

**MEZBAHA ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ FENTON VE
ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE ARITIMININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZIM GÖREN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
ŞUBAT- 2022**

**MEZBAHA ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ FENTON VE
ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE ARITIMININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZIM GÖREN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Aydeniz DEMİR**

**MERSİN
ŞUBAT - 2022**

ÖZET

MEZBAHA ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ FENTON VE ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

Mezbaha atık suları yüksek oranda organik ve inorganik kirletici içermesi sebebi ile doğrudan alıcı ortama deşarj edilmemesi gereken atık sularındır. Bu kapsamda bu çalışmada mezbaha atık sularının arıtılması için son yıllarda popüleritesi artmakta olan ileri oksidasyon proseslerinden fenton ve elektro-fenton yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmada Mersin ilinde faaliyet gösteren bir mezbaha tesisinden alınan gerçek atık su ile çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında fenton ve elektro-fenton proseslerine etki eden parametreler incelenmiş, bu parametrelerin arıtma verimi üzerine etkisine bakılarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

Fenton prosesinde 60 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonu, pH 2 ve 600 mg/L H_2O_2 konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. Bu proseste optimum çalışma koşullarında % 85 KOİ giderimi, % 92 oranında renk giderimi ve yaklaşık % 89'luk bir yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir. Elektro-fenton prosesine etki eden pH, elektrot çifti, uygulanan akım ve H_2O_2 konsantrasyonu parametrelerinin reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Optimum çalışma koşulları iki saat reaksiyon süresince Fe-Fe elektrot çifti, pH 2, 1 A ve 900 mg/L H_2O_2 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu çalışma koşullarında % 80,41 KOİ giderimi, % 88,13'lük renk giderimi ve % 88,12'lik bir yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık su, Fenton, KOİ, Mezbaha

Danışman: Doç. Dr. Aydeniz DEMİR, Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF SLUTBAHA INDUSTRY WASTE WATER BY FENTON AND ELECTRO-FENTON PROCESSES

Slaughterhouse wastewater is one of the wastewater that should not be discharged directly to the receiving environment because it contains high levels of organic and inorganic pollutants. In this context, in this study, Fenton and electro-Fenton methods, which are advanced oxidation processes that have been increasing in popularity in recent years, were used for the treatment of slaughterhouse wastewater. In the study, real wastewater taken from a slaughterhouse operating in Mersin was studied.

The parameters affecting the Fenton and electro-Fenton processes were examined, the effects of these parameters on the treatment efficiency were examined and the optimum working conditions were determined.

In the Fenton process, 60 ppm Fe^{+2} concentration was determined as pH 2 and 600 ppm H_2O_2 concentration. Under optimum operating conditions, 85% COD removal, 92% color removal and approximately 89% oil-grease removal were achieved. The effects of pH, electrode pair, applied current and H_2O_2 concentration parameters affecting the electro-Fenton process on the reaction efficiency were investigated. Considering the study results, optimum working conditions were determined as Fe-Fe electrode pair, pH 2, 1 A and 900 ppm H_2O_2 concentration during the 2s reaction period. As a result of optimum working conditions, 80.41% COD removal, 88.13% color removal and 88.12% oil-grease removal were achieved.

Keywords: Wastewater, Fenton, COD, Slaughterhouse

Advisor: Assoc. Dr. Aydeniz DEMİR, Mersin University, Department of Environmental Engineering

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimle beraber bu tez çalışmasında yardımlarını esirgemeyen, her türlü ilgi ve desteğini asla eksik etmeyen bilgi ve tecrübeleri ile her daim yakından ilgilenen değerli danışman hocam Doç. Dr. Aydeniz DEMİR'e,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını aldığım Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine ve personeline,

Yaşamım boyunca vermiş olduğum tüm kararlarda beni destekleyen bu tez çalışması ile birlikte her türlü konuda maddi-manevi ilgisini her an üzerimde hissettiğim aileme ve özellikle Diğdem YAR'a,

Laboratuvar çalışmaları boyunca desteğini esirgemeyen Zelal IŞIK'a,

Bu tez çalışmasını 2019-3-TP2-3697 proje numarası ile destekleyen Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	X

1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1. Mezbaha Endüstrisi ve Atık Su Karakterizasyonu	2
2.1.1. Kesim Prosesleri ve Atık Oluşumu	2
2.1.2. Mezbaha Atık suyu Karakterizasyonu	3
2.2. Mezbaha Atık Sularının Arıtımı	5
2.3. Fenton Prosesi	6
2.3.1. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	7
2.3.1.1. pH	7
2.3.1.2. Fe (II) Konsantrasyonu	7
2.3.1.3. H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	7
2.3.1.4. Sıcaklık	8
2.3.1.5. Kirlenici Konsantrasyonu	8
2.3.2. Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	8
2.4. Elektro-Fenton Prosesi	8
2.4.1. Elektro-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	10
2.4.1.1. pH	10
2.4.1.2. Sıcaklık	10
2.4.1.3. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	11
2.4.1.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi	11
2.4.1.5. Elektrotlar Arası Mesafe	11
2.4.2. Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	11
2.4.3. Faraday Kanunu	12
2.4.4. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesleri İle İlgili Daha Önceki Yapılan Çalışmalar	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1. Materyal	15
3.2. Metod	16
3.2.1. Fenton Prosesi	16
3.2.1.1. pH Optimizasyonu	17
3.2.1.2. Fe ⁺² Optimizasyonu	17

3.2.1.3. H ₂ O ₂ Optimizasyonu	İÇİNDEKİLER	17
3.2.2. Elektro-Fenton Prosesi		17
3.2.2.1. Elektrot Çifti Optimizasyonu		18
3.2.2.2. pH Optimizasyonu		18
3.2.2.3. Akım Optimizasyonu		18
3.2.2.4. H ₂ O ₂ Optimizasyonu		18
4. BULGULAR ve TARTIŞMA		19
4.1. Fenton Prosesi İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları		19
4.1.1. Arıtma Verimine pH'nın Etkisi		19
4.1.2. Arıtma Verimine Fe ⁺² Konsantrasyonunun Etkisi		21
4.1.3. Arıtma Verimine H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi		23
4.2. Elektro-Fenton Prosesi İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları		25
4.2.1. Arıtma Verimine Elektrot Çiftinin Etkisi		25
4.2.2. Arıtma Verimine pH'nın Etkisi		27
4.2.3. Arıtma Verimi Akımın Etkisi		29
4.2.4. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi		32
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER		35
KAYNAKLAR.....		36
ÖZGEÇMİŞ		41

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Mezbaha endüstrisi atık sularının karakteristik özellikleri	4
Tablo 2.2. Gıda sanayi (mezbahalar ve et entegre tesisleri) deşarj standartları	4
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar	15
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar	16
Tablo 4.1. Atık su özellikleri	19

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. EF Prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar...	2
Şekil 2.2. EF Prosesinde Gerçekleşen Reaksiyonlar	10
Şekil 3.1. Mezbaha tesisinden alınan atık su	15
Şekil 3.2. Elektro-fenton prosesinin şematik gösterimi	16
Şekil 4.1. pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi	20
Şekil 4.2. pH'nın renk giderim verimi üzerine etkisi	20
Şekil 4.3. pH'nın yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	21
Şekil 4.4. Fe ⁺² konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	22
Şekil 4.5. Fe ⁺² konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	22
Şekil 4.6. Fe ⁺² konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	23
Şekil 4.7. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	24
Şekil 4.8. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	24
Şekil 4.9. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	25
Şekil 4.10. Elektrot çiftinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi	26
Şekil 4.11. Elektrot çiftinin renk giderim verimi üzerine etkisi	26
Şekil 4.12. Elektrot çiftinin yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	27
Şekil 4.13. pH'nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi	28
Şekil 4.14. pH'nın renk giderim verimi üzerine etkisi	28
Şekil 4.15. pH'nın yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	29
Şekil 4.16. Akımın KOİ giderim verimi üzerine etkisi	30
Şekil 4.17. Akımın renk giderim verimi üzerine etkisi	30
Şekil 4.18. Akımın yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	31
Şekil 4.19. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	32
Şekil 4.20. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	33
Şekil 4.21. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi	33

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
AKM	Askıda Katı Madde
A	Amper
BDD	Bor Katırlı Elmas
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
EF	Elektro Fenton
Fe	Demir
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MnO ₂	Mangan di oksit
NaOH	Sodyum Hidroksit
Pt	Platin
Ti	Titanyum

1. GİRİŞ

Dünyada her geçen gün artmakta olan nüfus ve gelişen teknoloji endüstriyel faaliyetlerinde artmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla da her geçen gün daha fazla katı, sıvı ve gaz atık oluşmaktadır. Çıkan bu atıklar için atık sular miktar olarak en fazla olduğu için alıcı ortam açısından oldukça önemlidir. İnsanoğlunun yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için en temel ihtiyacı sudur. Gelişmekte olan ülkelerde atık suların yetersiz arıtılması sebebi ile su kirliliği artmaktadır. Endüstrileşme ve tüketim faaliyetlerinin artmakta olduğu günümüzde farklı endüstrilerden çıkan atık suların arıtımının gerekliliği, artmakta olan çevresel kirliliğinin azaltılması, her geçen gün tükenen doğal kaynakların korunması ve gelecek nesillere aktarılabilmesi için oldukça önem taşımaktadır.

Ülkemizde en gelişmiş endüstrilerden birisi gıda endüstrisidir. Gıda endüstrisinde önemli bir yere sahip olan mezbaha endüstrisi kullanılan su hacmi ve çıkan suyun kirlilik yükünün fazla olması nedeni ile çevresel açıdan önemli bir sorunu ortaya çıkarmaktadır. Et entegre tesisleri ve mezbahalardan çıkan atık sular evsel atık suya benzer ancak onlara göre oldukça karmaşık bir yapıya sahiptirler. Mezbaha endüstrisi atık suları yüksek oranda organik madde (KOİ, BOİ), toplam askıda katı madde, yağ ve gres içermektedir. Tüm bu kirleticiler biyolojik olarak parçalanabilme özelliğine sahip olduğu için mezbaha endüstrisi atık suları alıcı ortam için önemli bir kirletici kaynak potansiyeli taşımaktadır.

Entegre et ve mezbaha tesisleri atık suları alıcı ortama herhangi bir arıtma olmadan deşarj edildiğinde, temel olarak alıcı ortamın çözünmüş oksijeninin tüketilmesine, su ortamının bozulmasına ve suyun doğal özelliklerini yitirmesine neden olmaktadır. Alıcı ortamda biriken organik ve inorganik partikül içeren çamurun yavaş bozunumu ile bu süreç daha da hızlanmaktadır. Çözünmüş oksijenin tükenmesi, sudaki canlı hayatı olumsuz yönde etkilemektedir. Deşarj edilen atık sulardaki toplam askıdaki maddeler, sularda dıpsel birikimlere sebep olmakta ve bulanıklığa yol açmaktadır.

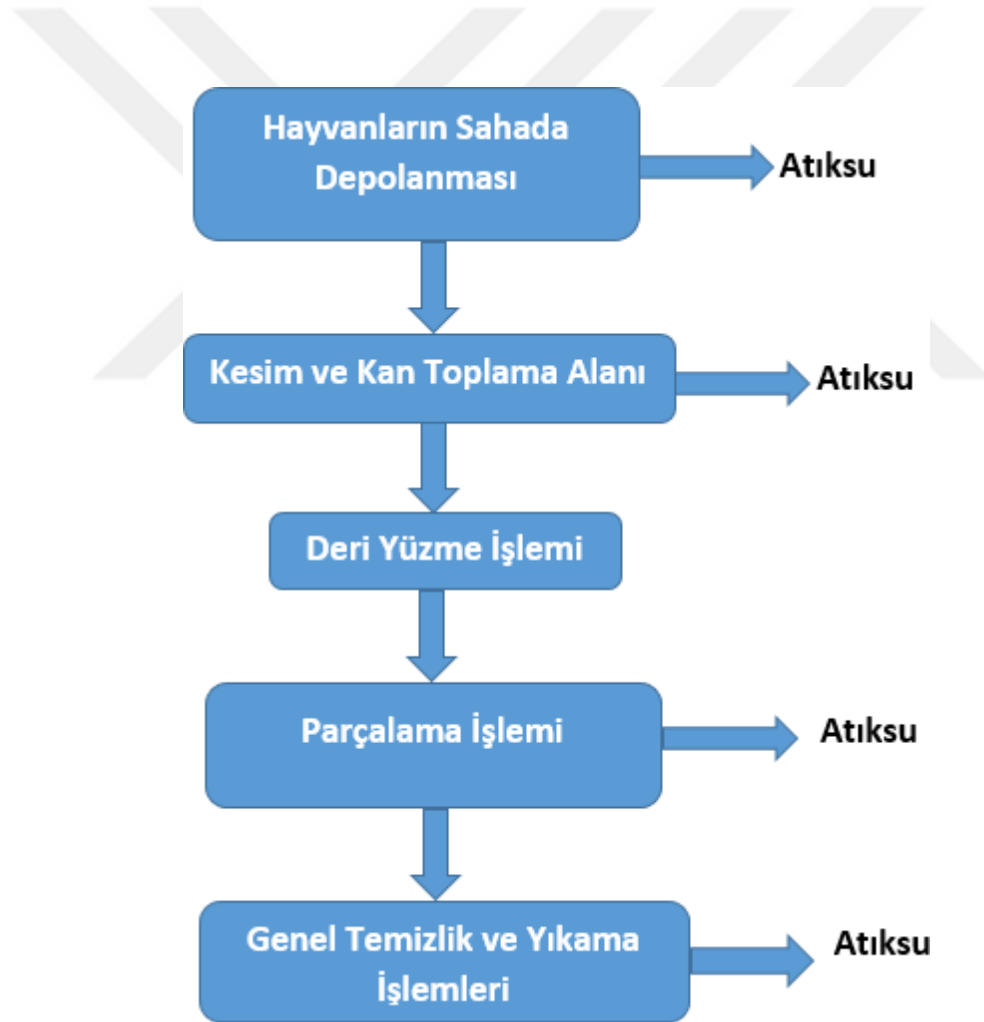
Mezbaha endüstrisi atık sularının arıtılmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu atık suların arıtımında klasik arıtma yöntemleri kullanılmakta olup bu prosesler genellikle fiziksel ve biyolojik arıtma prosesleri tercih edilmektedir. Bu prosesler çoğunlukla tek başına değil, başka bir proses ile birlikte kombine olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu proseslere ek olarak ileri oksidasyon prosesleri de kullanılmakta olup gittikçe daha popüler hale gelmektedir. Bu tez çalışmasında mezbahane atık sularının ileri oksidasyon proseslerinden olan klasik fenton prosesi ve elektro-fenton prosesi kullanılarak arıtılması amaçlanmıştır. Bu yöntemlerin birbirleri ile karşılaştırılması ve etkin yöntemin mezbaha atık sularının arıtımında kullanılması hedeflenmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Mezbaha Endüstrisi ve Atık Su Karakterizasyonu

2.1.1. Kesim Prosesleri ve Atık Oluşumu

Mezbaha endüstrisi; dünya nüfusunun artışı, gelir ve yaşam standartları artışına paralel olarak büyümeye devam etmektedir[1]. Hayvan kesim süreçleri arasında hayvanın stok sahasına alınması, kafeslenmesi, kesimi, kan alınması, derisinin yüzülmesi, iç boşaltılması, bağırsakların yıkanması ve genel temizlik yer almaktadır[2]. Mezbaha endüstrisi kesim prosesleri ve bu proseslerde oluşan atık ve atık su kaynakları şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1. Mezbaha endüstrisi kesim prosesleri ve atık kaynakları

Mezbaha endüstrisinde, kesim işlemi ve sonrasında materyallerin periyodik olarak yıkanması sırasında önemli miktarda su tüketimi gerçekleşmektedir. Bu endüstride tüketilen su

miktarı gıda endüstrisinde tüketilen toplam su miktarının (yaklaşık % 24'ü) önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bir mezbaha tesisi üretim kapasitesine göre günlük ortalama 2,5 ile 40 m³ arasında su tüketmektedir[2]. Endüstrideki yüksek su tüketimi yüksek miktarda atık su oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan bu atık su, stok sahası ve kesim odalarından gelen yıkama sularını da içermektedir. Depo akıntıları; kum, toprak, dışkı maddesi ve idrar içerebilirken, kesim odalarından gelen atık su ise seyreltilmiş kan ve bağırsak gibi içeriklere sahip olabilmektedir[3].

