

Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton Oksidasyonu ile ileri arıtımı

Ali Fuat AYDIN*, Hasan Zuhuri SARIKAYA

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak, İstanbul

Özet

Bu çalışmanın amacı, laboratuvar ölçekli havasız çamur yataklı reaktör (HÇYR) + havalı ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemlerinde iki kademeli biyolojik olarak arıtılmış, yüksek KOİ (~700 mg/l), TKN, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticilere sahip Afyon Alkaloidleri Endüstrisi (AAE) atıksuları için uygun ve uygulanabilir bir ileri arıtma alternatifi olarak Fenton oksidasyonunun etkisinin araştırılmasıdır. Optimum pH, H₂O₂ dozu, Fe²⁺/H₂O₂ molar oranı ve reaksiyon süresinin belirlenmesi için kesikli deneyler yapılmış ve KOİ için %90, renkte ise %95 giderme verimi elde edilmiştir. Optimum oksidasyon ve koagülasyonun gerçekleşmesi için gereken H₂O₂/FeSO₄ oranı pH=4'te 200mg/l /600mg/l olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyonu prosesi çıkış suları KOİ ve renk açısından alıcı ortama deşarj standart-larını sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: İleri arıtma teknolojileri, Fenton oksidasyonu, afyon alkaloidleri üretim prosesi atıksuları, kalıcı organikler, renk giderimi.

Fenton's Oxidation for advanced treatment of high strength opium alkaloid industry effluents treated with biological processes

Abstract

The aim of this study was to investigate the applicability of Fenton's oxidation as an appropriate alternative for the advanced treatment of opium alkaloid industry (OAI) effluents characterised with high COD (~700 mg/l), TKN, dark color and non-biodegradable organic pollutant contents after undergoing biological treatment with lab-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASBR) + aerobic sequencing batch reactor (SBR) configuration. The batch tests were performed to determine the optimum operating conditions including pH, H₂O₂ dosage, molar ratio of Fe²⁺/H₂O₂ and reaction time. It was found that removal efficiencies of COD and color for 30 minutes reaction time were about 90% and 95%, respectively. The ratio of H₂O₂/FeSO₄ was determined as 200mg/l /600mg/l for the optimum oxidation and coagulation process at pH 4. Experimental results of the present study have clearly indicated that the Fenton's oxidation technology is capable to remove almost all parts of the organics which consist of both soluble initial and microbial inert fractions of COD formed during the biological treatment of opium alkaloid industry effluents. Effluents from the Fenton's Oxidation process satisfy the local effluent standards for COD and color.

Keywords: Advanced oxidation technologies, Fenton's oxidation, opium alkaloid processing wastewater, refractory organics, color reducing.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ali Fuat AYDIN. afaydin@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 84.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış "Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 29.05.2002 tarihinde dergiye ulaşmış, 10.07.2002 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2002 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Haşhaş, üretimi devlet izni ve kontrolü altında bulunan ve ülkemizde uygun iklimi nedeniyle Afyon ilinde yetiştirilmesine müsaade edilen ticari bir üründür. İl içinde yer alan TMO Genel Müdürlüğü Bolvadin Afyon Alkaloidleri Fabrikası (AAF) çizilmemiş haşhaş kapsülünden baz morfin üretmektedir. Üretim miktarı ve kalitesi açısından dünya çapında oldukça önemli ve stratejik bir konuma sahip olan tesis, ülkemizin tüm baz morfin ihtiyacını karşılarken, yurtdışına da önemli miktarda ihracat yapmaktadır. Tesiste haşhaş kapsülünden baz morfin yanında baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin de üretilmektedir.

Sınırlı sayıdaki afyon ve alkaloid fabrikalarının çoğunluğu gelişmekte olan ülkeler içerisinde kurulmuş olup, bu proseslerde oluşan atıksuların karakterizasyonu, arıtımı ve uzaklaştırılması hakkında literatürde henüz detaylı bilgi bulunmamaktadır. Afyon alkaloidleri endüstrisi (AAE) atıksularında alum, demir klorür, demir sülfat ve kireç kullanılarak yapılan kimyasal koagülasyon işlemleri KOİ ve renk giderimi açısından yeterli verim sağlamamaktadır. BOİ₅ parametresi ise aktif çamur sistemleri ile başarılı bir şekilde giderilmektedir (Deshkar v. diğ., 1982). Kınılı (1994) tarafından AAE mevcut iki kademeli arıtma tesisi çıkış atıksularında yapılan kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma çalışmalarında, KOİ bazında en fazla %40-45 civarında sınırlı giderme verimi elde edilmiş ve ekonomik olmadığı belirtilmiştir.

