50.000
Yüksek	>50.000

Dünya'da Arıtılmış Atık suların Değerlendirilmesi

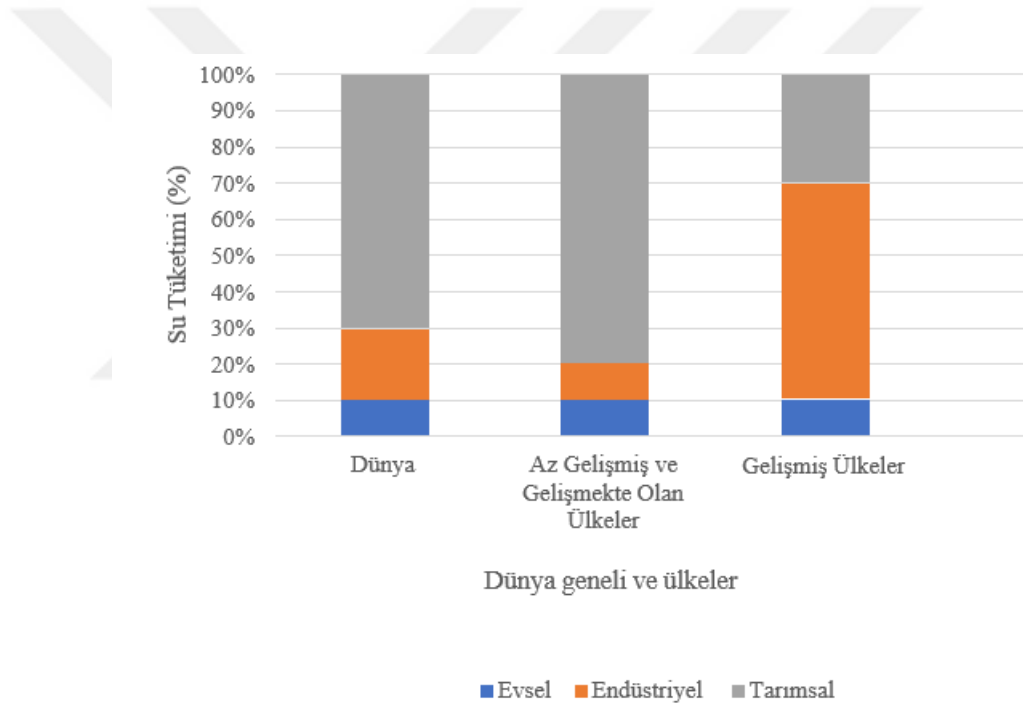
Dünya'nın büyük bir bölümünü su ile kaplı olmasına rağmen insanların tatlı su kullanım oranı çok sınırlı olmaktadır. Dünya'da bulunan suyu sadece %1'inden azı insan kullanımına uygun suyu ve tatlı su kaynaklarını oluşturmaktadır. Dolayısıyla su kullanımının sıkıntılı olması önceki tarihlerden beri vardır. Dünya'da bulunan toplam suların %70'i tarım alanlarını sulamak için kullanılmaktadır. Bu miktarın %19'u ve %11'i endüstriyel sektörde ve evsel alanda kullanılmaktadır (Muluk, vd., 2013). Dünya'da 2011 yılında 7 milyar m³/yıl arıtılmış atık su tekrar kullanılmıştır.

Dünya'daki toplam su miktarı 1.4 milyar km³'tür. Bu su miktarının büyük bir bölümünü deniz ve okyanuslarda bulunan tuzlu su oluşturmaktadır. Geriye kalan kısım ise tatlı su kaynaklarına aittir. Tablo 2.3.'de dünyada bulunan suların yüzdesi verilmektedir.

Tablo 2.3. Dünyadaki Toplam Su Miktarlarının Yüzdesi (Demir, 2017).

SU MİKTARI	m ³	Yüzde (%)
Dünyadaki toplam su miktarı	1.4 milyar	100
Denizler ve Okyanuslardaki toplam su miktarı	1.37 milyar	97.5
Tatlı su miktarı	0.035 milyar	2.5
Yılda buharlaşan su miktarı	500.00	0.036
Yılda yağışla Düşen su miktarı	100.000	0.007
Nehirlerle Akışa Geçen su miktarı	40.000	0.003
Teknik ve Ekonomik Kullanılabilir su miktarı	9.000	0.00064

Şekil 2.1’de verilen tabloya göre 2003 yılına ait verilerden elde edilerek farklı sektörlere ait su kullanım oranları ve ülkelerin kalkınma düzeylerine ait bilgiler verilmiştir.



Şekil 2.1. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerine göre sektörel su kullanımı (Aküzüm, vd. 2010).

Tablodaki verilere göre Dünya’daki suların ortalama %70’i tarımsal su tüketiminde kullanılmış olup, az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde olan ülkelere oran %82’e yükselmiştir. Gelişmiş olan ülkelere ise tarım ve sanayi faaliyetlerinin düşmesiyle birlikte bu oran %30’a kadar gerilemiştir (Aküzüm, vd., 2010).

2.3. Atık Suların Çevresel Etkileri

Su kirliliğinin başlıca sebeplerini evsel atıklar, endüstriyel atıklar ve doğal sulara atılan tarımsal atıklar oluşturmaktadır (Singh, 2008). Dünyada sanayileşme ve kentleşmeyle birlikte çevreye atılan ağır metaller dünya için büyük sorun oluşturmaya başlamıştır. Diğer atıkların zamanla zararsız hale çevrildiği gibi ağır metaller zamanla da olsa zararsız ürünlere dönüşmemektedirler (Hegazi, 2013; Gupta vd.2001).

Metal kaplama tesisleri, madencilik sektörü, piller, kağıt üretimi yapan alanlar gibi birçok sektörün hızlanmasıyla birlikte ağır metaller nedeniyle suların kirlenmesi hızla artış göstermektedir. Bu sular da çevreye deşarj edilmektedir. Organik kirleticiler sularda parçalanabilmekte fakat ağır metaller sularda parçalanmadıkları gibi canlı organizmalarında birikmektedirler. Üstelik birçok eser metal iyonları kanserojendir. Endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller Kurşun (Pb), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd) Cıva (Hg), Nikel (Ni), ve Krom (Cr) şeklindedir (Fu ve Wang, 2011). Bu ağır metallerin insan vücudunda küçük bir izinin bile oldukça riski bulunmaktadır (Jamil vd., 2010; Khan vd., 2008; Singh vd., 2010; Peng vd., 2004). Canlılarda organların zarar görmesi, tansiyonun yükselmesi, büyüme ve gelişmelerde azalma, konuşma ve uyku bozuklukları, aşırı sinirlenme farklı alerjiler, hafıza kaybı gibi birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır (Li vd., 2015; Qu vd., 2013). İnsanların hücresel enzimleri üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır (Ageena, 2010; İnce ve İnce, 2017).

İnsanların tarafından sulara zararlı maddeler isteyerek veya istemeyerek bırakılmaktadır. Doğa bu zararlı maddeleri yok edemediği için büyük sorunlarla karşılaşmaktadır. Başta canlıların yaşamı olduğu gibi dünyanın geleceği için de büyük tehlike oluşturmaktadır. Özellikle su toplama havzalarında bu durum daha da önemli hale gelmiştir. Çünkü doğaya dahil olan zararlı maddeler dönüşümler nedeniyle tek bir alanda sınırlı kalmamakta ve dönüşümlerle birlikte doğada her alana dahil olmaktadır. Bu durum da suyun kalitesini etkilemekte ve canlı yaşamını tehdit etmektedirler.

Gelişmekte olan ülkelerde insanlarda oluşan hastalıkların %80'nin içme sularından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu durumda dünyadaki suların korunması gerektiğini ve verimli şekilde kullanılması gerektiğini göstermektedir. Aynı zamanda kullanılan suların farklı şekillerde değerlendirilmesi veya atık suların arıtılması da olumsuz sonuçların azaltılmasında etkili olacaktır. Su kaynaklarının

kirilenmesinde, başta evsel ve endüstriyel atıkları bulunmasıyla birlikte tarım alanından taşınan azot ve fosfor bileşikler bakımından zengin olan sulama sularının sızıntıları ve katı atık boşaltma alanları da suların kirletilmesinde büyük rol almaktadırlar.

Tablo 2.4. Kirletici kaynaklar (Karpuzcu, 1996).

Kirletici Kaynağın Tipi	Kirleticinin Cinsi
Doğal Kaynaklar	Atmosferden oluşan kirleticiler Çözünmüş mineraller Çürümüş bitkiler Yağış suları Su hayatındaki aşırı büyüme
Tarımsal Kaynaklar	Toprak Erozyonu Çiftlik Hayvanlarının atıkları Gübreler Koruma ilaçları(pestisitler)
Kullanılmış Sular	Belediye kanal Suları Meskun bölgelerden gelen yağmur suları Sanayi Sıvı Atıkları Gemilerde kullanılan sular
Biriktirme Yapıları	Çökeleklerin sızıntı ile sürüklenmesi Oksijen eksikliği
Diğer Kaynaklar	Maden İşletmeleri Çöp dökme yerleri

Kirletici bu maddeler su ortamlarında zehirli reaksiyonlara, canlıların yaşamlarını bozacak şekilde taban birikimlerinin oluşumunda, hem biyolojik olarak ayrışarak veya çürüyerek oksijenin harcanmasında olumsuz etki ederek sulardan yararlanan insanların ve diğer canlıların hayatı için tehlike oluşturmaktadır. Suları kirleten maddeler ve etkileri aşağıda belirtilmiştir.

Zehirli Kirleticiler

Ağır metaller ve diğer zararlı maddeleri içeren suların kaynaklara karışması sonucu kaynaktan bulunan organizmalar için kirletici etkide bulunmakla birlikte ortamda bulunan canlıların hayatını tehlikeye sokmaktadır. Bazı suda bulunan organizmaların ağır metalleri ve zararlı maddeleri biriktirmesi sonucu bu maddeler besin zincirine karışmakta ve bu şekilde canlılara ulaşmakta olduğu araştırmalar sonucu tespit edilmiştir.

Çökebilen Katı Maddeler

Yüzey kazılarının bulunduğu bölgelerde büyük boyutlardaki toprakların farklı nedenlerle suyollarına taşınması sonucu toprakta bulunan çeşitli zararlı bakterilerin ağır metallerin ve çeşitli tarım ilaçlarının suya karışması smeydana gelmekte ve sonuçta toprakların baraj göllerinde birikmesiyle su depolama alanlarının kapasitesini düşürmektedir. Su kanallarının tıkanması sonucu da verimli toprakların üstü örtülmektedir.

Organik Maddeler

Sularda bulunan bakteriler için organik ve biyolojik olarak bozunabilen çeşitli atıklar besin kaynağı oluşturmaktadır. Organik maddeler bakteriler tarafından ayrıştırılırken suda çözünmüş oksijen konsantrasyonu da azalmaktadır. Bu da canlılar için büyük önem arz etmektedir.

Sıcaklık Kirlenmesi

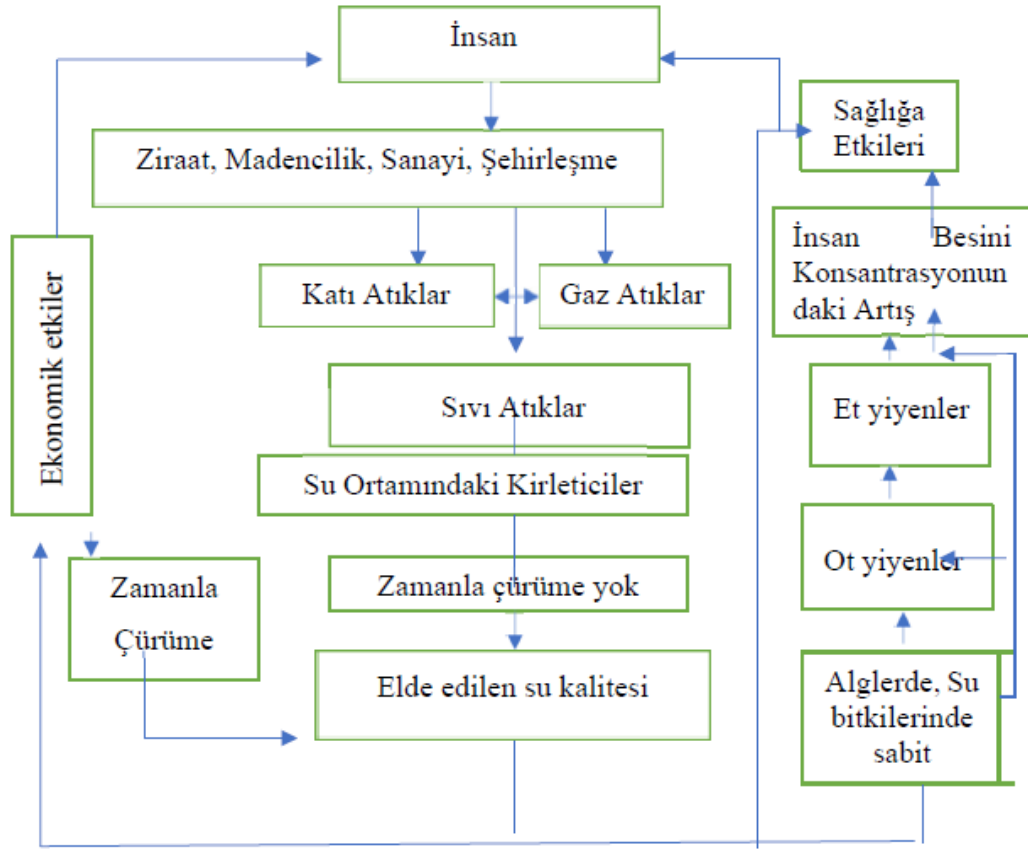
Sıcaklık suda yaşayan canlılar için önemli bir faktördür. Suyun sıcaklık yönüyle kirlenmesi ise termik santraller ve sanayi alanında kullanılan soğutma suları ile gerçekleşmektedir.

Yağlar

Çeşitli yollar sebebiyle sulara karışan yağlar su yüzeyini kaplamakta ve suya oksijen girmesine engel olmaktadır. Sularda yaşayan su kuşlarının uçuş özelliklerinin kaybetmesine, balıkların ise vücutlarında birikerek ölmesine sebep olmaktadır.

Organizmalar, Besi Maddeleri ve Ötrofikasyon

Ötrofikasyon, doğal sebepler ve insanlar yoluyla sularda bulunan mikroorganizmaları besleyen maddelerin çoğalması olarak tanımlanmaktadır. Sulara azot ve fosforun karışmasıyla beraber sularda bulunan mikroorganizmalar çoğalmaktadır. Bunun sonucunda ise suyun kalitesi bozulmaktadır. Aynı zamanda suyun tadında, kokusunda ve renginde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu canlıların ölmesiyle birlikte oksijen kullanımı artmakta ve bunun etkisiyle de yoğun miktarda kokular meydana gelmekte ve hidrojen sülfür (H_2S) gazı ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. İnsan ve su çevresi (Karpuzcu, 1996).

2.3.1. Endüstriyel Atık Suların Su Ekosistemine Etkileri

Endüstriyel atık sular su kirliliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Bununla birlikte suyu elde etmekte maliyeti yüksek olmaktadır. Endüstriyel atık suların avantajlarından biri de endüstrilerde proses suyu olarak kullanılmasıdır. Aynı zamanda su kalitesinin iyi olmadığı zamanlarda su elde etmek için atık suların geri kazanımının, suyu arıtmaktan daha ucuz maliyetli olduğu bilinmektedir.

2.3.2. Endüstriyel Atık Suların Toprak Ekosistemine Etkileri

Su kirliliği artan nüfus ve sanayileşmeyle birlikte hız kazanmıştır. Bu artışa su arıtma tesislerinin yetersiz kalmasıyla su, hava ve toprakta farklı sorunlar baş göstermiştir. Atık suların içinde çevrenin kirlenmesine neden olan azotlu bileşikler bulunmaktadır (Bauchard vd., 1992). Azot (N), Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-) ve Amonyak (NH_4^+) çevreye zarar veren bileşiklerdendir. Özellikle Azot ve Fosfor bırakıldığı ortamdaki oksijeni tüketmektedir. Oksijenin tükenmesiyle de balıklarda toksik etki yaratmakta ve yeraltı sularına karışarak dolaylı yoldan insanlara ulaşmaktadır.

Bitkilerin üretiminde kullanılan gübreler ve tarım ilaçları toprak kirlenmesinde en büyük etkindir. Bununla birlikte içme suları ve yeraltı sularının da kirlenmesine sebep olmaktadır (Kumbur ve Akın, 1995). Kirlenen doğal suların tarım alanlarında sulamalarda kullanılmasıyla toprakta hem fiziksel hem kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Bu durum da bitkilerin üretiminde olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Pratt ve Page, 1976).

Yapılan araştırmalara göre evrensel atık suların kullanılmasıyla toprakta tuzlanma meydana gelmektedir (Ubay vd., 1995; Stewart ve Flinn, 1984). Bununla birlikte toprakta toksik maddelerin birikmesini sağlamaktadır (Bouwer ve Chaney, 1974). Kanalizasyon sularının kullanılması sonucu toprakta pH değeri yükselmektedir.

Çakır ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada endüstriyel ve evsel atık suların kirletilmiş Ergene Nehri'nin suyu, sulamada kullanılmış ve bunun sonucunda topraklarda tuz, klor, çözünebilir ve değişebilir sodyum konsantrasyonlarının oranlarının yükseldiği tespit edilmiştir (Çakır vd. 1996).

Bitkilerin besin elementlerinin bulunduğu atık sular birçok bitkinin sulanmasında kullanılmaktadır (Bole ve Bell, 1978; Campbell vd., 1983; Bielewicz vd., 1984). Aynı zamanda atık sular ağaçların sulamalarında da oldukça başarılı olmuştur (Burton ve Hook, 1979; Brister ve Schultz, 1981). Kanalizasyon sularının besin maddeleri yönünden zengin olması ve organik maddelerin fazlalığı sebebiyle topraktaki mikroorganizma popülasyonu da artmaktadır. Bu da toprak için oldukça olumlu bir durumdur (Ergene, 1993).

Mevcut dönemde atık sular tarımda sulamalarda kullanılmaktadır. Fakat kullanılan suyun kirlilik durumunun bilinmesi gerekmektedir.

2.3.3. Endüstriyel Atık Suların Hava Ekosistemine Etkileri

Hızlı nüfus artışı buna bağlı olarak hızlı kentleşme ve sanayileşmeyle birlikte havaya duman, gaz, buhar, toz gibi kirleticiler karışarak havanın kirlenmesine neden olmaktadır. Kentlerde yapıların ısınmasında kullanılan yakıtların türü hava kirliliğini belirleyen önemli öğelerden biridir. Kentsel ulaşımında kullanılan araçların egzozlarından çıkan zararlı gazlar da hava kirliliğinin artırır (Keleş ve Harmancı, 1993). Hava döngüsüyle birlikte su ekosistemine dahil olan kirli hava, toprakta, yerüstü ve yeraltı sularında birikerek hem bitki örtüsüne hem de canlılara karşı tehlike oluşturmaktadır.

2.4. Kanatlı Sektörünün Tanımı

Kümes hayvanları evcil kanatlıların bir türü olmakla birlikte et için yetiştirilmektedir. Kümes hayvanlarından en çok yetiştirilen türler tavuk ve hindidir. Bunlara sayılarının az olmasıyla birlikte ördek, kaz, bıldırcın gibi kümes hayvanları da eklenebilmektedir (McKee, 2007).

Türkiye’de protein ağırlıklı beslenenler genelde bitki içerikli besinler tüketmektedirler. Fakat Avrupa’da protein besini olarak hayvanlar tercih edilmektedir. Gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerde tavuk eti ticari amaçla üretilmektedir. Bununla birlikte piliç tavuklarının ücretlerinin ve hızla artan taleplerin karşılanmasına yönelik bir oluşum sağlanmıştır. Piliç üretiminin yapıldığı tesisler hızlı kurulum sağlandığı gibi hızlı bir şekilde de üretime başlayabilmektedirler. Tavuk eti sağlıklı olmakla birlikte etlerin de en ucuz olanıdır (FAO,2013). Kanatlı sektörde kullanılan kavramlar aşağıda tanımları ile birlikte verilmiştir (Kanatlı Hayvancılık Sektör Raporu, 2014):

Broiler: Eti için beslenen tavuk türüdür.

Çıkma Tavuk: Et için kesilen yumurta üretimini tamamlamış yaşlı yumurta tavuklarıdır.

Rendering: Tavuk kesiminden sonra kalan artıkların yağlarından arındırılarak çeşitli un, kemik unu, protein gibi ürünlerin oluşturulmasıdır.

Sakatat: Kesilen tavuğun baş ayak ve iç organlarına verilen isimdir.

Kesimhane/Mezbaha: Tavukların kesiminin yapıldığı ve etlerin soğuk depolardamuhafaza edildiği yerlerdir. Teknik açıdan ve kapasitelerine göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar.

Birinci Sınıf Mezbaha: Yönetmeliklerdeki şartları karşılayan ve günlük kesim kapasitesine, büyüklüğüne, kesim sonlarındaki hijyenikliğe bağlı olarak sınırlanmasıolmayan mezbahalardır.

İkinci Sınıf Mezbaha: Günde en fazla 28 tavuğun kesiminin yapıldığı mezbahalardır.

Üçüncü Sınıf Mezbaha: Günde en fazla 8 tavuğun kesiminin yapıldığı mezbahalardır.

Kombina: Birinci ve İkinci mezbahalara ek et parçalama veya mamul madde üretiminde bulunan tesislerdir. Bu tesisler et kombinası ve tavuk kombinası şekilde ayırım yapılmaktadır.

Soğuk Depo Tesisi: Mezbaha ve kombinalarda bulunan etlerin soğuk kalarak korunmasını sağlayan soğuk hava depolarıdır.

Sözleşmeli Üretim: Üretici ve yetiştiriciler arasında karşılıklı menfaatlerin içerdiği tarımsal üretim şekillerindendir.

Üretici/ yetiştirici: Üyesi bulunduğu üretici örgütü aracılığıyla alıcı sözleşme gereği üretim yapan kişilerdir.

Gıda Kodeksi: Üreticilerin ve tüketicilerin menfaatlerini korumak, aynı zamanda halkın sağlığını korumak, gıdaların tekniklerine ve üretim şekillerine uygun biçimde üretilmesini, depolanması pazarlamasının yapılmasını sağlamak üzerine oluşturulmuş maddelerdir.

Yapay Seleksiyon: İnsanların bitki ve hayvan türlerini istedikleri şekilde ve amaçta üretiminin sağlamasıdır.

Yarka: Olgunlaşmamış, ergenlik dönemindeki kişilerin tanımlamasında kullanılmaktadır.

2.4.1. Tavuk Üretim Sektörü

Tavukçuluk sektörü 1970 yılı itibariyle aile işletmeleri şeklinde başlamıştır. Maddiyatı yüksek olmakla birlikte sınırlı sayıda üretim yapılmaktaydı. Piliç eti entegre tesislerinin çoğalmasıyla birlikte sözleşmeli üretim modellerinin uygulanmasına başlanmıştır. Bu gelişmeyle birlikte tavuk üretim sektöründe önemli bir atılım sağlanmış ve ülke ekonomisinde bir yere sahip olmuştur. Türkiye’de beyaz etin yarısından fazlası modern tesislerde üretilmektedir. Aynı zamanda ülkemizde bulunan tesisler diğer ülkelerde karşılaştırıldığında çok daha gelişmiş olduğu belirtilmektedir.

1990 yıllarında tavuk üretime dair büyük yatırımlar gerçekleştirilmiş ve dünya standartlarında bir sektör haline gelmiştir.

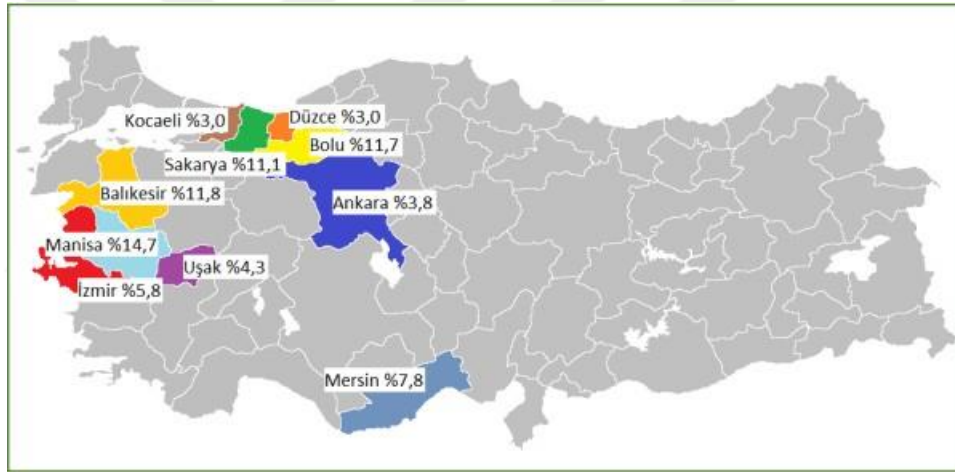
2000’li yıllarda ise AB’ye uyum çalışmaları başlatılmıştır. 2005 yılında ise Türkiye AB ülkelerine tavuk eti ithal edecek ülkeler arasında üçüncü sıraya alınmıştır (Çakı, 2007).