Kirletici yükünü ve atık su arıtım maliyetini azaltmak için; atık minimizasyonu ve geri kazanımı yapılan su; kana, atık hayvan dokusuna, bağırsak içeriklerine ve dışkı malzemesine uygulanabilir. Bu atıklar, nispeten kuru formlarda toplanabilir. Stok sahası atıklarının kuru toplanması ve kanlı zeminlerin silindikten sonra kanı alınarak diğer çıkan kanlarla beraber geri kazanım işlemi yapılır. Ayrıca ön arıtım sırasında da bu atıkların geri kazanılması mümkündür. Atıkların kuru toplanması zor ve toplanan katı atıklar önemli bir bertaraf sorunu oluştursa da katı atıkların yönetimi ve atık suyun bir parçası olarak arıtılması, bertaraf edilmesinden daha az maliyetlidir. Hayvan dokusu (et ve yağ parçası) koku ve böceklenme potansiyelini artırdığından diğer atıkların geri kazanımını ve bertaraf edilmesini kısıtlayabilmektedir. Hayvan dokularını içeren ilk atık su kaynakları daha verimli arıtım için diğer atık su kaynaklarından ayrılmalıdır[2,4].

2.1.2. Mezbaha Atık suyu Karakterizasyonu

Mezbaha atık sularında; organik madde (kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam azot, fosfor, yağ-gres, askıda katı madde (AKM) ve protein parametreleri genel olarak oldukça yüksek derişimdedir. Bu nedenle çevre kirliliğini önlemek için mezbaha endüstrisi atık sularının alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce etkin bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Mezbaha atık suyunun özellikleri tesisin özelliklerine göre mezbahadan mezbahaya büyük farklılıklar göstermekte ve kullanılan su miktarı, kesilen hayvan türü ve sayısı kirletici yüklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Mezbaha endüstrisi atık sularının karakteristik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Mezbaha endüstrisi atık sularının karakteristik özellikleri [5].

Parametre	Değer
KOİ (mg/L)	500-16000
AKM (mg/L)	270-6400
Toplam Azot (mg/L)	50-840
pH	4,9-8,1
TOK (mg/L)	70-1200
Renk (Pt-Co)	190-2100
Toplam Fosfor	25-200

Mezbaha atık suları kesim aşamasında elde edilen karmaşık yağ, protein ve lif bileşimlerinden dolayı dünya çapında zararlı olarak kabul edilir. Kirleticilerin büyük kısmı kan, mide ve bağırsak mukusundan kaynaklanır[6,7]. Ayrıca atık suyun içerisinde temizlik faaliyetlerinde kullanılan yüksek düzeyde organik, patojenik ve patojenik olmayan mikroorganizmalar, deterjanlar, dezenfektanlar, ağır metaller ve veterinerlik amaçlı farmasötikler de bulunmaktadır[8].

Mezbaha atık suları, evsel atık su ile karıştırıldığında kirlilik yükü 5-10 kat daha fazla olmaktadır[9]. Mezbaha endüstrisi atık suları arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edildiği takdirde sudaki çözünmüş oksijenin tükenmesine neden olur. Ayrıca su kaynağında ötrofikasyona sebep olarak; bulanıklık, renk ve nitrat gibi parametrelerin artmasına neden olur[10]. O yüzden bu tür atık suların deşarj edilebilmesi için arıtım sonrası ilgili parametrelerinin standartlardaki sınır değerlerinin altında olması gerekmektedir. Ülkemizde bu limitler gıda endüstrisi başlığı adı altında mezbaha ve entegre et tesisleri atık suları için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirlenmiş olup Tablo 2.2.' gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Gıda sanayi (mezbahalar ve et entegre tesisleri) deşarj standartları[11].

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
KOİ	mg/L	250	160
Yağ ve gres	mg/L	30	20
pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

Bununla birlikte belirli bir arıtma teknolojisinin seçimi mezbaha özelliklerine, mevcut teknoloji ve yönetmeliklere uygunluğuna göre belirlenmektedir. Örneğin bazı mezbaha endüstrisi atık sularına ön arıtma uygulayıp BOİ konsantrasyonunda yeterli bir azalma gösterdikten sonra atık sularını belediye kanalizasyonuna deşarj edebilmektedirler. Mezbaha atık suyu arıtım tesisinin ön arıtım ile belediye kanalizasyonuna deşarj edilip edilemeyeceğini belirleyen ana faktörler; üretilen atık suyun hacmi ve içerdiği organik kirliliğin yanı sıra tesis kapasitesidir. Bazı tesislerde uygulanan kombine anaerobik-aerobik sistemlerin faydaları arasında organik kirleticilerin yüksek genel arıtma verimliliği ile biyogaza dönüştürülmesi ve

kaynakların geri kazanılması vardır. Bununla beraber mezbaha atık suları biyolojik arıtmayı tek başına yetersiz kılan toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeler de içerebilmektedir. Bu nedenle ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak bozunmayan ve toksik bileşikler içeren mezbaha atık sularının arıtılması için alternatif olarak kullanılabilir[12,13].

2.2. Mezbaha Atık Sularının Arıtımı

Ham mezbaha atık sularının doğrudan bir su kaynağına deşarj edilmesi yüksek organik kirlilik yükü nedeniyle doğru değildir. Bu nedenle mezbaha atık sularının uygun şekilde deşarj edilmesi için ön arıtım ve daha ileri arıtmaya gereksinim duyulabilmektedir. Mezbaha atık suları yönetiminde ilk adım, atık su oluşumunun kaynağında belirlenmesi ve oluşan atık su miktarının en aza indirilmesidir. Et işleme endüstrisinde su tüketimi önemli ölçüde farklılıklar gösterse de normal bir mezbaha büyük miktarlarda temiz su tüketmekte ve tüketime yakın atık su üretmektedir[14,15].

Mezbaha atık sularının arıtılmasında; evsel atık su arıtma tesislerinde kullanılan proseslere benzer olarak ön arıtım, birincil, ikincil hatta üçüncül arıtım kullanılmaktadır. Bundan ötürü ön arıtım sonrası bu tip atık suların arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; fizikokimyasal arıtım, biyolojik arıtım, kombine arıtım yöntemleri ile ileri oksidasyon prosesleri olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca bazı bölgelerde ön arıtmaya tabi tutulan atık su sonrasında sulama suyu olarak kullanılmaktadır[16].

Arazi uygulaması genellikle tarım arazilerinin bir ön arıtım sonrası mezbaha atık suları ile sulanmasını içerir. Günümüzde bu yöntem nadiren de olsa hala kullanılmaktadır[17]. Fizikokimyasal arıtma, mezbaha atık sularının çeşitli bileşenlerine ayrılmasını koagülasyon/flokülasyon, elektrokoagülasyon ve membran teknolojileri kullanılarak kirleticilerin uzaklaştırılmasını içermektedir[18,19]. Biyolojik arıtma ise aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Aerobik sistemler, anaerobik sistemlere göre daha yaygındır. Ancak anaerobik sistemler, havalandırma üniteleri gerekmediğinden daha az karmaşık ekipman gerektirmektedir. Yine de hem aerobik hem de anaerobik sistemler avantaj ve dezavantajlarına göre diğer arıtım yöntemlerine göre daha yaygın tercih edilmektedirler[20]. İleri oksidasyon prosesleri çeşitlidir ve hidroksil radikalleri ile mezbaha atık sularında bulunan organik ve inorganik kirleticilerin bozunmasını sağlar. Son olarak kombine sistemler ise tekli proseslere kıyasla işletme ve bakım maliyetlerine göre daha yüksek bir arıtım verimi elde edilmesini sağlamaktadır[21,22].

Bu tez çalışmasında ileri oksidasyon proseslerinden fenton ve elektro-fenton yöntemleri kullanılmıştır.

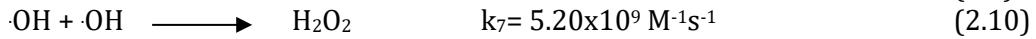
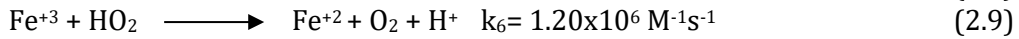
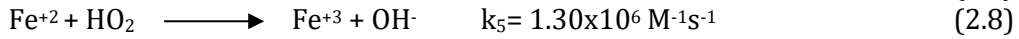
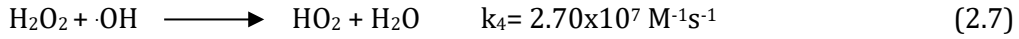
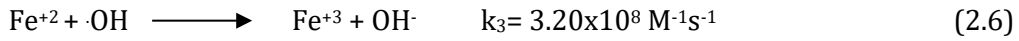
2.3. Fenton Prosesi

Fenton prosesi, 19. yüzyılın sonlarına doğru Henry J. Fenton'un tartarik asidi oksitlemek için hidrojen peroksitin demir tuzları tarafından aktive edileceğini bildirmesi ile başlamıştır. O tarihten beri fenton prosesi ile ilgili çalışmalar geniş çalışma alanı ile büyük ilgi görmektedir[23]. 1930'lu yıllarda Haber ve Weiss H_2O_2 'nin Fe tuzları tarafından katalitik olarak ayrışmasının karmaşık bir radikal zincir mekanizmasına uyduğunu belirtmiştir[24]. Fenton reaktifi 1960'ların ortalarında ortaya çıkan toksik organikleri oksitlemek için uygulanmıştır[25].

Fenton prosesinin genel olarak mekanizması, hidroksil radikallerinin Denk 2.1. de katalizör, Denk 2.2. de Fe^{+3} 'ün ara organik radikalleri ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bununla birlikte demirli iyonlar hızlı tüketilmekte olup daha sonra yeniden yüksek Fe^{+2} konsantrasyonu gerekmektedir[26,27].



Fenton oksidasyon sürecini olumsuz etkileyen reaksiyonlar da meydana gelmektedir. Bu durumda oluşan HO_2 radikalleri daha düşük bir oksitleme gücü ile karakterize edilmektedir ve organik bileşiklere karşı reaktif özelliği azalmaktadır[28,29].



Temel olarak fenton prosesi, atık su arıtımında mevcut tesislerde kolay uygulanabilirliği, nispeten ucuz kimyasallara ihtiyaç duyması ve düşük enerji maliyetleri gibi bazı önemli avantajlara sahiptir[30,31]. Ancak fenton prosesinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan ilki yüksek konsantrasyonda Fe^{+2} gerektirmesi ve bunun sonucunda çok miktarda çamur oluşumudur. Oluşan fazla çamur proses için ek maliyet oluşturmaktadır. İkinci olarak fenton reaksiyonları dar bir pH aralığında (pH 2-4) gerçekleşmektedir demir iyonları yüksek pH aralıklarında çökelebilmektedir. Üçüncüsü ise sıvı bir çözelti olan H_2O_2 'nin depolanması ve taşınması zordur[27,32]. Bu dezavantajların giderilebilmesi adına ilerleyen zamanlarda fenton prosesi elektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile geliştirilmiştir.

2.3.1. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Fenton prosesi, reaktiflerin miktarı ve oranı (H_2O_2 , Fe^{+2}), çözeltinin pH'ı, sıcaklık, süre ve kirletici gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Yine de fenton reaktifleri ve pH'ı en önemli faktörler olarak ön plana çıkmaktadır. H_2O_2 miktarı sistemde oluşacak olası $OH\cdot$ radikallerini belirlemektedir. Bu Fe^{+2} seviyesini ve farklı çalışma koşullarını takiben H_2O_2 miktarı ne kadar fazla olursa o kadar fazla OH radikali üretileceği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte H_2O_2 'nin fazla miktarı, H_2O_2 'nin OH ile reaksiyona girerek onu daha az reaktif olan HO_2 formuna dönüştürmektedir. Ayrıca Fe^{+2} , H_2O_2 'nin degradasyonu için bir katalizör görevi görür. Sonuç olarak Fe^{+2} miktarının artırılması H_2O_2 'nin önemli bir katalitik bozunmasına sebep olabilmektedir. Bununla birlikte aşırı miktardaki Fe^{+2} aynı zamanda $OH\cdot$ radikallerinin bozunmasına yol açabilir ve bu da kirletici giderim verimliliğini düşürmektedir[33,34].

2.3.1.1. pH

Fenton reaksiyonlarında pH kirleticilerin bozunmasında etkili bir parametredir[28]. Fenton prosesinde daha önceki yapılan çalışmalarda genellikle pH= 3 optimum pH olarak bulunmuştur. Düşük pH aralıklarında $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana gelmektedir ve bu nedenle daha az hidroksil radikali üretilir. Fe (II) kompleksleri oluşumu nedeniyle pH>4 olması durumunda reaksiyon hızı düşmektedir[35].

2.3.1.2. Fe (II) Konsantrasyonu

Demir iyonlarının konsantrasyonunun artması durumunda reaksiyonun parçalanma hızı artacaktır. Ancak belirli konsantrasyonun üzerinde kirleticilerin bozulma hızında azalma meydana gelecektir. Demir iyonlarının konsantrasyonunun fazla olması durumunda reaksiyon sonunda askıda katı madde miktarı artacaktır.

2.3.1.3. H_2O_2 Konsantrasyonu

Fenton prosesinde kirleticilerin bozunma hızı genellikle hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile artmaktadır[36]. Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonunun yüksek oranda artırılması durumunda ortamda bulunan fazla hidrojen peroksit hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek reaksiyondan kirletici uzaklaştırılmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Ek olarak hidrojen peroksit miktarının fazla olması reaksiyonda belirli bir miktarda kirletici giderimin ardından ters etki yaparak ortamdaki $KOİ$ miktarının artmasına

sebeptir. Ayrıca hidrojen peroksit miktarının fazla olması işletme maliyetini de artırmaktadır.

2.3.1.4. Sıcaklık

Fenton prosesinde daha önce yapılan çalışmalarda genellikle 30°C'de çalışılmış olup 10°C'den 40°C'ye kadar kirletici bozunma verimliliğinde pek değişim olmadığı görülmüştür[34]. 40°C'nin üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene ayrışmasının artması nedeni ile soğutma işlemi yapılması gerekmektedir[37].

2.3.1.5. Kirletici Konsantrasyonu

Kirletici konsantrasyonu, fenton reaksiyon verimini etkileyen faktörlerden biridir. Kirletici konsantrasyonu yüksek olan bazı endüstriyel atık sularda reaksiyon öncesi seyreltme işlemi yapmak gerekmektedir.

2.3.2. Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Fenton prosesinin avantajları:

- Demir ve hidrojen peroksit gibi kimyasalların diğer kimyasallara göre daha ucuz olması
- Kolay uygulanabilir ve basit işletme yönteminin olması
- Yüksek oranda kirletici giderimi sağlaması
- Hidrolik bekleme süresinin kısa olması

olarak sıralanmaktadır.