Mevcut arıtma tesisi verileri ve geçmişte yapılmış çalışmalar, arıtma prosesinde önemli değişiklikler yapılmadıkça arıtma çıkış suyu kalitesinin deşarj standartlarını sağlamayacağını göstermiştir. Ayrıca mevcut arıtma tesisi çıkışındaki atıksu koyu kahverengi renkte olup estetik gözükmemektedir.

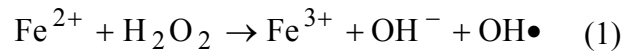
İki kademeli aktif çamur sisteminden oluşan AAE atıksu arıtma tesisi çıkış suları, Akarçay'a deşarj edilmekte ve dolaylı olarak Akarçay'ın bağlı olduğu Eber Gölü'ne akmaktadır. 1996-2001 yılları arasındaki 5 yıllık periyotta AAE çıkış ham atıksuyunda ortalama KOİ değeri 25000 mg/l ve ortalama BOİ₅ değeri ise 12000

mg/l civarında gözlenmiştir. Su Ürünleri Kanunu'na (1995) göre endüstriyel atıksular için deşarj limitleri KOİ bazında 255 mg/l ve BOİ₅ bazında ise 75 mg/l olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda ham atıksudaki çözünmüş inert KOİ bileşeninin %1.64-2.00 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple arıtma tesisindeki %95'lik KOİ ve %99'luk BOİ₅ giderme verimleri sağlanmasına rağmen, arıtma prosesinde temel değişiklikler yapılmadan mevcut deşarj standartlarının sağlanması mümkün gözükmemektedir (Sevimli v. diğ., 2000). Yukarıdaki sebepler göz önünde tutularak bu çalışmada ileri oksidasyon teknolojisi olarak Fenton oksidasyonu araştırılmıştır.

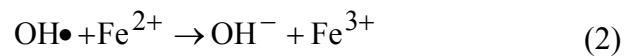
Fenton oksidasyon prosesinin mekanizması

Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, biyolojik kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği sistemler için ileri oksidasyon prosesleri (İOP) daha uygun hale gelmektedir. Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirleticilerin gideriminin sağlandığı İOP olarak kullanılabilir (Bidga, 1995; Teel v. diğ., 2001).

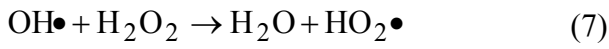
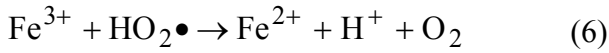
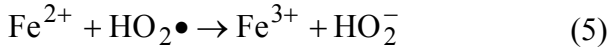
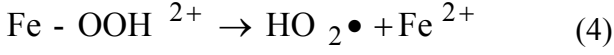
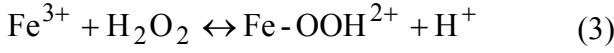
Fenton oksidasyon reaksiyon hızı iki önemli faktörden etkilenmektedir: Hidrojen peroksit dozu ve demir konsantrasyonu. Demir konsantrasyonu reaksiyon kinetiği açısından önemli olmasına karşın, peroksit dozu da daha iyi bir oksidasyon verimi sağlanması açısından önemlidir (Camarro v. diğ., 2001). Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin (OH•) oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Pignatello, 1992; Chamarro v. diğ., 2001):



Ortamdaki Fe²⁺ hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonu ile Fe³⁺ 'e yükseltgenir.



Fe³⁺ 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil (HO₂•) radikal oluşum mekanizmaları ile H₂O₂ bozunur:



Hidrojen peroksit ile ilgili bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Snell ve Ettore, 1971). Bununla birlikte bazı kimyasal maddeler Fenton oksidasyonuna direnç gösterirler. Bu maddeler klorlu alkanlar, *n*-parafinler ve kısa zincirli karboksilik asitlerdir (maleik, oksalik, asetik, malonik).

Fenton oksidasyonu prosesi genel olarak 4 ana bölümde gerçekleştirilir (Bidga, 1995). Bunlar sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir. Organik maddenin oksidasyonu ve koagülasyonu iki aşamalıdır. Lee ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada, ferrik hidroksit komplekslerinin oluşumu ile gerçekleşen koagülasyondan elde edilen KOİ giderme veriminin, hidrojen peroksit oksidasyonu ile gerçekleşen KOİ giderimine göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, yüksek kalıcı organik içeriğe sahip olan ve bu sebeple klasik yöntemlerle istenilen çıkış standartlarını sağlamayan afyon alkaloidleri üretim prosesi atıksularının arıtımı araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu prosesi, afyon alkaloidi endüstrisi atıksuyu ile beslenen, laboratuvar ölçekli havasız çamur yataklı reaktör (HÇYR) ve havalı ardışık kesikli reaktörden (AKR) oluşan iki kademeli bir arıtma sisteminin çıkış sularına uygulanmıştır.