FAO verilerinden elde edilen bilgilere göre tavuk sayısı 2019 yılında %2.2 oranında artış göstermiştir. Bununla birlikte 72 milyar adet ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Kesilen tavuk üretimiyle birlikte tavuk eti üretimleri de 2019 yılına önceki yıla göre %2.6 oranında artış göstermiş ve 118 milyon tona ulaşmıştır. Bu üretimlerde ülkelerin payına bakıldığında; %17.1 ABD, %12.3 Çin, %11.5 Brezilya üretim sağlamıştır. Üç ülke tavuk üretimin toplam %40.8’ini karşılamıştır

Türkiye ise %1.8 pay oranıyla dünya çapında tavuk üretiminde 11. Sırada yerini almıştır (TEPGE, 2021).

Türkiye’de 2018 yılında tavuk üretimi ve tavuk eti üretimi en yüksek seviyeye ulaşmıştır. 2020 yılı itibariyle düşüş sağlamıştır. Tavuk üretimindeki durgunluk ve düşüşün en önemli nedenlerinden biri de Türkiye’de yaşanan 2018 yılından itibaren döviz kurlarındaki dalgalanmalar ve bu dalgalanmalar sonucu yem fiyatlarının yükselmiş olmasıdır. Bununla birlikte 2020 yılında COVID-19 salgının ekonomide yarattığı olumsuz etkilerde tavuk üretim sektöründe olumsuzluklara neden olmuştur.

Türkiye’de 2020 yılında toplam 379 milyon tavuk yetiştirilmiş ve bu oran kümes hayvanlarının %98.3’ünü oluşturmuştur. 2020 yılından itibaren et tavuklarının oranı da artmıştır (TEPGE, 2021).



Şekil 2.3. Türkiye’de et tavuğu sayıları (TEPGE, 2021).

Şekil 2.3. incelendiğinde 2020 yılında Doğu Marmara ve Ege Bölgesinin toplamında et tavuğu oranı %61.6 oranında paya sahip olduğu görülmektedir. Doğu Marmara ise %34.4 ile et tavuğu sayısı bakımında birinci sırada yerini almaktadır (TEPGE, 2021).

2.4.2. Hindi Sektörü

Türkiye’de hindi yetiştiriciliği 1960’lı yıllarda başlamıştır. Hindi yetiştirme faaliyeti Tarım İşletme Genel Müdürlüğü (TİGEM), Devlet Üretme Çiftlikleri (DÜÇ) ve üniversitelerin araştırma çiftliklerinde başlamıştır. Hindi eti üretiminde hindi eti entegre tesisi ilk kez 1995 yılı itibariyle Bolu’da kurulmuştur. Türkiye’de hindi yetiştiriciliği tavuk yetiştiriciliğinden dolayı belli bilgi birikimi ve hazır

barınaklar açısından avantajlı olduğundan dolayı hızla gelişmeye başlamıştır. Hindi üreticiliğinde tavuk üretiminde kullanılan kümesler üzerinde değişiklik yapılarak kullanılmıştır. Dolayısıyla tavuk yetiştiriciliğinin bol olduğu bölgelerde hindi üreticiliği de yoğun olarak görülmeye başlanmıştır. Hindi üreticiliği dikey entegrasyon şeklinde olup, sözleşmeli yetiştiricilik ile devam etmiştir. Bu modele göre entegre olan firmalar kuluçkalık yumurta ithal etmektedir. Bununla birlikte kuluçkalarda bulunan hindi civcivlerini aşılamaktadırlar. Hindileri gagaları kesildikten ve cinsiyetlerinin ayrımı yapıldıktan sonra kümeslere gönderilmektedirler (Koyubende ve Konca, 2010).

Hindi yetiştiriciliği yapanlar, hindilerin ısınma, bakım ve yetiştirme ortamlarını uygun koşullarda yapmaktan sorumlu olmaktadır. Hindilerin yetiştirme sürecinde aşılantıları veya tedavilerinin olması durumunda özel kuruluşların Veteriner hekimi ve zootechnistleri sayesinde gerçekleştirilmektedir. Yapılan tüm faaliyetler TKB tarafında kontrol edilmektedir. Yetiştirme süreci bittikten sonra hindilerin gerekli şartlar altında kesimi sağlanmakta ve soğuk zincir uygulamaları ile birlikte pazarlara gönderilmektedir (Eratalar ve Bulut, 2007).

2.4.3. Kanatlı Sektörünün Ekonomiye Katkısı

Tavuk etinin ihraç edilmesinde ilk sırada Irak yer almaktadır. Irak ise tavuk eti ithalini Türkiye’den gerçekleştirmektedir. Bunun sebebi ise Irak’ın daha önce başka devletlerden tavuk ithali sağladığında kesinti yapmaları olmuştur. Kesinti yaşadıktan sonra Irak tavuk etini Türkiye’den ithal etmeye başlamıştır. Türkiye’de fiyatların pahalı olmasına rağmen Irak Türkiye’den almaya devam etmiştir. Bunun nedeni ise Türkiye’den gelen tavukların kaliteli ve lezzetli olmasıdır. Aynı zamanda Türkiye’nin Irak’a yakın olmasıyla kolay ulaşım sağlanması ve Türkiye’nin de Müslüman olması bu nedenler arasındadır (Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü,2014).

Türkiye’de kanatlı et sektöründe gelişmiş ve diğer ülkeler rekabet edecek konumda olmasına rağmen bazı sorunlar üretimi etkilemektedir (Keskin ve Demirtaş, 2012). Bunların başında dışa bağımlılık sorunu bulunmaktadır. Hem damızlık hem yemlerin hammaddelerinde dışarıya bağlıdır. Herhangi bir sebepten dolayı ithal yapılan ülkelerde sorun çıktığında damızlık hayvan ve yem tedariki konusunda sıkıntı yaşamaktadır. Hammaddelerin maliyeti oldukça yüksektir. Üretimdeki maliyetlerin yarısından fazlası yem giderlerini oluşturmaktadır.

Yemlerin temel maddeleri mısır, soya ve balık unudur. Bu ürünlerin çoğunun ithal edilmesi ürünlerin maliyetlerinin yüksek olmasına sebep olmaktadır.

Diğer bir sorun ise ihracattaki sorunlardır. Türkiye'nin en büyük sorunlarından biri de maliyetin dış pazara göre daha fazla olmasıdır. Aynı zamanda belli zamanlarda ortaya çıkan kuş gribi gibi hastalıkları sayesinde bazı ülkeler ithalat yapmamaya karar vermişlerdir. Bu da Türkiye ekonomisini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sorunlar Türkiye'nin potansiyelini etkileyerek yeni pazarlara girmesini zorlaştırmaktadır. Damızlık üretiminin de fazla olması kanatlı üretim sektörünü olumsuz etkilemektedir.

2.4.4. Kanatlı Sektörü Atık Sularının Özellikleri

Sular insanların sağlığını etkilediği gibi hayvan sağlığını, performansını ve ürünlerin kalitesini de etkilemektedir. Kanatlı sektöründe kullanılan suların miktarı ve hayvanların suya erişim sağlamaları takip edilmektedir. Kanatlı hayvanların yetiştirilmesinde iyi verim sağlanabilmesi için bakteri küf ve su gibi katkı maddelerinin kontrolü sağlanmalı ve sulama sisteminde suyun kalitesinin artırılarak kullanılması gerekmektedir (Oviedo, 2006).

Tavukçuluk endüstrisinde fiziksel kimyasal ve mikrobiyolojik açıdan kaliteli suyun kullanılması çok önemlidir. Kaynakların aynı olmasında su kaynağında çıkan herhangi bir olumsuzluk sonucunda birçok hayvan bundan etkilenebilmektedir. İçme suyunun kanatlı hayvanların yetiştirilmesinde kullanılmasıyla birçok hastalığın taşınması söz konusu olmuştur (Amaral, 2004). Kanatlı hayvanların üretimi sonucu orta çıkan atık sular, gerekli önemler alınmadığı sürece yer altı ve yer üstü suların kirlenmesine neden olabilmektedir. (Karaman, 2006; Eleroğlu vd., 2013).

Yapılan araştırmalara göre konvansiyonel tavukçuluk sektörünün bulunduğu yerlerde yer altı su kaynaklarının kirlendiği tespit edilmiştir. Kanatlı sektörde kullanılan katkı maddeleri yer altı sularına karışma olasılığı yüksek olduğundan bu tür üretim yapan sektörlerinin sulardan uzak yerlerde kurulması gerekmektedir. Kanatlı hayvanların içme sularına yönelik yapılan araştırmalarda toplam erimiş katı maddelerin miktarında pH ve nitrat gibi doğal kirlenmeyi sağlayacak maddeler üzerinde durulmaktadır (Eleroğlu ve Sarıca, 2004). Hayvansal üretimde farklı su kaynakları kullanılmaktadır. Organik kanatlı hayvanların beslenmesinde hayvanların içme sularında sürekli olarak katkı maddeleri kullanılmamalı ve yer altı sularının kirlenmesine karşı bu suların testlerden geçmesi

gerekmektedir (Biradar vd., 2011). Suyun kalitesinin aynı olması için sular üzerinde düzenli olarak inorganik maddelerin analizlerinin yapılması gerekmektedir (WHO, 2011). Türkiye’de kanatlı hayvanlarının artmasıyla birlikte bu sektörden sağlanan katı ve sıvı atıklar da büyük oranda artış göstermiştir.

Kanatlı mezbaha atık suları, kan, yağ&gres, protein, ağır metaller ve temizlik için deterjanlar gibi farklı karmaşık organik ve inorganik maddelerin yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot (N) ve fosfor (P) gibi besin maddeleri, askıda katı maddeler ve patojenler içermektedir (Bustillo-Lecompte ve ark., 2016). Yeraltı ve yüzey sularında tespit edilen kanatlı mezbaha atık suları (Cao ve ark., 2021), aşırı azot ve fosfor nedeniyle ötrofikasyona ve kontamine sularla enfekte olan insanlar için sağlık sorunlarına yol açarken, oksijen konsantrasyonunun tükenmesi su ekosistemini tahrip etmektedir (Yaakob ve ark., 2018). Ayrıca, Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde, düşük kâr marjları, teknik bilgi, arıtma ekipman ve teknolojileri için yetersiz maliyet ve finansal yetersizlik nedeniyle kanatlı hayvan işleme tesislerinin birçoğu, Türkiye’de 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) deşarj limitlerine uygun değildir (Bullo ve ark., 2022).

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

Ana oksidant kaynaklı olan OH radikallerini içeren İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) organik maddelerin parçalanmasını sağlayacak bir teknoloji olarak ileri oksidasyon prosesleri ortaya çıkmıştır. Özellikle hidroksil radikalleri ($\cdot\text{HO}$) gibi oldukça reaktif radikal türlerin üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP'lar), atık sudaki organik kirleticilerin bozunması ve mineralizasyonunda oldukça etkilidir (Stando ve ark., 2021). Bu proseslerin asıl amacı toplam organik karbonun (TOK)’un azalmasını sağlamaktır. İOP’lar geniş aralıkta bulunan organik maddelerin hızlı ve seçici olmadan OH radikallerinin üretimini sağlamaktadır. Bu yöntem klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak kullanılmaktadır. Konu hakkında çeşitli araştırmalar yapılmış ve bunun sonucunda renk gideriminde ve kısmi organik madde gideriminde İOP’un etkisi olduğu gözlemlenmiştir. OH radikalleri homojen ve heterojen olmak üzere İOP’dan üretilebilmektedir (Gülümser, 2021). Aşağıda verilen tabloda bazı oksidatif türlerin redoks potansiyelleri verilmiştir (Çövüt, 2022).

Tablo 2.5. Bazı oksidatif türlerin standart redoks potansiyelleri (Çövit, 2022).

Oksitleyici Madde	E ⁰ , V
Flor	3.03
Hidroksil radikali	3.03
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Permanganat iyonu	1.67
Hipokloröz asit	1.49
Klor	1.36
Klor dioksit	1.27
Brom	1.09

2.5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Fotokataliz sistemlerinde tek aşamada gerçekleştirilen reaksiyonlar homojen ileri oksidasyon prosesleri olarak tanımlanmaktadır (Çövit, 2022).

2.5.1.1. Fenton Prosesleri

Endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan fenol ve türevleri gibi çok çeşitli kirleticilerden oluşan atık sular meydana gelmektedir. Atık sular çok fazla oranda kirletici konsantrasyonu içermektedir. Endüstriyel atık suların arıtılmasında verimli faaliyetlerin ortaya çıkmasında ve maliyeti düşük çözümler geliştirilmeye çalışılmıştır (Çalık, 2021).

Son zamanlarda oksidasyon prosesi olarak bilinen hidroksil radikallerinin üretiminin gerçekleştiği kimyasal arıtmalar ile OH

radikallerinin yüksek oksidasyon gücüne bağlı olarak kirleticilerden arındırılması başarılı şekilde gerçekleştirilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri arasında bulunan Fenton prosesi ise katalik bir yöntem olmakla birlikte asidik pH ve ortam koşullarında homojenkatalizör görevi gören demir iyonlarıyla birlikte hidrojen peroksitten hidroksilradikallerinin (HO) oluşmasına dayanarak çalışmış ve kullanılmıştır (Çalık, 2021).

Atık sularda toksik ve kalıcı organikler bulunmasından dolayı biyolojik arıtım sonucu yeterli verim alınamamaktadır. Bu tarz atıkların toksisite ve organik yük gideriminin gerçekleşmesi için biyolojik arıtım işleminden önce ileri oksidasyon proseslerine bağlı kimyasal proseslerin kullanılması gerekmektedir. Hidroksil radikallerinin oluşumu sonucunda ileri oksidasyon prosesleri meydana gelmektedir. Fenton prosesi de ileri oksidasyon proseslerinden bir olmakla birlikte diğer ileri oksidasyon proseslerinden daha avantajlıdır. Basit, ekonomik ve reaksiyon sürecinin kısa oluşu avantajları arasında yer almaktadır. Fenton prosesleri

birçok alanda kullanılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008; akt. Karaduman, 2021).

Biyolojik prosesler ekonomik anlamda daha iyi olduğundan arıtma sistemlerinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu işlem her zaman işe yaramamaktadır. Atık sularda bulunan toksik ve kalıcı organik maddelerin bulunması biyolojik proseslerin işlemlerini etkisiz hale getirmektedir. Bu tür atık sularında BOİ KOİ'den küçük olmakta ve bu sebepten dolayı biyolojik arıtım için uygun koşullar bulunmamaktadır. Bu tür atık suların arıtımında fizikokimyasal yöntemler kullanılabilen fakat kirleticilerin başka ortama taşınmasından dolayı çok tercih edilmemektedir. Bu sebeple atık sularda bulunan toksik ve kalıcı organik yüklerin azaltılmasında biyolojik arıtım öncesinde ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. İleri oksidasyon proseslerinin oluşumu yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallere dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri bütün organik maddelerle reaksiyona girmekte ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluşturmaktadırlar. Fenton prosesleri pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürme olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir (Bidga, 1995; akt. Akbaş, 2022).

Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

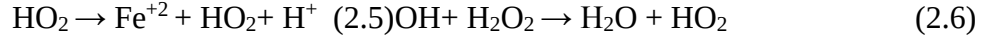
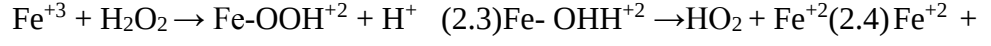
Fenton prosesi bundan yaklaşık olarak 100 yıl öncesinde keşfedilmiş olup oksidasyon prosesi olarak kullanımı ise 1960'lı yılların sonrasını bulmuştur. Fenton prosesi asidik şartlar çerçevesinde Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelmektedir.



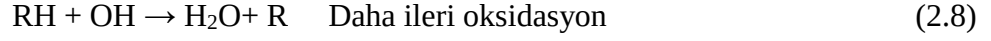
Demir iyonu H₂O₂'nin ayrışmasını başlatarak kataliz etmekte ve hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. Sulu çözeltilerde radikallerin oluşumu kompleks reaksiyon zinciri şeklinde olmaktadır.



Ferrik iyonlarının oluşmasıyla birlikte hidrojen peroksiti kataliz edilmekte su ve oksijene ayrılmaktadır. Reaksiyonlarda demi iyonları ve radikallerin oluşması sağlanmaktadır. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyona girmesi fenton benzeri proses olarak tanımlanmaktadır (Denklem 2.3-2.7) (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008; akt. Karaduman, 2021).



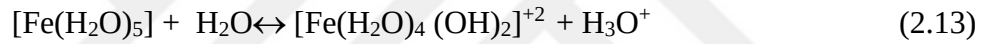
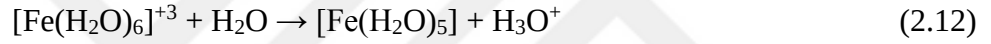
Hidroksil radikalleri protonları çıkarmakla birlikte organikleri okside ederek çok iyi reaktif olan organik radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır (Denklem 2.9-2.11).



Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebildiği gibi aynı zamanda Fe^{+2} ile birlikte indirgenebilmekte veya dimerize edilebilmektedir.



Demir iyonları hidrojen peroksitle birlikte reaksiyona girerek ferrik hidroksil kompleksler oluşturmaktadır (Denklem 2.12-2.13).



Yukarıda verilen kompleksler Fenton prosesinin koagülasyon kabiliyetini ortaya çıkarmaktadır.

Fenton Prosesinin Avantajları

- Demir ve hidrojen peroksitinin ucuz maliyette olması
- Homojen katalitik yapısından kaynaklı kütle transfer sınırlaması yoktur.
- Teknolojik açıdan proses basittir.
- Hidrojen peroksitinin aktive edilmesinde herhangi bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmamaktadır.
- Reaksiyon sürecinin kısa olması
- Reaktiflerinin kolay kullanılması
- Yatırımında maliyetin az olmasıyla birlikte tesislerinin kurulumunun kolaysağlanması
- Toksik ve dayanıklı bileşikler gidermesi
- Biyolojik arıtımların artmasını sağlaması
- Düşük çıkış KOİ değerlerine sahip olması

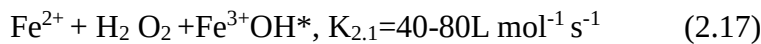
Fenton Prosesinin Dezavantajları

- En büyük dezavantajlarından biri hidrojen peroksitin yüksek maliyette olması ve demir tuzu ilave edilmesinde homojen katalizörün proseste tutulmamasına bağlı olarak ilave su kirliliğinin önlenmesinde daha fazla ayrışım ihtiyacı doğurmasıdır.
- Katalizör kaybı ve arıtım sonucunda oluşan demirin uzaklaştırılmasında maliyeti yükselten heterojen katalizörlerin kullanılması (Gülümser, 2021).
- Kimyasal ilavelerinden dolayı maliyet artışının olması
- Proses işlemleri sonucunda oluşan çamur ve çamurun uzaklaştırılması için maliyet gerektirmesi
- Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının uygulanmasının zor olması
- Köpük kontrolünün gerçekleştirilmesi
- Korozyon problemi

Aktif oksijen çeşitleri peroksit bileşenleri (genellikle hidrojen peroksit H_2O_2) ile demir iyonlarının reaksiyonları sonucu ortaya çıkan organik veya inorganik bileşenleri oksitleyen fenton ve ilişkili reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir.

H.J.H. Fenton 1894 yılında fenton reaksiyonunu keşfederek H_2O_2 'nin deniz tuzları tarafından aktive edilmesiyle tatarik asidinin oksitlendiğini ortaya çıkarmıştır (Fenton, 1894). Gelişmelerle birlikte son yıllarda -OH reaksiyonlarının katkısı oldukça artmış ve değerlendirilmiştir. Bununla birlikte 1700'den fazla hız sabiti, organik ve inorganik bileşenler ile birlikte -OH reaksiyonları tanımlanmıştır (Buxton vd., 1988). Yakın zamanda atık suların temizlenmesi konusunda atık sularda bulunan birçok inorganik maddelerin ayrıştırılmasında fenton reaksiyonu sık kullanılmaya başlanmıştır (Gülümser, 2021).

Fenton sabitleri farklı kaynaklar tarafından ispat edilmiş ve yeniden edebiyatımıza kazandırılmıştır.



Yukarıda verilen denklem fenton reaksiyonu olarak bilinmekte ve demir içerikli bileşiğin oksitlenerek demir iyonunun hidrojen peroksit bileşiğini hidroksil radikallerine ayrıştırdığını temsil etmektedir.

Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

Fenton reaksiyonun verimini belirtmekle birlikte fenton proseslerini etkileyen faktörler Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH derecesi, sıcaklık, organik ve inorganik kirleticilerin miktarlarıdır.

pH

Kirleticilerin parçalanmasında fenton prosesle birlikte işletme Ph'ı etkin ölçütlerdendir (Kusic vd.,2006; Nourbakhsh vd., 1992). Fenton prosesle yapılan çalışmalardan uygun değerin pH olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH durumunda $[Fe+2(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden dolayı daha az miktarda hidroksil radikali üretimi gerçekleşmektedir. $pH > 4$ olması durumunda Fe^{2+} komplekslerinin meydana gelmesinden kaynaklanarak parçalanma hızında azalma meydana gelmektedir.

Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir miktarının artmasıyla birlikte parçalanma hızı da artmakta fakat belli konsantrasyonların üzerinde parçalanma hızı azalmaktadır. Fazla demir kullanılması durumunda çıkışta çözünmüş madde veya askıda katı madde miktarında artma meydana gelmektedir.

Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonlarının artması durumuna bağlı olarak genelde kirleticilerin parçalanma hızı da artmaktadır (Asri, 2021). Bu durumda hidroksil radikalleriyle ilgili fazla miktarda Hidrojen peroksit konsantrasyonu olması halinde reaksiyona girme durumu gerçekleşeceğinden fazla önerilmemekte hatta fazla hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ'nin artışına sebep olmaktadır.

Sıcaklık

Fenton prosesinde önemli etkilerinden biri sıcaklık ölçütüdür. Yapılan çalışmalara göre 30° sıcaklığın optimum olarak tespit edilmekle birlikte sıcaklığın 10°'dan 40°'ye çıkması durumunda parçalanmada herhangi bir verim değişikliği oluşmadığı gibi buna bağlı olarak 40° üzerinde Hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasına neden olmakta ve soğutma işleminin gerçekleştirilmesi gerektiği açıklanmıştır (Asri, 2021).

Kirletici Konsantrasyonu

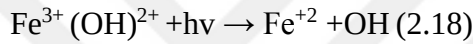
Genelde daha düşük kirletici konsantrasyonlarının uygun görülmesiyle birlikte endüstriyel atık sularının arıtılmasında Fenton prosesiyle oksidasyon işleminden önce seyreltme yapılması gerekmektedir (Asri, 2021).

Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamasında kullanılan tamponlayıcıların tipi önemli olmakla birlikte en az verimi fosfat ve sülfat tamponu vermektedir. En yüksek oksidasyon veriminin alındığı tampon ise asetat tamponudur (Asri, 2021).

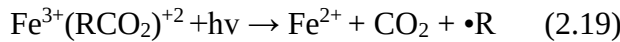
2.5.1.2.Foto-Fenton Prosesleri

Fenton oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan UV ışınları fenton oksidasyonunun hızlanmasını sağlamaktadır. Fe^{3+} foto indirgenmesi sonucu Fe^{2+} iyonlarının miktarında artış meydana gelmektedir. Foto Fenton reaksiyonları 3 adımdan oluşmaktadır. Bu aşamalar; Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesi, ferrik karbonsilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonundan ve hidrojen peroksitin fotolizidir. Fe^{3+} Hidroksilatı ve ferri hidroksilatının radyondan dolayı bozunmasının sonucunda Fe^{2+} iyonu ile birlikte hidroksil radikali meydana gelmektedir. Aşağıda verilen denklemde bozunma reaksiyonu gösterilmektedir.



Bozunma reaksiyonu dalga boyuna bağlı olmakla birlikte dalga boyunun küçülmesiyle birlikte organik maddelerin parçalanma hızında da artış meydana gelmektedir. Dalga boyunun artmasıyla ve hidroksil radikaliyle birlikte Fe^{+2} iyonun etkisinde azalma meydana gelmektedir. Karbonksilat ve polikarbonksilatlar Fe^{3+} iyonlarıyla birlikte iyon çiftini oluşturabildiği gibi fotokimyasal olarak aktif uyarılması durumunda ise Fe^{+2} iyonu oluşturabilme özelliğine sahiptirler.

Reaksiyonun denklemi aşağıda verilmiştir.



$\bullet R$ çözülmüş oksijenle birlikte tepkimede bulunabildiği gibi daha sonra çözülmüş oksijenden ayrılabilir. Fenton oksidasyonu esnasında organik kirleticiler karbonsilatlar fotokatalizöre dönüşmektedir. Kuvvetli absorpsiyon yükü bulunan demir komplekslerinin bulunduğu bir ortamda hidrojen peroksitin direkt fotoliz edilmesi halinde kirleticilerin fotodegradasyona olan katkılarında azalma meydana gelmektedir (Dindar, 2019).