Fenton prosesinin dezavantajları ise:

- Reaksiyon sonunda oluşan çamur miktarının fazla olması
- Oluşan çamurun bertaraf maliyeti
- Kullanılan kimyasalların taşınmasının ve depolanmasının zorluğu
- Köpük oluşumudur.

2.4. Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-fenton prosesi genel olarak fenton reaksiyonu için kullanılan kimyasallardan birini veya her ikisini de yerinde üretmek için kullanılan elektrokimyasal reaksiyonları içermektedir[38-40]. Fenton prosesine ilave olarak elektro-fenton reaksiyonları aşağıdaki gibi dört gruba ayrılır.

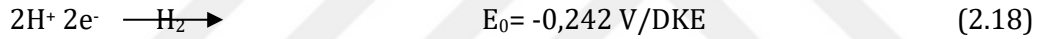
- Bir anot ve bir katot elektrot kullanılarak, sırasıyla hidrojen peroksit ve demir iyonu reaksiyona girerek elektro-fenton süreci başlar.
- Çözeltiye ek olarak hidrojen peroksit eklenirken, anot tarafından demir iyonu üretilir.
- Çözelti içerisinde katot elektrotu kullanarak hidrojen peroksit üretilirken çözeltiye harici olarak demir iyonları eklenir.
- Bir elektrolitik hücrede fenton reaktifi kullanılarak ve katot üzerindeki demir iyonlarının indirgenmesi yolu ile sırasıyla hidroksil radikalleri ve demir iyonları oluşmaktadır.

Elektro-fenton prosesinde anot ve katot hücrelerde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Katotta Gerçekleşen Reaksiyonlar



Ayrıca katot bölmesinde H_2 çıkışı da gerçekleşmektedir.

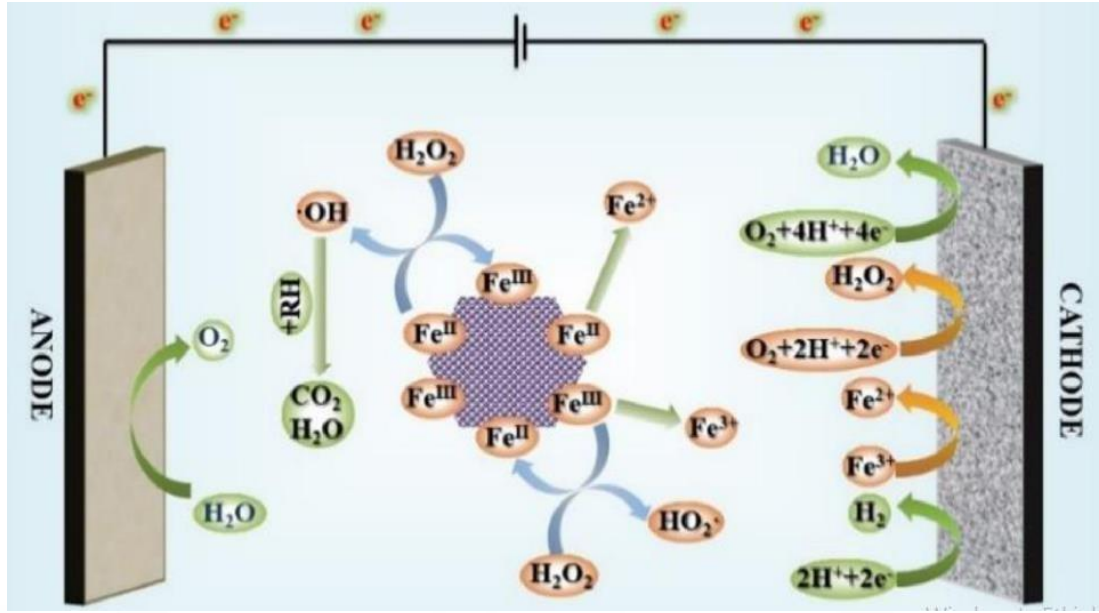


Anotta Gerçekleşen Reaksiyonlar

Anot hücresinde suyun oksidasyonu sonucunda O_2 gazı üretilmektedir.



Sistemde kullanılan oksijen büyük oranda bu reaksiyonlar sonucunda oluşan oksijenden sağlanır. Elektro-fenton prosesinde anot ve katot hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil.2.2. EF prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar

2.4.1. Elektro-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Klasik fenton prosesine benzer olarak pH, sıcaklık, H_2O_2 gibi parametrelerin yanı sıra akım yoğunluğu ve elektrotlar arası mesafe de elektro-fenton prosesini etkilemektedir.

2.4.1.1. pH

Elektro-fenton prosesinde de klasik fenton prosesinde olduğu gibi genellikle pH 2-4 aralığında çalışılmaktadır. Düşük pH değerlerinde daha fazla $\cdot OH$ radikalleri oluşmaktadır bu da reaksiyon verimini artırmaktadır. pH 4'ten yüksek değerlerde hidrojen peroksitin, çözelti içerisinde kararsız olması kolayca çözünebilmesine, ortamda oksijen ve su olarak ayrışmasına sebep olmaktadır. Bu durumda H_2O_2 'nin oksidasyon verimi giderek azalmaktadır[41].

2.4.1.2. Sıcaklık

Elektro-fenton prosesinde çalışma sıcaklığındaki artış reaksiyon hızını artırmakla birlikte $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunu ve kirletici maddelerin bozunmasını da artırmaktadır. Ancak yine klasik fenton prosesinde olduğu gibi sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkması, hidrojen peroksitin etkili oksidasyon veriminden yararlanma oranını azaltmaktadır. Bu durum da reaksiyon verimini giderek düşürmektedir. Elektro-fenton prosesinde optimum çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 30 °C olarak bulunmuştur[42,43].

2.4.1.3. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

H₂O₂ konsantrasyonu fenton prosesinde olduğu gibi elektro-fenton prosesinde de etkin bir rol oynamakta ve oksidasyon işleminin önemli bir maliyetini oluşturmaktadır[44]. H₂O₂ konsantrasyonunun artması ile parçalanma hızı da artacaktır. Aşırı miktarda H₂O₂ konsantrasyonu °OH radikalleri ile reaksiyona girerek kirleticilerin bozunmasını olumsuz yönde etkilemektedir. İlave olarak H₂O₂ artışı hem fenton prosesinde hem de elektro-fenton prosesinde reaksiyona girişim yaparak KOİ artışına neden olmaktadır[42].

2.4.1.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Elektro-fenton prosesinde akım yoğunluğunun artması ile ortamda üretilen H₂O₂ miktarı artacaktır bu da kirletici bozunma hızını doğrudan artırmaktadır. Ancak yüksek uygulanan akım yoğunluğunda bu durum işletme maliyetini de otomatik olarak artıracaktır.

2.4.1.5. Elektrotlar Arası Mesafe

Elektrotlar arası mesafe elektro-fenton prosesinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte elektrotlar arası mesafenin yakın olması reaksiyon verimini artırmaktadır. Bu değişimin sebebi muhtemelen elektrostatik etkilerin elektrotlar arası mesafeye bağlı olmasıdır. Bu mesafenin artması durumunda reaksiyon sırasında oluşacak flokların artması da olası çamur miktarını artırmaktadır[45].

2.4.2. Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektro-fenton prosesinin avantajları:

- Reaksiyon hemen başlatılabilir.
- H₂O₂'nin ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir olması taşıma, nakliye ve depolama gibi durumları ortadan kaldırır.
- Fe⁺² katot hücresinde tekrardan üretilebilir.
- Çamurların çökme karakteristikleri oldukça iyidir.
- Üretim prosesi normal sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir.
- Hidroksil radikallerinin kontrollü üretimi söz konusudur.

Elektro-fenton prosesinin dezavantajları:

- H₂O₂ katot ara yüzeyinde depolanabilir ve kısmen bozunma olabilir.
- Potansiyel korozyon problemleri vardır.

- Anot ve katot hücrelerinde meydana gelen gaz kabarcıkları oluşan çamurun çökme zamanını artırır.
- Köpük oluşumu söz konusu olabilmektedir.
- Yüksek konsantrasyonlarda protonlar ve elektronlar birbirleri ile yarışarak hidrojen gazı açığa çıkarırlar.

2.4.3. Faraday Kanunu

Elektrolitik reaksiyonlar diğer heterojen reaksiyonlardan, hızının doğrudan akımla orantılı olması yönü ile farklılık göstermektedir. Kullanılan elektrik enerjisi ile yapılan kimyasal iş arasındaki ilişkiyi veren Faraday kanununa göre bir çözeltilerden 1 Faraday'lık (96500 Coulomb) akımın geçmesi ile katot hücresinde bir ekivalent-g madde açığa çıkmaktadır. Faraday kanununa göre bir çözeltilerden akım geçirildiğinde belli bir süre sonunda katotta toplanan ağırlık akımla doğru orantılıdır. Akımın 2 kat artırılması ile katotta toplanan ağırlık da 2 kat artmaktadır. Sabit bir akımda ise katotta toplanan ağırlık miktarı elektroliz süresi ile orantılıdır. Sürenin 2 kat artması ile katotta toplanan ağırlıkta 2 kat artmaktadır.

Faraday kanununa göre, elektrot üzerinde toplanan (veya çözünen) herhangi bir madde miktarı;

$$m = W \times I \times t / n \times F \quad (2.20)$$

m= Elektrot üzerinde toplanan madde miktarı (g)

W= Toplanan maddenin atom ağırlığı

I= Akım şiddeti (amper)

t= Süre (saniye)

n= Toplanan maddenin değerliliği

F= Faraday Sabiti (96500 J)[46,47].

2.4.4. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesleri İle İlgili Daha Önceki Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri sıklıkla kullanılmakta olup bu proseslerden fenton ve elektro-fenton oksidasyon yöntemleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Aşağıda bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Sumita ve Seema 2020 yılında kireç oranı yüksek ve yoğun renk ve kirliliğe sahip kombine endüstriyel atık suların arıtımı için foto-kataliz ve fenton yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Foto-kataliz yöntemi ile KOİ ve renk de sırası ile % 5 ve % 10 giderim verimi sağlanırken bu durum fenton prosesin de %72 ve % 80 oranında gerçekleşmiştir[48].

Eva ve diğ. 2021 yılında hala arıtımı konusunda etkin bir çözümü olmayan zeytin yağı üretiminden kaynaklı kara suyun arıtımı için koagülasyon prosesi ile entegre fenton prosesini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada tek bir koagülant ile % 15 KOİ giderimi sağlanırken fenton

prosesi ile entegre edildikten sonra KOİ giderim verimi % 50 seviyelerine yaklaşmıştır. Fenton prosesinde çalışma koşulları; pH 3, 4 g/L H₂O₂ ve 2 g/L Fe⁺² olarak gerçekleşmiştir[49].

Tony ve diğ. 2016 yılında çamaşırhaneden kaynaklanan gri suyun arıtımında fenton prosesini kullanmışlardır. Fenton prosesinde; 40 mg/L Fe⁺², 400 mg/L H₂O₂ dozlaması ile pH 3'te 15 dakikalık reaksiyon sonunda % 95 KOİ giderimi elde edilmiştir[50].

Odabaşı ve diğ. 2017 tarafından yapılan çalışmada fenton ve foto-fenton prosesleri kullanılarak aspirinin atık sudan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Optimum Fe⁺², H₂O₂ konsantrasyonlarını belirlemek için farklı pH değerlerinde(3-3,5-4), oda sıcaklığında 120 dakikalık deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak %83,91 KOİ ve %57,52 TOK giderimi elde etmişlerdir[51].

Ramesh ve diğ. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada tekstil atık sularının arıtılmasında biyolojik arıtma sonrasında fenton prosesi kullanılarak renk ve KOİ giderimi çalışılmıştır. Araştırmada 25-75 mg/L Fe⁺² ve 125-750 mg/L H₂O₂ değişen konsantrasyonlar da çalışılmış olup % 75 KOİ ve % 94 renk giderim verimleri sağlanmıştır[52].

Değirmenci ve arkadaşları 2013 yılında yüksek oranda organik madde içeren endüstriyel bir atık suyun arıtılmasını fenton oksidasyon prosesi ile araştırmışlardır. Çalışmada fenton prosesi ile KOİ giderim verimini artırmak için Fe⁺² ve H₂O₂ konsantrasyonları ve pH parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda pH, Fe⁺² ve H₂O₂ dozları sırası ile 4, 1,61 g/L ve 10 g/L olarak belirlenmiş olup KOİ giderim verimi % 88 olarak bulunmuştur[53].

Davernejad ve diğ. 2017 yılında yaptıkları çalışmada küçük baş hayvanların kesiminden kaynaklanan atık suların elektro-fenton prosesi ile arıtılmasını incelemişlerdir. Çalışmada parametreler farklı değerlerde çalışılarak optimizasyon yapılmış olup optimum koşullar pH 4,38, H₂O₂/Fe⁺² oranı 3,73 ve akım yoğunluğu 47,07 mA/cm² olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda % 92 KOİ ve % 88 renk giderim verimleri elde edilmiştir[54].

Gabriel ve diğ. tarafından 2018, lignin geri kazanımı yapan bir kağıt fabrikasından kaynaklanan atık suların arıtılmasında elektro-fenton prosesini kullanmışlardır. Elektro-fenton prosesinin optimum koşullarında (132,5 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,10 mM H₂O₂ dozajı ve 40 °C sıcaklık) yapılan çalışmada % 74'lük bir KOİ giderim verimi elde etmişlerdir[55].

Duha ve Kamal 2020, sentetik atık suda paraklorofenolün bozunmasını elektro-fenton yöntemi ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmada katot elektrot olarak karbon keçe, anot elektrot olarak ise metal oksitler kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmasında demir iyonları konsantrasyonu 0,1-1 mM, pH 1-5, akım yoğunluğu 100-500 mA/cm² ve süre 15-120 dk. olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak optimum şartlar altında % 86,4'lük bir kirletici bozunma verimi gözlenmiştir[56].

Carmina ve diğ. 2019, süt ürünleri üretiminde oluşan atık suların arıtılması için elektro-fenton ve elektrokoagülasyon prosesleri kullanılmıştır. Titanyumun elektrot olarak kullanıldığı proseslerde elektro-fenton elektrokoagülasyona göre laktik asit bakterilerinin uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu görülmüştür[57].

Zainab ve Ammar 2019, fenolitik bir atık suyun elektro-fenton prosesi ile arıtılmasını incelemişlerdir. Yapılan optimizasyon çalışmasında grafit elektrot kullanılarak 2-8 mA/cm² akım yoğunluğu, 0.05-0,4mM Fe⁺² konsantrasyonu, 1-6 saat reaksiyon süresi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 6 saat reaksiyon süresi sonunda 8mA/cm² akım yoğunluğunda 0.4 mM Fe⁺² dozajı ile KOİ gideriminde % 88,01 verim elde etmişlerdir[58].

Davernajed ve diğ. 2014, petrokimyasal endüstrisinden kaynaklanan atık sulardan renk ve KOİ giderimi için demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektro-fenton prosesi kullanmışlardır. Çalışma sonucunda alüminyum elektrotun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi sırası ile % 53,94 ve % 67,35, demir elektrotun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi sırası ile % 67,3 ve % 71,58 olarak bulunmuştur[59].

Diaw ve diğ. 2020, tarafından yapılan çalışmada, sulardan herbisit monolinuronunun (MLN) uzaklaştırılması için platin (Pt) ve bor katkılı elmas elektrot (BDD) ile elektro-fenton prosesi uygulanmıştır. Çalışmada düşük enerji tüketimli BDD elektrot ile sudan % 98 oranında MLN uzaklaştırması gerçekleştirilmiştir[60].