Materyal ve Metod

Deneysel çalışmada kullanılan reaktör düzeneği

Kimyasal oksidasyon çalışmalarında kullanılan atıksu numunesi, üç yıl boyunca afyon alkaloidleri prosesi atıksularının arıtımında kullanılarak aklime olmuş, laboratuvar ölçekli HÇYR + havalı AKR'den oluşan iki kademeli bir arıtma sisteminin (Şekil 1) çıkışından temin edilmiştir.

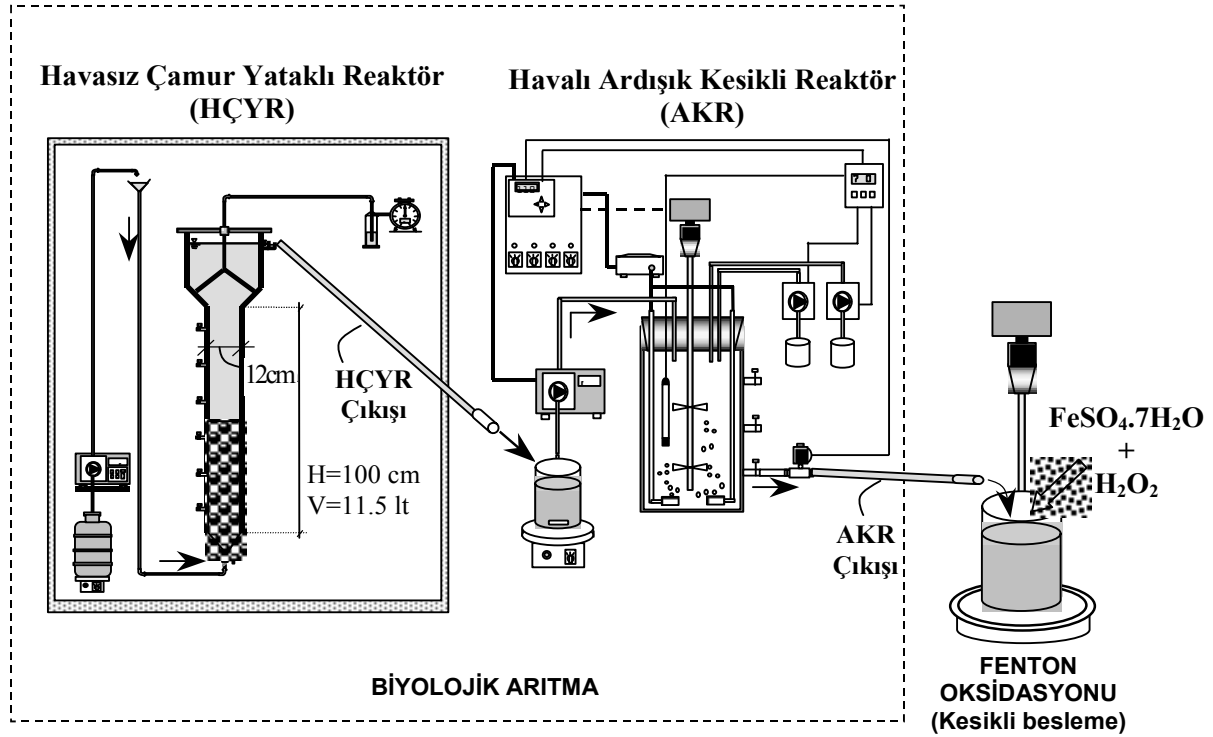
Atıksu karakterizasyonu

Numuneler kullanılmadığı zamanlarda 4°C'de saklanmıştır. İki kademeli biyolojik arıtma çıkış numunesi karakterizasyon çalışmalarında pH=7, KOİ=650mg/l, BOİ₅=40mg/l, renk=4450 Pt-Co, TKN=180mg/l, amonyak azotu= 145 mg/l, alkalinite=200mgCaCO₃/l ve sıcaklık 20°C olarak bulunmuştur.