2.5.1.3. UV Işıması

Oksidasyon reaksiyonlarında Ultraviyole ışınlar ile gerçekleştirilmektedir. İşlemlerde metal tuzları katalizör olarak kullanılmasıyla H_2O_2 ve O_2 içerikli fotokimyasal ayrışmasıyla birlikte hidroksil radikallerinin oluşması sağlanmaktadır. Katalizör olarak etkin olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan TiO_2 katalizörü bulunmaktadır. Bazı organik maddelerin UV ışınları sayesinde

moleküllerde bağ ayrılmasına ve serbest radikal oluşumu sayesinde parçalanmasına neden olmaktadır. Bazı organik maddelerin UV ile oksidasyonu çözünmüş oksijenle O_2 oluşumuna bağlı olmaktadır. O_2^- iyonu H_2O_2 'nin oluşmasını sağlamaktadır. Bu işlemler aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Denklem 2.20-2.24):



Giderim veriminin olumlu etkilenmesinde atık suya UV oksidasyonu uygulanmadan önce fiziksel, kimyasal veya biyolojik arıtım uygulamak faydalı olmaktadır. UV alanında araştırmaların yoğunlaşmasında UV teknolojinin dezenfeksiyon amacıyla geliştirilmesinin etkisi bulunmaktadır (Giray, 2014; Toprak, 2015).

2.5.1.4. Sonoliz Prosesi

Ultrases prosesi, ses ötesi dalgalar sayesinde sağlanan kimyasal oksidasyon yöntemi olmakla birlikte atık su arıtımında kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ultrases insan kulağının duyma sınırın üstündeki sesler olarak tanımlanabilmektedir. Sonokimyasal proste ultrasesin kullanılmasıyla birlikte kavitasyon olayı meydana gelmektedir. Bu durumda Oyuk (Kavite) ya da mikro baloncuklar ortaya çıkmakta bununla birlikte büyüyüp çökmektedir. Bu olayın gerçekleşmesi çok kısa süre zarfında gerçekleşmekle birlikte sonucunda yüksek miktarda enerji açığa çıkmaktadır (Alaton, 2022).

Ultrases prosesinde uygun sıcaklık ve basınç sağlanarak sucul ortama ses dalgaları verilmesinde suyun fiziksel ve kimyasal bileşimi değişmektedir. Bununla birlikte sıvı içerisinde H , $OH\cdot$, H_2O , H_2O gibi radikaller meydana gelmektedir. Bu radikaller atık suda bulunan toksik ve organik bileşiklerin CO_2 , N_2 gibi kararlı son ürünlere ya da daha az zararlı bileşiklere dönüşmesine sebep olmaktadır (Alaton, 2022).

Tablo 2.6. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmaları (Josephvd., 2009).

İLERİ OKSİDASYON PROSESİ	REAKSİYON MEKANİZMASI
UV-Hidrojen peroksit-ozon	$O_3 + OH^- \rightarrow OH^- + 3O_2$ $3O_2 + hv \rightarrow 2OH^- + H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^- + H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2OH^- + H_2O_2 + O_3 + hv \rightarrow OH^-$
Fenton Reaksiyonu	$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^-$
Yarı iletken fotokataliz (TiO_2 -yarı iletken) ⁻	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2^- + OH^-$ $2 (veya TiO_2)^+$ $TiO_2^- + O_2 + H^+ + TiO_2 + H_2O \rightarrow TiO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O + OH^-$ $TiO_2^- + 2 H^+ + TiO_2 + H^+ + OH^- \rightarrow OH^-$
Islak Oksidasyon	$RH + O_2 \rightarrow R^- + HO_2^-$ $RH + HO_2^- \rightarrow R^- + H_2O_2$ $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH^-$ $RH + OH^- \rightarrow R^- + H_2O + O_2 \rightarrow ROO^-$ $ROO^- + RH \rightarrow ROOH + R^-$
Sonoliz	$H_2O +))) \rightarrow OH^- + OH^-$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
Sonofotokataliz (+ H_2O_2)	
i. Su sonolizi	$H_2O +))) \rightarrow OH^- + OH^-$
ii. H atomuyla H_2O_2 reaksiyonu	$H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
iii. H_2O_2 fotolitik bozunması	$H_2O_2 + H^+ + H_2O + OH^-$
iv. Süperoksitlerle TiO_2 ile birlikte UV kullanımı) H_2O_2 reaksiyonu	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^-$ $H_2O_2 + O_2^- + OH^- + OH^- + O_2$
v. Elektronlarla (UV+ yarıiletken katalizör)	$H_2O_2 + e^- + OH^-$

2.5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Sulu çözeltilerde yarı iletken kullanılması kimyasal bileşiklerin fotokatalitik parçalanmasına sebep olmaktadır. İyi bir katalizör kullanılması durumunda organik bileşikler CO_2 'ye kadar parçalanabilmektedirler. Yarı iletkenler arasında TiO_2 , ZnO ve $Fe(III)$ oksit bulunabilmektedir. Yarı iletkenlerden TiO_2 kararlı olmakla birlikte uygun enerji aralığına sahiptir. Aynı zamanda TiO_2 yüksek fotoaktiviteye sahip yarı iletkenler arasındandır. ZnO ise TiO_2 aynı enerji aralığına sahip olmakla birlikte parçalanma mekanizması da yine benzerlik göstermektedir. Fotokatalik reaksiyonların gerçekleşmesinde ilk olarak yarı iletkenin yüzeyi ışık sayesinde hareketlendirilir daha sonra katalizör yüzeyinde elektron-boşluk çifti meydana gelmektedir. Organik maddenin direkt oksidasyonun sağlanması ise katalizör boşluğunda bulunan ($h\nu_B^+$) yüksek oksitleyici potansiyel sayesinde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte $\bullet OH$ radikallerinin oluşumu suyun bozunmasıyla ve boşlukların OH^- ile reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu durum

sonucunda oluşan $\bullet\text{OH}$ radikaller çok güçlü olmakla birlikte aynı zamanda seçici olmayan organik maddeyi tam ya da kısmi mineralizasyona götüren radikallerdir (Denklem 2.25-2.28).



Elektron (e_{CB}^-) moleküler oksijeni katalizör yüzeyinde iletkenlik bandında süperoksit anyona dönüşmektedir.



Yukarıda verilen radikal, organik tutucuların varlığında organik peroksitleri meydana getirebilmektedir.

2.5.2.1. Fotokataliz Yöntemi

Fotokataliz yöntemi UV ışınları kullanılarak aktif hale getirilen yarı iletkenin atık sularda bulunan zararlı maddelerin parçalanmasını sağlayarak zararsız ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır. En uygun yarı iletkenin Titanyum dioksit TiO_2 olduğu belirtilmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılmakta fakat son zamanlarda ticari anlamda ilginin yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi ise parçalama işlemi gerçekleştirildikten sonra uzaklaştırılmasının zor olmasından kaynaklanmaktadır. Filtrasyon yöntemleri sayesinde ortamdan uzaklaştırılması sağlanmış olsa da zaman içerisinde miktarlarında azalma ve aktivitelerine düşüş ortaya çıkmaktadır. Bu sorunun çözülmesi ise ince film fotokatalizörlerinin kullanılmasıyla sağlanmaktadır.

2.5.2.2. Sonoliz Yöntemi

Katalizör kullanmadan ultrases ışınları ve solüsyon içerisinde $\text{OH}\bullet$ radikallerinin üretilmesinin sağlanmasıdır. Fotoliz yöntemiyle aynı dezavantajlara sahiptir.

2.5.2.3. Sonofotokataliz Yöntemi

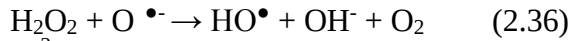
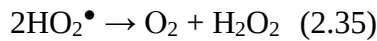
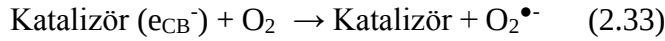
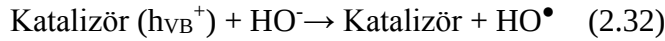
Sulu sistemlerde serbest radikallerin oluşumu ile bir kimyasal reaksiyon geliştirebilmek için ultrasonik ses dalgaları, ultraviyole radyon ve bir yarı iletken fotokatalizörün bir kombinasyonunun kullanılmasını içermektedir. Su dekontaminasyonlarından doğrudan kirleticinin bozulması yönünde sonofotokataliz yöntemini birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Bununla birlikte bu

bozunma işlemi fazla fiziksel koşullara ihtiyaç duymamakla birlikte reaktif süresini ve kullanılan reaktif miktarının azaltılmasında önemli etken sağlamaktadır. SFK'nin avantajı ise ticari uygulamalarda mühendislik ve temel açıdan modern, yenilikçi bir uygulamaya sahip olmasıdır.

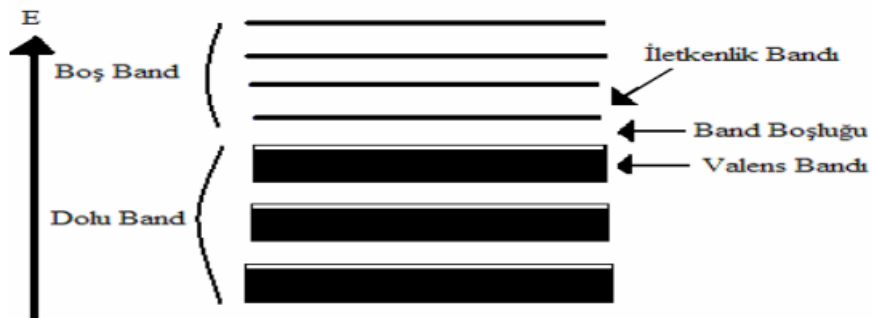
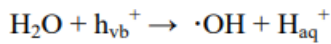
2.6. Yarı İletken Katalizörler

Fotokatalitik degrasyon sistemlerinden en yaygın fotokatalizör metal oksit bileşikleri kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise aşağıda verilen şekilde görüldüğü üzere metal oksitlerin vales bandlarının diğer yarı iletken katalizörlere oranla daha fazla pozitif olmasından kaynaklanmaktadır. Yarı iletken metal oksitlerinin h_{vb}^+ nin tamamıyla pozitif oksidasyona sahip olmasından dolayı tüm kimyasal maddeler üzerinde oksitleyici özellikleri bulunmaktadır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucu gerçekleşen $\bullet OH$ radikalleri meydana gelmektedir.

TiO_2 , ZnO , CuO , SnO_2 , CdS en çok kullanılan yarı iletkenler olup doğal veya yapay ışığa ortamlarına maruz kaldıklarında valans bant boşlukları (h_{vb}^+), iletim bant elektronları (e_{cb}^-), hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) ve süperoksit radikalleri ($O_2^{\bullet -}$) oluştururlar (Denklem 2.30-2.36) (Antonopoulou ve ark., 2021):

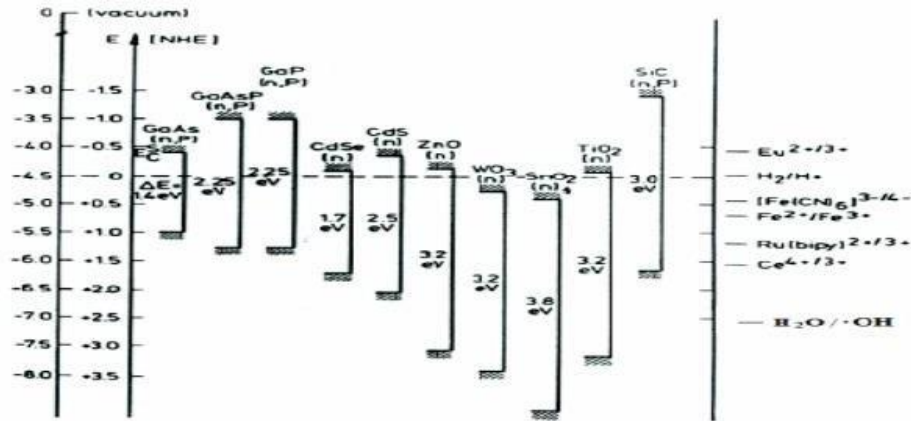


Yarı iletken maddenin bant yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu (Antonopoulou ve ark., 2021).

Fotokatalik deგრasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. Bu fotokatalizörün seçilmesinin birçok sebebi bulunmaktadır. TiO_2 'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığının olması, zehirsiz olması, valens band boşluklarında kuvvetli oksitleyici niteliğinin bulunması ve ucuz olması sebepler arasında yer almaktadır.



Şekil 2.5. Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri (Antonopoulou ve ark., 2021).

TiO_2 önemli özellikleri bulunduğu kadar fotokatalik aktivitesinin düşmesine neden olan özellikleri bulunmaktadır. TiO_2 yaklaşık 3.0- 3.2 eV band boşluğuna sahip olmakla birlikte düşük enerjili UV A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) ile ya da görölür ışık ile uyarılabilmektedir. Bu ışık güneş tayfının yaklaşık olarak %4-5'lik kısmını kapsamakta ve bu durum güneş ışığının ve görölür ışığın kullanımını kısıtlayabilmektedir. Olumsuz özelliklerinden biri de TiO_2 partiküllerinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızının yüksek olması nedeniyle fotokatalizör aktivitesinin düşmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte TiO_2 fotokatalizörünün yüzeyinde organik kirleticilerin düşük miktarda tutunması da fotokatalizör verimliliğini olumsuz etkilemektedir.

2.6.1. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Avrupa ve ABD'de içme sularının temizlenmesinde ve organik madde arıtım amacıyla yaygın olarak kullanılan TiO_2 'nin birçok olumlu yönü bulunmaktadır. Bunların başında ucuz ve stabil olması, suda bulunan zararlı organik bileşiklerin UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere dönüştürebilmesi yönüyle en çok tercih edilen yarı iletken maddelerdendir.

Titanyum dioksit suların dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon aşamalarında katalizör olarak kullanılmaktadır. TiO_2 üç farklı kristal yapıda bulunmakla birlikte optik özellikleri, donukluk, dayanıklılığından dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalik amaçlarda kullanılabilir.

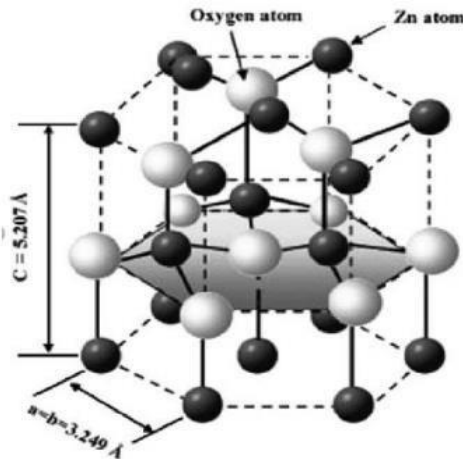
Genellikle anataz formunda olmakla birlikte ultraviyole ışık altında fotokatalizör şeklinde davranmaktadır. Titanyum dioksitin pozitif hallerinin güçlü yükseltgeyici yapısı sayesinde suyu oksitlemekte ve hidroksil radikalini meydana getirmektedir. Titanyum dioksit aynı zamanda organik maddeleri ve oksijeni direkt olarak oksitleyebilmektedir (Özbay, 2014).

2.6.2. Çinko Oksit (ZnO)

İnorganik bileşiklerden olan Çinko oksit hegzagonal kristal bir yapıya sahiptir. Genellikle boya, tekstil, kauçuk, kozmetik, cam ve çimento gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Doğada mineral olarak bulunmasına rağmen genellikle sentetik üretimi yapılmaktadır. Genellikle sentetik çinko oksitin üretim teknikleri:

- Kimyasal buhar biriktirme yoluyla
- Sol-jel
- Hidrotermal
- Termal ayrıştırma yöntemiyle
- Sprey Piroлиз Yöntemiyle
- Elektrokimyasal Çöktürme ile
- Kimyasal çöktürme yöntemiyle yapılmaktadır.

Kimyasal çöktürme yöntemi çok tercih edilmekte bunun sebebi ise üretim kolaylığından kaynaklanmaktadır (Özbay, 2014).



Şekil 2.6. Çinko oksit molekül yapısı (Özbay, 2014).

Tablo 2.7. Çinko oksit özellikleri (Çövt, 2022).

Özellikler	ZnO
Latis Parametresi, 300K	
A ₀	0,3249
-C ₀	0,52069
-C ₀ /a ₀	1,602
Yoğunluk (g/cm ³)	5,606
Sabit faz, 300k	Kahverengi, mineral
Erime Noktası (°C)	1975
Isıl İletkenlik (Wcm ⁻¹ C ⁻¹)	0.6, 1-1.2
Statik dielektrik sabiti	8.656
Kırılma İndisi	2.008
Bant Aralığı (RT)	3.370 eV
Bant Aralığı (4K)	3.437 eV
Uyarılmış Bağlanma Enerjisi (meV)	60
Electron etkin kütlesi	0.24
Serbest elektron hareketliliği 300K'de (cm ² /Vs)	200
Boşluk etkin ağırlık	0.59
Serbest boşluk hareketliliği 300K'de (cm ² /Vs)	5-50

2.7. Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri

Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte günümüzde antibiyotik, pestisit, vb gibi parçalanması zor kileticilerin etkin gideriminde, oksidasyon, adsorpsiyon, fotokatalizasyon, biyodegradasyon ve membran yöntemleri aktif bir şekilde uygulanmaktadır. Bu metodların her birinin bireysel uygulanması halinde istenilen giderim verimi elde edilememektedir. Dolayısıyla yüksek verim sağlayan hibrit tasarım uygulamaları verim artışı adına kaçınılmazdır. Hibrit ileri oksidasyon prosesleri, istenilen sonuca ulaşmada diğer yöntemlerden daha etkili olabilmektedir (Öztürk, 2022).

Geçmişten günümüze olan gereksinimin yanında ileriki yıllarda yasal düzenlemeler ile birlikte istenilen koşulların sağlanabilmesi adına daha ileri bir arıtım teknolojilerini içeriğinde bulunduran, etkin maliyetli bir arıtma sistemine ihtiyaç duyulmaya başlanacağı öngörülmektedir. Özellikle biyolojik bir şekilde parçalanması zor olan organik bileşiklerin arıtımında hibrit ya da ardışık kullanımın ön plana çıkacağı düşünülmektedir (Çalışkan, 2019).

MF ve UF membranlar kullanılmasıyla su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayrımı yapılabilmektedir. Bununla birlikte bu tarz membranlarla çözülmüş organik ve inorganik safsızlıklar verimli bir şekilde giderimi sağlanmamaktadır (Watanabe vd., 1999). Son zamanlarda yapılan gelişmelerle birlikte en düşük basınçta ve en verimli şekilde işletilebilmeleri açısından kolaylık sağlamaktadır. Konvansiyonel arıtma sistemleriyle hibrit uyguların

birleştirilmesiyle birlikte atık sulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıklarının gideriminde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Hibrit prosesler, kısa süreli ve yüksek verim ile sağladığı avantajlar sebebiyle önem arz etmektedir. Örnek gösterecek olursak, H_2O_2 /UV prosesi, alkali bir ortamda H_2O_2 'nin ısı bozulmasını artırmakta, UV ışıma süresi ve yoğunluğundaki artış ise birlikte verime olumlu bir etkisi olmaktadır (Odabaşı vd., 2020)

Geleneksel membran arıtma sistemlerine göre hibrit membran prosesler kirlenme problemlerinin giderilmesinde, daha yüksek giderme veriminin elde edilmesinde, enerji tüketiminin ve geri yıkama süresinin azaltılmasında filtrasyon performansının iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Lazaridis vd., 2004). Hibrit işlemdeki bileşik etki sonucunda yoğun hidroksil üretiminin sonucu olarak geniş bir pH aralığı ile kirleticilerin uzaklaştırılmasını daha etkili kılmakta, verimli kütle transferi adına ileri seviyede geliştirilmiş ozon kullanımı ise teknolojiyi sürdürülebilir kılmaktadır (Kıranşan, 2020)

Adsorpsiyon ve ileri oksidasyon gibi iki sürecin beraber kullanımı ile atık suların arıtılmasında sağlanan çeşitli avantajlar dikkat çekmektedir. Bu süreçlerin aynı reaktör içerisinde hibrit bir proses ile kullanımı; atık su yolunun kısa olması ve kirletici gideriminin yanında maliyet düşüklüğü gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Fakat adsorbentin rejenerasyon öncesi oksitleyiciden ayrılmasının etkin bir şekilde olması ciddi derecede önemli olmaktadır. Manyetik bir şekilde modifiye edilen, harici bir manyetik uygulanan ve sıvı fazdan ve oksitleyiciden ayrılan hibrit proses, önemli kolaylıklar sağlamaktadır (Al Dafiry, 2022).

Sonikasyonun, kirleticilerin giderim verimini (%) arttırarak heterojenik sonokatalitik prosesin geliştirilmesi için nanokatalizörle birleştirilmesi gerçekleştirilmesi son yıllardaki en ilgi çeken yöntemlerden biri haline gelmiştir (Porhemmat ve ark., 2017). Böylece, alternatif prosesler arasında, toksik olmaması, yüksek kimyasal stabilite göstermesi, elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle organik maddenin oksidasyonunda ultrases veya ultraviyole (UV) radyasyonlu, nano boyutlu TiO_2 olarak fotokatalizör kullanılabilmektedir (Sponza ve Oztekin, 2013). Sonofotokimyasal proseste, fotokatalizörler (genellikle TiO_2 veya ZnO gibi bir yarı iletken) ultrasonik ses dalgalarının varlığında ultraviyole radyasyon ile ışınlanır. Fotokataliz (UV+ TiO_2) prosesinin ultrases yöntemiyle birleştirilmesindeki asıl amaç ise, askıda TiO_2 partikülleri boyunca yayılmasından dolayı ultrasesin fiziksel etkisinin genişlemesi ve böylece proses boyunca

kümelenmenin oluşumunun önlenmesidir. Böylece, bu etki katalizörün yüzey alanının artması sonucu oluşan $\cdot\text{OH}$ miktarının oluşumunun artışı geliştirecektir (Al-Bsoul ve ark., 2020). Dogdu Okcu (2018) yaptığı çalışmada, ticari 2,4-D herbisitini hibrit fotokataliz (1,5 g/L TiO_2 , 50 mg/L 2,4-D, pH 5) ve biyolojik arıtım prosesiyle gidermişlerdir. Çalışmaya göre, tek başına biyolojik arıtım prosesiyle 6 günlük havalandırmalı (A-BR) ve havalandırmaz (NA-BR) biyolojik reaktörde oksidasyon ve 50 mgL⁻¹ 2,4-D parçalanma miktarı 4. gün sonunda maksimuma ulaşmış olup sırasıyla; %78,78 ve %78,33 oksidasyon ile %38,23 ve %42,26 parçalanma elde edilmiştir. 15 dakika fotokataliz ön işleminden geçmiş çıkış suyunun arıtımında ise (P&B), 4. gün sonunda maksimum %88,88 oksidasyon ile %87,14 herbisit parçalanması elde edilmiştir.

Dikmen vd. (2022) yaptıkları çalışmada, sonokataliz prosesiyle (US/ TiO_2) 75 mg/L 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin %65.58 parçalanması, %7.84 mineralizasyonu ve %15.86 oksidasyonu pH 2 ve $35\pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki optimum koşullar altında 360 dakika sonucunda gerçekleştirilmiştir. Akat aynı çalışmada, hibrit SFK (US/UVA/ $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$) prosesiyle %82.24 parçalanma, %44.50 mineralizasyon ve %55.11 oksidasyon 360 dakika çalışma süresi sonucunda optimum 250 mg/L H_2O_2 kullanılarak elde edilmiştir.

Kanatlı mezbaha atık sularının arıtılmasında birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin daha düşük dirençli atık suların arıtılmasında kullanılmaktadır. Bundan dolayı kanatlı mezbaha atık sularının arıtılmasında geleneksel yöntemlere alternatif olarak ileri oksidasyon prosesleri düşünülmüştür. İleri oksidasyon prosesleri daha etkin maliyetli olup aynı zamanda güçlü oksitlenme özelliğinde dolayı da avantaj sağlamaktadır. Kanatlı sektörün atık sularında yüksek oranda biyolojik açıdan yavaş parçalanan organik bileşikler ve kararlı, biyolojik açıdan parçalanamayan kirleticiler bulunmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin bu sektörün atık sularının arıtılmasında kullanılması yenilikçi bir yöntem olduğu düşünülmektedir (Şen ve Doğdu, 2022).

2.8. Literatür Çalışması

Aşağıda verilen literatürde hem çalışmaya konu olan kanatlı sektör atık sularının ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılmasına yönelik ve aynı zamanda endüstriyel atık suların hibrit ileri oksidasyon prosesleri ile atık su çalışmalarının yapımına dair araştırmalar verilmiştir.

2.8.1.Literatürde Yer Alan Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleriyle Endüstriyel Atık Su Arıtım Çalışmaları

Aşkın Birgül (2006) “Tekstil Endüstrisi Atık su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı” isimli çalışmasında Tekstil endüstrisi atık su karakterizasyonuna bağlı olarak KOİ ve rengin giderilmesinde kullanılan mevcut yöntemlerle ileri oksidasyon proseslerinin tanımlarını yapmıştır. Deneysel çalışma düzenekleriyle birlikte yapılan çalışmaların sonucunda elde ettiği veriler hakkında bilgilendirmiştir. Çalışmanın sonunda ise seçmiş olduğu en uygun arıtma yöntemi hakkında bilgilendirme yapmıştır (Birgül, 2006).