Coşkun ve diğ. 2016, yaptıkları çalışmada mezbaha atık sularının arıtılmasını membran proseslerle gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada KOİ giderim verimi nanofiltrasyon için % 90 ters osmoz için ise % 97,4 gibi yüksek verim elde etmişlerdir[61].

Tong ve diğ. 2018, gelişmiş bir biyolojik proses yöntemi ile mezbaha atık sularından KOİ, TN ve TP uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışma sonucunda KOİ, TN ve TP giderim verimleri sırası ile % 97, % 90,38 ve % 90,1 olarak bulunmuştur[62].

Kobyay ve diğ. 2006, yapılan çalışmada kümes hayvanları kesimhane atık suyuna elektrokoagülasyon prosesi uygulanmıştır. Araştırmacıların demir ve alüminyum elektrotları denedikleri çalışmada alüminyum elektrot ile %93'lük KOİ giderim verimi sağlarken, demir elektrot ile %98'lik yağ-gres giderim verimi elde edilmiştir. [63].

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada Mersin ilinde faaliyet gösteren mezbaha tesisinden alınan atık su numuneleri (Şekil 3.1.) materyal olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Mezbaha tesisinden alınan atık su

Çalışmada kullanılan cihazlar Tablo 3.1.'de çalışmada kullanılan kimyasallar ise Tablo 3.2.'de verilmiştir.

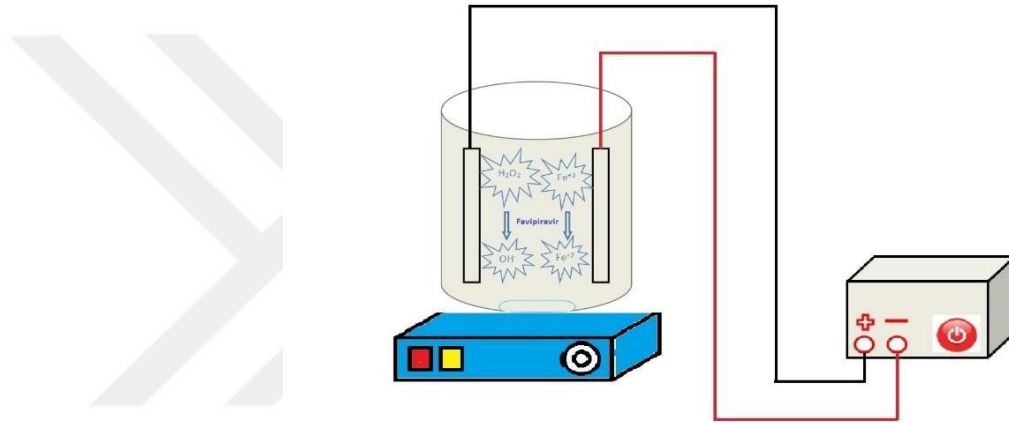
Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Adı	Markası
Hassas Terazı	
DC Güç Kaynağı	INSTEK
Buzdolabı	Vestel
Otomatik Pipet	Acura
Manyetik Karıştırıcı	İSO Lab
pH metre	Hanna
Santrifüj	HETTİCH/MİCRO 22 R
Spektrofotometre	HACH LANGE DR 3900
COD reaktörü	Hanna

Tablo 3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Adı	Markası
Hidrojen Peroksit	Merck
Sülfürik Asit	Merck
Sodyum Hidroksit	Lab Marker
Potasyum Dikromat	Merck
n Hegzan	Merck
Demir Amonyum Sülfat	Merck
Fenantrolin Monohidrat	Lab Marker
Hidroklorik Asit	Merck

Elektro-fenton prosesinde Fe, BDD, Çelik ve Pt elektrotlar kullanılmıştır. Fe, Çelik ve Pt elektrot boyutları 8 cm x 5 cm'dir. Elektro-fenton şematik gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

**Şekil 3.2.** Elektro-fenton prosesinin şematik gösterimi

3.2. Metod

3.2.1. Fenton Prosesi

Çalışmada pH, Fe^{+2} miktarı ve H_2O_2 konsantrasyonu ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemleri, jar testi düzeneğinde 500 ml hacimde 2 saat reaksiyon sürecinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin asidik koşullara getirilmesi için 1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH istenilen değere (2-4 aralığında) ayarlandıktan sonra sırasıyla belirli konsantrasyonlarda Fe^{+2} (20-80 mg/L) ve H_2O_2 (300-1200 mg/L) dozlamaları yapılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca 15, 30, 45, 60 ve 120. dakikalarda numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin pH değerlerinin 1 M NaOH ile 8,5-9 arasına getirilmiş ve reaksiyon durdurularak 30 dakika çökmeye bırakılmıştır. Çökme işlemi gerçekleştikten sonra numunelerin duru fazından 10 ml numune alınarak H_2O_2 kalıntılarının KOI analizine girişim yapmasını engellemek

amacı ile su numunesine 0,05 g MnO_2 eklenmiştir. Daha sonra her numune için KOI, renk ve yağ-gres analizleri yapılmıştır.

3.2.1.1. pH Optimizasyonu

Daha önceki yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda fenton prosesinin en iyi arıtım veriminin pH 2-4 arasında olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmada da başlangıç pH'ları 2-2,5-3-3,5-4 olarak belirlenmiş, 60 mg/L Fe^{+2} ve 600 mg/L H_2O_2 sabit konsantrasyonlarında 120 dk. reaksiyon süresince çalışılmış olup belirli sürelerde numuneler alınmıştır.

3.2.1.2. Fe^{+2} Optimizasyonu

Optimum pH belirlendikten sonra, 20-40-60 ve 80 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonlarında 600 mg/L H_2O_2 sabit konsantrasyonunda ve 120 dk. reaksiyon süresince çalışmalar gerçekleştirilmiş olup optimum Fe^{+2} konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.1.3. H_2O_2 Optimizasyonu

pH ve Fe^{+2} konsantrasyonunun belirlenmesinden sonra H_2O_2 konsantrasyonu optimizasyonunun gerçekleştirilmesi amacıyla 300-600-900 ve 1200 mg/L konsantrasyonlarda 120 dk. reaksiyon süresince çalışmalar gerçekleştirilmiş olup optimum H_2O_2 konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.2.2. Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-fenton ile ilgili çalışmalarda; elektrot çifti, pH, akım ve H_2O_2 konsantrasyonu optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemleri elektro-fenton reaktörü düzeneğinde 500 ml atık su numunesi hacminde 2 saat reaksiyon sürecinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin asidik koşullara getirilmesi için 1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH istenilen değere ayarlandıktan sonra sırasıyla belirli konsantrasyonda H_2O_2 dozlaması yapılmış ve elektrot çiftleri bağlanarak sistem çalıştırılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca 15, 30, 45, 60 ve 120. dakikalarda numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin pH değerleri 1 M NaOH ile 8,5-9 arasına getirilmiş ve reaksiyon durdurularak 30 dk. çökelmeye bırakılmıştır. Çökme işlemi gerçekleştikten sonra numunelerin duru fazından 10 ml numune alınarak H_2O_2 kalıntılarının KOI analizine girişim yapmasını engellemek amacı ile 0,05 g MnO_2 ile karıştırılmıştır. Daha sonra her numune için KOI, renk ve yağ-gres analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1. Elektrot Çifti Optimizasyonu

Optimum elektrot çiftinin belirlenmesi için Fe-Fe, Fe-BDD, Fe-Paslanmaz Çelik ve Fe-Ti çiftleri kullanılmıştır. Optimizasyon sürecinde pH 2,5, 0,5 A akım ve 600 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak 120 dk. reaksiyon süresince optimum elektrot çifti belirlenmiştir.

3.2.2.2. pH Optimizasyonu

Elektro-fenton prosesinde de fenton prosesinde olduğu gibi optimum pH çalışmaları 2-4 arasında gerçekleştirilmiştir. pH çalışmaları 2-2,5-3-3,5 ve 4'te gerçekleştirilip diğer parametreler optimum elektrot çifti, 0,5 A akım ve 600 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak 120 dk. reaksiyon sonunda optimum pH belirlenmiştir.

3.2.2.3. Akım Optimizasyonu

Elektro-fenton prosesinde çalışılacak olan akımın belirlenmesi için 0,5-0,75-1 ve 1,25 A akım değerlerinde çalışılmış olup, daha önce belirlenen optimum elektrot çifti, optimum pH ve H₂O₂ konsantrasyonu 600 mg/L sabit tutularak 120 dk. reaksiyon sonunda optimum akım belirlenmiştir.

3.2.2.4. H₂O₂ Optimizasyonu

Daha önceki optimizasyon çalışmaların da elde edilen optimum elektrot çifti, pH ve akım değerleri sabit tutularak 300-600-900 ve 1200 mg/L konsantrasyonlarda 120 dk. reaksiyon sonunda optimum H₂O₂ konsantrasyonu belirlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan atık su Mersin ilinde bulunan bir mezbaha tesisinden alınmış olup atık su numunelerinin pH, elektriksel iletkenlik, KOI, renk ve yağ-gres değerleri ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Atık su özellikleri.

Parametre	Değer
pH	5,80-6,21
Elektriksel iletkenlik (ms/cm)	1,92-2,08
KOI (mg/L)	3590-6860
Renk (Pt-Co mg/L)	1250-1780
Yağ-gres (mg/L)	180-280

Çalışma boyunca yapılan her deney öncesi tüm atık suyun giriş özelliklerine bakılmış olup değerlerdeki farklılıklar suyun bekleme süresinden kaynaklanmaktadır. Atık suyun kirlilik yükü temin edildiği tesisten tesise göre farklılık göstermekte olup bu durumda seyreltme faktörü oldukça önem arz etmektedir. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalara göre mezbaha atık suların da KOİ miktarı genellikle 3000 mg/L ile 15000 mg/L arasında değişmektedir. Yağ-gres parametresi de yine tesise göre, kesimi yapılan hayvanlara göre farklılık göstermekte olup 120 mg/L’den 400 mg/L’ye kadar çıkmaktadır[54,55].

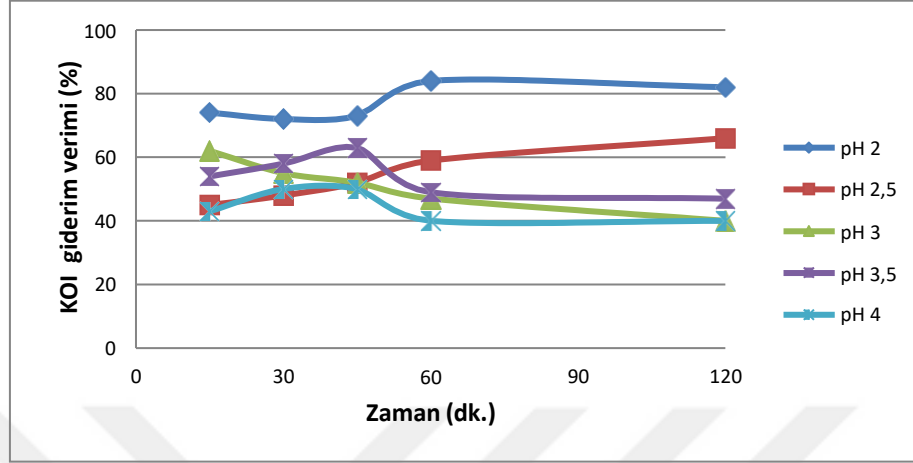
4.1. Fenton Prosesi İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları

Fenton prosesi ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; arıtma verimi üzerine Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

4.1.1. Arıtma Verimine pH’nın Etkisi

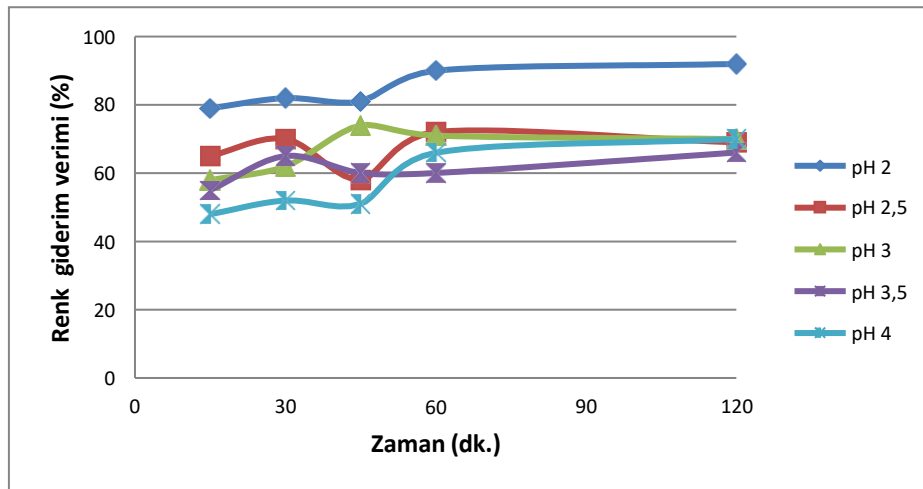
Fenton prosesinin giderim veriminde pH son derece önemli bir parametredir. pH’nın düşük olması fenton prosesinde giderim verimini artırır. Çünkü hidroksil radikallerinin oksidasyon yetenekleri düşük pH aralıklarında oldukça yüksektir [58]. Bu çalışma mezbaha endüstrisi atık suyunda fenton prosesi ile asidik koşullarda (pH 2-4) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak pH’nın KOI, renk ve yağ-gres parametrelerinin giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te verilmiştir. pH optimizasyonu çalışmasında 60 mg/L Fe^{+2} ve 600 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında atık suyun pH’sı asidik koşullarda (2-2,5-3-3,5-4) gerçekleştirilmiştir.

Atık suda KOI giderim verimleri Şekil 4.1’de gösterilmiş olup pH 2’de 60. dakika sonunda %85 civarında iken diğer pH 2,5’te KOI giderim verimi % 70 olup daha sonraki yapılan pH 3-3,5-4’te KOI giderim verimi %40 ile %63 arasında değiştiği görülmüştür.



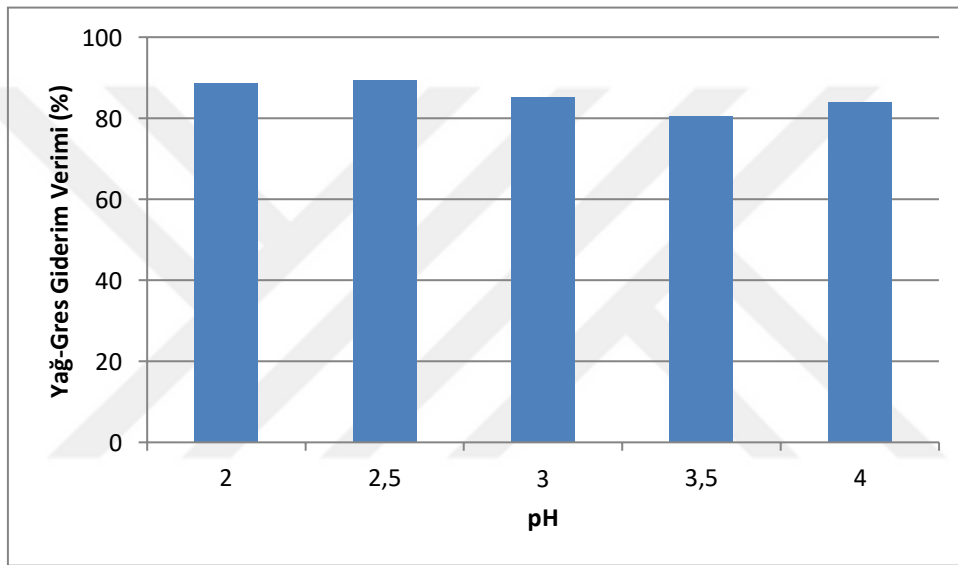
Şekil 4.1. pH'nın KOI giderimi üzerine etkisi (H_2O_2 derişimi: 600 mg/L, Fe^{+2} derişimi: 60 mg/L)

Renk giderim verimleri ise pH 2’de %92 değerine ulaşırken diğer pH değerlerinde %74’ü geçmediği Şekil 4.2.’de görülmektedir. Yağ-gres giderim verimi ise hemen hemen tüm pH aralıklarında % 80’in üzerinde olup Şekil 4.3’te gösterilmiştir. pH 2 ve pH 2,5 değerlerinde % 89 ile maksimum giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada optimum pH 2 olarak belirlenmiştir. Bu durum fenton prosesinin düşük pH aralıklarında etkili olduğunu gösterip daha önce yapılan fenton çalışmalar ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Duman tarafından 2006 yılında fenton prosesinin pH çalışma aralığının 2-3,5 arasında etkili olduğunu göstermiştir[64].