Analiz ve deneysel çalışma yöntemi

KOİ parametresi ölçümleri Standart Method'lara uygun olarak yapılmış ve "open reflux" titrimetrik metodu kullanılmıştır (Standard Methods, 1999). Hidrojen peroksit konsantrasyonları ise iyodometrik metod kullanılarak ölçülmüştür (Jeffery v. diğ., 1989).

Bu çalışmada reaktör olarak 0.5 litre hacimli bir cam beher kullanılmış ve karıştırma işlemi paslanmaz çelik karıştırıcı ile yapılmıştır. Reaktör önce 0.5 litre HÇYR+AKR arıtma sistemi çıkış suyu ile doldurulmuş ve reaktörde istenen pH değeri 1 N sülfirik asit (H₂SO₄) ve 1 N sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır. İkinci adım olarak demir(II) sülfat (FeSO₄ 7H₂O) çözeltisi eklenmiştir. Takip eden üçüncü adımda ise %30'luk hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi reaktöre eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaktör pH değeri NaOH ve H₂SO₄ eklenerek reaksiyon periyodu boyunca sabitlenmiştir. H₂O₂ konsantrasyonları iodometrik metod kullanılarak ölçülmüştür (Jeffrey v. diğ., 1989). H₂O₂ eklendikten sonra 5 dakikası hızlı karıştırma ve 25 dakikası yavaş karıştırma olmak üzere toplam 30 dakika reaksiyon süresi yeterli bulunmuştur. Bu süre sonunda oluşan floklu karışım sıvısı dereceli bir silindire aktarılmış ve çökelmeye bırakılmıştır. Çökelmeye, çöken kısmın hacmi, toplam sıvı hacminin %20'sine eşit olana dek devam edilmiştir. Flokların çökmesi ile oluşan



Şekil 1 Deneyel çalışma düzeni

üst kısımdaki duru fazdan alınan numunede KOİ ve H₂O₂ konsantrasyonları ölçülmüştür.

H₂O₂ içeren üst fazın KOİ ölçümlerinde, hidrojen peroksitin KOİ deneyine olan girişimi aşağıda verilen deneysel korelasyon eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Kang v. diğ., 1999).

$$\text{KOİ}(\text{mg/l}) = \text{KOİ}_m - f[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (8)$$

$$f = 0.4706 - 4.06 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (9)$$

Burada f, hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ değerini belirlerken kullanılacak doğrulama faktörü olup, KOİ_m ise mg/l olarak ölçülen kimyasal oksijen ihtiyacı değeridir.

Analiz sonuçları ve tartışma pH Etkisi

Fenton oksidasyonunda pH'nın KOİ ve renk giderme verimine etkisi Şekil 2 ve 3'te verilmiştir. Reaksiyon pH'sının 4-4.5 aralığına çıkarılması durumunda Fenton oksidasyonu ile oluşan KOİ ve renk giderme verimlerinde yükselme gözlenmektedir. Bununla birlikte pH=5-7 aralığında giderme verimlerinde azalma gözlenmektedir.

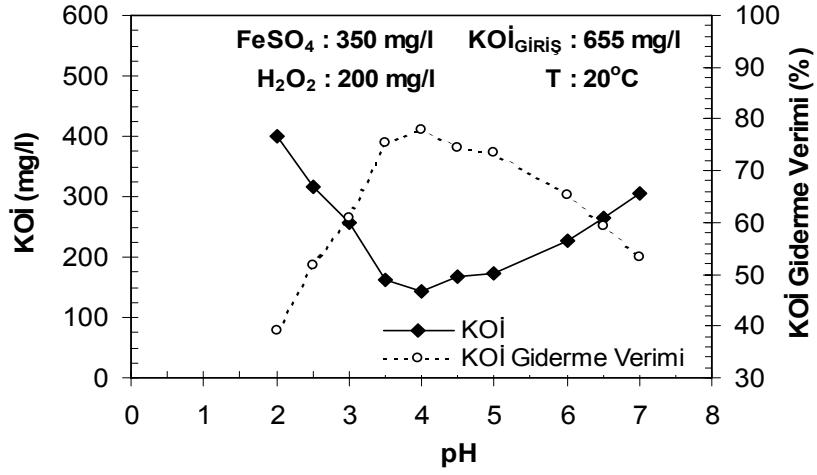
Hidrojen peroksit pH=3-4 aralığında kararlı olmasına karşın, pH=5 üzerindeki artan pH değerlerinde bozunma hızı oldukça yükselmektedir (Meeker, 1965). pH=5'ten daha yüksek reaksiyon pH'larında hidrojen peroksitin bozunması ve demir hidroksit kompleksleri ile demir (II) katalizör etkisinin azalması sebebiyle, oksidasyonla KOİ giderme veriminde hızlı bir düşüş yaşanmaktadır (Bidga, 1995). pH=2 değerinde koagülasyon çok zor oluşmakta, artan pH ile koagülasyon da iyileşmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere Fenton oksidasyonu ile KOİ gideriminde optimum pH değeri pH=4'tür.