Melike Yallı Kılıç ve Kadir Kestioğlu’nun (2008) “Endüstriyel Atık Suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması” adlı çalışmasında endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden yüksek pH’ta Ozonlama ($pH > 11$), Ozon/Hidrojen Peroksit, Ozon/UV, Hidrojen Peroksit/UV, $O_3/H_2O_2/UV$ ve Vakum Ultraviyole (VUV) Proseslerinin teorisi verilerek, bu belirtilen proseslerle farklı endüstriyel atık sularının arıtılması üzerine yapılan çalışmaların incelemesi yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu bu proseslerin endüstriyel atık suların arıtılmasında başarılı olduğu tespit edilmiştir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

Giannakopoulou ve arkadaşları melamin ve ticari TiO_2 P25 toz karışımlarını kullanarak farklı C_3N_4/TiO_2 oranlarına sahip g- C_3N_4/TiO_2 kompozit fotokatalizörlerini argon gazı altında 3 saat süre boyunca $550\text{ }^{\circ}C$ ’de tavlama yöntemi kullanarak üretmişlerdir (Giannakopoulou vd., 2017).

Hao ve arkadaşları ise yerinde hidrotermal sentez yöntemleri kullanarak yüksek spesifik yüzey alanına sahip g- C_3N_4/TiO_2 fotokatalizörlerinin sentezini gerçekleştirmeyi başarmıştır (Hao vd.,2017).

Tan ve arkadaşları ise basit yöntem kullanarak melanin buharını kullanmış ve çöktürme işlemiyle nanoboyutta olan g- C_3N_4 ve TiO_2 ‘yi tek etapta üretmeyi sağlamışlardır (Tan vd., 2018).

Çalışkan (2019) yapmış olduğu çalışmada tekstil endüstrisindeki atık suların hibrit ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımındaki sinerjik etkileri incelemiştir. Çalışma sonucunda hibrit uygulaması ile sinerjik bir etkinin meydana geldiği rapor edilmiştir. Ayrıca hibrit uygulamanın veriminin daha yüksek olduğu, maliyet ve reaksiyon sürelerinin yanında kavitasyon verimleri gibi önemli kazanımlar sağlandığı bildirilmiştir.

Al Dafiry (2022), yapmış olduğu çalışmada atık su içerisinde Reaktif Mavi 21'in (RB21) giderilmesinde yeni bir adsorpsiyon/oksidasyon hibrit prosesi olan Manyetit-Toz Aktif Karbon (M-AK) ve Kalsiyum Peroksitin (CaO_2) eşzamanlı olarak kullanım potansiyelini incelemiştir. Yapılan inceleme sonucunda hibrit ileri oksidasyon proseslerinin kullanımının endüstriyel atık su arıtımında kullanımı ile kayda değer bir verimin sağlandığı rapor edilmiştir.

2.8.2. Literatürdeki Kanatlı Sektörü Atık Sularının İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtım Çalışmaları

Asha vd., (2015) “Kümes hayvanları atık suyunda sülfametoksazol: Bir membran-fotokatalitik bulamaç reaktöründe tanımlama, arıtılabilirlik ve bozunma yolunun belirlenmesi” isimli çalışmada kanatlı atık sularının özellikleri hakkında araştırma yapmış ve bu özellikler doğrultusunda kanatlı atık suların arıtılmasına yönelik deneyler yapmıştır

Büyükada (2017) yapmış olduğu çalışmada ileri oksidasyon uygulaması ile kanatlı et kesimhanesinde yer alan çıkış sularının ileri arıtımını ve bu uygulamanın maliyetini incelemiştir. Yapılan inceleme sonucunda uygulama, toplam maliyeti ve uygulama başarısı hakkında bilgiler verilmiştir.

Kanafin vd., (2022) “Bir kümes hayvanı mezbahası atık suyunun gelişmiş oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılması” isimli çalışmada kanatlı mezbaha atık suyunun UV-C ışığı (254 nm) altında arıtılması için hidrojen peroksit, potasyum persülfat, titanyum dioksit ve demir tuzlarına benzer kimyasal çeşitler kullanılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan deneyler 150 dakika sürmüş olmakla beraber toplam organik karbon (TOC) giderimi bakımından en verimli çalışma şartlarını araştırmayı hedefleyen kesikli bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir.

Baker vd., (2021) “Kanatlı mezbahalarının atık su arıtımı için ileri teknolojiler: Sistematik bir inceleme” isimli çalışmada kümes hayvanları mezbahasındaki atık suların arıtma verimliliği kapsamında arıtma çerçeveleri hakkında ki anlayışın geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada son on yılda yapılan besin ve organik giderim amacıyla kullanılan teknolojiler tartışılmıştır. Gelişmiş teknolojilerin kümes hayvanı mezbahalarında daha uygun maliyette atık su yönetimi sunduğu ve atık suları azalttığı tespit edilmiştir.

Yetişmezsoy, (2012) “Anaerobik olarak önceden işlenmiş kümes hayvanı gübresi atık suyunun Fenton oksidasyonunun modellemesi” isimli çalışmada ise anaerobik olarak daha önceden işlenmiş olan kümes hayvanı gübresi atık suyunun

fenton oksidasyon prosesi kullanarak arıtılmasında renk ve kimyasal oksijen ihtiyacının giderim verimliliklerinin tahmin edilmesine dair bir çalışma yapılmıştır. Çalışma sonunda ise istatistiksel analiz sonuçlarına göre geleneksel regresyon modelleri ile karşılaştırmasının yapılmasında çalışmada önerilen MIMO bulanık modelinin daha küçük sapmalar ürettiğini, renk giderme ve KOİ giderme verimliliğinde çok üstün performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Sandoval ve Salazar, (2021). “Mezbaha ve süt ürünleri atık sularının elektrokimyasal arıtımı: Sürdürülebilir bir sürece doğru” isimli çalışmada mezbaha ve süt ürünleri atık sularının elektrokimyasal arıtma uygulamaları gözden geçirilmiş ve endüstriyel atık sulardan enerji geri kazanımında geleceğe dair perspektifler sunulmuştur.

Kane, vd., (2022) “Mezbaha atık sularının karakterizasyonu ve arıtma tekniklerinin geliştirilmesi” çalışmasında mezbaha atık sularında geleneksel arıtma yöntemleri sonrasında SWW’nin toksisitesinin izin verilen sınırın üstünde olmasından dolayı alternatif arıtma yöntemleri olarak elektrokoagülasyon, elektron ışını ışınlaması, gelişmiş oksidasyon ve soğuk plazma düşünülmüş ve çalışma amacıyla mezbaha atık sularının güvenli şekilde çevreye boşaltılması ve yeniden kullanılması adına kullanılabilecek etkili arıtma yöntemleri araştırılmıştır.

Nayyarvd., (2021) “Gıda işleme atık su arıtımı: Mevcut uygulamalar ve gelecekteki zorluklar” çalışmasında gıda endüstrisi atık sularının işlenmesinde kullanılan teknolojilerden bahsedilmiştir. Gıda endüstrisinde genellikle koagülasyon, adsorpsiyon ve oksidasyona dayalı proseslerin gerçekleştirilmesi kolay olduğundan tercih edildiği belirtilmiştir. Çalışmada gıda endüstrilerinden kaynaklanan atık suların tipik özellikleri analiz edilerek tartışılmıştır. Gıda endüstrileri arasında süt ürünleri, mezbaha, mezbaha ve kümes hayvanı gibi endüstriler ele alınarak bu alanlardaki çeşitli arıtma teknolojilerinden bahsedilmiştir.

Younes ve Al-Sa, (2021) “Nablus, Filistin’de Karışık Süt ve Kümes Hayvanları Atık sularının Sürdürülebilir Ön Arıtımı için Gelişmiş Kimyasal Oksidasyon Prosesi (AOP)” isimli çalışma kapsamında Filistin’in Nablus şehrindeki karma tarım-gıda endüstriyel atık sularında kirliliğin azaltılması amacıyla ileri oksidasyon prosesleri işleminin etkinliği üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Samsudin ve ark. (2019) sentezledikleri Pt@BiVO₄/g-C₃N₄ fotokatalizörünü kullanarak gerçek endüstriyel kanatlı atık suyunun solar ışıkişması altında arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışma, % 1.5 Platin ile hazırlanan Pt@BiVO₄/g-C₃N₄ fotokatalizörünün pH 8’de üst düzey bir performans sergileyerek 3 saat içerisinde %93.5 KOİ arıtımı gerçekleştirdiğini ortaya koymuştur.

Kanafin ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada, hidrojen peroksit, potasyum persülfat, titanyum dioksit ve demir tuzlarının gerçek kanatlı mezbaha atık suyu arıtımını kesikli fotoreaktörde 150 dakikada UV-C ışıması (254 nm) altında incelemiştir. UV fotolizi veya Fe katkılı TiO₂ fotokatalizi pratik olarak verimsizken, katkısız TiO₂ uygulaması 60 dakikalık UV ışımasından sonra %44 toplam organik karbon (TOK) giderimi ile sonuçlanmıştır. UV ışığı altında 98 mM H₂O₂ kullanımı, 150 dakika sonra %74 TOK giderimine yol açmıştır. Bu sisteme Fe(II) iyonlarının eklenmesi, ilk pH ayarının 3’e getirilmesiyle birleştiğinde, 150 dakika sonra TOK giderimini %82.5’e yükseltmiştir. Son olarak, UV’nin 15 mM K₂S₂O₈ ile kombinasyonu, %85 TOK giderimiyle sonuçlanmıştır.

Asha ve Kumar (2015), 56 W granüler aktif karbon (GAK)–TiO₂ sisteminde maksimum BOİ giderim hızı sabiti 0.987/dk ve maksimum BOİ giderim hızı 320 mg/L/dk olarak elde etmiştir.

Davarnejad ve Nasiri (2017) çalışmalarında kanatlı mezbaha atık suyunu elektro-Fenton prosesiyle arıtmışlardır. Çalışma sonucunda, pH 3.39’da, reaksiyon süresi 49.22 dakikada, 3.62 H₂O₂/Fe²⁺ molar oranında, 67.90 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1.44 ml/l H₂O₂/atık su hacim oranında %88.06 renk giderimi elde edilmiştir.

Thirugnanasambandham ve ark. (2015), kanatlı işleme endüstrisi atık sularını EF prosesiyle arıtımını gerçekleştirmiş olup pH 3’de, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, 20 ml/l H₂O₂ dozunda ve 30 dk elektroliz süresinde maksimum %97 KOİ ve %93 bulanıklık giderimi elde ederken 0.009 kW sa/l elektrik enerjisi tüketmişlerdir.

Cui ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada, yenilikçi hibrit Fentonoksidasyonu ve alg yetiştiriciliği sistemiyle kanatlı atık suyu arıtımını incelemiş olup alg büyümesini engelleyebilecek aşırı amonyak azotunu azaltmak için Fenton oksidasyonu (FO) benimsenmiştir. Bireysel FO ön arıtımı sırasıyla %70.5, %96.7,

%86.1 ve % 96.2 TN, Toplam amonyum azotu (TAN), TP ve KOİ giderimi gerçekleştirmiştir. En yüksek biyokütle (235.8 mg/L/gün) ve lipid (77.3 mg/L/gün) verimlilikleri, optimazasyon sonrası hibrit FO ve alg sisteminde 7 günlük kesikli ekimden sonra elde edilmiştir. Nutrient giderimi neredeyse %100'e ulaşmıştır.

Yetilmezsoy ve Sakar (2008), kanatlı atık suyunun 8 günlük hidrolik bekleme süresinde, pilot ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı anaerobik reaktörde (UASB), 63. günde %90.7'lik bir arıtma verimliliği ile toplam KOİ giderimi üzerinde dikkate değer bir performans elde etmiştir. Bununla birlikte, çalışma ham kanatlı atık suyunun KOİ'sinin yaklaşık %99.3'ünün bir UASB işlemi ve ardından bir son arıtma ünitesi olarak kullanılan Fenton oksidasyon teknolojisi ile etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir.

Thirugnanasambandham ve ark. (2014), kanatlı işleme endüstrisi atık sularını elektrokoagülasyon prosesiyle arıtımını gerçekleştirmiş olup %30 seyreltilmiş atık suyun pH 6'da, 14 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1075 mg/l elektrolit dozunda maksimum %95 KOİ giderimi elde ederken 3.48 KW sa/l elektrik enerjisi tüketmişlerdir.

Gomes ve ark. (2018), kanatlı işleme endüstrisi atık sularını elektrokoagülasyon prosesiyle arıtımını gerçekleştirmiş olup yatay olarak yerleştirilmiş demir elektrotlar için elde edilen en yüksek KOİ giderme verimliliği, 12 dakikadan sonra 4 mA/cm² akım yoğunluğunda %89'dir. Dikey olarak yerleştirilmiş demir elektrotlar için ise, elde edilen en yüksek KOİ giderme verimliliği, 16 dakikadan sonra 4 mA/cm² akım yoğunluğunda %96'dir.

Abdelhay ve ark. (2021), ultrasonik ışıma yoluyla gerçek kanatlı mezbaha atık suyundan KOİ giderimin incelemişlerdir. Uygulanan frekans etkisi, güç yoğunluğu, ışınlama süresi, pH ve H₂O₂ ilavesinin KOİ giderimi üzerine etkisi çalışmanın ana hatlarını oluşturmuştur. KOİ giderimi, 180 dakikalık ışınlama süresinden sonra nihai seviyelere ulaşmıştır. 1142 ve 578 kHz çalışma frekanslarında, güç yoğunluğu 160'tan 1200 W/L'ye arttırıldığında sırasıyla KOİ giderim verimi %2'den %43'e ve %2'den %49'a yükselmiştir. Atık su pH'ı 7'den 9'a çıkarıldığında, KOİ giderimim %51'den %13'e azalmıştır. Düşük güç yoğunluklarında, yüksek frekans (1142 kHz) düşük frekansa göre (578 kHz) KOİ gideriminde daha verimli olurken hibrit sonoliz ve H₂O₂ KOİ gideriminde bireysel

sonoliz sisteminden daha yüksek performans (yaklaşık %50 KOİ giderimi) sergilemiştir.



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihaz Listesi

Çalışmada kullanılan nano tanecikli TiO_2 (AEROXIDE® P25 $\geq$ %99,5, anataz form, 21 nm, 35–65 m^2/g BET yüzey alanı) ve ZnO (<5 μm partikül büyüklüğü, %99,9; <10 -25 m^2/g) fotokatalizörleri Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bir oksitleyici ajan olarak kullanılan H_2O_2 (%30) de Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde istenilen pH koşullarının sağlanabilmesi için sodyum hidroksit (NaOH , %99 saflık) ve sülfürik asit (H_2SO_4 ,

%97 saflık) kimyasalları Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Tüm çözeltiler ve reaksiyon karışımlarında saf su kullanılmıştır (Spesifik Direnç: 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$; Merck Millipore, Burlington, MA). Fotokataliz ve SFK deneylerinde kullanılan cihazlar Tablo 3.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Markası
UV-Spektrofotometre	Merck Pharo 100
Termoreaktör	Merck Spectroquant TR 320
Hassas Terazi	Acculab Sartorius Group ALC-210.4
2 adet peristaltik pompa	Filtec PH-15X3S-FPP-1 Model
Akvaryum pompası	Hailea ACO-6603
Manyetik Karıştırıcı	Rocker HP 220 Hot Plate/Stirrer
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR-Hei standard D-91126
Santrifüj	Nüve NF 200
pH/ORP/EC multi ölçer	Orion Star A329 Thermo Scientific
Saf su/Ultra Saf Su cihazı	Merck Direct-Q 3UV Millipore

3.2. Tavuk Kesimhane Atık Suyu

Bu çalışmada kullanılan Tavuk kesimhane atık suyu günlük 180.000/tavukolan ve ortalama 1300-1500 m^3 tavuk atık suyu üreten Bolu (Türkiye) ilinde yer alan bir entegre tavukçuluk tesisinden temin edilmiştir. Numuneler tesisin kesimhane biriminin çıkış hattındaki atık su borusundan temin edilmiştir. Numuneler toplandıktan sonra ışıık almayan, ağzı kapalı amber plastik numune şişelerinde $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır. Tablo 3.2'de ham hindi atık suyunun karakteristiği özetlenmiştir.

Tablodaki veriler üç tekrarlı ortalama $\pm$ standart hatayı temsil eder.

Tablo 3.2. Ham tavuk atık suyu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
pH	-	7.37 ± 0.03
Sıcaklık	°C	23.0 ± 0.06
Redoks Potansiyeli	mV	25.7 ± 0.38
Elektriksel İletkenlik	µS/cm	1356 ± 2.65
Bulanıklık	NTU	722 ± 2.52
Renk	Pt/Co	6127 ± 46.0
Yağ&gres	mg/L	5647 ± 19.3
AKM	mg/L	493 ± 2.52
KOİ	mg/L	3280 ± 39.1
NH ₄ -N	mg/L	95 ± 5.00
NO ₂ -N	mg/L	6.67 ± 0.15
NO ₃ -N	mg/L	30.0 ± 1.00
PO ₄ -P	mg/L	105 ± 2.00
Fiziksel görünüm	-	Kahverengimsi kırmızı
T-N	mg/L	305 ± 5.00
T-P	mg/L	47.7 ± 1.53

3.3. Hindi Kesimhane Atık Suyu

Hindi kesimhane atık suyu, günlük kapasitesi 7000 adet hindi olan ve ortalama 400 m³ hindi atık suyu üreten Bolu (Türkiye) ilinde yer alan bir entegre tavukçuluk tesisinden temin edilmiştir. Tesisin hindi kesimhane ünitesi çıkış borusundan alınan numuneler ışık almayan, ağzı kapalı amber plastik numune şişelerinde +4°C’de buzdolabında saklanmıştır. Tablo 3.3’de ham hindi atık suyunun karakteristiği özetlenmiştir.

Tablodaki veriler üç tekrarlı ortalama ± standart hatayı temsil eder.

Tablo 3.3. Ham hindi atık suyu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
pH	-	6.36 ± 0.01
Sıcaklık	°C	22.6 ± 0.06
Redoks Potansiyeli	mV	73.6 ± 0.71
Elektriksel İletkenlik	µS/cm	1622 ± 2.52
Bulanıklık	NTU	1546 ± 4.58
Renk	Pt/Co	4750 ± 50
AKM	mg/L	810 ± 127
KOİ	mg/L	2251 ± 15
NH ₄ -N	mg/L	153 ± 15.3
NO ₂ -N	mg/L	4.27 ± 0.21
NO ₃ -N	mg/L	35 ± 1.00
PO ₄ -P	mg/L	74 ± 3.00
Fiziksel görünüm	-	Kahverengimsi kırmızı
T-N	mg/L	605 ± 5.00
T-P	mg/L	21.6 ± 0.10

3.4. Reaktör Düzenegi ve Deneysel Metot

Bu çalışmada kullanılan SFK reaktörü Şekil 3.1.'de ve fotokataliz reaktörüise Şekil 3.2.'de verilmiştir. Tüm ultrases, fotokatalitik ve sonofotokatalitik deneyler, aynı 140 mm çaplı ve 300 mm yüksekliğindeki çift cidarlı, silindirik Pyrex camdan üretilen kesikli bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiş olup çalışma hacmi SFK çalışmaları için 250 mL, fotokataliz çalışmaları için ise 200 mL seçilmiştir. Kesikli olarak çalıştırılan reaktörler bir su ceketı ve PL-L UVA₃₆₅ lamba (Philips, Dutch) (360 W; 315 - 380 nm; 110 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), ve bir UVC₂₅₄ lamba (Philips, Dutch) (9 W; 254 nm) ile donatılmıştır. Çalışma boyunca bir difüzör yardımıyla ortama 3,5 L/dk kapasitesinde hava verilmiştir. Ultrases deneyleri için, tüm fotoreaktör sistemi 5.6 L hacimli (çalışma hacmi, 200 mL), boyutları 240x124mm ve çalışma frekansı 35 ± 3 kHz (120 W, 220 V) olan bir ultrasonik banyo içerisine daldırılmıştır. Bu ultrasonik banyo sistemi yerleşik piezoelektrik dönüştürücü ile donatılmış olup altında harici bir jeneratör kullanılmıştır.

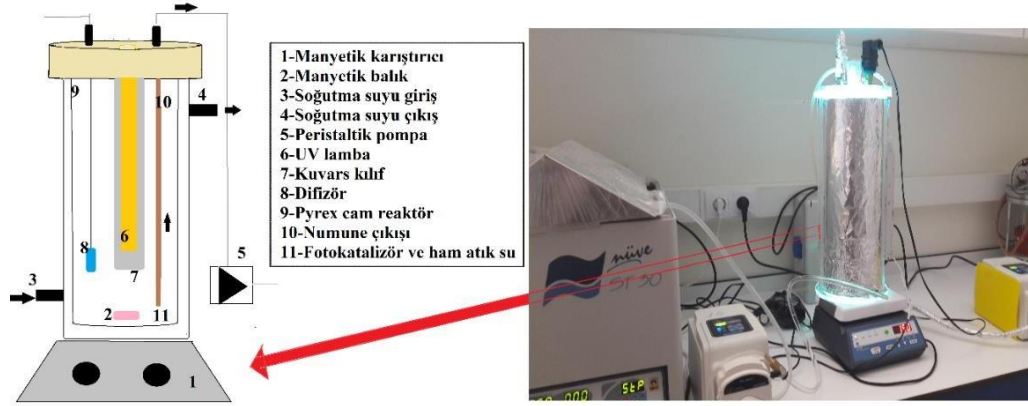


Şekil 3.1. Sonofotokataliz sistemi için deneysel kurulum.

Çalışmada reaktörde kesikli modda çalışılmış olup reaktör sıcaklığı $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de içerisinden sürekli bir su banyosu ve pompa yardımıyla soğuk su geçirilerek sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan fotokataliz reaktörü hakkında ise detaylı bilgi Doğdu Okçu ve ark. (2019) çalışmasında verilmiştir. Reaktör içeriği katalizörün tüm reaktör boyunca eşit dağılım gösterebilmesi amacıyla deneyler boyunca 150 rpm'de bir manyetik karıştırıcıyla (Rocker HP 220) karıştırılmıştır. Reaktör, UV ışınlarının nüfuz etmesini önlemek için alüminyum folyo ile sarılmıştır. Adsorpsiyon durumunda sistemin dengeye ulaşmasını sağlamak için karanlıkta en az 30 dakika katalizör ilavesinin ardından reaktör içeriği karıştırılmıştır. Proses verimliliğini karşılaştırmak için fotokatalizörün sisteme eklenmeden fotoliz deneyleri de yapılmıştır. Ham tavuk ve hindi atık suyu numuneleri içeriğindeki tüy, kemik ve et parçacıklarını uzaklaştırmak için kaba filtreden geçirilmiş olup her bir deney öncesi ve sonunda numune alınarak 5000 rpm'de 15 dk santrifüjledikten sonra $0,45 \mu\text{m}$ 'lik filtrelerden geçirilerek katalizörün uzaklaştırılması sağlanmıştır. KOİ giriş ve çıkış suyu örneklerinde Standart Metotlar (2005) tarafından Merck Pharo 100 spektrofotometresi ve Merck test kitleri (1,14541, 25–1500 mg/L) kullanılarak ölçülmüştür. PH ve iletkenlik, Termo Orion 5 Star cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir deney 2 tekerrürlü olarak çalışılmıştır. KOİ ölçümlerinde H_2O_2 ile girişimi önlemek için pH 10'un üzerine çıkarılarak çıkış suyu numunelerinde ölçüm yapılmıştır (Talinli ve Anderson, 1992). Reaktör sistemleri yapılan ön çalışmalara göre KOİ okumalarının kararlı duruma ulaşabilmesi için kesikli modda 180 dakika çalıştırılmıştır. Her deney iki kez tekrarlanmış ve kirletici konsantrasyonları her süre için giriş ve çıkış numunelerinde ölçülmüş ve çalışmada ortalama sonuçlar sunulmuştur. Kirletici giderim verimi, aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır:

Kirletici giderim verimi $\% = (C_0 - C_t) / C_0$ (3.1) C_0 ; İlk kirletici konsantrasyonu, C_t ; t (dak) belirli reaksiyon zamanındaki kirletici konsantrasyonudur.

Y&G analizi, EPA 1164 Standart Metodu'na göre heksan ekstraksiyonu metoduyla Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından hizmet alımı yoluyla ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Fotokataliz sistemi için deneysel kurulum.