Şekil 4.2. pH'nın renk giderimi üzerine etkisi (H_2O_2 derişimi: 600 mg/L, Fe^{+2} derişimi: 60 mg/L)

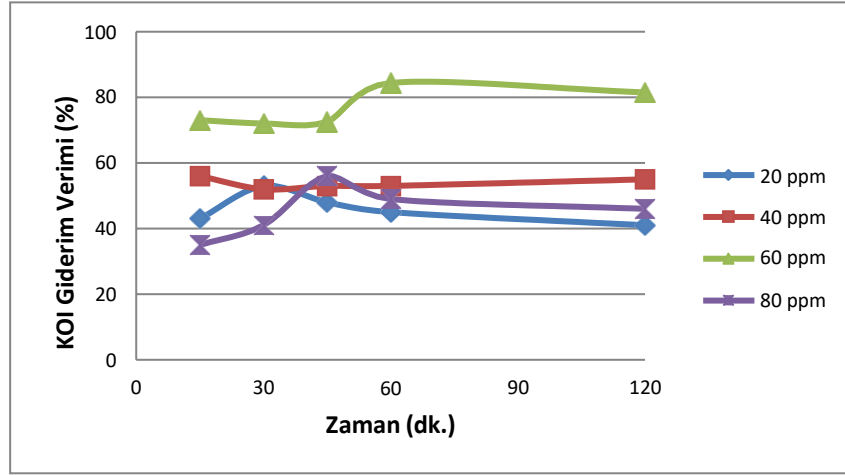
Fenton prosesinin düşük pH'larda yüksek giderim verimine sahip olması Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} floklarına dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi ile açıklanmaktadır [65]. pH değerinin 3,5'tan düşük olması durumunda Fe^{+2} ve H_2O_2 daha kararlı haldedir. pH 3,5'tan büyük olduğu zaman ise Fe^{+2} ve H_2O_2 kararsız halde olup Fe^{+2} demir hidroksil grupları meydana getirir. H_2O_2 ise oksitleme kapasitesi azaldığı için kararsız hale gelmektedir[66]. Hem daha önceki yapılan çalışmalar da görüldüğü üzere hem de yapılmış olan bu çalışmada fenton prosesinde KOİ ve renk giderim verimlerinin düşük pH değerlerinde daha yüksek olduğu görülmektedir[35]. Ancak bir tek yağ-gres giderimin de pH 4 değerlerinde de % 80 civarında giderim olduğu Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. pH'nın yağ-gres giderimi üzerine etkisi (H_2O_2 derişimi: 600 mg/L, Fe^{+2} derişimi: 60 mg/L)

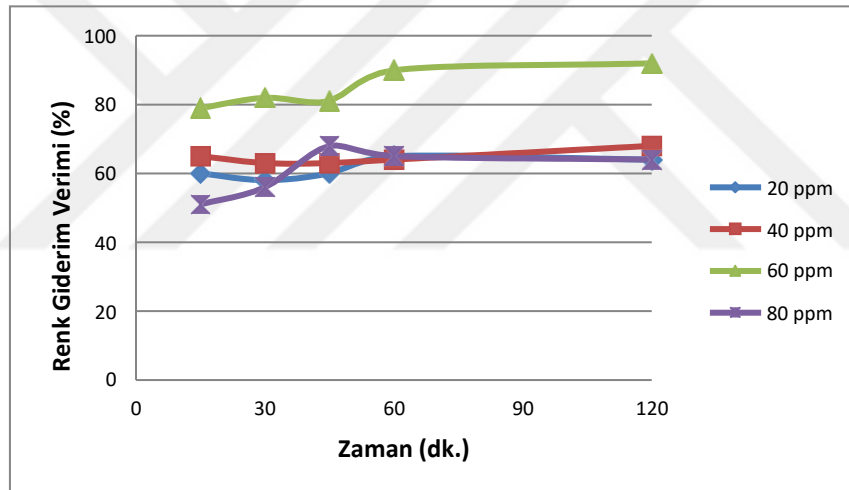
4.1.2. Arıtma Verimine Fe^{+2} Konsantrasyonunun Etkisi

Fe^{+2} konsantrasyonunun, KOİ, renk ve yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi bu çalışmada pH 2'de, 600 mg/L H_2O_2 konsantrasyonu ve 20-80 mg/L arası Fe^{+2} konsantrasyonlarında incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Fe^{+2} konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. 2sareaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi 20, 40, 60 ve 80 mg/L konsantrasyonlar da sırasıyla % 42, % 58, % 84 ve %50'dir.



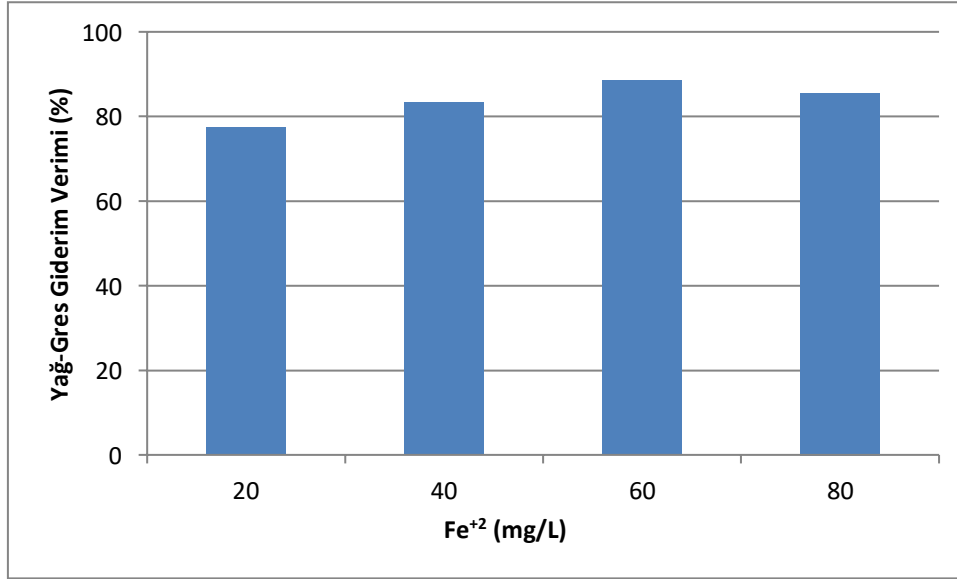
Şekil 4.4. Fe^{+2} konsantrasyonunun KOI giderimi üzerine etkisi (pH:2, H_2O_2 derişimi: 600 mg/L)

Fe^{+2} konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Renk giderim verimi ise yine aynı konsantrasyonlar için sırasıyla % 65, %70, % 92 ve % 64'tür.



Şekil 4.5. Fe^{+2} konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisi (pH:2, H_2O_2 derişimi: 600 mg/L)

Fe^{+2} konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Yağ-gres giderim verimleri ise 60 ve 80 mg/L değerlerinde birbirine oldukça yakındır. Düşük konsantrasyonlar da ise yağ-gres giderim verimi biraz daha düşüktür. Yağ-gres giderim verimi ise yine sırası ile % 77,27 % 83,3 % 88,57 ve % 85,58 olarak bulunmuştur.

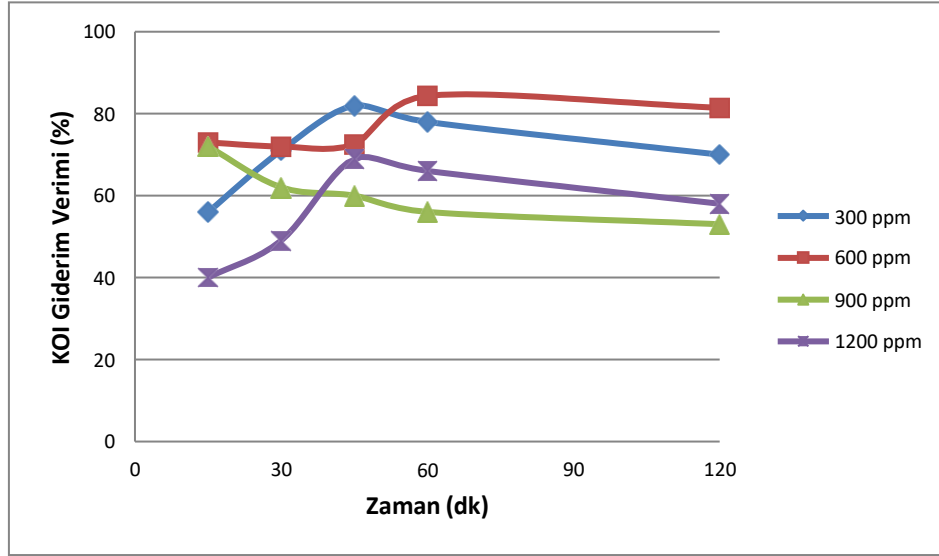


Şekil 4.6. Fe²⁺ konsantrasyonunun yağ-gres giderimi üzerine etkisi (pH:2, H₂O₂ derişimi: 600 mg/L)

Ayrıca çalışmada reaksiyon süresi de incelendiğinde 30.dk'dan sonra giderim verimleri artmakta olup özellikle 45.dk'dan sonra artarak 120.dk sonunda sonuçlarda da görüldüğü üzere Fe²⁺konsantrasyonu 60 mg/L'ye kadar KOİ, renk ve yağ-gres giderim verimleri artış göstermekte olup 80 mg/L'de ise azalmıştır. Bu azalmanın sebebi atık suda 60 mg/L Fe²⁺ de redoks reaksiyonları ve koagülasyon sürecinin tamamlanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Fe²⁺ konsantrasyonunun yüksek olması su içerisinde askıda katı madde miktarının artmasına da sebep olacağından kirlilik yükünü artırabilir. Bu nedenle çalışmada kullanılacak optimum Fe²⁺ miktarının doğru belirlenmesi oldukça önemlidir. Çalışmada maksimum verim 120.dk'da 60 mg/L Fe²⁺ de elde edilmiştir.

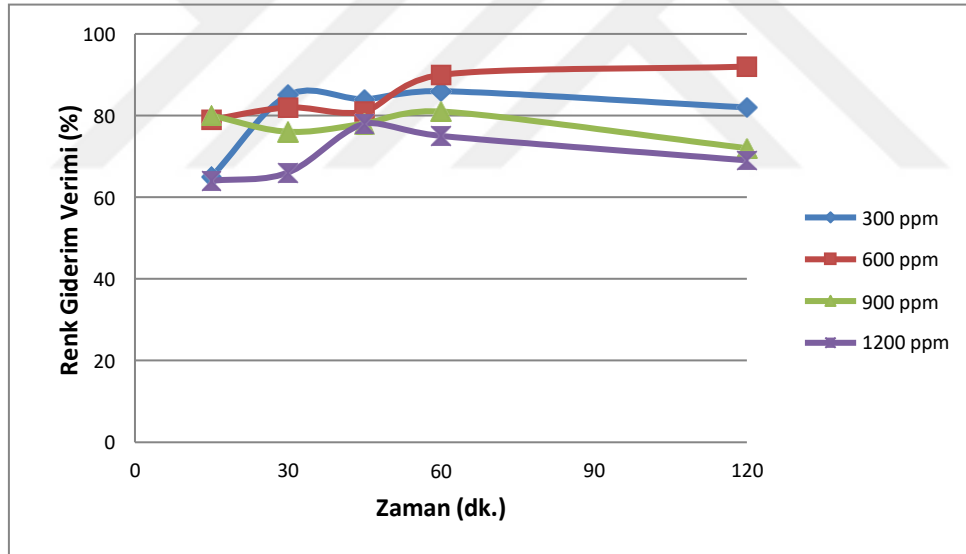
4.1.3. Arıtma Verimine H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Bu kısımda, H₂O₂ konsantrasyonunun, KOİ, renk ve yağ-gres giderim verimleri üzerine etkisi bu çalışmada pH 2 ve 60 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonunda ve 300-600-900-1200 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmış ve fenton prosesi için optimum H₂O₂ konsantrasyonu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 2sareaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi 300, 600, 900 ve 1200 mg/L konsantrasyonlar da sırasıyla % 70, % 84, % 55 ve % 60'tır.



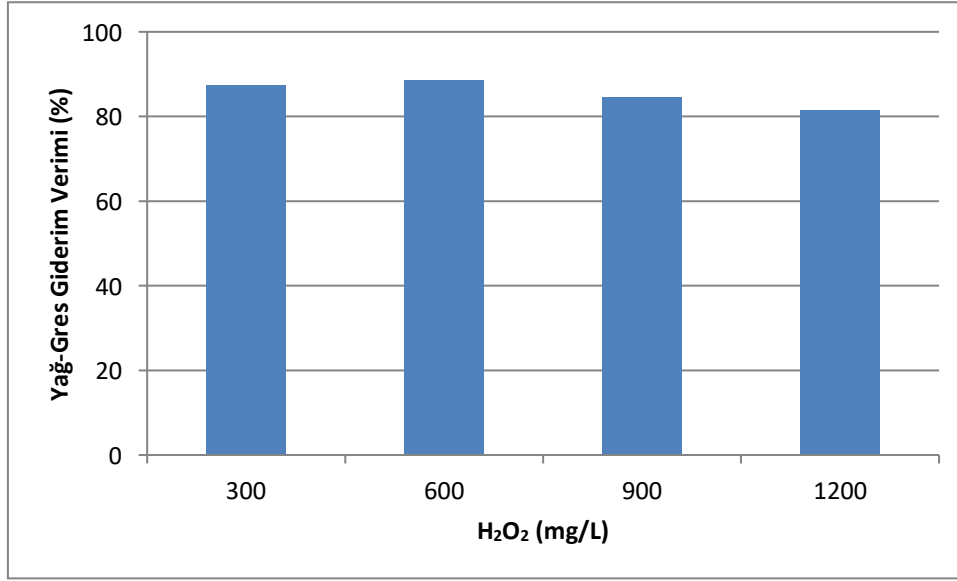
Şekil 4.7. H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi (pH:2, Fe⁺² derişimi: 60 mg/L)

H₂O₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Renk giderim verimi ise yine aynı konsantrasyonlar için sırasıyla % 82, %92, % 72 ve % 70'tir.



Şekil 4.8. H₂O₂ konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisi (pH:2, Fe⁺² derişimi: 60 mg/L)

H₂O₂ konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise Şekil 4.9'da verilmiştir. Yağ-gres giderim verimi ise tüm konsantrasyonlar için birbirine oldukça yakındır ancak 600 mg/L'de az da olsa diğerlerine oranla daha yüksektir.