Renk gideriminde optimum pH değeri bir miktar artarak pH=4.5'ta gözlenmektedir (Şekil 3).

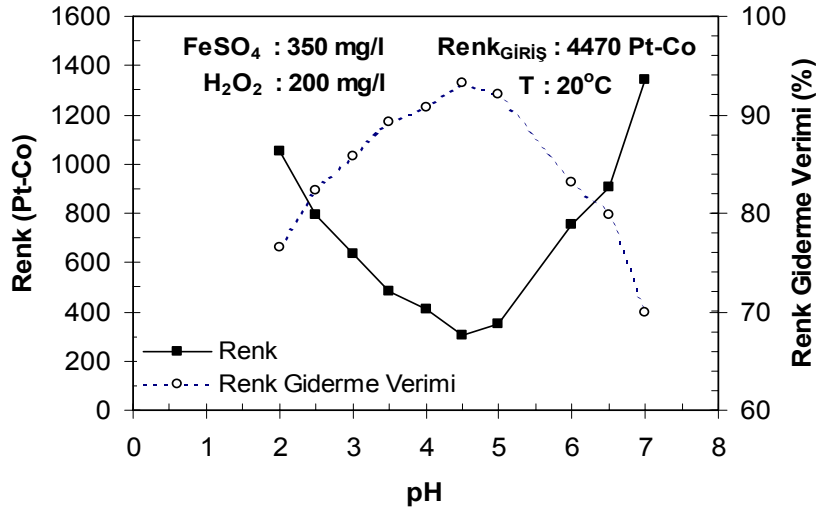
FeSO₄ ve H₂O₂ dozları

Fenton oksidasyonunda KOİ ve renk giderimlerine demir(II)sülfatın etkisi Şekil 4 ve 5'te verilmiştir. Demir(II)sülfat koagülasyon yoluyla KOİ giderimini arttırmasına karşın, oksidasyon yoluyla KOİ gideriminde azalma gözlenmektedir.

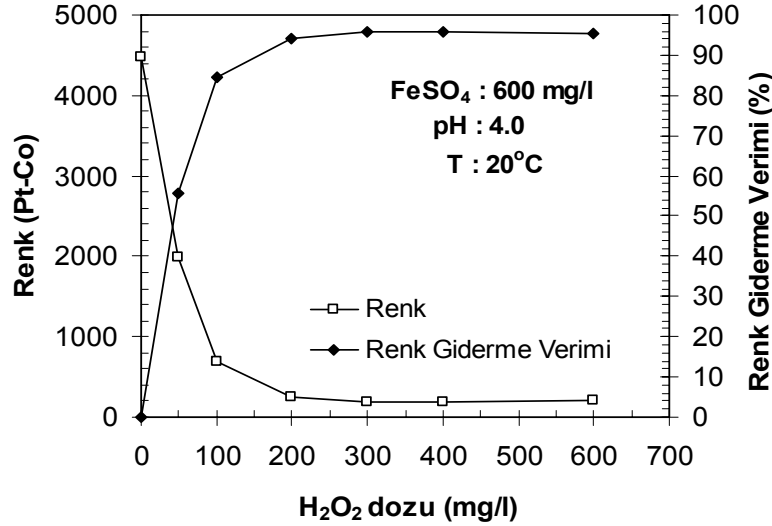
Elde edilen sonuçlar, Merz ve Waters (1949), Walling ve Kato (1971) ile Kang ve Hwang (2000) tarafından verilen verilere uyum göster-



Şekil 2. Fenton oksidasyonunda pH'nin KOİ giderme verimine etkisi



Şekil 3. Fenton oksidasyonunda pH'nin renk giderme verimine etkisi



Şekil 5. Fenton oksidasyonunda demir sülfat dozunun renk giderme verimine etkisi

mekte olup, organik madde konsantrasyonları başına kullanılan daha düşük seviyeli demir(II) oranları ile de bu atıksu tipi için daha uygun bir arıtma alternatifi olduğunu kanıtlamaktadır.