3.5. Taguchi Deney Tasarımı

SFK ve fotokataliz performansını etkileyen tüm parametreler Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Taguchi ortogonal metodunun bu çalışmada kullanılmasının nedeni, en az deneyle zaman ve maliyetten tasarruf sağlayarak kalite farklılığını azaltıp tasarım parametrelerinin eniyi kombinasyonunu bulmayı amaçlamasıdır (Raj ve Quen, 2005; Adar, 2021). Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak seçilen yanıtlar üzerinde proses parametrelerini tanımlamak ve optimize etmek için Taguchi'nin deney tasarımı (DOE) yaklaşımı ortogonal diziler (OA) yoluyla minimum sayıda test elemanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Aydiner vd, 2019). SFK çalışmasında Taguchi yaklaşımıyla hibrit prosesi incelemek için altı kontrol edilebilir faktör (A: katalizör türü (C_T), B: UV ışıma türü (UV_T), C: katalizör konsantrasyonu (C_C), D: pH, E: H_2O_2 konsantrasyonu ($C_{H_2O_2}$), F: çalışma süresi (t) seçilmiştir. Süreçte kullanılan faktörlerin seviyeleri literatür taramasına göre seçilmiştir (Ayare ve Gogate, 2020; Karim ve Shriwastav, 2020; Steven vd., 2021; Khan vd. 2022). Tablo 3.4'de çalışmada kullanılan L_{36} ($2^2 3^4$) ortogonal dizilimi gösterilmekte olup, 2 seviyeli 2 bağımsız ve 3 seviyeli 4 bağımsız olmak üzere toplamda 36 deney setiyle 6 bağımsız faktörü ifade etmektedir. KOİ ve Y&G giderim verimleri yanıt parametresi olarak SFK proses performansını değerlendirmek için seçilmiştir.

Tablo 3.4. Sonofotokataliz prosesi deneysel faktörler ve ortogonal dizinin seviyeleri.

Faktörler	Sembol	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A: Katalizör türü	CT	TiO ₂	ZnO	-
B: Lamba türü	UVT	UVA	UVC	-
C: Katalizör konsantrasyonu (g/L)	CC	0.5	1.5	2.5
D: pH	-	2	5	7
E: H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mmol/L)	CH ₂ O ₂	0	5	10
F: Çalışma süresi (dk)	t	30	105	180

Hindi kesimhane atık sulanın fotokataliz prosesiyle giderilmesinde ise, Tablo 3.5’de, çalışmada kullanılan L16 (4³ 2²) ortogonal dizilimini göstermekte olup, 4 seviyeli 3 bağımsız ve 2 seviyeli iki bağımsız olmak üzere toplamda 16 deney setiyle 5 bağımsız faktörü (A: katalizör konsantrasyonu, B: pH, C: H₂O₂ konsantrasyonu, D: Lamba türü, E: Katalizör türü) ifade etmektedir. KOİ giderim verimi yanıt parametresi olarak fotokataliz proses performansını değerlendirmek için seçilmiştir.

Sinyal/gürültü oranı (S/N) arıtım performansının istatistiksel bir ölçütü olup Taguchi metodu tarafından deneysel sonuçları KOİ giderim verimini (%) ve Yağ & gres giderim verimini (%) analiz etmek için kullanılır. Sinyal faktörü, sistemden alınan gerçek değeri tanımlarken gürültü faktörü, deney tasarımına katılamayan ancak deneyin sonucunu etkileyen faktörleri ifade eder. 3 temel S/N oranı vardır: en yüksek en iyi, en düşük en iyi ve nominal en iyi. Maksimum KOİ veya Yağ & gres giderim performansı elde etmek için, “en büyük en iyi” (Denklemler 3.2) S/N oranı seçilmiştir (Ross, 1996):

$$S_{N} [dB] = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (3.2)$$

Burada n, deneysel tekrarların sayısı ve Y_i, i. deneyin performans değeri olarak tanımlanır.

Taguchi metodu ile optimizasyon ve istatistiksel analizler, Minitab 17.0 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.5. Fotokataliz prosesi deneysel faktörler ve ortogonal dizinin seviyeleri.

Faktörler	Sembo L	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
A: Katalizör konsantrasyonu (g/L)	A	0,5	1	2	3
B: pH	B	2	5	7	10
C: H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mmol/L)	C	0	5	10	20
D: Lamba türü	D	UVA	UVC	-	-
E: Katalizör çeşidi	E	TiO ₂	ZnO	-	-

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sonofotokatalitik Çalışmada Bireysel İOP'ların Performansı ve Sinerjistik Etki

UVA₃₆₅, UVC₂₅₄, Ultrases, TiO₂, ZnO, ve H₂O₂ oksidasyon gibi birçok enerji temelli ileri oksidasyon prosesi aynı çalışma şartları altında 180 dakika için TKAS'dan KOİ giderimi yoluyla oksidasyon potansiyelini ölçmek amacıyla bireysel uygulanmış ve KOİ giderim verimleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

(35 kHz Ultrases frekansı; 120 W Ultrases gücü; pH 6; 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu; 10 mmol/L H₂O₂ konsantrasyonu; 36 W UV lamba gücü; 25 ± 3 °C sıcaklık; 180 dk).

Tablo 4.1. Farklı bireysel ve hibrit proseslerin uygulanmasıyla elde edilen KOİ giderim verimleri.

İleri oksidasyon prosesi	KOİ giderimi (%)
Ultraviyole A (UVA ₃₆₅)	5±0.08
Ultraviyole A (UVC ₂₅₄)	7±0.01
Ultrases (US)	5±0.16
Titanyum dioksit (TiO ₂)	6±0.01
Çinko oksit (ZnO)	9±0.1
H ₂ O ₂	6±0.24
UVA ₃₆₅ +TiO ₂	16±0.01
UVA ₃₆₅ +ZnO	19±0.22
UVC ₂₅₄ +TiO ₂	22±0.07
UVC ₂₅₄ +ZnO	28±0.02
US+UVA ₃₆₅ +TiO ₂	22±0.74
US+UVC ₂₅₄ +TiO ₂	30±0.85
US+UVA ₃₆₅ +ZnO	33±0.34
US+UVC ₂₅₄ +ZnO	47±0.30

Yapılan ön çalışmalarda ultrases/sonoliz (US), fotoliz (P) (UVA₃₆₅ ve UVC₂₅₄), kataliz (TiO₂ ve ZnO) ve oksidasyon prosesleri kullanılarak KOİ giderim verimleri sırasıyla %5, %5, %7, %6, %9 ve %6 olarak elde edilmiştir. Buna göre bireysel işlemlerin hiçbirinin TKAS'dan tatmin edici KOİ giderimi sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgulara benzer şekilde, Al-Bsoul ve diğerleri, (2020) çalışmalarında, zeytin karasuyunun sonofotokatalitik oksidasyonunda UV prosesle sadece %3 oksidasyon verimi ele edebilmişken ultrases prosesiyle bu oran %5 olarak

elde edilmiştir. Özellikle düşük frekanslarda, oldukça düşük hidrofilik ara ürünlerin HO radikalleri saldırısı yoluyla oluşması tamamlanmış mineralizasyon için uzun sonokimyasal parçalanma süresine neden olur (Ahmedchekkat vd., 2011). Wei vd. (2021) çalışmalarında, Acid Orange 7 (AO7) boyasının sonofotokatalitik parçalanmasının sonoliz, fotoliz, kataliz ve oksidasyon yöntemleriyle sırasıyla %3.61, %8.14, %1.15 ve %1.97 olarak elde etmişlerdir.

Kakavandi ve Ahmadi (2019), bireysel sonoliz veya fotoliz için minimum verimliliklerin, tüm sistemdeki daha düşük serbest radikal üretim oranından kaynaklanabileceğini beyan etmektedirler. UV ışımalarının ‘‘fotokataliz (PC)’’ olarak adlandırılan TiO₂ ve ZnO katalizörleri ile birleştirilmesi, UV ışımları altında TiO₂ ve ZnO’nun mükemmel aktivasyon kapasitesi nedeniyle KOİ giderim oranını (%16 ile %28 arasında) önemli ölçüde iyileştirmiştir (Yang ve ark., 2021). Daha yüksek oksidasyon, gelen ışığın yarı iletkenler tarafından soğurulmasıyla sonuçlanmıştır. Katalizör yüzeyine tutunan ve kirleticilerle oksidasyon reaksiyonuna katılan, reaktif oksijen radikallerini (ROS) üreten daha yüksek enerjili foto kaynaklı elektronlar (e⁻) ve boşluklar (h⁺) üretilir (Patidar ve Srivastava, 2021). Hibrit sistem için, UVA365/TiO₂, UVC254/ TiO₂, UVA365/ZnO ve UVC254/ZnO KOİ giderim verimlilikleri sırasıyla %22, %30, %33 ve %47 oranında önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Sinerji endeksi, hibrit sonofotokatalitik giderim yüzdesi değerinin KOİ giderimi ile ilgili olarak bireysel proseslerin giderim yüzdesi değerlerinin toplamına oranıdır. Çalışmada sistemin sinerjisi denkleme göre hesaplanmıştır (Poblete ve diğerleri, 2020):

$$\text{Sinerjik Etki} = \frac{\text{Ultrases ve Fotokataliz kullanılarak kirleticilerin giderimi}}{\text{Fotokataliz kullanılarak kirleticilerin giderimi} + \text{Ultrases kullanılarak kirleticilerin giderimi}} \quad (4.1)$$

TKAS’ın oksidasyonu için, birleşik US/UVA₃₆₅/TiO₂, US/UVC₂₅₄/ TiO₂, US/UVA₃₆₅/ZnO ve US/UVC₂₅₄/ZnO için gözlemlenen sinerji indeksi değerleri sırasıyla 1.05, 1.11, 1.38 ve 1.42 olarak elde edilmiştir. Kakavandi ve Ahmedi (2019), bireysel süreçlerle karşılaştırıldığında TKAS’ın sinerji indeksinin (R) 1’e eşit olduğunu ve R>1.0’in entegre etkinin tüm bireysel etkilerinin toplamından daha büyük olduğunu vurgulamış olup fotokataliz ile ultrases işlemlerinin kombinasyonunun daha yüksek oranda başarı gösterdiğini öne sürmüştür. Al-Bsoul ve diğ., (2022) tarafından

belirtildiği gibi, iki sistemin tek bir sistemde birleştirilmesi, organik kirleticilerin bozunmasını hızlandıran katalizör yüzey alanındaki artışın bir sonucu olarak HO radikallerinin miktarını arttırmaktadır. Kavitasyon enerjisi ve ardından mikro kabarcıklara dönüşüm, sırasıyla su moleküllerini yok eden, ek hidroksil radikali ve etkili bir şekilde daha yüksek lokalize sıcaklık ve basınç üreten ultrasonik dalgalar tarafından yönetilmektedir. Süperoksit radikali ile birlikte ek hidroksil serbest radikal oluşumu, sonofotokatalizin fotodegradasyon yeteneğinin geliştirilmesine yardımcı olur (Khan ve diğerleri, 2022). İkinci olarak, ultrases koşulları topaklanmayı önleyerek nanoparçacıkların dağılmasını iyileştirmeye yardımcı olur. Bu nedenle radikal oluşumu, maruz kalan daha yüksek katalizör aktif bölümleriyle arttırılabilir (Babu ve diğerleri, 2019). Böylece ultrases, katalizörün katalitik aktivitesi ile fotokatalitik reaksiyon hızını gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca akustik kavitasyon katalizör yüzeyini temizler. Böylece ultrasesin neden olduğu kütle transferi çözelti ile katalizör arasında hızlanır. Bu durumda fotokatalitik bozunma hızında artış meydana gelir (Van de Moortel ve diğerleri, 2020).

4.2. Sonofotokatalitik Çalışmada Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

Her bir parametre düzeyi için ortalama S/N oranları, Taguchi L₃₆ tasarımı ile KOİ ve Y&G'yi giderim verimlilikleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir. En yüksek değerler optimum değerlerdir. KOİ giderim verimleri %15 ile %54 arasında iken, Y&G giderim verimleri %68 ile %99 arasında değişiklik göstermiştir. Optimum KOİ giderim verimliliği seviyesi için C_T, UV_T, C_C, pH, C_{H₂O₂} ve t arasındaki en etkili proses parametresini belirlemek için Taguchi yanıt tablosu kullanılmıştır.

En yüksek KOİ giderimi için çalışma koşulları Tablo 4.2'de gösterildiği gibi A2, B2, C3, D1, E1 ve F3 olarak elde edilmiştir. KOİ giderim verimliliği için optimum parametreler A (katalizör tipi) seviye 2'de (ZnO), B (UV ışıma tipi) seviye 2'de (UVC₂₅₄), C (katalizör konsantrasyonu) seviye 3'te (2.5 g/L), D (pH) seviye 1 (2)'de, E (H₂O₂ konsantrasyonu) seviye 1'de (0 mmol/L) ve F (zaman) sırasıyla 3. seviyede (180 dakika). Optimum koşullara göre KOİ giderim verimi %54 olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada, işletme parametrelerinin Y&G giderim verimliliği üzerindeki önemi de analiz edilmiş ve elde edilen S/N oranları Tablo 4.3'te verilmiştir. 'En büyük

en iyi' kriteri seçildiğinden, en yüksek değerler optimum değerlerdir. Y&G giderim verimlilikleri %68 ile %99 arasında elde edilmiştir. Y&G giderimi için optimum koşullar A2, B2, C2, D2, E2 ve F1 olarak elde edilmiştir. Y&G giderim verimliliği için optimum parametreler, seviye 2'de (ZnO) A (katalizör tipi), seviye 2'de (UVC₂₅₄) B (UV ışınlama tipi), seviye 2'de (1.5 g/L) C (katalizör konsantrasyonu), D (pH) seviye 2'de (6), E (H₂O₂ konsantrasyonu) seviye 2'de (5 mmol/L) ve F (zaman) seviye 1'de (30 dakika) olarak elde edilmiştir. Optimum koşullar altında Y&G giderimi %99 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Adar ve Acar (2021) tarafından ifade edildiği gibi aynı tip atık su ve reaktör sistemi kullanılsa bile optimum işletme parametrelerinin değerlerinin kirletici parametresine göre değiştiğini göstermiştir. Tamamlanmış KOİ mineralizasyonunun Y&G gideriminden daha zor ve uzun zaman gerektirdiği gözlenmiştir. Bu nedenle sistem KOİ giderimi açısından optimize edilmelidir.

Tablo 4.2. Sonofotokataliz prosesindeki tüm yanıt parametreleri için elde edilen sistem performansları.

No.	CT	LT	pH	CC (g/L)	KOİ Giderimi		Zaman (dk)	(%)	S/N (db)	Y&G Giderimi	
					CH ₂ O ₂	(mmol/L)				(%)	S/N (db)
1	TiO ₂	UVA	2	0.5	0		30	17.15	25.87	77.66	37.80
2	TiO ₂	UVA	6	1.5	5		105	20.83	26.80	88.49	38.90
3	TiO ₂	UVA	10	2.5	10		180	22.87	26.84	83.20	38.42
4	TiO ₂	UVA	2	0.5	0		30	23.69	25.87	77.65	37.80
5	TiO ₂	UVA	6	1.5	5		105	23.12	26.80	87.66	38.90
6	TiO ₂	UVA	10	2.5	10		180	21.19	26.84	83.48	38.42
7	TiO ₂	UVA	2	0.5	5		180	19.32	25.72	78.14	37.857
8	TiO ₂	UVA	6	1.5	10		30	21.62	26.70	90.29	39.112
9	TiO ₂	UVA	10	2.5	0		105	21.54	26.66	77.90	37.83
10	TiO ₂	UVC	2	0.5	10		105	18.86	25.51	55.25	34.847
11	TiO ₂	UVC	6	1.5	0		180	29.28	29.33	90.25	39.109
12	TiO ₂	UVC	10	2.5	5		30	24.46	27.77	95.14	39.568
13	TiO ₂	UVC	6	0.5	10		30	15.06	23.56	86.10	38.70
14	TiO ₂	UVC	10	1.5	0		105	17.59	24.90	89.46	39.032
15	TiO ₂	UVC	2	2.5	5		180	32.86	30.33	80.22	38.085
16	TiO ₂	UVC	6	0.5	10		105	20.78	26.35	91.64	39.241
17	TiO ₂	UVC	10	1.5	0		180	30.98	29.82	98.51	39.869
18	TiO ₂	UVC	2	2.5	5		30	30.26	29.62	75.45	37.553
19	ZnO	UVA	6	0.5	0		180	47.29	33.49	94.45	39.504
20	ZnO	UVA	10	1.5	5		30	39.79	32.00	92.18	39.293
21	ZnO	UVA	2	2.5	10		105	36.96	31.35	71.45	37.08
22	ZnO	UVA	6	0.5	5		180	50.53	34.07	94.65	39.522
23	ZnO	UVA	10	1.5	10		30	34.67	30.80	97.11	39.745
24	ZnO	UVA	2	2.5	0		105	45.13	33.09	59.68	35.517
25	ZnO	UVA	10	0.5	5		30	36.12	31.15	93.05	39.374

Tablo 4.2 (devamı). Sonofotokataliz prosesindeki tüm yanıt parametreleri için elde edilensistem performansları.

No.	CT	LT	pH	CC (g/L)	<u>KOİ Giderimi</u>	Zaman (dk)	(%)	S/N (db)	<u>Y&G Giderimi</u>	
					CH ₂ O ₂ (mmol/L)				(%)	S/N (db)
26	ZnO	UVA	2	1.5	10	105	40.32	32.11	55.48	34.883
27	ZnO	UVA	6	2.5	0	180	43.51	32.77	82.16	38.293
28	ZnO	UVC	10	0.5	5	105	37.39	31.45	84.13	38.50
29	ZnO	UVC	2	1.5	10	180	52.00	34.32	86.90	38.78
30	ZnO	UVC	6	2.5	0	30	40.41	32.13	97.50	39.78
31	ZnO	UVC	10	0.5	10	180	46.11	33.28	96.85	39.722
32	ZnO	UVC	2	1.5	0	30	53.63	34.59	81.36	38.208
33	ZnO	UVC	6	2.5	5	105	40.44	32.14	98.50	39.868
34	ZnO	UVC	10	0.5	0	105	38.75	31.76	77.46	37.781
35	ZnO	UVC	2	1.5	5	180	45.42	33.14	76.50	37.673
36	ZnO	UVC	6	2.5	10	30	47.54	33.54	95.80	39.627

Tablo 4.3. Sonofotokataliz prosesindeki yanıt parametreleri için S/N yanıt tablosu (%).

<u>KOİ Giderimi (%)</u>							<u>Yağ & Gres Giderimi (%)</u>						
Seviye				pH	CH ₂ O ₂ mmol/L	t (dk)	Seviye				pH	CH ₂ O ₂ mmol/L	t (dk)
	CT	LT	CC					CT	LT	CC			
	A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	E	F
1	27.05	29.96	29.29	30.51	30.4	29.79	1	38.39	38.21	38.44	37.12	38.43	38.98
2	32.62	30.2	30.41	30.08	30.38	29.29	2	38.51	38.66	38.60	39.24	38.74	37.59
3			30.57	29.68	29.49	31.19	3			38.33	39.01	38.2	38.8
Delta	5.57	0.24	1.28	0.84	0.92	1.91	Delta	0.11	0.45	0.27	2.12	0.55	1.39
Rank	1	6	3	5	4	2	Rank	6	4	5	1	3	2

4.3. Fotokataliz Çalışmasında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

Taguchi L₁₆ dizaynı ve deney sonuçları Tablo 4.4’de verilmiştir. KOİ giderim verimi %10 ile %62 arasında değişiklik gösterirken en yüksek KOİ giderim verimi deney 3’de elde edilmiştir. Optimum KOİ giderim verimi seviyesi için, katalizör konsantrasyonu, pH, H₂O₂ konsantrasyonu, lamba türü ve katalizör çeşidi arasındaki etkili proses parametresini belirlemek için Taguchi yanıt tablosu kullanılmıştır. Tablo 4.4’de Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanan S/N oranları verilmiştir. Her bir parametre seviyesi için ortalama S/N oranları da Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. L₁₆ deney dizaynı için deneysel ve tahmini sonuçlar.

Deney no	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	Faktör E	KOİ Giderim Verimi (%)			
						S/N (dB)	Ortalama değer	Tahmini S/N (dB)	Tahmini Ortalama Değer
1	1	1	1	1	1	32.75	43.41	32.11	42.28
2	1	2	2	1	1	30.88	34.98	31.52	36.10
3	1	3	3	2	2	35.86	62.08	36.68	62.78
4	1	4	4	2	2	34.32	52.02	33.50	51.33
5	2	1	2	2	2	30.15	32.16	29.64	30.70
6	2	2	1	2	2	21.67	12.12	22.18	13.57
7	2	3	4	1	1	26.19	20.39	26.37	20.53
8	2	4	3	1	1	29.83	31.02	29.65	30.88
9	3	1	3	1	2	31.61	38.05	31.86	39.06
10	3	2	4	1	2	24.87	17.51	24.61	16.50
11	3	3	1	2	1	20.59	10.70	20.16	10.12
12	3	4	2	2	1	23.21	14.47	23.64	15.05
13	4	1	4	2	1	25.88	19.68	26.77	21.24
14	4	2	3	2	1	26.87	22.05	25.97	20.48
15	4	3	2	1	2	24.14	16.11	23.57	15.85
16	4	4	1	1	2	19.63	9.58	20.20	9.83

Optimum koşullar A1, B1, C3 D1 ve E2'dir. S/N oranına göre, KOİ giderim verimi için optimum parametreler (koşullar), A (katalizör konsantrasyonu) seviye 1'de (0.5 g/L), B (pH) seviye 1'de (2), C (H₂O₂ konsantrasyonu) seviye 3'de (10 mmol/L), D (lambda türü) seviye 1'de (UVA) ve E (katalizör çeşidi) seviye 2'de (ZnO)'dir. Optimum koşullara göre, %62 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

4.4. Fotokataliz Çalışmasında Ön Çalışmalar

Yapılan ön çalışmalar, katalizör olmadan fotoliz prosesiyle UVA ve UVC ışık altında 45 dakika sonunda sırasıyla %13 ve %11 KOİ giderim performansı elde edilebildiğini ortaya koymuştur. Yani, atık suyun fotolizi ihmal edilebilir düzeyde olup, fotokatalizörün (TiO₂ veya ZnO) varlığında gözlenen bozunmanın fotokatalizör aktivitesinden kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca, UV ışık olmadan, 45 dakika çalışma süresi sonunda 0.5 g/L TiO₂ kullanarak %5 KOİ giderimi elde edilmişken 0.5 g/L ZnO katalizörü ile %13 KOİ giderim verimi gözlenmiş olup katalizörler üzerinde kirleticilerin adsorpsiyonunun ihmal edilebilir olduğu söylenebilir. Verma ve ark. (2014), KOİ değerindeki azalmanın sebebini katalizör yüzeyinde kirletici tek tabakanın oluşmasına bağlamaktadır. Yani ışınlanmış atık suya fotokatalizörler eklenir eklenmez atık sudaki kirleticiler fotokatalizör yüzeyine adsorbe olarak tutunacak; bu da hiçbir serbest aktif bölgesi kalmayan tek kirletici tabakanın oluşmasına olanak sağlayacaktır.

Optimum koşullar altında ise UVA ve 0.5 g/L ZnO varlığında KOİ giderim verimi %62'ye yükselmiş olup bu durum adsorpsiyon-desorpsiyon veya ara ürün oluşumunun elektron-boşluk oluşumuna göre oldukça yavaş olduğunu göstermiştir (Verma ve ark., 2014).

Bunun yanında, çalışmada UV lambanın açılmasından 45 dakika sonra KOİ giderim verimi maksimum olarak gözlemlenmiş olup bu dakikadan sonra çalışma süresinin artmasına rağmen oksidasyon sonucu muhtemel oluşan ara ürünlerden dolayı (Doğdu Okçu ve ark., 2019) KOİ giderim performansı hızla düşüş göstermiştir. Benzer olarak, Çancı ve Kılıç (2020) gül işleme atık sularının güneş ışığı ve TiO₂ kullanarak fotokataliz prosesiyle arıttıkları çalışmada, 30 dakika fotokataliz sonunda KOİ giderimini %11 olarak bulmuş olup, 30 dakikadan sonra reaksiyon hızının artan reaksiyon süresine karşın azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durumu, oluşan renkli ara ürünlerin, ana moleküllerle rekabeti sonucu reaksiyon hızının ve dolayısıyla KOİ giderim performansının azalmasıyla açıklamışlardır (Ghaly ve ark., 2011). Bu nedenle bu çalışmanın süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. KOİ giderimi (%) için S/N yanıt tablosu.

KOİ Giderim Verimi (%)					
Katalizör konsantrasyonu (g/L)		pH	H ₂ O ₂ konsantrasyonu(mM)	Lamba türü	Katalizör çeşidi
Seviye	A	B	C	D	E
1	33.45	30.1	23.66	27.49	27.02
2	26.96	26.07	27.09	27.32	27.78
3	25.07	26.69	31.04	-	-
4	24.13	26.75	27.81	-	-
Delta	9.32	4.03	7.38	0.17	0.76
Sıra	1	3	2	5	4

4.5. Sonofotokataliz Prosesinde İstatistiksel Analizler

Tablo 4.6 C_T, UV_T, C_C, pH, C_{H₂O₂} ve t kontrol faktörlerinin KOİ ve Y&G giderme verimlilikleri üzerindeki etkilerini %95 güven düzeyinde ortaya koyan varyans analizi (ANOVA) sonuçlarını verir ve önem düzeyi $\alpha=0.05$ olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.6'da verildiği gibi, KOİ ve Y&G giderimi için hatalar sırasıyla %8.6 ve %22.37'dir. Bunlar sınır değerlerin oldukça altında yer almaktadır. Bu deneylerdeki

hataların önemsiz olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca yüzde katkı oranı (%C_r) kullanılarak nicel değerlendirme elde edilebilmektedir (Yıldız, 2008). Bu sonuçlara göre KOİ giderim verimliliği için en önemli parametreler Şekil 4.1’de gösterildiği gibi sırasıyla katalizör tipi > UV lamba tipi olarak sunulmuştur. Ancak, SFK prosesi ile KOİ gideriminde katalizör konsantrasyonu, pH ve H₂O₂ konsantrasyonunun katkıları istatistiksel olarak anlamsızdır. Ayrıca sonofotokataliz prosesinde Y&G giderim etkinliğinde pH (F:29.93, C_r:%54) ve çalışma süresi (F:9.22, C_r:%17) en önemli faktörler olmuştur.