Şekil 4.9. H₂O₂ konsantrasyonunun yağ-gres giderimi üzerine etkisi (pH:2, Fe⁺² derişimi: 60 mg/L)

H₂O₂ konsantrasyonunun yüksek tutulması kirleticilerin parçalanma hızını artırmakta ve KOİ giderim verimine de etki etmektedir. Ancak bir noktadan sonra gerekenden fazla olan H₂O₂ hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek oksidasyon verimini olumsuz yönde etkilemektedir[66]. Yapılan çalışmada da H₂O₂ 600 mg/L konsantrasyona kadar KOİ ve renk gideriminde artış gösterirken 900 ve 1200 mg/L konsantrasyonlarında düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir.

KOİ, renk ve yağ-gres giderim verimleri incelendiğinde 600 mg/L H₂O₂ konsantrasyonu optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

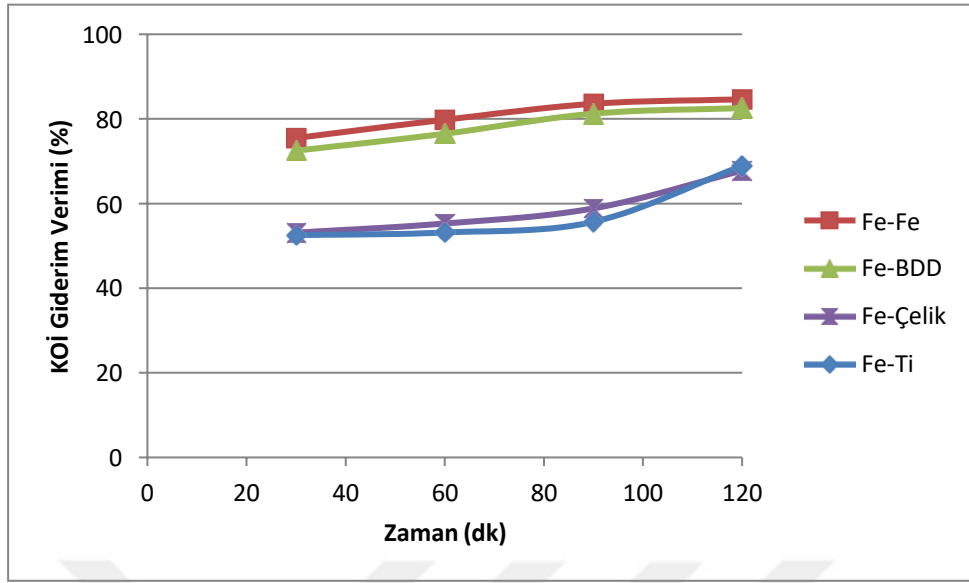
4.2. Elektro-Fenton Prosesi İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları

Elektro-fenton prosesi ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; arıtma verimi üzerine elektrot çifti, pH, akım ve H₂O₂ konsantrasyonu parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

4.2.1. Arıtma Verimine Elektrot Çiftinin Etkisi

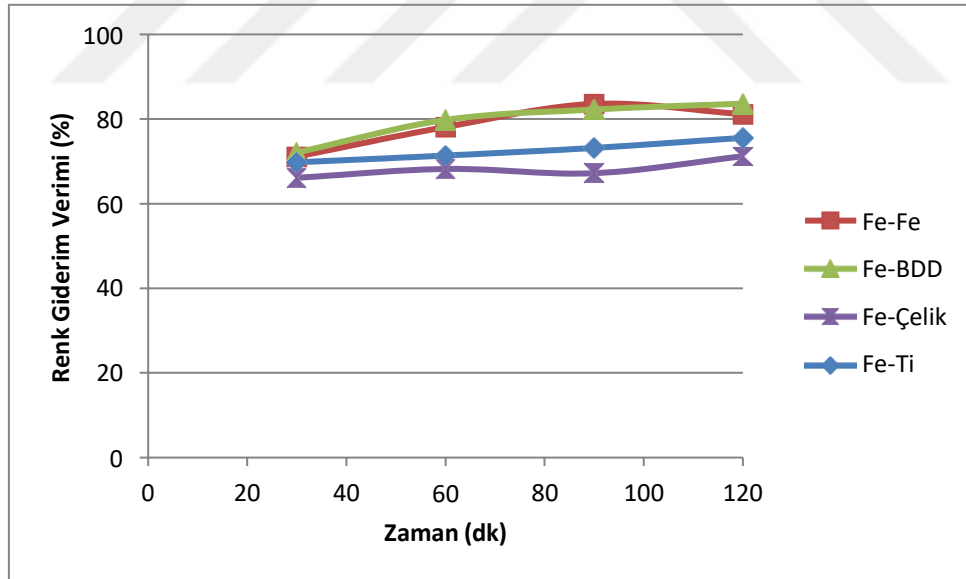
Elektro-fenton prosesinin arıtma veriminde elektrot çifti son derece önemli bir parametredir. Elektrot çiftinin uygun olmaması durumunda reaksiyon sırasında elektrotların fazla çözünmesi gibi istenmeyen durumlar oluşabilir.

Çalışmada optimum elektrot çiftinin belirlenmesi için tüm çalışmalarda anot olarak Fe kullanılmıştır. Fe-Fe, Fe-BDD, Fe-Çelik ve Fe-Ti çiftleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların KOİ giderim verimi üzerine etkisi sırası ile % 84,65 % 82,58 % 67,75 ve % 68,88 olarak bulunmuş Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



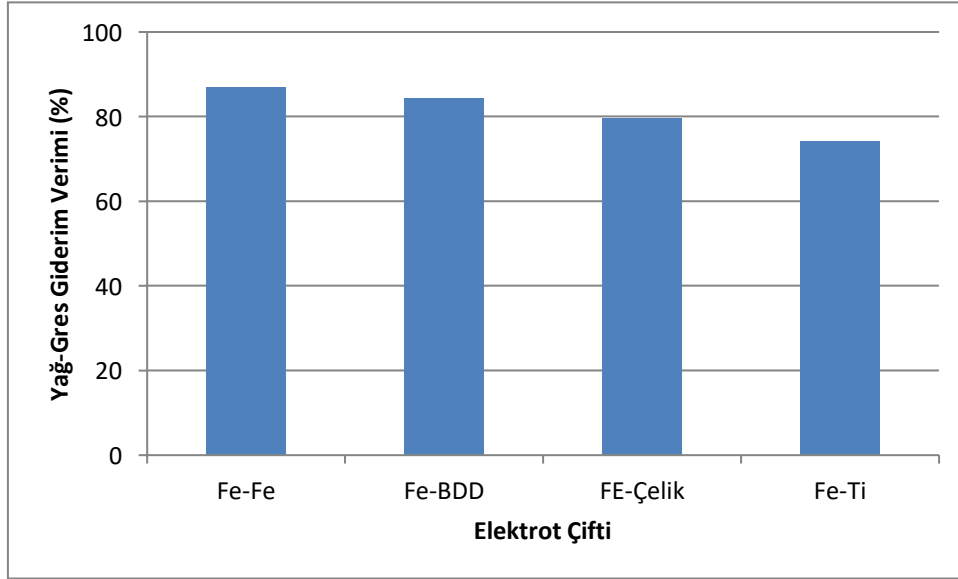
Şekil 4.10. Elektrot çiftinin KOİ giderimi üzerine etkisi (pH:2,5, Akım:0,5A, H₂O₂:600 ppm)

Renk giderim verimi üzerine etkisi sırası ile % 81,15 % 83,65 % 71,6 ve % 75,2 olarak bulunmuş ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Elektrot çiftinin renk giderimi üzerine etkisi (pH:2,5, Akım:0,5A, H₂O₂:600 ppm)

Yağ-gres giderim verimi ise yine sırası ile % 86,82 % 84,25 % 79,26 ve %74,2 olarak bulunmuş ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



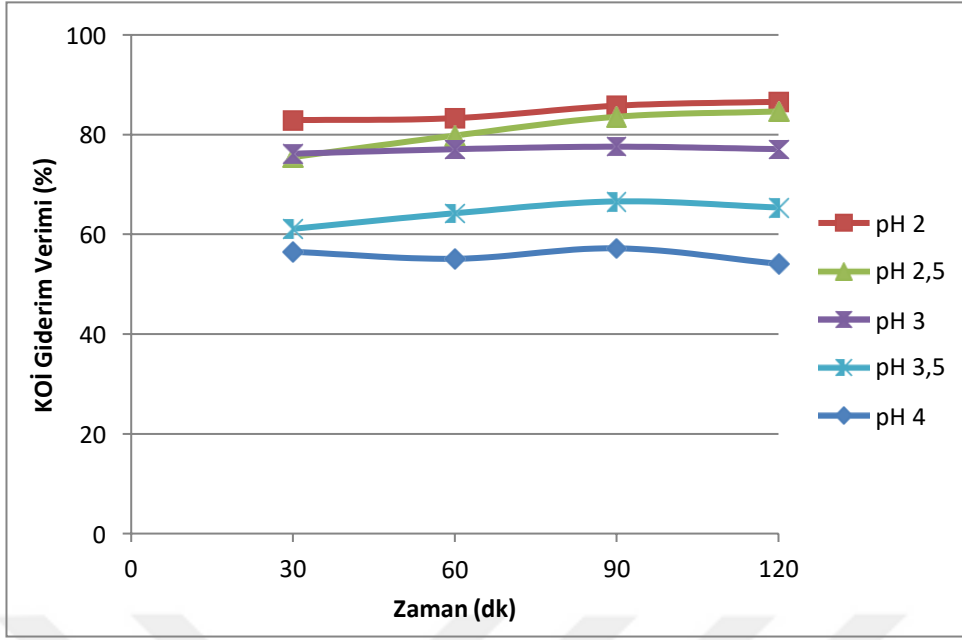
Şekil 4.12. Elektrot çiftinin yağ-gres giderimi üzerine etkisi (pH:2,5, Akım:0,5A, H₂O₂:600 ppm)

Sonuçlar incelendiğinde Fe-Fe ve Fe-BDD elektrot çiftlerinde gerçekleşen kirletici giderim verimleri birbirine yakın olup maliyet açısından optimum elektrot çifti Fe-Fe olarak seçilmiştir. Fe-Fe ve Fe-BDD elektrot çiftlerinde giderim veriminin yüksek olması elektrotların reaksiyon için gerekli olan Fe miktarını doğrudan etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Fe-Fe elektrot çiftinin yanı sıra son yıllarda popülaritesi artmakta olan BDD’de tercih edilmiştir.

4.2.2. Arıtma Verimine pH’nın Etkisi

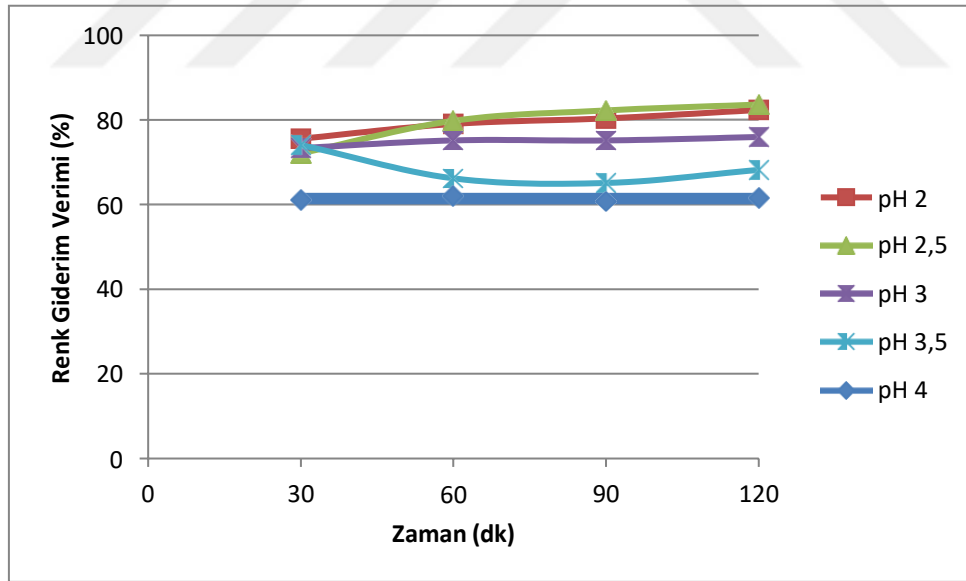
Elektro-fenton prosesinin etkinliğinde pH’nın etkisi fenton prosesinde olduğu gibi önemlidir. Düşük pH değerlerinde elektro-fenton prosesinin arıtma verimi daha yüksektir. Düşük pH değerlerinde hidroksil radikallerinin oksidasyon kapasite artmakta olup bu da giderim verimini artırmaktadır. Yapılan bu çalışmada pH aralığı düşük tutularak (pH 2-4) yüksek verim elde etmek amaçlanmıştır. Optimum elektrot çifti belirlendikten sonra optimum pH’nın belirlenmesi için deneyler yapılmış olup pH’nın KOİ giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.13’te gösterilmiştir.

Şekil 4.13’te görüldüğü üzere pH’nın 2 ve 2,5 değerlerinde kirletici giderim verimlerinin giderek artış gösterdiği sonuçlar elde edilirken pH 3’ten sonra ise giderim veriminin azaldığı ve hatta pH 4’te giderim verimlerinde zamanla azalmalar meydana geldiği görülmüştür. 2sareaksiyon süresi sonunda 2, 2,5 , 3, 3,5 ve 4 pH değerleri için sırası ile KOİ giderim verimleri % 86,6 % 84,65 % 77,12 % 65,38 ve % 54,1 olarak bulunmuştur.



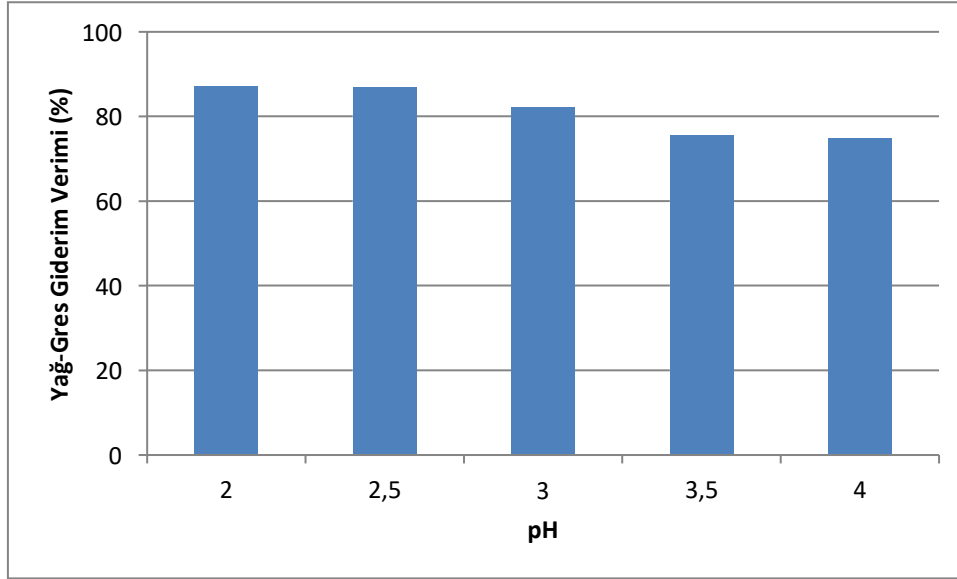
Şekil 4.13. pH'nın KOİ giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, Akım:0,5A, H₂O₂:600 mg/L)

pH'nın renk giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Renk giderim verimleri de yine sırası ile % 82,4 % 83,65 % 76 % 68,2 ve % 61,62 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.14. pH'nın renk giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, Akım:0,5A, H₂O₂:600 mg/L)

pH'nın yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise Şekil 4.15'te verilmiştir. Yağ-gres giderim verimleri ise yine sırası ile % 87,1 % 86,82 % 82,1 % 75,4 ve % 74,8 olarak bulunmuştur.