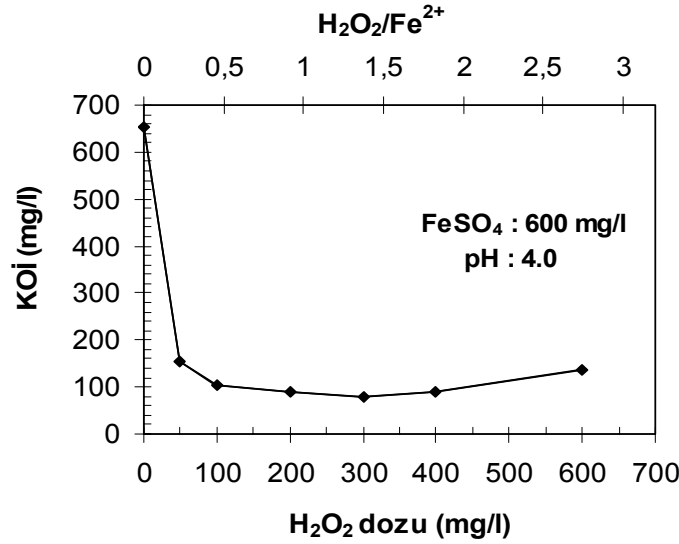
Bu çalışmada atıksu için optimum doz olarak belirlenen (200mg/l H₂O₂)/(600mg/l FeSO₄) değerleri için KOİ/Fe²⁺ oranı 3:1'dir.

Oksidasyon için ön denemelerle elde edilen minimum hidrojen peroksit dozunda demir(II) sülfat 100-1000 mg/l aralığında 6 ayrı doz alternatifi için denenmiştir. Kang ve Hwang (2000) tarafından evsel katı atık sızıntı suyunda yapılan Fenton oksidasyonu çalışmalarında 1600mg/l H₂O₂ /900mg/l FeSO₄ dozlarında KOİ giderme verimi %70 olarak gözlenmiş ve minimum demir(II)sülfat dozu 223 mg/l bulunmuştur. KOİ ve renk giderimi 600 mg/l'nin üzerindeki demir(II)sülfat dozları için çok az değişmiştir. 600 mg/l'den daha düşük demir(II)sülfat dozlarında, koagülasyonla KOİ giderimindeki hızlı azalmadan dolayı, giderme verimlerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Oh ve diğ. (1994) ile Kang ve Whang (2000) tarafından verilen çalışmaları da desteklemektedir. Oh ve diğ. (1994) yaptıkları çalışmada, demir(II) sülfat dozunun reaksiyon süresinde çok etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. 600 mg/l'nin üzerindeki demir(II) sülfat dozlarında KOİ ve renk giderimlerinin çok az olması, diğer çalışmalara göre 600 mg/l dozunun düşük maliyette oluşu ve oksidasyonla

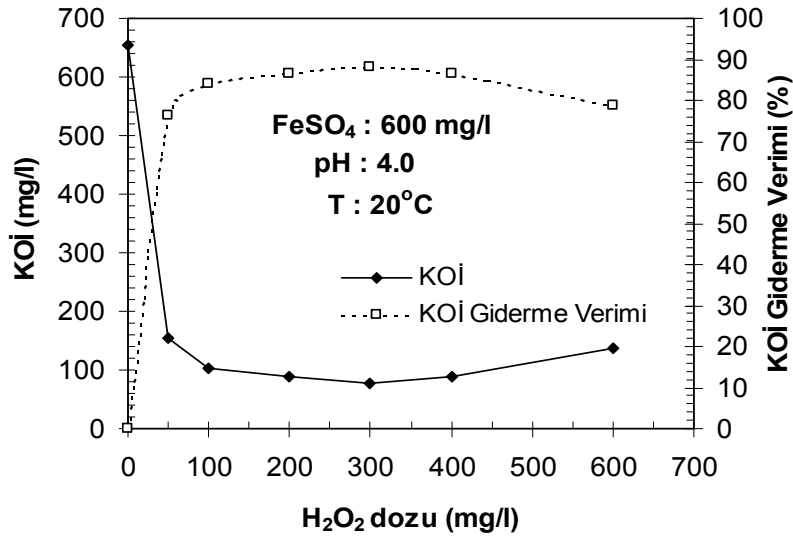
KOİ ve renk gideriminde artışın gözlenebilmesi nedeniyle uygun bir dozdur. Reaksiyon süresindeki artış ilk yatırım maliyetini de artırmaktadır. Bu sebeple, optimum demir(II)sülfat dozu, Kang ve Whang (2000) tarafından öncelikle belirtilen bu iki zıt faktör gözönüne alınarak tespit edilmelidir.