Tablo 4.6. Sonofotokataliz sistemindeki performans parametreleri için ANOVA sonuçları.

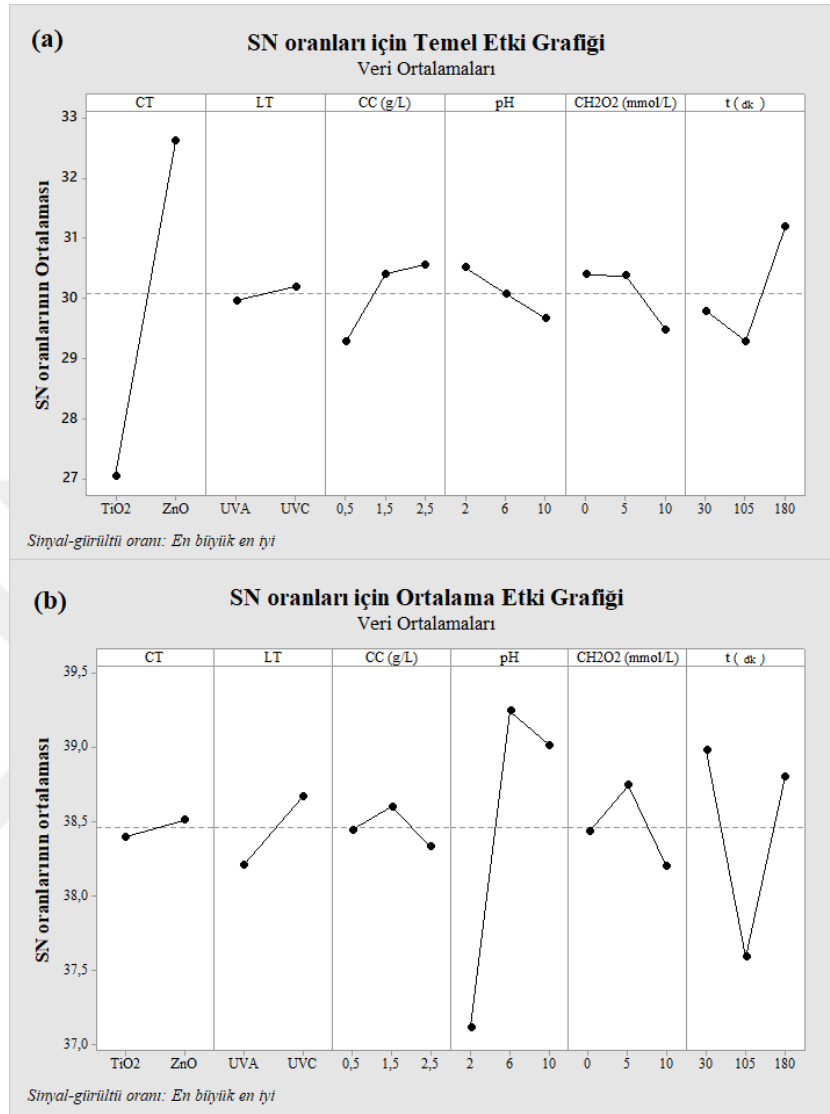
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri	Katkı (%)	Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
KOİ giderimi (%)							Y&G giderimi (%)					
A	3691.21	1	3691.21	230.17	0.000	79.14	A	22.92	1	22.92	0.57	0.46
B	87.63	1	87.63	5.46	0.028	1.88	B	145.24	1	145.24	3.59	0.07
C	76.97	2	38.49	2.4	0.111	1.65	C	53.22	2	26.61	0.66	0.52
D	83.87	2	41.93	2.61	0.093	1.8	D	2420.67	2	1210.34	29.93	0.00
E	42.74	2	21.37	1.33	0.282	0.92	E	118.66	2	59.33	1.47	0.24
F	280.65	2	140.32	8.75	0.001	6.02	F	745.32	2	372.66	9.22	0.00
Hata	400.92	25	16.04			8.6	Hata	1011	25	40.44		
Model uyumsuzluğu												
	375.52		17.07	2.02	0.311	8.05		1010.62	22	45.94	357	0.00
Standart hata	25.39	3	8.46			0.54		0.39	3	0.13		
Toplam	4663.98	35				100	Toplam	4517.04	35			
R²=0.9140		R²(pred)=0.8797		R²(adj)=0.8218		R²=0.5359		R²(pred)=0.6867		R²(adj)=0.535		

Proses parametrelerinin ana etki grafiği gerçek TKAS'da KOİ ve Y&G giderim verimlilikleri Şekil 4.1(a-b)'de gösterilmiştir. Şekil 4.1(a-b)'de gösterildiği gibi, sonofotokatalitik ZnO katalizörünün performansının, mükemmel katalitik aktivitesi, düşük maliyeti, toksik olmaması, süper hidrofilik özellikleri nedeniyle özellikle organik yağ moleküllerinin parçalanması için ham TKAS'dan KOİ ve Y&G'yi gidermede TiO₂ katalizöründen çok daha başarılı olduğu saptanmıştır (Zioui ve ark., 2019). Y&G'nin atık sudan uzaklaştırılması için, TiO₂ ve ZnO katalizörleri;

- Yağ molekülünün absorban yüzeyinde fiziksel olarak tutulmasına bağlı adsorpsiyon yoluyla yüzeyindeki etkileşiminde,
- Fotokatalizde yağ/su emülsiyonunun ayrıştırılmasında önemli rol oynamaktadır(Cui ve ark., 2014).

Su içinde yağ emülsiyonu bir fotokatalizör ile karıştırıldığında, TiO₂ veya ZnO katalizörleri yağ ve su arasındaki ara yüz yüzeyinde adsorbe edilebilir. Bir organik emlgatrn yüzeyi, su ve yağ arasındaki hidroksil radikalleri tarafından oksitlenebilir ve bu da ara yüzey film yapısının tahrip olmasına neden olur (Liang ve Esmaeili, 2021).

ZnO, TiO₂ ile benzer bir bant aralığı enerjisine (3.37 eV) sahip olmasına rağmen, ZnO'nun stabilitesi ve elektron hareketliliği (~100 cm²/Vs) iki katıdır (Gole ve ark., 2017). Patidar ve Srivastava (2021), ofloksasinin (OFLX) 40 kHz frekans altında 0.4 g/L ZnO katalizörü, 125 W UV gücü, pH 6.3'de 120 dakika içinde sonofotokatalitik bozunması sırasında da benzer sonuçları bildirmiştir. UVA₃₆₅/US/TiO₂ prosesinde OFLX mineralizasyon verimi %24.1 iken UVA₃₆₅/US/ZnO sisteminde %36.2 elde edilmiştir. ZnO katalizörünün daha yüksek performansının nedeni TiO₂ ile karışlaştırıldığında, ZnO fotokatalizörünün kuantum verimi TiO₂'den daha yüksek olduğu için daha fazla ışık miktarının emilmesinden kaynaklanmaktadır (Patidar and Srivastava, 2021). Ayrıca ZnO katalizörünün, daha iyi fotokatalitik verim sağlayan daha düşük kırılma indeksi nedeniyle daha düşük bir ışık saçılımı etkisine sahip olduğu düşünülmektedir (Jyothi ve ark., 2015).



Şekil 4.1. S/N oranları için daha büyük-daha iyi kriterleriyle ana etkiler grafiği
(a) %KOİ giderimi, (b) %Y&G grafiği.

Daha büyük-daha iyi kirletici kriteri (a: KOİ, b: Y&G) giderme verimlilikleri ile S/N oranları için ana etkiler grafiği Şekil 4.1(a-b)'de gösterildiği gibi, UVA (320-400 nm) ve UVC (253.7 nm) radyasyonu kullanılarak KOİ'nin TKAS'dan giderimi araştırılmış ve UVC radyasyonu, UVA'ya kıyasla istatistiksel olarak anlamlı performans göstermiştir ($p=0.028$, $p < \alpha$).

Foton teorisine ve Planck denklemine göre:

$$E = hc/\lambda \quad (4.1)$$

h Planck sabitidir (6.626×10^{-34} Js), c hızıdır

ışık (3×10^8 m/s) ve

λ kesme dalga boyunu tanımlar.

Bushnaq (2006), UVC ışınlaması altında atrazinin, %10 UVA ışınlamına kıyasla 60 dakika içinde doğrudan fotoliz yoluyla yaklaşık %95 oranında bozunduğunu belirtmiştir. Ayrıca 15 mg/L varlığında 60 dakika ışınlama sonrasında 25 mg/L TiO_2 katalizörü varlığında UVA'ya göre UVC ışınlaması ile atrazin giderimi %84 olarak elde edilmiştir. TiO_2 , daha düşük bir dalga boyundaki ışığı daha yüksek bir dalga boyundan daha iyi emebilir, bu nedenle daha kısa dalga boyuna sahip UVC, daha yüksek foton enerjisine karşılık gelir (Termtanun, 2013).

Benzer şekilde Yatmaz ve Şen (2018), homojen ve heterojen foto-Fenton'un mineral katalizör kullanımıyla UVC ışınlamı altında UVA'ya kıyasla daha yüksek boya giderimi sağladığını ve mineral katalizörlerin UVC altında UVA'ya göre daha kısa giderim süreleri verdiğini açıklamıştır. 0.5 g/L, 1.5 g/L ve 2.5 g/L'lik üç katalizör dozunun KOİ ve Y&G bozunması üzerindeki etkisi Şekil 4.1(a-b)'de verildiği gibi sırasıyla TiO_2 ve ZnO katalizörleri için incelenmiştir. Beklendiği gibi, katalizör dozajındaki bir artışla, KOİ ve Y&G'nin yüzde giderim verimleri organik kirleticilerin parçalanması sırasında maksimum aktif türlerin oluşması için daha çok meydana gelen elektron boşlukla maksimum sayıda aktif bölgeden dolayı 1.5 g/L'ye kadaryükselmiştir (Abdelhay ve ark., 2020; Khan ve ark., 2022).

Ayrıca, artan katalizör konsantrasyonu, ilave çekirdekler sağladığından dolayı kavitasyon kabarcıklarının sayısı artar ve sonuç olarak, toplu çözeltide daha fazla HO radikali üretilir (Fan ve ark., 2022; Karim ve Shriwastav, 2020).

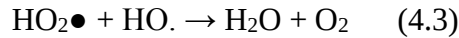
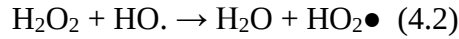
Ayrıca, Hapeshi ve ark., (2013), sistemde bir sonokatalizör kullanılması nedeniyle ultrases dalgalarının dağıldığını ve bunun sonucunda daha düşük bir enerji miktarına neden olduğunu beyan etmiştir.

Daha yüksek dozda katalizör varlığında ses dalgalarının saçılımının baskın olması nedeniyle sisteme daha az miktarda ultrasonik ışınlamı geçebilmektedir. Asidik bir ortamda ($pH < 6.50$ ve $pH < 9.0$) şarj edilirken katalizörün yüzeyi alkali ortamda

negatif yükler taşıyacaktır. Bu nedenle başlangıç pH'ı 2'de fotokatalizör yüzeyi H⁺ iyonlarını emerek pozitif yüklenirken, kanatlı kesimhane atık suyundaki kirlетici moleküller negatif yüklenecek ve hızla ayrışacaktır (Soltani ve ark., 2016).

Ayrıca, asidik ortamda (pH 0'da 2,59 V), oksitleyici potansiyel HO radikali, alkali ortamdakinden daha yüksektir (pH 14'te 1.64 V) (Mullapudi ve ark., 2020). Bu nedenle, daha yüksek pH değerlerinde marjinal KOİ'nin azalmasının ana nedeni, daha düşük oksidasyon potansiyeli ve hidroksil radikallerinin üretim hızının bir sonucu olabilir (Ayare ve Gogate, 2020). Öte yandan, maksimum Y&G giderimi Şekil 4.1(b)'de de verildiği gibi pH 6'da elde edilmiş olup benzer sonuçlar Potrich ve ark., (2022)'nin çalışmalarında da belirtilmiştir. Ham kümes hayvanı mezbahası atık suyundan Y&G gideriminin, pH 6.2 ve 20 dakikalık bir süre altında demir elektrot için %99 ve alüminyum elektrot için %97 olduğunu belirtmiştir.

H₂O₂ güçlü bir oksitleyici ajandır. Şekil 4.1(a)'de görüldüğü gibi foto-oksidadasyon oranını artırmasına rağmen KOİ giderim verimi üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olamamıştır (F=1.33, p=0.282, p>α). Aşağıdaki denklemde verilen süpürme etkisinden dolayı fazla H₂O₂, HO. ile reaksiyona girer ve sonuçta KOİ giderimi engellenir (Patidar ve Srivastava, 2021):



Bununla birlikte, sonofotokataliz işleminin H₂O₂ ile birleştirilmesi, Şekil 4.1(b)'de gösterildiği gibi Y&G'nin 5 mM'de bozunmasını arttırdı. Bir ultrason, hidrojen peroksitin (H₂O₂) radikallerine ayrışmasıyla Y&G bozunmasını artıracaktır (Hinge ve ark., 2016). Bozunma hızı 5 mM'den 10 mM'ye düşmüştür çünkü 5 mM'den sonra ek radikaller sağlamaktan ziyade süpürücü etkisi öne çıkmıştır (Mishra ve Gogate, 2011).

Çalışma süresi, Şekil 4.1(a-b) ve Tablo 4.6'da gösterildiği gibi (p=0.001, p<α) hibrit SFK yöntemiyle KOİ ve Y&G giderimlerinde en etkili faktörlerden biridir. SFK prosesinin çalışma süresi 30 dakikadan 105 dakikaya yükseldiğinde, yüksek hidroksil radikal oluşumu nedeniyle KOİ ve Y&G giderimlerinde keskin düşüş trendleri yakalanırken, KOİ giderim performansı maksimum 180 dakikaya ulaşmıştır. Ayrıca, ara ürünlerin ve yağ moleküllerinin olası bozunması nedeniyle Y&G gideriminin S/N'si

105 dakikadan 180 dakikaya yükselmiştir. Ultrason, TKAS'ı arıtmak için ilk kez fotokatalizör ve UV ışması ile birlikte yüksek organik güçlü atık suyun bozunmasını sağlayan ve hızlandıran alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir ve bu, Abdelhay ve ark., (2020) tarafından yapılan çalışmayla da tutarlıdır. Sonikasyon süresi (180 dakika) boyunca TKAS'dan KOİ'nin uzaklaştırma verimliliği artmaya devam etmiştir. Çancı ve Kılıç (2020), oksidasyon sonucu renkli ara ürünlerin oluşumu nedeniyle artan reaksiyon süresi ile gül işleme atık suyundan KOİ giderim oranının azaldığını beyan etmişlerdir. Ayrıca, bu renkli ara maddeler ve ana moleküller arasındaki rekabet nedeniyle reaksiyon hızı düşmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre, ultrason ve fotokataliz işlemlerinin birleştirilmesiyle inatçı hedef bileşikler ilk 30 dakikada parçalanabilmiştir. Ancak maksimum KOİ giderim verimi 180 dakikada elde edilmiş olup bu da oluşan yüksek konsantrasyondaki ara ürünlerin H₂O radikalleri tarafından daha fazla oksitlenemeyen ve böylece sistemde biriken bozunması için uzun bir sürenin gerekliliğini kanıtlamıştır (Al-Bsoul ve ark., 2020).

Ayrıca, Tablo 4.3(b)'de verildiği gibi, ultrason, fotokatalizör ve UV ışması varlığında 30 dakika boyunca TKAS'daki aromatik bileşiklerin oksidasyonu ve yıkımının yanı sıra Y&G'nin kırılmasını sağlamıştır. Ultrason işleminin fotokataliz işlemiyle birleştirilmesinin TKAS'dan yağ gres giderme süresini kısalttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, Şekil 4.1(b)'de gösterildiği gibi, sonofotokatalizörün performansı Y&G'yi TKAS'dan gidermenin, yağ moleküllerinin parçalanmasının bir sonucu olarak ikincil kirleticilerin ve yan ürünlerin üretimini azalttığı düşünülebilir.

Emerick ve ark., (2020) yaptıkları çalışmada domuz kesimhane atık suyundaki Y&G'nin %90'ının bir Al elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon-yüzdürme (ECF) ile 60 dakikada giderildiğini, ancak Y&G'nin %97.5'inin ultrason ve elektrokoagülasyonla giderildiğini belirtmiştir.

Elektrokoagülasyon-yüzdürme performansı ve Y&G giderme oranı, serbest radikaller nedeniyle ultrason ışınlaması ile arttırılmıştır. Elektrokoagülasyon-yüzdürme performansı ve Y&G giderim oranı, ultrason gücüyle oluşturulan serbest radikallerin organik kirleticileri parçalamasına yardımcı olduğu için ultrason ışınlaması ile arttırılabilmektedir (Emerick ve ark., 2020).

4.6. Fotokataliz Prosesinde İstatistiksel Analizler

Tek yönlü varyans analizi (ANOVA) beş bağımsız değişkenin ve bu değişkenlerin kendi aralarındaki etkileşimin önemini ortaya koymuş olup, sonuçta gözlemlenen toplan varyasyona göre her bir bağımsız faktörün ne kadar varyasyona neden olduğunu sonuçlardan çıkarmayı hedeflemektedir (Daneshvar ve ark., 2007). Tablo 4.7, fotodegradasyon prosesiye KOİ giderim veriminin ANOVA sonuçlarını göstermektedir. Parametrelerin istatistiksel önemi Fisher F-testi ile kontrol edilmiş olup, büyük F değeri, karşılık gelen terimin çok fazla anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Analiz %95 güven düzeyi, $\alpha=0.05$ anlamlılık düzeyi için değerlendirilmiştir. 0.05'den küçük p değerleri parametrelerin önemini temsil ederken 0.1'den daha büyük değerleri model terimlerinin anlamsız olduğunu göstermektedir. Bu durum, gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir p değerinin oluşma ihtimalinin sadece %5 olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 4.7. Fotokataliz prosesi tarafından ANOVA sonuçları.

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DoF)	Kareler Toplamı (SS)	Kareler Ortalaması (MS)	F Oranı	P-değeri	% Katkı
KOİ Giderimi						
A	3	2419.01	806.336	208.58	0.000	%66.61
B	3	273.3	91.1	23.57	0.005	%7.53
C	3	795.940	265.312	68.63	0.001	%21.92
D	1	12.65	12.653	3.27	0.145	%0.35
E	1	115.26	115.26	29.82	0.005	%3.17
Hata	4	15.46	3.866			%0.43
Toplam	15	3931.62				%100.00

Tablo 4.7'de verilen ANOVA sonuçlarına göre, KOİ giderimine katkıda bulunan istatistiksel olarak en önemli faktör katalizör konsantrasyonu (A) olup bunu sırasıyla H₂O₂ konsantrasyonu (C), pH ve katalizör çeşidi (E) takip etmektedir. Fakat KOİ giderimine %0.35 ile en düşük katkıyı sunan lamba türünün fotokataliz prosesine katkısı istatistiksel olarak anlamlı değildir (F=3,27, p=0.145, p< α). Tablo 4.y'ye göre, hata %0.43 olup (<%50) sınır değerden oldukça küçüktür. Buna göre deneylerin hata payının istatistiksel olarak anlamlı değildir. R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0.9957 ve 0.9840 olarak elde edilmiş olup her durumda, bu değerlerin tahmin edilen ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir korelasyon olduğunu doğrulamaktadır. Model

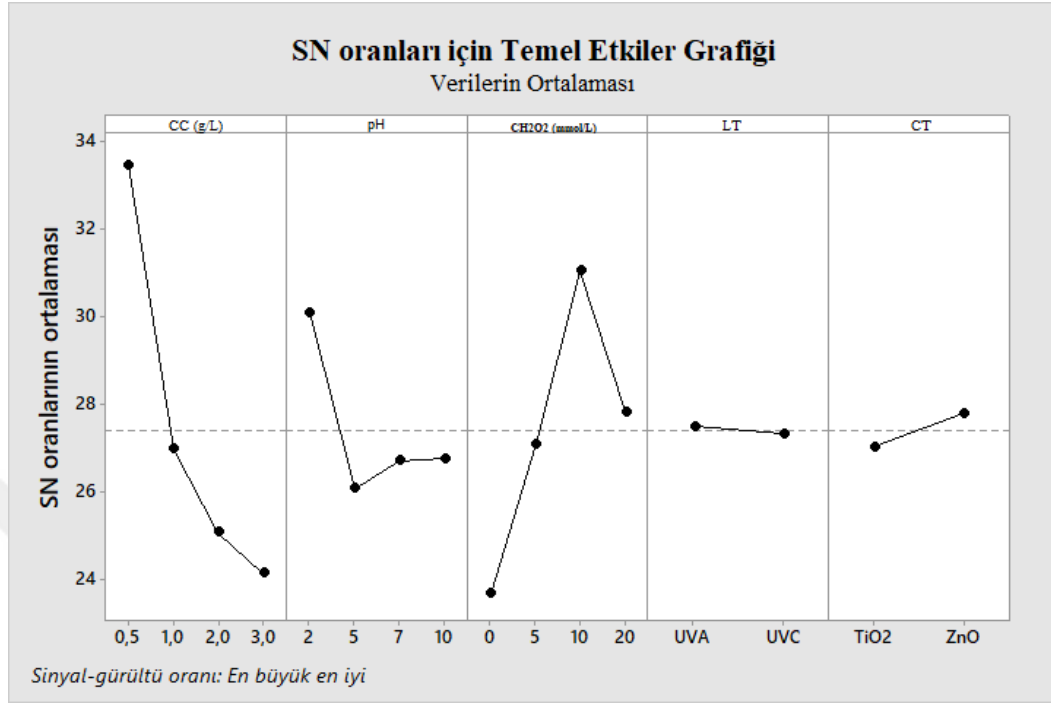
korelasyon katsayısı değeri 0.80'den yüksek olduğundan prosesin regresyon modelleriyle açıklanabilir olduğunu göstermekte olup (Yazıcı Güvenç ve Varank, 2019) bir veya çoklu proses değişkenleriyle yanıtın (% KOİ giderimi) arasındaki matematiksel ilişkinin analizi böylelikle belirtilebilir.

Gerçek hindi atık suyu çıkış suyundaki KOİ giderim verimi üzerinde proses parametrelerinin temel etki grafiği Şekil 4.2'de açıkça gösterilmiştir. KOİ giderimi üzerinde en büyük katkı (%67) gösteren fotokatalizör konsantrasyonu parametresi fotokatalitik parçalanma prosesinde oldukça büyük bir öneme sahiptir. 0.5-3 g/L arasında 4 farklı dozlarda fotokatalizör konsantrasyonları çalışmada test edilmiştir. Buna göre fotokatalizör konsantrasyonu 0.5 g/L'den 3.0 g/L'ye yükseldiğinde, S/N oranı hızla düşmüştür. Bu nedenle optimum fotokatalizör dozu 0.5 g/L olarak belirlenmiştir. Proses veriminin azalmasındaki en önemli sebepler şu şekilde sıralanabilir:

1. Fotokatalizörün çözeltide yüksek miktarda varlığının bir sonucu olarak çözeltide bulanıklığın artması, UV ışınlarını bloke edecek veya yansıtacak böylece ışık nüfuzunu azaltarak kirleticilerin parçalanma hızını düşürecektir;
2. Fotokatalizör partiküllerinin birikmesi veya kütlenin topaklanmasıyla katalizörün aktif bölgelerine daha az ulaşılabilirlik sağlanacaktır (Naresh Yadav ve ark., 2021; Tien ve ark., 2021; Thind ve ark., 2018; Chong ve ark., 2010).

İkinci olarak, H_2O_2 güçlü bir oksitleyici ajan olup foto-oksidasyon hızını arttırdığından dolayı Tablo 4.7'de belirtildiği gibi KOİ giderim verimi üzerinde en yüksek ikinci etkiye (%22) sahiptir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, H_2O_2 konsantrasyonu 0 mmol/L'den 10 mmol/L'ye artırıldığında, S/N oranı hızla artmıştır.

Bu çalışmadaki sonuçlara benzer olarak, Konstantinou ve Albanis (2004) çalışmasında TiO_2 /UV ile birlikte H_2O_2 'nin kullanılmasının hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırdığını bildirmişlerdir. Fakat H_2O_2 konsantrasyonu 10 mmol/L'den 20 mmol/L'ye çıkarıldığında S/N oranı azalmıştır. Pouloupoulos ve ark., (2021) bu durumu H_2O_2 'nin hidroksil radikalleri ile reaksiyona girebildiği için fotodegradasyon sürecini engelleyebilmesi ve böylece $^{\bullet}OH$ tutucu olarak hareket etmesiyle açıklamıştır.