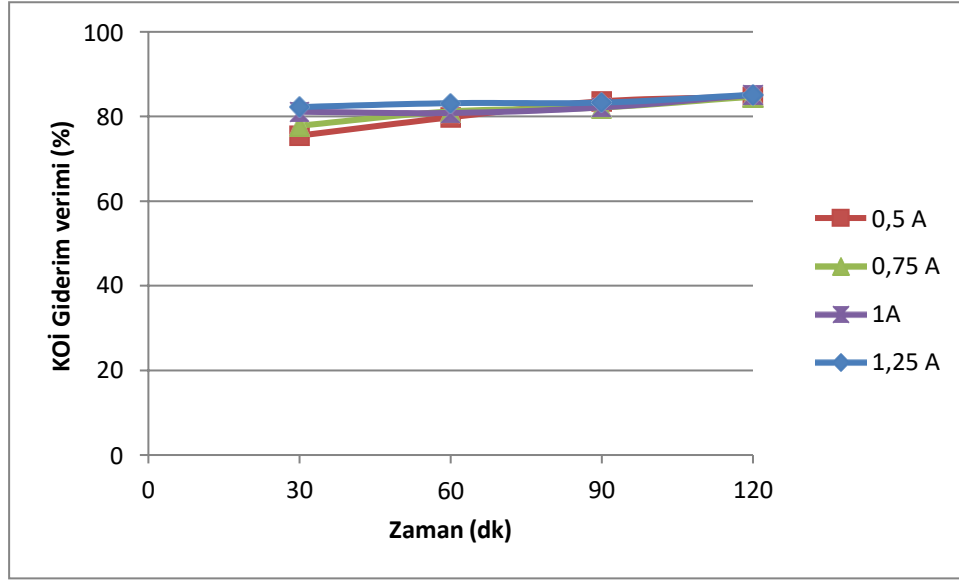
Şekil 4.15. pH'nın yağ-gres giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, Akım:0,5A, H₂O₂:600 mg/L)

Sonuçlar incelendiğinde çalışma kapsamında optimum pH 2 olarak bulunmuştur. Mezbaha atık suyunda pH 3'ün üzerine çıkarıldığında reaksiyon ortamında ki oluşacak OH⁻ radikallerinin azalması ile KOİ giderim verimlerinde azalmalar görülmektedir. Yüksek pH aralıklarının da hidrojen peroksitin kararsızlığı reaksiyon veriminin düşme sebebi olabilir. Wang ve ark. 2019 yılında yaptıkları çalışmada elektro-fenton prosesinde pH 2'de reaksiyon veriminin pH 3 ve pH 4'e göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Altın 2008 yılında yaptığı çalışmada elektro-fenton prosesinde pH 2,5 değerini optimum pH olarak belirlemiş ve bizim çalışmamıza benzer sonuçlar elde etmişlerdir[67,68].

4.2.3. Arıtma Verimi Akımın Etkisi

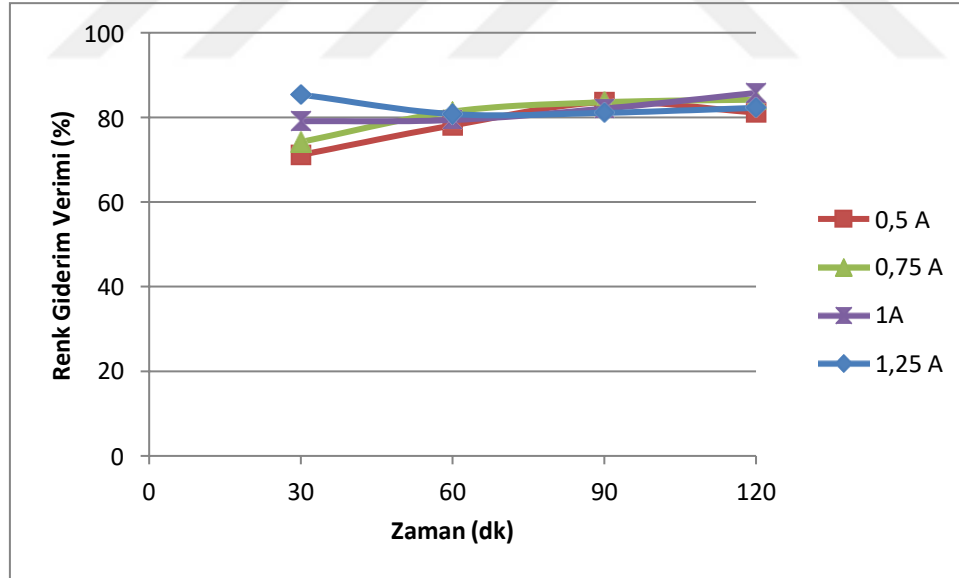
Elektro-fenton prosesin de uygulanan akım reaksiyon da kirletici bozunma hızını doğrudan etkilemektedir. Çalışma da 0,5, 0,75, 1 ve 1,25 A akım değerleri kullanılmıştır. Optimum akım yoğunluğunun belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Çalışma sonuçları incelendiğinde Şekil 4.16'da 0,5, 0,75, 1 ve 1,25 A değerlerinin 2sareaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi üzerine etkisi sırası ile % 84,65 % 84,66 % 85,1 ve 85,1 olarak bulunmuştur.



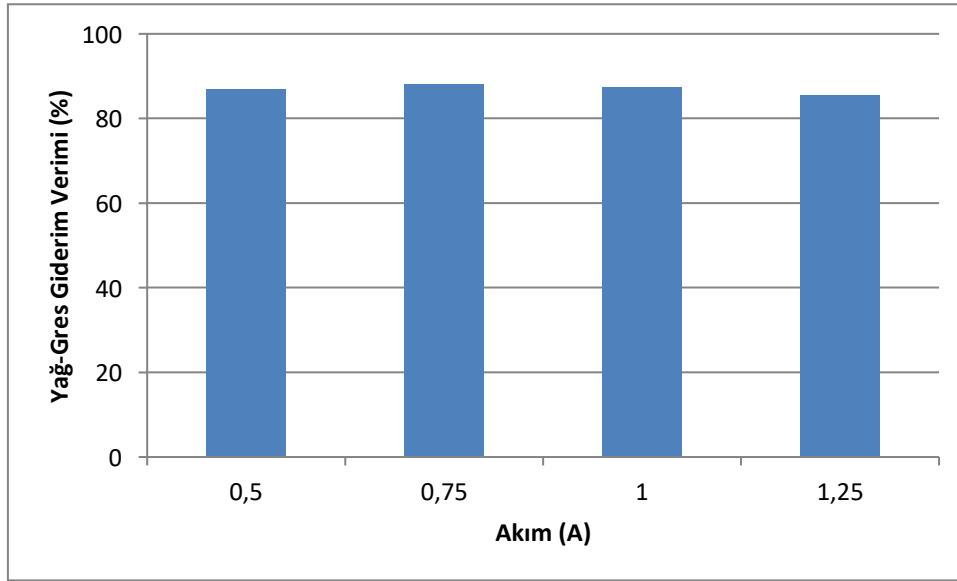
Şekil 4.16. Akımın KOİ giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, H₂O₂:600 mg/L)

Akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.17’de verilmiştir. Renk giderim verimi üzerine etkisi sırası ile % 81,15 % 84,8 % 85,8 ve % 82,28 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17. Akımın renk giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, H₂O₂:600 mg/L)

Akım yoğunluğunu yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise Şekil 4.18’de verilmiştir. Yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise sırası ile % 86,82 % 88,12 % 87,25 ve % 85,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. Akımın yağ-gres giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, H₂O₂:600 mg/L)

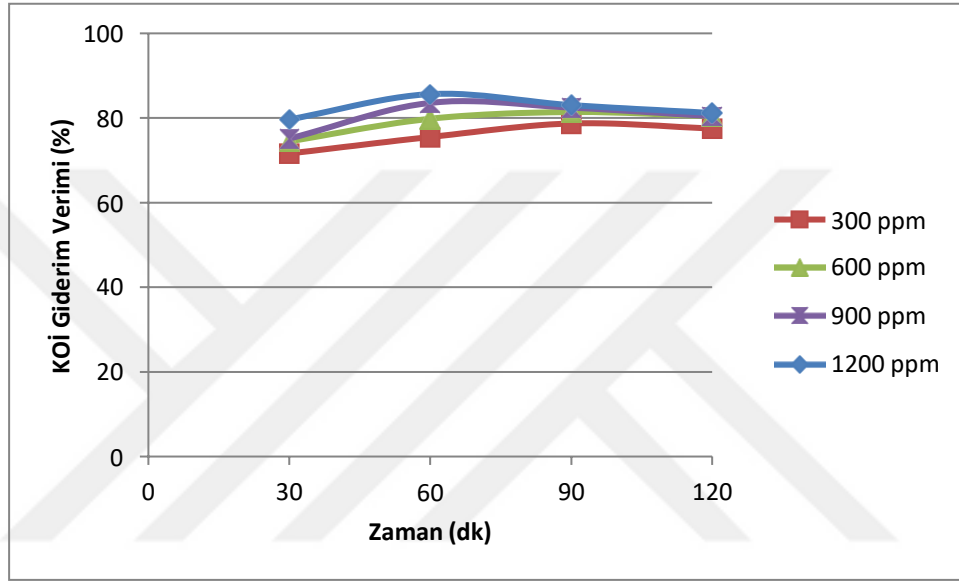
Elektro-fenton prosesinde bir diğer önemli olan parametre de sisteme uygulanan akımdır. Sisteme uygulanan akım arttıkça oksidasyon için gerekli Fe⁺² miktarı artmakta olup bu durum ^oOH radikalleri üretmek için H₂O₂ parçalanmasını da artırmaktadır. Fe⁺² yeterli miktarda üretilmezse reaksiyon verimi de buna bağlı olarak düşmektedir. Anot hücresinde Fe⁺²'nin fazla üretilmesi durumunda reaksiyonda giderim veriminde azalma ve oluşacak çamur miktarında artma gibi istenmeyen durumlar söz konusu olacaktır[62].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, yüksek akım uygulanması halinde giderim veriminde önemli bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir. Sisteme uygulanan akımın artması sadece enerji tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı çalışılacak akım net olarak belirlenmeli ve çalışmalar bu kapsamda gerçekleştirilmelidir. Çalışma kapsamında optimum akım 1A olarak belirlenmiştir.

Akımın artması arıtma verimlerini belli bir noktaya kadar arttırmaktadır. Belli bir noktadan sonra arıtma veriminde pek bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Bu durumun oluşan fazla Fe⁺² iyonları ile reaksiyona girebilecek kadar H₂O₂'nin kalmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Panizza ve diğ. 2009 yılında yaptıkları çalışmada artan akım miktarı ile arıtma veriminin de arttığını bildirmişlerdir[69]. Wang ve diğ. 2008 yılında yaptıkları çalışmada gerçek boya atık sularından renk giderimi amacı ile elektro fenton prosesini kullanmış olup akım yoğunluğunun artması ile renk giderim veriminin de arttığını gözlemlemişlerdir. Diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında yapılmış olan çalışmada da akımın artması ile arıtma veriminin arttığı görülmüştür[70].

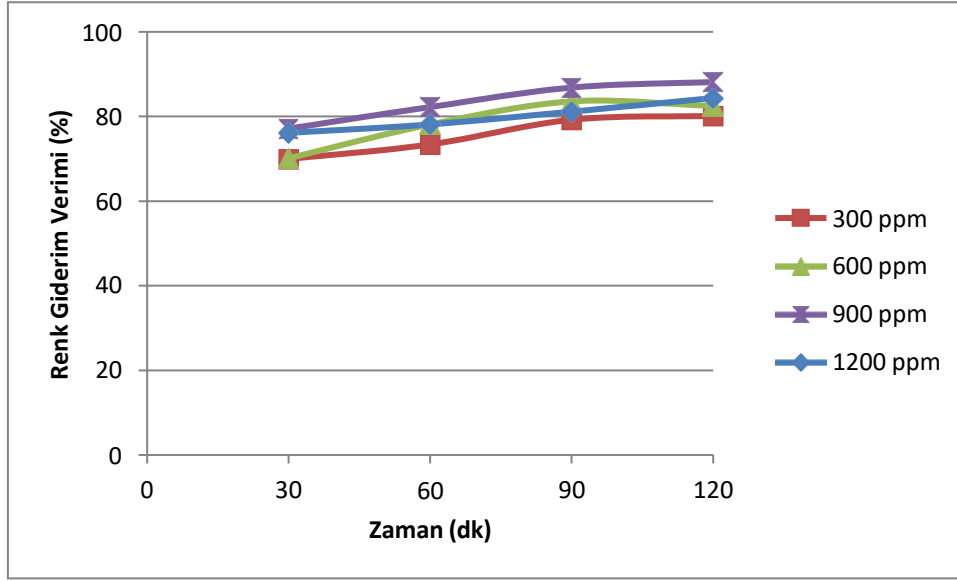
4.2.4. H₂O₂ Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi

OH⁻ radikallerinin ana kaynağı H₂O₂'dir. Bundan dolayı elektro-fenton prosesinde arıtma verimini doğrudan etkileyen parametrelerden biri H₂O₂ konsantrasyonudur. Optimum H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi için çalışmada 300-600-900-1200 mg/L konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Optimum H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. 300-600-900-1200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunun 2sareaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi üzerine etkisi sırası ile % 77,52 % 80,4 % 80,41 ve % 81,18 olarak bulunmuştur.



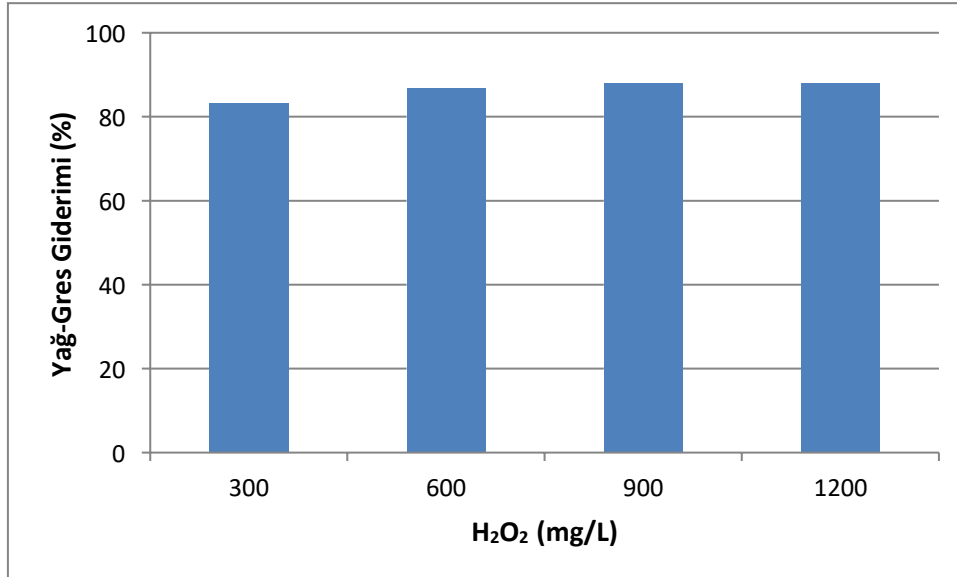
Şekil 4.19. H₂O₂ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, Akım:1 A)

H₂O₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Renk giderim verimi sırası ile % 80,12 % 82,5 % 88,13 ve % 84,36 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20. H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, Akım:1 A)

H_2O_2 konsantrasyonunun yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise Şekil 4.21'de verilmiştir. Yağ-gres giderim verimi üzerine etkisi ise sırası ile % 83,14 % 86,82 % 88,12 ve % 88,08 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.21. H_2O_2 konsantrasyonunun yağ-gres giderimi üzerine etkisi (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, Akım:1 A)

H_2O_2 miktarının aşırı kullanımı hem arıtma maliyetini artırmakta hem de KOİ'ye girişim yaparak sudaki KOİ'nin yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle optimum H_2O_2 miktarının belirlenmesi gerekmektedir[63]. Proseste optimum H_2O_2 konsantrasyonun belirlenmesi için, diğer parametreler sabit tutularak (Fe-Fe elektrot çifti, pH2, Akım:1A) 300-600-900-1200 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır.