Hidrojen peroksit dozu ve H₂O₂/Fe²⁺ oranlarının, KOİ giderimine etkisi Şekil 6'da, H₂O₂ dozu ile KOİ ve renk gideriminin değişimi ise Şekil 7 ve 8'de gösterilmiştir. Hidrojen peroksit dozu belirli miktarı geçtiğinde, KOİ ve renk giderimleri ters orantılı olarak azalmaktadır (Şekil 7 ve 8). Bu çalışmada unutulmaması gereken diğer bir önemli nokta, Fenton oksidasyonu ile giderilen KOİ'nin, bilinen biyolojik yöntemlerle giderilememiş kalıcı formdaki KOİ olmasıdır. Bu çalışmada en yüksek KOİ gideriminin oluştuğu optimum H₂O₂ dozu, pH=4'te ve 600 mg/l FeSO₄ dozunda 200 mg/l olarak bulunmuştur. Bu da H₂O₂/Fe²⁺ oranı olarak 1'e karşılık gelmektedir (Şekil 6).

Biyolojik olarak arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları için (200mg/lH₂O₂)/(600mg/l FeSO₄) oranında maksimum KOİ ve renk giderimi sağlanmaktadır. Duru faz çıkışında toplam demir 15 mg/l civarındadır. Demirin alıcı ortamda problem olmaması için proses çıkış suyuna litre başına 2 mg katyonik polimer ilave edilerek demir seviyesi 5mg/l 'ye düşürülebilir.



Şekil 6. Fenton oksidasyonunda H_2O_2 dozlarının ve H_2O_2/Fe^{2+} oranlarının KOİ'ye etkisi



Şekil 7. Fenton oksidasyonunda H_2O_2 dozlarının KOİ giderme verimine etkisi

Oksidasyon Kinetiği

Hidrojen peroksitin oksidasyon kinetiği çalışmaları, H_2O_2 'in %70'inin daha ilk 2 dakikada tüketildiğini ve oksidasyonun 60 dakikalık temas süresinde tamamlandığını göstermiştir (Şekil 9).

Sonuçlar

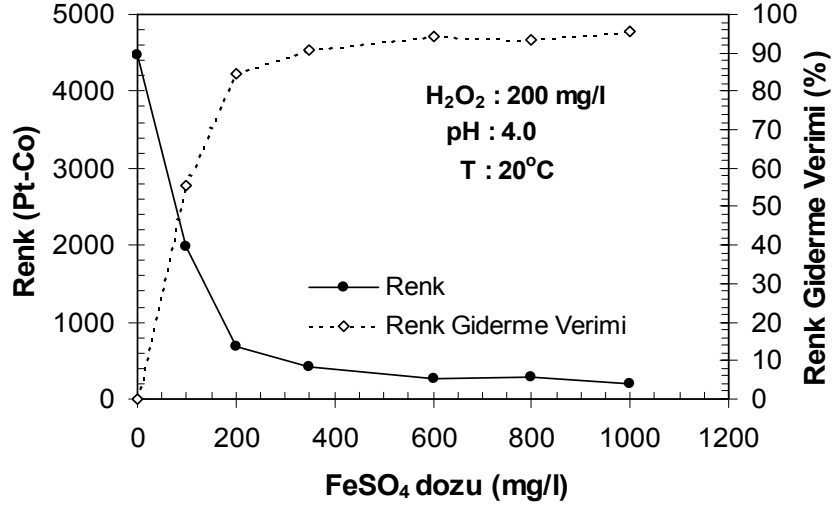
Çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Fenton oksidasyonu, yüksek miktarda kalıcı organik ve yüksek renk içeriğine sahip biyolojik arıtma görmüş çıkış sularının arıtımında ve ö-

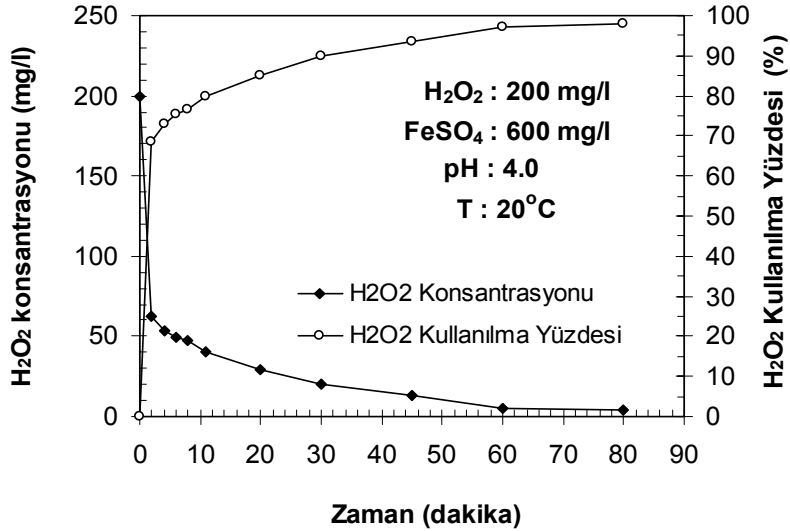
zellikle bu atıksu tipi için çok uygun bir arıtma teknolojisidir.