Şekil 4.2. KOİ giderim verimi (%) için S/N yanıt tablosu.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde reaksiyon karışımının pH'ı fotokatalizörün yüzey yükünü etkilediğinden ve iyonlaşma derecesini belirlediğinden dolayı proseste kritik bir öneme sahiptir (Bukhari ve ark., 2019). Şekil 4.2’de görüldüğü gibi en yüksek S/N oranı asidik koşullarda pH 2’de elde edilmiş olup pH 2’den 5’e yükseldikçe, KOİ gideriminde marjinal bir düşüş sağlanmış ve son olarak pH hafifçe 10’a yükselme eğilimi göstermiştir. Bu eğilim hindi atık suyundaki başlangıçtaki organik bileşiklerin ara ürünlere ayrılarak sonuçta karbon dioksit ayrışan organik asitleri oluşturmasıyla açıklanabilmektedir (Pouloupoulos ve ark., 2021). Yüksek pH değerlerinde, hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli ve oluşum hızı azalacağından dolayı KOİ giderimi düşmektedir (Ayare ve Gogate, 2020). Literatürde birçok farklı fotokatalitik oksidasyon çalışmasında kirleticilerin düşük pH koşullarında daha verimli bir şekilde fotokatalizörler tarafından parçalandığı görülmüştür (Ferreira ve ark., 2020; Bhatia ve ark., 2021; Domingues ve ark., 2021). TiO₂ ve ZnO fotokatalizörleri için yükün sıfır noktası (pH_{zpc}) sırasıyla yaklaşık 6.50 ve 9.0 olduğundan fotokatalizör yüzeyi asidik pH değerinde H⁺ iyonunu absorplayarak pozitif yüklenirken hindi atık suyundaki kirletici moleküller negatif yükle yüklenerek hızla parçalanabilecektir (Prieto ve ark., 2005; Soltani ve ark., 2016).

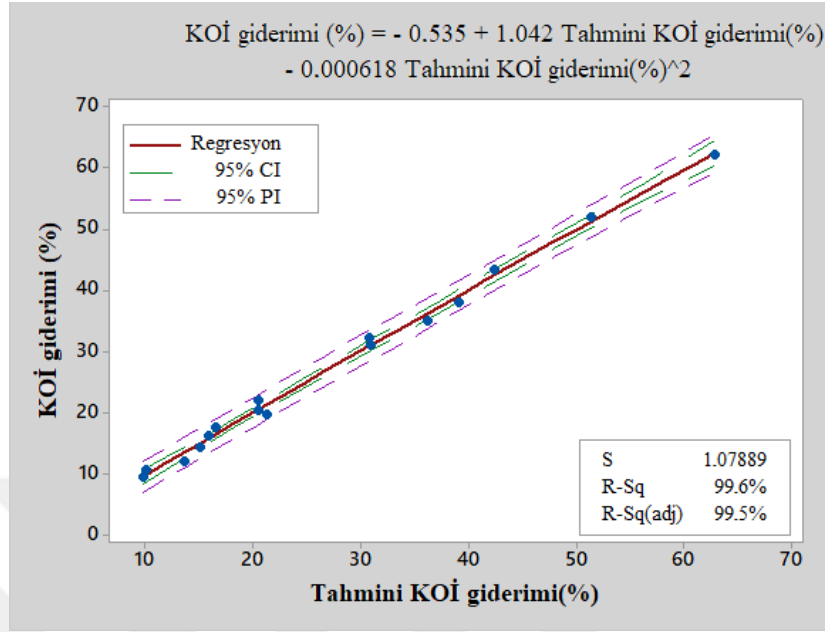
Ham hindi atık suyunun fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımında ultraviyole ışına türü istatistiksel olarak KOİ gideriminde anlamlı bulunmamıştır ($F=3,27$, $p=0.125$, $p>\alpha$). Diğer yandan, Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik performansı ham hindi atık suyundan KOİ gideriminde TiO₂ fotokatalizörüne göre daha yüksek olduğu ortaya koyulmuştur. Bunun nedeni, ZnO’nin TiO₂ ile benzer bant genişliği enerjisine (3.37 eV) sahip olmasına rağmen, boya vb. kirletici moleküllerin asidik ve alkali ortamlarda katalitik parçalanmasında daha yüksek bir performans sergilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Talebian ve ark., 2013; Bozkurt Çırak ve ark., 2019).

Regresyon analizi, bir veya birden fazla proses değişkeni ile yanıt (KOİ giderim verimi) arasındaki matematiksel bir ilişkinin modellenmesini veya analizini ifade etmektedir. Bu çalışmada, KOİ giderim verimlerinin tahmin edilmesinde kullanılacak denklemleri hesaplamak için regresyon analizi kullanılmıştır. Lineer modeller, TiO₂ katalizörü için Denklem 4.3 ve ZnO katalizörü için Denklem 4.4’de gösterildiği gibi denklem tahminleriyle formüle edilmiş olup lineer regresyon modeli denklemleriyle elde edilen R² değeri KOİ giderimi için %48 olarak elde edilmiştir.

TiO₂ katalizörü için; KOİ giderimi (%) = $41,2 - 10,40 \text{ Katalizör konsantrasyonu (g/L)} - 0,60 \text{ pH} + 0,451 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ konsantrasyonu (mM)}$ (4.4)

ZnO katalizörü için; KOİ giderimi (%) = $46,5 - 10,40 \text{ Katalizör konsantrasyonu (g/L)} - 0,60 \text{ pH} + 0,451 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ konsantrasyonu (mM)}$ (4.5)

Şekil 4.3’de gösterildiği gibi, tahmini KOİ giderim verimi değerleri deneysel sonuçlarla iyi bir korelasyon sergilemiş olup KOİ giderimi için R² değeri %99.6 olarak hesaplanmıştır. İkinci dereceden regresyon modeli, lineer regresyon modelinden daha kapsamlı tahmin değerleri üretmiş olup daha iyi bir performans sergilemiştir.



Şekil 4.3. % KOİ giderimi için deneysel sonuçlarla karşılaştırılan ikinci derece regresyon modeli.

4.7. Ekonomik Analiz

Endüstriyel işletmelerde kullanılan teknolojinin ekonomik etkisi, bu teknolojinin gerçek bir senaryoda uygulanabilirliğini belirlemede önemli bir faktördür. İdeal bir teknoloji endüstriyel tesiste işletim maliyetini azaltmak amacıyla verimli, maliyeti düşük ve uygulaması kolay olmalıdır (Fernandes ve ark., 2020). Kanatlı kesimhanesi ham atık sularının hibrit SFK ve fotokataliz prosesleriyle arıtımının endüstriyel bir tesise uygulanabilirliğini test etmek amacıyla proseslerin ekonomik analizi mineralizasyon prosesinin analiziyle (ham atık sudan KOİ degradasyonu) yapılmıştır.

Hibrit SFK prosesi için yapılan ekonomik analizde, Deney 32'deki optimum koşullar altında elde edilen maksimum KOİ giderim koşuluyla birlikte %30 ve üstü KOİ'nin giderildiği deneylerdeki (Tablo 4.8) (Deney15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36) toplam maliyet (enerji ve kimyasal) Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Fotokataliz prosesi için yapılan ekonomik analizde ise, Deney 3'deki optimum koşullar altında elde edilen maksimum KOİ giderim koşulu dışında %30 ve üstü KOİ'nin giderildiği denemelerdeki (Tablo 4.9) toplam maliyet (enerji ve kimyasal) Tablo 4.10'da gösterilmiştir. İşletme maliyeti, kimyasal ve enerji

maliyetlerinin toplamına eşittir. Toplam harcanan güç (kWh) ve toplam elektrik tüketimi maliyeti her g KOİ giderimi için (TL/g) Denklem 4.6 ve Denklem 4.7'e göre hesaplanmıştır (Asha ve ark., 2015):

$$\text{Toplam harcanan güç (kWh)} = \frac{\text{Harcanan güç (W)} \times \text{Reaksiyon süresi (dk)}}{(1000 \times 60)} \quad (4.6)$$

$$\text{Toplam elektrik tüketimi maliyeti (TL/kg)} = \frac{\text{Toplam harcanan güç (kWh)} \times \text{Gücün birim maliyeti } \left(\frac{\text{TL}}{\text{kWh}} \right)}{\left(C_{\text{başlangıç,KOI}} - C_{\text{çıkış,KOI}} \right) \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{Çalışma hacmi (L)}} \times 10^3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \quad (4.7)$$

Reaktif ve katalizör gibi kimyasal fiyatları ile kullanılan farklı cihazların elektrik tüketimi maliyetlerin hesaplanmasında kullanılmış olup Tablo 4.9'da maksimum KOİ giderimine karşın tüketilen kimyasal miktarları verilmiştir.

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da hibrit SFK ve fotokataliz proseslerini kullanarak yapılan çalışmalarda KOİ gideriminin %30 ve üstü olan deneylere ait toplam kimyasal ve elektrik enerjisi tüketimi özetlenmiştir. Kimyasal maliyeti, deneylerde kullanılan katalizör ve hidrojen peroksitin toplamına eşittir. Toplam elektrik gücü SFK için sonolizör, UV lamba, hava pompası ve peristaltik pompaların toplamına eşitken fotokataliz için UV lamba, hava pompası ve peristaltik pompaların elektrik güçlerinin toplamına eşittir.

Tablo 4.8. Sonofotokataliz prosesi için l g KOİ giderimi için toplam kimyasal ve elektrik tüketim maliyetleri.

Deney No	TiO ₂ miktarı (g)	ZnOmiktarı (g)	H ₂ O ₂ miktarı (L)	Çalışma süresi (dk)	TiO ₂ maliyeti (TL)	ZnOmaliyeti (TL)	H ₂ O ₂ maliyeti (TL)	Toplam kimyasal maliyeti (TL)	Toplam elektrik tüketim maliyeti (TL/g)
15	2.5	-	0.00039	180	117.5	-	0.226	117.726	58.498
17	1.5	-	-	180	70.5	-	-	70.5	41.227
18	2.5	-	0.00039	30	117.5	-	0.226	117.726	10.562
19	-	0.5	-	180	-	1.53	-	1.53	26.860
20	-	1.5	0.00039	30	-	4.59	0.226	4.816	5.337
21	-	2.5	0.00078	105	-	7.65	0.452	8.102	20.164
22	-	0.5	0.00039	180	-	1.53	0.226	1.756	19.468
23	-	1.5	0.00078	30	-	4.59	0.452	5.042	6.183
24	-	2.5	-	105	-	7.65	-	7.650	14.635
25	-	0.5	0.00039	30	-	1.53	0.226	1.756	5.213
26	-	1.5	0.00078	105	-	4.59	0.452	5.042	15.006
27	-	2.5	-	180	-	7.65	-	7.650	25.562
28	-	0.5	0.00039	105	-	1.53	0.226	1.756	15.600
29	-	1.5	0.00078	180	-	4.59	0.452	5.042	18.691
30	-	2.5	-	30	-	7.65	-	7.650	5.147
31	-	0.5	0.00078	180	-	1.53	0.452	1.982	20.553
32	-	1.5	-	30	-	4.59	-	4.590	3.054
33	-	2.5	0.00039	105	-	7.65	0.226	7.876	17.482
34	-	0.5	-	105	-	1.53	-	1.530	15.738
35	-	1.5	0.00039	180	-	4.59	0.226	4.816	22.163
36	-	2.5	0.00078	30	-	7.65	0.452	8.102	3.502

Tablo 4.8'e göre fotokatalitik arıtım sonucu maksimum KOİ gideriminin gerçekleştiği (%54) Deney 32'de 30 dakikalık hibrit SFK prosesi için toplam elektrik tüketimi %40 (3.054 TL/g KOİ) iken toplam çalışma maliyetinin sadece %60'ını (4.590 TL) kimyasal maliyeti oluşturmaktadır. Çalışmada kimyasal ve elektrik tüketim maliyetleri kıyaslandığında, en yüksek maliyeti TiO₂ maliyetine bağlı katalizörün oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca H₂O₂ kullanım miktarı arttıkça, toplam elektrik maliyeti kısmen azalmaktadır. Çalışmada ZnO katalizörü hem daha ekonomik hem de yüksek arıtım performans sergilediğinden çalışma maliyetini azaltıcı rol oynamıştır. İleri oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtımın yapıldığı proseslerde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi Tablo 4.9'dan da anlaşıldığı gibi hem kimyasal hem de enerji maliyetlerini azaltacaktır.

Tablo 4.9. Fotokataliz prosesi için 1 g KOİ giderimi için toplam kimyasal ve elektrik tüketim maliyetleri.

Deney No	TiO ₂ miktarı (g)	ZnO miktarı (g)	H ₂ O ₂ miktarı (L)	TiO ₂ maliyeti (TL)	ZnO maliyeti (TL)	H ₂ O ₂ maliyeti (TL)	Toplam kimyasal maliyeti (TL)	Toplam elektrik tüketim maliyeti (TL/g)
1	0.5	-	-	23.5	-	-	23.5	3.481
2	0.5	-	0.00039	23.5	-	0.226	23.726	3.874
3	-	0.5	0.00078	-	1.53	0.452	1.982	2.307
4	-	0.5	0.00156	-	1.53	0.905	2.435	5.351
5	-	1	0.00039	-	3.06	0.226	3.286	7.556
8	1	-	0.00078	47	-	0.452	47.452	2.670
9	-	2	0.00078	-	6.12	0.452	6.572	3.198

Tablo 4.9'a göre fotokatalitik arıtım sonucu maksimum KOİ gideriminin gerçekleştiği (%62) Deney 3'de toplam elektrik tüketimi %53 (2.307 TL/g KOİ) iken toplam çalışma maliyetinin sadece %46.21'ini (1.982 TL) kimyasal maliyeti oluşturmaktadır. Çalışmada kimyasal ve elektrik tüketim maliyetleri kıyaslandığında, en yüksek maliyeti TiO₂ maliyetine bağlı katalizörün oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca H₂O₂ kullanım miktarı arttıkça, toplam elektrik maliyeti kısmen azalmaktadır. Çalışmada ZnO katalizörü hem daha ekonomik hem de yüksek arıtım performans sergilediğinden çalışma maliyetini azaltıcı rol oynamıştır.

Tablo 4.10. Kimyasal, elektrik maliyeti ve elektrik gücü.

ELEKTRİK GÜCÜ		
Peristaltik pompa *2	0.06	kW
Hava pompası	0.003	kW
UV lamba	0.036	kW
Sonalizör	0.120	kW
ENERJİ MALİYETİ (sanayi) (TEDAŞ, 2023)	4.63 TL/kWh	
KİMYASAL MALİYETİ*		
Hidrojen peroksit	29.0	€/L
TiO2 katalizörü	2.35	€/g
ZnO katalizörü	0.153	€/g
Arıtılan atık suyun hacmi	0.25	L

*1 € ≈ 20 TL olarak alınmıştır.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada ilk kez ham kanatlı kesimhanesi atık suyu hibrit SFK ve fotokataliz yöntemleri kullanılarak arıtılmıştır. Bu çalışmaya ait aşağıdaki önemli sonuçlar elde edilmiştir:

- Hibrit US/UVC₂₅₄/ZnO için sinerji indeksi değeri, bireysel ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında TKAS'ın daha yüksek oksidasyon performansını gerçekleştirerek 1.42 olarak hesaplanmıştır.
- SFK prosesi için Taguchi deneylerinden elde edilen optimum koşullar: pH 2'de UVC₂₅₄ altında 2.5 g/L ZnO, KOİ giderimi için 180 dakika; Y&G giderimi için UVC₂₅₄ altında pH 6'da 1.5 g/L ZnO, 5 mmol/L H₂O₂ ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullar ile elde edilen en iyi KOİ ve Y&G giderim verimleri sırasıyla %54 ve %99 olmuştur. Türkiye Su Kirliliği ve Kontrolü mevzuatına göre kanatlı kesimhaneleri için izin verilen KOİ ve Y&G konsantrasyonları 2 saatlik bir kompozit numune için sırasıyla 250 mg/L ve 30 mg/L olduğundan, bu hibrit arıtma metodu, inatçı organik maddelerin birincil arıtımında veya organik kirleticiler için üçüncül arıtma işleminde uygulanmalıdır.
- ANOVA sonuçlarına göre, SFK prosesi için KOİ giderim veriminde katalizör tipi büyük önem taşırken, pH, Y&G gideriminde en önemli etkiyesahiptir.
- ZnO, adsorpsiyon ve fotokataliz mekanizmaları tarafından kuantum verimliliği olarak daha fazla ışık miktarının emilmesi nedeniyle TiO₂'ye kıyasla mükemmel bir KOİ ve Y&G giderme performansı göstermiştir.
- UVC radyasyonu, daha yüksek enerjili daha kısa dalga boyları nedeniyle UVA ile karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir parçalama performansı göstermiştir.
- H₂O₂'nin varlığı, TKAS'dan Y&G gideriminin arttırılması üzerinde düşük bir etki gösterirken, ancak H₂O₂'nin mevcudiyetinde süpürme etkisi nedeniyle KOİ giderim etkinliği azalmıştır.
- Maksimum KOİ giderim verimi 180 dakikada elde edilmiş, bu da oluşan yüksek konsantrasyondaki ara ürünlerin HO. radikalleri tarafından

daha fazla oksitlenemeyen ve böylece sistemde biriken ara ürünlerin bozunması için uzun bir sürenin gerekliliğini kanıtlamıştır.

- Ultrases, fotokatalizör ve UV ışması varlığında 30 dakika boyunca TKAS'da aromatik bileşiklerin oksidasyonu ve bozunmasının yanı sıra Y&G'nin parçalanmasını sağlayarak Y&G'nin giderim süresini kısaltmıştır.
- Fotokataliz prosesiyle 45 dakika çalışma periyodu sonucunda maksimum KOİ giderim veriminin gerçekleştiği optimum arıtım koşulları, 0,5 g/L ZnOfotokatalizörü, 10 mmol/L H₂O₂, UVA ışması altında ve pH 2'de gerçekleşmiştir.
- Ham hindi kesimhanesi atık sularının arıtılması için fotokataliz prosesi ilk etapta kirletici giderimini %50'den daha yüksek miktarda arıtım performansı gösterdiğinden dolayı kanalizasyon sistemine direkt deşarjda oluşabilecek organik kirletici yükünü azaltacaktır. Ayrıca heterojenfotokataliz prosesinin, endüstriyel tesisin gerçek zamanlı atık sularının hızlı,ekonomik olarak arıtılmasında ön arıtım ve/veya üçüncül arıtım teknolojisiolarak kullanılabilirliği bu çalışmayla kanatlı endüstrisi yöneticilerine yol gösterebilmektedir.
- Fotokataliz prosesinde çalışma maliyetinin en büyük bölümünü elektrik enerjisi maliyeti oluşturup bunun azaltılması için güneş ışmasının kullanılması pilot ölçekli bir sonraki çalışma için planlanmaktadır.
- İlk defa hibrit sonofotokataliz reaktörü kullanılarak kanatlı kesimhane atık suyunun arıtımı yapılması yönüyle literatüre büyük bir katkı sağlamaktadır.
- Laboratuvar ölçekli olan çalışmanın maliyet analizi yapılarak endüstri tesislerine uyarlanabilmesi için alt yapı hazırlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

(Bu tez çalışmasında APA atıf sistemi kullanılmıştır.)

- Abdelhay, A., Othman, A. A., & Albsoul, A. (2021). Treatment of slaughterhouse wastewater using high- frequency ultrasound: optimization of operating conditions by RSM. *Environmental technology*, 42(26), 4170-4178.
- Adar E. (2021). The removal of Astrazon Black MBL with an innovative adsorbent: Optimization of operating parameters with Taguchi method. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*; 27(6):729-736.
- Adham, S.S., Snoeyink, V.L., Clark, M.M. and Bersillon, J.L., 1991. Predicting and verifying organics removal by pac in an ultrafiltration system, *J. Am. Water Works Assoc.*, 83(12), 81–91.
- Ageena, N.A., (2010), The use of local sawdust as an adsorbent for the removal of copper Ion from wastewater using fixed bed adsorption, *Engineering & Technology Journal*, 28(2):224-235.
- Akbaş, E. (2022). *Doğal kil katalizörlüğünde fenton prosesi ile boyar madde giderimi* (Doctoral dissertation, Kastamonu Üniversitesi).
- Aküzüm, T., Çakmak, B. ve Gököl, Z. (2010). *Türkiye’de su kaynakları yönetiminin değerlendirilmesi*. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi. 3(1). 67-74
- Al-Bsoul A, Al-Shannag M, Tawalbeh M, Al-Taani AA, Lafi WK, Al-Othman A, Alsheyab M 2020. Optimal conditions for olive mill wastewater treatment using ultrasound and advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment*, 700:134576.
- Al Dafiry, M. M. A. (2022). *Simule Tekstil Atık suyundan Reactive Blue 21 Boyar Maddesinin Fe₂O₃-Toz Aktif Karbon/Cao₂ Hibrit Prosesi ile Gideriminin Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi).
- Alaton, İ. A. (2022).İleri Kimyasal Oksidasyon Teknolojileri ile Endüstriyel Kirlenici Giderimine Genel Bakış. *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik*, 1(1), 91-98.
- Alaton, İ.A. and Balcıoğlu, I.A., (2001). Photochemical and heterogenous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolsed Reactive Black 5. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemsitry* 141, 247-254.
- Amaral, L.A., (2004). Drinking water as a risk factor to poultry health. *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, 6(4):191-199.
- Arslan, İ. and Balcıoğlu, I.A., (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments* 43, 95-108.
- Asha RC, Kumar M. (2015), *Kanatlı atık sularının aktif karbon destekli titanyum dioksit kullanılarak fotokatalitik bozunması, Tuzdan Arındırma ve Su Arıtma*, 54, 3279-3290.
- Asha, R. C., Vishnuganth, M. A., Remya, N., Selvaraju, N., & Kumar, M. (2015). Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: performance and economic analyses. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(5), 1-13.
- Asri, G. N. (2021). *Tekstil endüstrisi atık sularının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

- Asha RC., Vishnuganth MA., Remya N., Selvaraju N., Kumar M. Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: Performance and economic analyses. *Water, Air, & Soil Pollution* 2015; 226: 132.
- Ayare, S. D., & Gogate, P. R. (2020). Sonophotocatalytic oxidation based treatment of phthalocyanine pigment containing industrial wastewater intensified using oxidising agents. *Separation and Purification Technology*, 233, 115979.
- Azrina Yaakob M., Maya Saphira Radin Mohamed R., Al-Gheethi A., Tun Hussein Onn Malaysia U., Shiun Lim J., Shin Ho W., Kleme's JJ., Ali Saeed Al- Gheethi A., Hashim Mohd Kassim A. (2018). Characteristics of chicken slaughterhouse wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 63: 637-642.
- Bakar JA., Mohamed RMSR., Baker MBR., Al-Gheethi AAS., Fitriani N. (2019). Small-scale chicken slaughterhouse industries: Production and its effluent quality characteristics. *Pollution Research*, 38: S43-S48.
- Baker, B. R., Mohamed, R., Al-Gheethi, A., & Aziz, H. A. (2021). Advanced technologies for poultry slaughterhouse wastewater treatment: A systematic review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(6), 880-899.
- Baker, BR, Mohamed, R., Al-Gheethi, A., & Aziz, HA (2021). Kümes hayvanları mezbahası atık su arıtımı için ileri teknolojiler: Sistematik bir inceleme. *Dispersiyon Bilimi ve Teknolojisi Dergisi* , 42 (6), 880-899.
- Bali, U., Çatalkaya, E., Şengül, F., (2004). "Direkt yellow 12 ve direkt yellow 28 tekstil boyar maddelerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı", I. *Ulusal Çevre Kongresi*, s. 207-216, İzmir
- Baltaş, S. (2019). *Batman'da Faal Bulunan Atık Su Arıtma Tesislerinden Alınan Atık ve Arıtılmış Su Numunelerinin Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman
- Basitere, M., Williams, Y., Sheldon, M. S., Ntwampe, S. K. O., De Jager, D., & Dlangamandla, C. (2016). Performance of an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor coupled with anoxic and aerobic bioreactors for treating poultry slaughterhouse wastewater. *Water Practice and Technology*, 11(1), 86-92.
- Bauchard, D.C., M.K. Williams, R.Y. Surampalli, (1992). Nitrate Contamination of Groundwater: Sources and Potential Health Effect. *Journal AWWA*, 84(9): 85-90.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J., (2008). "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment", *J. of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323-1338
- Bazrafshan, E., KordMostafapoor, F., Soori, M. M., & Mahvi, A. H. (2012). Application of combined chemical coagulation and electrocoagulation process to carwash wastewater treatment. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21(9a), 2694-2701.
- Bhatia, V., Dhir, A., & Ray, A. K. (2021). Photocatalytic degradation of atenolol with graphene oxide/zinc oxide composite: optimization of process parameters using statistical method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 409, 113136.
- Bidga, R.J., (1995). Consider fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91(12), 62-66.
- Bielorai, H., I. Vaisman, A. Fegin, (1984). Drip Irrigation of Cotton with Treated Municipal Effluents: I. Yield Response. *J. Environ. Qual.*, 13: 231-234.
- Biradar, C.S., Dodamani, M. S., Inamadar, B. K., Murasalogi, A. J., (2011). Organic Poultry Farming in India issues and approaches, *Veterinary World*, 4(6):273-277.