Optimum H_2O_2 konsantrasyonu 900 mg/L olarak bulunmuştur. Özdemir ve diğ. 2010 yılında yaptıkları çalışmada artan oksidan miktarı ile sistemde kirletici giderim veriminin de arttığını gözlemlemişlerdir[66]. Ancak bu aşırı oksidan miktarı sistemde girişim yaparak KOİ miktarının artmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir[66]. Deliktaş ve diğ. 2008 yılında yaptıkları çalışmada elektro-fenton prosesi kullanarak düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında kirletici giderim veriminin düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini reaksiyon sırasında oluşan ara ürünler olarak açıklamışlardır [71].

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Mersin ilinde bulunan bir mezbaha tesisinden temin edilen mezbaha atık sularının ileri oksidasyon proseslerinden olan fenton ve elektron prosesleri ile KOİ, renk ve yağ-gres kirletici parametrelerinin uzaklaştırılması çalışılmıştır.

Fenton prosesine etki eden Fe^{+2} konsantrasyonu, pH ve H_2O_2 konsantrasyonu parametrelerinin reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum koşullar 2sareaksiyon süresince 60 ppm Fe^{+2} konsantrasyonu, pH 2 ve 600 ppm H_2O_2 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında % 85 KOİ giderimi, % 92 oranında renk giderimi ve yaklaşık % 89'luk bir yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir.

Elektro-fenton prosesine etki eden pH, elektrot çifti, uygulanan akım ve H_2O_2 konsantrasyonu parametrelerinin reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına bakıldığında optimum çalışma koşulları 2sareaksiyon süresince Fe-Fe elektrot çifti, pH 2, 1 A ve 900 ppm H_2O_2 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Optimum çalışma koşulları sonucunda % 80,41 KOİ giderimi, % 88,13'lük renk giderimi ve % 88,12'lik bir yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir.

Mezbaha atık sularının arıtılması için kullanılan fenton ve elektro-fenton prosesleri karşılaştırılmasında her iki yöntem de yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak fenton klasik fenton yöntemi elektro-fenton yöntemine göre ön plana çıkmaktadır. Her iki yöntemde de çalışma aralığının düşük pH değerlerinde olması gerektiği görülmüştür. Klasik fenton yöntemi elektro-fenton yöntemine göre daha düşük H_2O_2 konsantrasyonun da daha yüksek kirletici giderimi sağlamıştır.

Ancak hem fenton hem de elektro-fenton prosesi tek başına mezbaha atık sularının arıtılması için yeterli değildir. Arıtma sonuçları dikkate alındığında her iki yöntem de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Bu proseslerin kullanılması için bir ön arıtım ya da diğer arıtma yöntemlerinden biri ile kombine olarak birlikte kullanılması gerekliliği tezin en önemli sonuçları olarak belirlenmiştir. Ayrıca fenton ve elektro-fenton prosesinin kolay uygulanabilirliği, çok fazla kimyasal gerektirmeden kullanılması ve kullanılan kimyasalların erişim kolaylığı gibi etkenlerin yanı sıra yüksek arıtma verimi bu prosesleri diğer arıtma yöntemlerine göre ön plana çıkarmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Tong S., Wang, S., Zhao, Y., Feng, C., Xu, B., Zhu, M., Enhanced alure-type biological system (E-ATBS) for carbon, nitrogen and phosphorus removal from slaughterhouse wastewater: A case study [Dergi] // Bioresource Technology. - 2018. - s. 244-251.
- [2] Nuch K. Modification of the existing slaughterhouse wastewater treatment- plant for biological nutrient removal [Rapor]. - Bangkok : Mahidol University, 2007.
- [3] Yiu H. H. Wai-Kit N, Robert. R. Meat Science and Applications [Kitap]. - [s.l.] : Taylor & Francis, 2001.
- [4] Aybar. H. Younesi. H., Bahramifar. N., Zinatizadeh, A. Biological CNP removal from meat-processing wastewater in an innovative high rate up-flow A2O bioreacor [Dergi] // Chemosphere. - 2018. - s. 197-204.
- [5] Bustillo-Lecompte.C.F. Mehrvar. M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processingindustry; A review on trends and advances [Dergi] // J. Environ. Manage. - 2015. - s. 287-302.
- [6] Wu P., Mittal, G., Characterization of provincially inspected slaughterhouse wastewater in Ontario, Canada [Dergi] // Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada. - 2011. - s. 6.9-6.18.
- [7] Bustillo-Lecompte. C.F. Mehrvar, M., Quiñones-Bolaños, E., Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H2O2 processes [Dergi] // J. Environ. Manage. - 2014. - s. 145-152.
- [8] Debik E., Coskun, T., Use of the Static Granular Bed Reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling [Dergi] // Bioresource Technology. - 2009. - s. 2777-2782.
- [9] Inc. Metcalf & Eddy Wastewater Engineering Treatment and Reuse [Kitap]. - New York : Tata Mc Graw-Hill, 2003.
- [10] Zhan X., Healy, M.G. Nitrogen removal from slaughterhouse wastewater in a sequencing batch reactor under controlled low DO conditinions [Dergi] // J. Bioprocess and Biosystems Eng.. - 2008. - s. 607-614.
- [11] SKKY. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. - [s.l.] : Resmi Gazete, 31 12 2004.
- [12] Chan Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., Hassell, D. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater [Dergi] // Chem. Eng. J. - 2009. - s. 1-18.
- [13] Oller I., Malato, S., Sanchez-Perez, J. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. [Dergi] // Sci. Total Environ. - 2011. - s. 4141-4166.
- [14] Kist L. T., Moutaqi, S. E., Machado, Ê. L. Cleaner production in the management of water use at a poultry slaughterhouse of Vale do Taquari, Brazil: a case study [Dergi] // J. Clean Prod.. - 2009. - s. 1200-1205.
- [15] Amorim A. K. B., De Nardi, I. R., Del Nery, V. Water conservation and effluent minimization:Case study of a poultry slaughterhouse [Dergi] // Resour. Conserv. Recycl.. - 2007. - s. 93-100.
- [16] Alalm, M.G., Tawfik, A. and Ookawara, S. (2015) Comparison of Solar TiO2 Photocatalysisand Solar Photo-Fenton for Treatment of Pesticides Industry Wastewater: Operational Conditions, Kinetics, and Costs. Journal of Water Process Engineering , 8, 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.007>
- [17] Kumar, P. and Mittal, S. (2006). Agricultural Productivity Trends in India: Sustainability Issues. Agricultural Economic Research Review. 19, (71-88)

- [18] Almandoz, M.C., Pagliero, C.L., Ochoa, N.A. and Marchese, J. (2015). Composite Ceramic Membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. Volume 41, Issue 4, May 2015, Pages (5261-5633).
- [19] Barbusiński, K. 2009. Henry John Horstman Fenton - Short Biography and Brief History of Fenton Reagent Discovery. Institute of Water and Wastewater Engineering, 1-2.
- [20] Vymazal, J. (2014). Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. December 2014. Ecological Engineering. 73, 724-751.
- [21] Johnson, J.G., Bullen, L. and Akil, M. 2018. Review on Emerging Pollutants and Advanced Oxidation Processes. International Journal Of Advanced Research, 5:2, 2315-2324 doi:10.21474/IJAR01/3412.
- [22] Rathnayake, W. and Herath, G. 2018. A Review of Leachate Treatment Techniques. The 9th International Conference on Sustainable Built Environment (s. 97- 106). Kandy: Water and Society.
- [23] Pignatello, J., Oliveros, S. And Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Volume 36, Issue 1.
- [24] Fritz, H. and Weiss, J. (1934). The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Volume 147, Issue 861, pp. 332-351.
- [25] Brillas, E., et al., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chem. Rev. 109 (12), 6570– , 2009.
- [26] Bautista, A., Garcia-Torres, E., Martinez-Gomez, M., Hudson, R. (2008). Do newborn domestic rabbits *Oryctolagus cuniculus* compete for thermally advantageous positions in the litter huddle ? Behav Ecol Sociobiol 62:331-9.
- [27] Nidheesh, P.V. and Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview. Desalination. Volume 299, August 2012, Pages 1-15.
- [28] Trapido, M., Kulik, N., Goi, A., Veressinina, Y., Munter, R. (2009). Fenton Treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater. Water sci technol (2009) 60 (7): 1795-1801.
- [29] Oturan, M., Aaron, J. (2014). Advanced Oxidation Processes In Water/Wastewater Treatment: Principles And Applications A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44 (23), 2577-2641.
- [30] Sun, Y., Levchenko, A., Park, J., Wong, P., Kim, D. (2009). Microengineered Platforms for Cell Mechanobiology. Annual Review of Biomedical Engineering. Vol 11:203-223.
- [31] Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. Academic Press.
- [32] Chou, S., Huang, Y., Lee, S., Huang, G. and Huang, C. (1999). Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-fenton method. Water research 33(3), 751-759.
- [33] Gürtekin, E. and Şekerdağ, N. (2008). An Advanced Oxidation Process: Fenton Process. Journal of Engineering Sciences, pp:229-239.
- [34] Lin, S.H. and Lo, C.C. (1997). Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. Water Research, Volume 31, pp:2050-2058
- [35] Neyens, E. and Baeyens, J. (2003). A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Hazardous Materials Volume 98, pp:3350.
- [36] Kang, Y.W. and Hwang, K.Y. (2000). Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. Water Research. Volume 34, pp:2786-2790.

- [37] Rivas, F.J., Beltran, F., Gimeno, O. and Frades, J. (2001). Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Volume 4 pp:1873-1880.
- [38] Yuan, S., Tian, M., Cui, Y., Lin, L. and Lu, X. (2006). Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-fenton methods. *Journal of Hazardous Materials*. 137(1), 537-580.
- [39] Mao, Q., Wang, W., Zhou, M., Yue, J. (2010). Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst *Catal. Commun.* 11 937-941.
- [40] Yuan, S., Liao, P. and Alshawabkeh, A.N. (2013). Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. *Environmental Science Technology* 48(1), 656-663.
- [41] Tambosi, J., Domenico, M. and Schirmer, W. (2006). Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1426-1432.
- [42] Güvenç, S.Y., Varank, G. ve Dinçer, K. (2018). Süt Endüstrisi Atık sularının Fenton ve Elektro-Fenton ile Arıtımında Optimum İşletme Parametrelerinin Belirlenmesi. *Uluslararası Knetel Su ve Atık su Yönetimi Sempozyumu*, 1406-1412. Denizli, Türkiye.
- [43] Ghanbari, F., and Moradi, M. (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 499-506
- [44] Olvera-Vargas, H., Rouch, J. C., Coetsier, C., Cretin, M., and Causserand, C. (2018). Dynamic cross-flow electro-Fenton process coupled to anodic oxidation for wastewater treatment: Application to the degradation of acetaminophen. *Separation and Purification Technology*, 203, 143-151
- [45] Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2012). Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Desalination*, 299(1), 1-15
- [46] Baker, H. (1991). *Genel Kimya*, Trabzon: KTÜ Yayınları.
- [47] Nidheesh, P. V., Zhou, M., and Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
- [48] Sumita, N., Seema, S. (2020). Treatment of complex recalcitrant wastewater using Fenton process. *Materials Today: Proceedings*. 29 (2020) 1161-1165.
- [49] Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., Castro, S. (2021). Olive oil extraction industry wastewater treatment by coagulation and Fenton's process. *Journal of Water Process Engineering*. Volume 39, February 2021, 101818.
- [50] Tony M.A., Lin L.S., (2020), Performance of acid mine drainage sludge as an innovative catalytic oxidation source for treating vehicle-washing wastewater, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-11, doi:10.1080/01932691.2020.1813592
- [51] Odabaşı, S., Maryam, B., Büyükgüngör, H. Fenton ve Fotofenton Prosesleri ile Atık sudaki Aspirinin Giderim Verimliliğinin Karşılaştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı) 326-332 2017*.
- [52] Baiju, A., Gandhimathi, R., Ramesh, S. and Nidheesh, P. 2018. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 210:328- 337.
- [53] Değermenci, G., Bayhan, Y., Değermeci, N. Yüksek Organik Madde İçeren Endüstriyel Bir Atık suyun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 4(2): 17-22, 2014

- [54] Davernajad, R., Nasiri, S. Slaughterhouse wastewater treatment using an advanced oxidation process: Optimization study. *Environmental Pollution*. Volume 223, April 2017, Pages 1-10
- [55] Gabriel, B., Emilio, R., Marta, P., Gabriel, L., Maria, A. (2018). Electro-fenton process for implementation of acid black liquor waste treatment. *Science of the Total Environment*. Volume 635, Pages 397-404.
- [56] Duha, K., Kamal, S. (2020). Degradation of parachlorophenol in synthetic wastewater using Batch Electro-Fenton process. *Materials today: proceedings*. Volume 20, Part 4, Pages 414-419.
- [57] Carmina, B., Rosa, M., Enric, B., Ignasi, S. (2019). Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. *Chemical Engineering Journal*. Volume 376, 119975.
- [58] Zainab, I. And Ammar, S. (2019). Oxidative degradation of phenolic wastewater by electro-fenton process using MnO_2 - graphite electrode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 7, Issue 3, 103108.
- [59] Davarnejad, R., Mohammadi, M., Ismail, A. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *Journal of Water Process Engineering* Volume 3, September 2014, Pages 18-25
- [60] Pape, D., Oturan, N., Mame Diabou, G., Olivier, M., Moussa, M., Atanasse, C., Jean, A., Oturan, M. (2020). Removal of the herbicide monolinuron from waters by the electro-fenton treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 864, 114087.
- [61] Debik, E. and Coşkun, T. (2016) Use of the Static Granular Bed Reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresearch Technology*. Volume 100, Issue 11, Pages 2777-2782.
- [62] Tong, Z., Duan, J., Wu, Y., Liu, Q., He, Q., Shi, Y., Cao, H. (2018). A survey of multiple pesticide residues in pollen and beebread collected in China. *Science of The Total Environment*, 640, 1578-1586.
- [63] Kobya, M., Sentürk, E., Bayramoğlu, M. Treatment of Poultry Slaughterhouse Wastewaters by Electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 133, Issues 1–3, 20 May 2006, Pages 172-176.
- [64] Duman, E. (2006). İlaç Endüstrisi Atık sularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. ABD, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [65] Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Rubio, F. J., Leal, A. I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35(5), s. 1338-1343.
- [66] Bouasla, C., Samar, M. E. H., Ismail, F. (2010) Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*. 254(1-3), s. 35-41.
- [67] Mohammed, K., Jun, H., Salem, S., Lai, W., Yoke, S. (2019). Post treatment of palm oil mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique. *Journal of Cleaner Production*. Volume 208, Pages 716-727.
- [68] Altın, A. (2008). An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Separation and Purification Technology*, 61: 391–397.
- [69] Panizza, M. and Cerisola, G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Science Direct*, 43:339–344.
- [70] Zhaou, T., Li, Y., Wong, F., Lu, X. (2008). Enhanced degradation of 2,4 dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. *Ultrasonics Sonochemistry*. Volume 15, Issue 5, Pages 782-790.

[71] Malakootian, M., and Moridi, A. 2017. Efficiency of electro-Fenton process in removing. Process Safety and Environmental Protection, 138-147.