Biyolojik olarak (havasız+havalı) arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuyuna Fenton oksidasyonunun uygulanması ile, pH=4'te, 30 dakikalık temas süresinde ve $H_2O_2/FeSO_4 = 200$ mg/l /600 mg/l dozlarında, %90 KOİ ve %95 renk giderme verimleri elde edilmiştir.

Fenton oksidasyonu teknolojisi AAE atıksuları için, başlangıçtaki ve mikrobiyal olarak biyolo-



Şekil 8. Fenton oksidasyonunda H_2O_2 dozlarının renk giderme verimine etkisi



Şekil 9. H_2O_2 konsantrasyonu ve H_2O_2 tüketiminin reaksiyon süresine göre değişimi

jik arıtmada oluşan inert KOİ'nin tüm bileşenlerinin gideriminde oldukça etkin gözükmektedir.

Oksidasyon hızı oldukça yüksek olup daha ilk 2 dakikalık reaksiyon süresinde, dozlanan H_2O_2 'nin %70'i tüketilmektedir.

Fenton oksidasyonu prosesi çıkışında KOİ ve renk parametresi açısından ülkemizdeki deşarj standartları sağlanmaktadır. Mevcut iki kademe- li havalı biyolojik arıtma tesisi çıkışında deşarj standartlarını sağlayamayan AAE açısından bu durum çok önemli uygulanabilir bir çözüm olarak gözükmektedir.

Kaynaklar

- Bidga, R. J., (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 12, 62-66.
- Chamarro, E., Marco, A. ve Esplugas, S., (2001). Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, 4, 1047-1051.
- Deshkar, A. M., Saxena, K. L., Charrabarti T. ve Subrahmanyam, P. V. R., (1982). Characterisation and treatment of opium alkaloid processing wastewater. *IAWPC Tech. Annual*, **9**, 64-72.
- Jeffery, G. H., Bassets, J., Mendham, J. ve Denney, R. C., (1989). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Longman Scientific and Technical, UK.

- Kang, Y. W. ve Hwang, K. Y., (2000). Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, **34**, 10, 2786-2790.
- Kınlı, H., (1994). *TMO Afyon Alkaloid Fabrikası Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmaları Raporu*, Marmara Araştırma Merkezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, TÜBİTAK, Gebze, Türkiye.
- Lee, D. S., Park, S. J. ve Yoon, J. Y., (1996). Molecular weight distribution of humic substances as changed by Fenton's reagent and determination of rate constant of OH radical -humic substances in metropolitan landfill leachate, *J.Korean Society of Environmental Engineering*, **18**, 999-1008.
- Meeker, R. E., (1965). Stabilization of Hydrogen Peroxide. US Pat.3.208.606.
- Merz, J. H. ve Waters, W. A., (1949). The oxidation of aromatic compounds by means of the free hydroxyl radical. *J. Chem. Soc.*, **93**, 2427-2433.
- Pignatello, J. J., (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environment Science and Technology*, **26**, 944-951.
- Sevimli, M. F., Aydın, A. F., Ozturk, I. ve Sarikaya, H. Z., (1999). Characterization and treatment of effluent from opium alkaloid processing industry. *Water Science & Technology*, **40**, 1, 23-30.
- Sevimli, M. F., Aydın, A. F., Sarikaya, H. Z. ve Ozturk, I., (2000). Evaluation of the alternative treatment process for opium alkaloid processing wastewater. *Water Science & Technology*, **41**, 1, 223-230.
- Snell, F. D. ve Ettore, L. S., (1971). *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, **14**, Interscience, New York.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (1999). 20th eds, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Su Ürünleri Yönetmeliği*, (1995). Türkiye Cumhuriyeti Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- Teel, A. L., Warberg, C. R., Atkinson, D. A. ve Watts, R. J., (2001). Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research*, **35**, 4, 977-984.
- Walling, C. ve Kato, S., (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275-4281.