- Birgöl, A. (2006). *Tekstil Endüstrisi Atık su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Bole, J.B., R.G.Bell., (1978). Land Application of Municipal Wastewater: Yield and Chemical Composition of Forage Crops. *J. Environ. Qual.*, 7: 222-226.
- Bouwer, H., R.L. Chaney, (1974). Land Treatment of Wastewater. *Adv. Agronomy*, 26: 133-176.
- Brister, G.H., R.C. Schults, (1981). The Response of a Southern Appalachian Forest to Wastewater Irrigation. *J. Environ. Qual.* 10: 148-153.
- Bullo TA, Bayisa YM, Bultum MS 2022. Optimization and biosynthesis of calcined chicken eggshell doped titanium dioxide photocatalyst based nanoparticles for wastewater treatment. *SN Applied Sciences*, 4(17).
- Bukhari, K., Ahmad, N., Sheikh, I. A., & Akram, T. M. (2019). Effects of Different Parameters on Photocatalytic Oxidation of Slaughterhouse Wastewater Using TiO₂. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(3), 1-10.
- Burton, T.M., J.E. Hook, (1979). A Mass Balance Study of Application of Municipal Wastewater to Forests in Michigan. *J. Environ. Qual.* 8: 589-596
- Bustillo-Lecompte, C. F., Ghafoori, S., & Mehrvar, M. (2016). Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H₂O₂ photoreactor with recycle. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 719-732.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., (1988). "Critical Review of the rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (radical dotOH/radical dotO-) in aqueous solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886
- Büyükkada, M. (2017). *Kanatlı Et Kesimhanesi Arıtma Tesisi Çıkış Suyunun Fotokatalitik Bozunma ile İleri Arıtımı: Maliyet Analizi, Optimizasyon ve Modelleme* (Doktora Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi).
- Campbell, W.F., R.W. Miller, J.H.Reynolds, T.M. Schreeg, (1983). Alfalfa, Sweetcorn and Wheat Response to long-term Application of Municipal Wastewater to Cropland. *J. Environ. Qual.* 12: 243-249.
- Cao ST, Tran HP, Le HTT, Bui HPK, Nguyen GTH, Nguyen LT, Nguyen BT, Luong AD 2021. Impacts of effluent from different livestock farm types (pig, cow, and poultry) on surrounding water quality: a comprehensive assessment using individual parameter evaluation method and water quality indices. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:50302-50315.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- Conference Series: Earth and Environmental Science, 145(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/145/1/012112>
- Cui, H., Yu, J., Zhu, X., Cui, Y., Ji, C., Zhang, C., ... & Li, R. (2021). Advanced treatment of chicken farm flushing wastewater by integrating Fenton oxidation and algal cultivation process for algal growth and nutrients removal. *Journal of Environmental Management*, 298, 113543.
- Çakı, S. (2007). Tavukçuluk Sektörünün Türk Ekonomisindeki Yeri ve Durumu. Ege Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi İşletme Bölümü, İzmir
- Çakır, R., F. Avşar, A. Gidirşlioğlu, H.H. Tok, H. Ekinci, O. Yüksel, (1996). Effect of Irrigation with Polluted River Water on Some Chemical Properties of Alluvial Soils. ISCO 9th Conference, Bonn, Germany.

- Çalık, Ç. (2021). *Fenton ve foto-fenton oksidasyon yöntemleri ile tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı* (Master's thesis, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi).
- Çalışkan, Y. (2019). *Tekstil Endüstrisi Atık sularının Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli Fotokatalitik ve Fotofenton Prosesleri ile Arıtımının İncelenmesi* (Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi).
- Çancı, M. B., & Kılıç, M. (2020). Treatment of Rose Processing Wastewater By Sunlight/TiO₂ Photocatalysis Process. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 4(1), 1-6.
- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U., Şengül, F., (2004). Fenolün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 3, 31-41
- Çırak, B. B., Caglar, B., Kılınç, T., Karadeniz, S. M., Erdoğan, Y., Kılıç, S., ... & Çırak, Ç. (2019). Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 109, 160-167.
- Çiçek, İ., & Ataol, M. (2009). Türkiye'nin Su Potansiyelinin Belirlenmesinde Yeni Bir Yaklaşım. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 7(1), 51–64. https://doi.org/10.1501/cogbil_0000000094
- Çövdüt, N. (2022). *Süt ineği çiftliği atık sularının ileri oksidasyon yöntemleri ile ön arıtılması* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Daneshvar, N., Khataee, A. R., Rasoulifard, M. H., & Pourhassan, M. (2007). Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 214-219.
- Demir, Ö., Yıldız, M., Sercan, Ü. ve Arzum, C.Ş. (2017). Atık suların geri kazanılması ve yeniden kullanılması. *Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Dergi*. 2. 1-14.
- Debik E, Coskun T 2009. Use of the Static Granular Bed Reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresource Technology*, 100: 2777–2782.
- Dogdu Okcu, G., Tunacan, T., & Dikmen, E. (2019). Photocatalytic degradation of yellow 2G dye using titanium dioxide/ultraviolet A light through a Box–Behnken experimental design: Optimization and kinetic study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54(2), 136-145.
- Doğdu Okçu G., Ökten HA., Yalcuk A. (2020). A hybrid process for 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid herbicidal treatment and its microbial identification by MALDI-TOF mass spectrometry. *Environmental Technology*, 41(6), 764-776.
- Domingues, F. S., Geraldino, H. C. L., Freitas, T. K. F. D. S., de Almeida, C. A., Figueiredo, F. F. D., & Garcia, J. C. (2021). Photocatalytic degradation of real textile wastewater using carbon black-Nb₂O₅ composite catalyst under UV/Vis irradiation. *Environmental Technology*, 42(15), 2335-2349.
- Ekinci, B. (2015). Su Kaynaklarının Verimli Kullanılmasına Yönelik Örnek Ülke Uygulamaları ve Ülkemizde Bu Çalışmaların Uygulanabilirliği. <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>
- Eleroğlu, H., Sarıca, M., (2004) *Kanatlı üretiminde içme suyu kalitesi*. 4. Ulusal Zootehni Bilim Kong. 1: 318-324. Isparta.
- Eleroğlu, H., Yıldız, S., Yıldırım, A., (2013). Tavuk Dışkısının Çevre Sorunu Olmaktan Çıkarılmasında Uygulanan Yöntemler, *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 2:14-24
- Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of environmental management*, 90(5), 1663-1679.

- Eratalar, S. A., Bulut, O. (2007). Türkiye’de Hindi yetiştiriciliği, Veteriner Tavukçuluk Derneği, <http://www.veterinertavukculuk.org>, Erişim: 26.09.2022
- Ergene, A., (1993). Toprak Biliminin Esasları. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayın No: 267, 417-431.
- Eryuruk, K., Un, U. T., & Ogutveren, U. B. (2018). Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes. *Journal of cleaner production*, 172, 1089-1095.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, (2017). Water for Sustainable Food and Agriculture A report produced for the G20 Presidency of Germany,. Erişim adresi: <http://www.fao.org/3/a-i7959e.pdf>, (Erişim tarihi: 14 Kasım 2020).
- FAO. (2013). “Poultry Development Review”, s.2, from <http://www.fao.org/3/i3531e/i3531e.pdf> Fatima F, Du H, Kommalapati RR 2021. Treatment of Poultry Slaughterhouse Wastewater with Membrane Technologies: A Review. *Water*, 13:1905.
- Fenton, H.J.H., (1894), Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of The Chemical Society*, 65, 899-910.
- Fernandes, A., Makoś, P., Wang, Z., & Boczkaj, G. (2020). Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123488.
- Ferreira, L. C., Fernandes, J. R., Rodríguez-Chueca, J., Peres, J. A., Lucas, M. S., & Tavares, P. B. (2020). Photocatalytic degradation of an agro-industrial wastewater model compound using a UV LEDs system: kinetic study. *Journal of Environmental Management*, 269, 110740.
- Fijushima, A., Rao, T., N., Tryk, D., A., (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1e21.
- Garcia, B. B., Lourinho, G., Romano, P., & Brito, P. S. D. (2020). Photocatalytic degradation of swine wastewater on aqueous TiO₂ suspensions: optimization and modeling via Box-Behnken design. *Heliyon*, 6(1), e03293.
- Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., & Nasr, R. A. (2011). Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 446-454.
- Giannakopoulou, T., Papailias, I., Todorova, N., Boukos, N., Liu, Y., Yu, J.G. ve diğerleri. (2017). Tailoring the energy band gap and edges’ potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal. *Chemical Engineering Journal*, 310, 571-580
- Giray, S., (2014) . *Kumaş boyaması yapan kahramanmaraş tekstil fabrikaları atık sularının ultrases fenton ve fenton oksidasyonu ile arıtımının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S., (2001), Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste, *Water Research*, 35(5), 1125–1134.
- Gülümser, Ç. (2021). İleri oksidasyon yöntemleriyle boyar madde içeren sulu çözeltilerin yeni fotokatalitik elektrotlar ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi: fenton prosesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 229-236
- Güvenç, S. Y., & Varank, G. Kozmetik Sanayi Atık sularının Elektro-Fenton Yöntemi ile Arıtımında Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Proses Optimizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(1), 57-66.

- Hao, R.R., Wang, G.H., Jiang, C.J., Tang, H., Xu, Q.C. (2017). In situ hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation. *Applied Surface Science*, 411, 400-410.
- Hegazi, H. A., (2013), Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *HBRC Journal*, 9(3), 276–282.
- Hilares RT, Atoche-Garay DF, Pagaza DAP, Ahmed MA, Andrade GJC, Santos JC 2021. Promising physicochemical technologies for poultry slaughterhouse wastewater treatment: A critical review.
- Hilares, R. T., Atoche-Garay, D. F., Pagaza, D. A. P., Ahmed, M. A., Andrade, G. J. C., & Santos, J. C. (2021). Promising physicochemical technologies for poultry slaughterhouse wastewater treatment: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105174.
- Ince, M. and Ince, O. K., (2017), An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review, *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 10–19.
- Irmak, S., (2000). *Fenolik bileşiklerin sulu ortamda foto-Fenton yöntemiyle parçalanmalarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Jamil, M., Zia, M.S., Qasim, M., (2010). Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32, 370-378.
- Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D., (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 583-589.
- Kadirvelu, K. (2001), Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technology*, 76(1), 63–65.
- Kanafin, YN, Makhatova, A., Meiramkulova, K. ve Pouloupoulos, SG (2022). Bir kümes hayvanı mezbahası atık suyunun gelişmiş oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılması. *Journal of Water Process Engineering* , 47 , 102694.
- Karaduman, S. (2021). *Elektro-fenton yöntemi ile azo boyar madde giderimi ve süreç değişkenlerinin optimizasyonu* (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Karaman, S., (2006). Hayvansal üretimden kaynaklanan çevre sorunları ve çözüm olanakları, *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2): 133-139
- Kavak, N., (2016). *Kayseri İli Örneğinde, Atık Su Arıtma Tesislerinde Uygulanan Arıtma Yöntemlerinin İncelenmesi ve Optimum Yöntemin Belirlenmesi* (yüksek lisans tezi). NEVÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir
- Keleş, R., Hamamcı C. (1993). *Çevre Bilim*, İmge Yayınevi, Ankara.
- Keskin B. Ve Demirtaş N. (2012). “Türkiye’de Kanatlı Eti Sektöründe Ortaya Çıkan Gelişmeler: Sorunlar ve Öneriler”, *Uludağ üniversitesi Ziraat fakültesi Dergisi*,
- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y., Huang, Y., Zhu, Y., (2008), Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, *China, Environmental Pollution*, 152(3), 686–692.
- Kılıç, M. Y., & Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel Atık suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması.

- Kıranşan, M. (2020). *Ozonlama proseslerinin hibrit uygulamaları ile endüstriyel atık sulardan tekstil boyaların giderimi*. IGCAS2020-International Göbeklitepe Congress of Applied Sciences-Book of Proceedings Full Texts.
- Kinaci, C. (2017). Su Yönetiminde Temel Kavramlar ve Bileşenler; Türkiye’de Su Yönetimi. <https://cupdf.com/document/su-ynetmnde-temel-kavramlar-ve-bleenler-.html?page=1>
Erişim Tarihi:22.09.2022
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- Koyunbende, N., Konca Y. (2010). Türkiye ve Avrupa Birliği’nde Hindi Eti Üretimi, Tüketimi ve Politikaları, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 47 (2): 201-209 ISSN 1018 – 8851
- Kumbur, H., H. Akın, (1995). İçel İlinde İçme ve Kullanma Sularında Kirlilik Parametrelerinin Araştırılması. Çevre Sempozyumu, 18-20 Eylül, Erzurum, 196-201.
- Kusic, H., Bozic, A. L., Koprivanac, N., (2006). "Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization", *Dyes and Pigments*, 1-8
- Küçük, Ö., & Uran, Y. (2022). Taguchi Yöntemi Kullanılarak Hafif Genleşmiş Kıl Üretimini Optimizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (33), 1-9.
- Lazaridis, N.K., Blöcher, C., Dorda, J. and Matis, K.A., 2004. A hybrid MF process based on flotation, *J. Membrane Sci.*, 228, 83–88.
- Li, Q., Yu, J., Zhou, F., Jiang, X., (2015), Synthesis and characterization of dithiocarbamate carbon nanotubes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 306-314.
- Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F., Ferrer, A.S., (2003). Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton’s reagent, *Journal of Hazardous Materials*, B101, 315-322
- Matsumura EM, Mierzwa JC 2008. Water conservation and reuse in poultry processing plant — a case study. *Resources, Conservation & Recycling*, 52 (6):835–842
- Mckee, L., (2007). “General Attributes of FreshandFrozenPoultryMeat”, Edit Nollet Lml. *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality*. Blackwell Publishing. First Edition,Iowa, USA. p.429-435
- Muluk, Ç., Kurt, B., Turak, A., Türker, A., Çalışkan, M. A., Balkız, Ö., Gümrükçü, S., Sarıgül, G. ve Zeydanlı, U. (2013). Türkiye de suyun durumu ve su yönetiminde yeni yaklaşımlar. Çevresel perspektif. İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği, Doğa Koruma Merkezi, Türkiye.
- Naresh Yadav, D., Anand Kishore, K., & Saroj, D. (2021). A study on removal of methylene blue dye by photo catalysis integrated with nanofiltration using statistical and experimental approaches. *Environmental Technology*, 42(19), 2968-2981.
- Nayan, N., Hashim, M., Saleh, Y., Mahat, H., & See, K. L. (2018). Effect of Monsoon Flood to Groundwater Quality in Kuala Krai, Kelantan, Malaysia. *IOP*
- Nayyar, D., Nawaz, T., Noore, S., & Singh, AP (2021). Gıda İşleme Atık su Artımı: Mevcut Uygulamalar ve Gelecekteki Zorluklar. *Kirlilik Kontrol Teknolojilerinde* (s. 177-208) . Springer, Singapur.
- Neyens, E., Baeyens, J.,(2003). “A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique”, *J. of Hazardous Materials*, 98, 33–50

- Ng, M., Dalhatou, S., Wilson, J., Kamdem, BP, Temitope, MB, Paumo, HK, ... & Kane, A. (2022). Mezbaa atık sularının karakterizasyonu ve arıtma tekniklerinin geliştirilmesi: bir inceleme. *İşlemler*, 10 (7), 1300.
- Ngoben PV, Basitere M, Thole A 2022. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater using electrocoagulation: a review. *Water Practice & Technology*, 17(1): 38-59.
- Njoya, M., Basitere, M., & Ntwampe, S. K. O. (2019). Analysis of the characteristics of poultry slaughterhouse wastewater (PSW) and its treatability. *Water Practice and Technology*, 14(4), 959-970.
- Nourbakhsh, M., Kutsal, T., (1992). “Serbest ve Tutuklanmış *S. cerevisiae*'te Bakır, Krom ve Kursun Adsorpsiyonu”, Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, s. 283-287, İstanbul
- Odabaşı, S. U., Altın, S. H., & Büyükgüngör, H. (2020). Sucul Ortamdaki Bazı Mikrokirleticilerin Oluşumu, Durumu ve İleri Oksidasyon Prosesleri ile Giderilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 57-71.
- Oviedo, E.O., (2006). Important factors in water quality to improve broiler performance. *North Carolina Poultry Industry Joint Area Newsletter*. Vol. IV(1):7-8. Summer. North Carolina Cooperative Extension Service
- Özbay, E. (2014). “Çinko Oksit Nanopartiküllerini Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları” (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Özkal, C. B., & Pagano, S. M. (2015). Antibiyotik ve antibiyotiklere dirençli bakterilerin fotokataliz prosesi ile gideriminin değerlendirilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1), 1-18.
- Öztürk, D. (2022). *Hibrit Oksidasyon/Adsorpsiyon Teknikleriyle Sucul Ortamdan İlaç Etken Maddelerin Giderimi* (Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi).
- Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X.D., Yen, Y.F., (2004), Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches, *Chemosphere*, 57, 839-851.
- Poulopoulos, S. G., Ulykbanova, G., & Philippopoulos, C. J. (2021). Photochemical mineralization of amoxicillin medicinal product by means of UV, hydrogen peroxide, titanium dioxide and iron. *Environmental Technology*, 42(19), 2941-2949.
- Pratt, P.F., A.L. Page, (1976). Leachate from Applications of Fertilizers, Manures and Sewage Sludges to Land. In: Disposal of Residues on Land. Information Transfer Inc., Rockville, MD, 59-68
- Prieto, O., Feroso, J., Nuñez, Y., Del Valle, J. L., & Irusta, R. (2005). Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. *Solar Energy*, 79(4), 376-383.
- Raj, C. C., & Quen, H. L. (2005). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*, 60(19), 5305-5311.
- Raju AC., Chandra BS., Shukla A., Reja VK., Anish K., Neelancherry, R. (2014). Photocatalytic Treatment of Poultry Wastewater by Hecorite- TiO₂ aqueous suspensions. Conference: International Conference on Chemical and Environmental Research (ICCER), JMC College Trichy, Tamilnadu India.
- Resmî Gazete, (2005). “Kırmızı Et ve Et Ürünleri Üretim Çalışma ve Denetleme Usul ve Esaslarına Dair Yönetmelik”, 05.01.2005-25691, 22.10.2005-25974 (Değişiklik). <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/01/20050105-7.htm> Erişim T. 26.09.2022
- Ross PJ. (1988). Taguchi Techniques for Quality Engineering. McGraw-Hill, New York, NY.

- Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Dutta, D. K., & Sengupta, P. (2015). Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light. *Applied Catalysis A: General*, 490, 42-49.
- Samsudin, M. F. R., Jayabalan, P. J., Ong, W. J., Ng, Y. H., & Sufian, S. (2019). Photocatalytic degradation of real industrial poultry wastewater via platinum decorated BiVO₄/g-C₃N₄ photocatalyst under solar light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 378, 46-56.
- Sandoval, MA ve Salazar, R. (2021). Mezbahe ve mandıra atık sularının elektrokimyasal arıtımı: Sürdürülebilir bir süreç oluşturmaya doğru. *Elektrokimya Güncel Görüş* , 26 , 100662.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2004a. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 197-203
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2004b. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 80. 36-46.
- Serpone, N., Colarusso, P., (1994). Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Research on Chemical Intermediates*, 20(6), 635-679.
- SGEM, (2009). 9th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM Conference Proceedings, Vol.2
- Singh, A., Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., (2010), Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 611-619.
- Singh, R. S., 2008, Studies on Utilization of Wastes for Waste Water Treatment, Thesis Submitted For The Degree Of Doctor of Philosophy In Chemistry, Veer Bahadur Singh Purvanchal University, Jaunpur (U.P.) India, 17-18.
- Soltani, R. D. C., Jorfi, S., Safari, M., & Rajaei, M. S. (2016). Enhanced sonocatalysis of textile wastewater using bentonite-supported ZnO nanoparticles: Response surface methodological approach. *Journal of environmental management*, 179, 47-57.
- Talebian, N., Nilforoushan, M. R., & Mogaddas, F. J. (2013). Comparative study on the sonophotocatalytic degradation of hazardous waste. *Ceramics International*, 39(5), 4913-4921.
- Talinli, I., & Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water research*, 26(1), 107-110.
- Tan, Y.G., Shu, Z., Zhou, J., Li, T.T., Wang, W.B., Zhao, Z.L. (2018). One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 260-268.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020. Tarım Ürünleri Piyasaları. Tavuk Eti. (Erişim tarihi: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Menu/27/Tarim-Urunleri-Piyasaları>), (Erişim Tarihi: 20 Şubat 2020).
- Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, *Kümes Hayvancılığı* (2014), Tepge Yayın, Ankara.
- Asha RC., Vishnuganth MA., Remya N., Selvaraju N., Kumar M. Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: Performance and economic analyses. *Water, Air, & Soil Pollution* 2015; 226: 132.
- Fernandes A., Makoś P., Wang Z., Boczkaj G. Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chemical Engineering Journal* 2020; 391:123488.

- TEDAŞ, 2021. Türkiye Elektrik Dağıtım A.Ş. <https://birimfiyat.tedas.gov.tr/>
- Tezcanlı-Güyer, G. & İnce, N.H., (2004). Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics* 42, 603-609.
- Thind, P. S., Kumari, D., & John, S. (2018). TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3602-3609.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., & Maran, J. P. (2014). Efficiency of electrocoagulation method to treat chicken processing industry wastewater—modeling and optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2427-2435.
- Tien, N. T. C., Huyen, T. T. B., Hien, L. P. T., & Huy, N. N. (2021, February). A study on the optimization of photocatalytic removal of enrofloxacin using TiO₂ material. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 652, No. 1, p. 012010). IOP Publishing.
- TMMOB, Ç. M. O. (2019). Dünya Çevre Günü Türkiye Raporu. <https://www.tmmob.org.tr/sites/default/files/cmo1.pdf> Erişim Tarihi:23.09.2022
- Toprak, D., (2015). *Ultrases-Fenton oksidasyon yöntemi ile acid blue 264 boyar maddesinin oksitlenerek renk gideriminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- TÜİK, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). www.tuik.gov.tr
- TÜİK, T. İ. K. (2019). *İmalat sanayi su, atık su ve atık i statisti kleri* , 2008. Retrieved from www.tuik.gov.tr
- Ubay, G., D. Kantarcı, C. Bayat, A. Hacıhanefioğlu, (1995). Yerleşim Alanlarında Evsel Nitelikli Arıtma Tesislerinden Çıkan Arıtılmış Suların Yeşil Alanlarda Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. İstanbul Üniv. Araştırma Fonu Projesi, I: Gelişme Raporu.
- UN General Assembly, 2015. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development, 21 October 2015, A/RES/70/1, (Erişim adresi: <https://www.refworld.org/docid/57b6e3e44.html>), (Erişim tarihi: 5 Ocak 2022).
- USEPA (Environmental Protection Agency). 2009. Nutrient Control Design Manual: State of Technology Review Report.. EPA/600/R-09/012. Water Supply and Water Resources Division, Cincinnati, Ohio. January.
- Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., el Aatik, A., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., ... & Navarro, S. (2019). Removal of pesticides with endocrine disruptor activity in wastewater effluent by solar heterogeneous photocatalysis using ZnO/Na₂S₂O₈. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(6), 1-11.
- Verma, A., Chhikara, I., & Dixit, D. (2014). Photocatalytic treatment of pharmaceutical industry wastewater over TiO₂ using immersion well reactor: synergistic effect coupling with ultrasound. *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), 6591-6597.
- Vinodgopal, K., Peller, J., Makogon, O. and Kamat, P.V., (1998). Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, *Remazol black B*. *Water Research* 32 (12), 3646-3650.
- Yaakob MA, Mohamed RMSR, Al-Gheethi AAS, Kassim AHM 2018. Characteristics of chicken slaughterhouse wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 63:637-642.
- Yan, Z., Huang, W., Jiang, X., Gao, J., Hu, Y., Zhang, H., & Shi, Q. (2021). Hollow structured black TiO₂ with thickness-controllable microporous shells for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 323, 111228.

- Yetilmezsoy, K. (2012). Fenton'un anaerobik olarak önceden işlenmiş kümes hayvanı gübresi atık sularının oksidasyonunun bulanık mantık modellemesi. *Çevre Bilimi ve Kirlilik Araştırması* , 19 (6), 2227-2237.
- Watanabe, Y., Kimura, K. and Suzuki, T., (1999). *Membrane application to water purification process in japan - development of hybrid membrane system*, International Specialized Conference on Membrane
- WHO Coronavirus Disease (COVID-19) Dashboard, 2022, (Erişim adresi: <https://covid19.who.int/>), (Erişim tarihi: 7 Ocak 2022).
- WHO, (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th Edition, ISBN 978 92 4 154815 1. Erişim Tarihi: 23.09.2022
- Zhang, S., Pang, X., Yue, Z., Zhou, Y., Duan, H., Shen, W., ... & Cheng, Q. (2020). Sulfonamides removed from simulated livestock and poultry breeding wastewater using an in-situ electro-Fenton process powered by photovoltaic energy. *Chemical Engineering Journal*, 397, 125466.

