

**SİRKE ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN
ELEKTROKİMYASAL ARITIMI VE TOKSİSİTESİ**

Emine Esra Gerek

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1109F139**

JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emine Esra Gerek'in “**Sirke Üretim Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yöntemi ile Arıtımı ve Toksisitesi**” başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 17.09.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. ALİ SAVAŞ KOPARAL
Üye :	Prof. Dr. ÜLKER BAKIR ÖĞÜTVEREN
Üye :	Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye :	Prof. Dr. SERMET KABASAKAL
Üye :	Yard.Doç.Dr.BELGİN KARABACAKOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SİRKE ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ELEKTROKİMYASAL ARITIMI VE TOKSİSİTESİ

Emine Esra GEREK

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL
2015, 101 sayfa**

Dünyada farklı hammadde ve teknolojiler kullanılarak çeşitli sirke tipleri üretilmektedir. Sirke hem sağlık etkileri hem de fiyat uygunluğu sebebi ile Türkiye’de çok miktarda tüketilmektedir.

Sirke üretiminde taşıma, işleme, paketlenme, depolama gibi proseslerde sirkeye özgü bir atıksu meydana gelmektedir. Bu atıksuyun miktarı ve niteliği, arıtılabilirlik ve bertaraf açısından ekonomik ve çevresel nedenlerle önemlidir. Atıksularla gelen kirleticiler yeterli miktarda arıtılmadığında, ciddi çevresel sorunlara neden olabilmektedir.

Sirke atıksuyu yüksek organik yüke ve asidik özelliğe sahiptir. Bu nedenle biyolojik arıtma yöntemleri ile bu atıksuyun arıtılmasında sorunlarla karşılaşmaktadır.

Bu çalışmada sirke atıksuyunun arıtımı elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal yükseltgeme, elektrokimyasal çöktürme ve Elektro-Fenton yöntemlerinin arıtım etkinliği araştırılmıştır. Ayrıca arıtım öncesi ve sonrası işlemler için suyun toksikolojik değerlendirilmesi *Vibrio fischeri* bakterisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda sirke endüstrisi atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle başarılı bir şekilde arıtılabildiği ve suyun başlangıç toksisitesinin arıtımla birlikte azaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sirke Endüstrisi Atıksuyu, Elektrokimyasal Arıtım, Toksikite.

ABSTRACT

PhD Dissertation

ELECTROCHEMICAL TREATMENT AND TOXICITY ANALYSIS OF VINEGAR PRODUCTION INDUSTRY WASTEWATER

Emine Esra GEREK

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

2015, 101 pages

Several types of vinegar are produced worldwide using various raw materials and techniques. Due to being an economic and healthy product, vinegar is consumed in great quantities in Turkey.

A specific form of wastewater is produced during production, transportation and processing in vinegar production facilities. The quantity and content of this wastewater are environmentally and economically important. Improper and insufficient treatment of these wastewaters may cause serious ecological problems.

Vinegar wastewater has high amount of organic load as well as high acidity. Consequently, biological treatment of such wastewater is impractical.

In this thesis, electrochemical treatment of vinegar wastewater is performed. In this aspect, removal efficiencies of electrochemical oxidation, electrocoagulation and electro-fenton processes are investigated. The toxicity analysis of the treatment result is performed using *Vibrio fischeri* bacteria tests. As a result of our analysis, it was observed that electrochemical treatment is a plausible method for vinegar production wastewater treatment with high rates of removal and a lower level of toxicity at the end of the process.

Keywords: Vinegar Industry Wastewater, Electrochemical Treatment, Toxicity.

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde her zaman yanımda olan, deneyimlerini benimle paylaşan ve desteğini hiç eksik etmeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarımda deneyimlerinden yararlandığımı ve beni her zaman destekleyen Prof. Dr. Yusuf YAVUZ'a,

Üniversitemizde yapılan her türlü bilimsel araştırmanın yürütülmesi için büyük katkısı olan ve bu projenin maddi desteğini sağlayan Anadolu Üniversitesi Rektörlüğü ve Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Tez İzleme Komitesinde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Ülker Bakır Öğütveren ve Prof. Dr. Aydın Doğan'a,

Çalışmalarım sırasında ilgi ve destekleri ile yanımda olan Çevre Mühendisliği Bölümü ve Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi hocalarım ve arkadaşlarıma,

Manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili Yrd. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı Karel'e,

Tez çalışma süresince bana bilgi ve yardımları ile destek olan Uzman Fadime Karaer, Çevre Yüksek Mühendisi Seval Yılmaz, Uzman Biyolog Ümit Yılmaz Yıldız ve Özgür Nazıkcı'na,

Yanlarında huzur bulduğum, beni her zaman destekleyen eşim Prof. Dr. Ömer Nezih Gerek'e , oğlum Mehmet Kıvanç Gerek'e ve sevgili aileme

En içten teşekkürlerimi sunarım.

E. Esra Gerek

Eylül, 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. SİRKE ÜRETİMİ VE ATIKSUYUNUN ARITIMI	4
2.1. Sirke Üretimi.....	4
2.1.1. Sirke üretiminden kaynaklanan atıksular.....	7
2.2. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımı.....	7
2.2.1. Biyolojik arıtım.....	8
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM	10
3.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Pıhtılaştırma).....	10
3.2. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Elektro yükseltgenme).....	12
3.3. Elektro-Fenton Yöntemi.....	14
4. ATIKSULARIN TOKSİSİTESİ	15
4.1. Atıksularda Toksikite Belirlemede Kullanılan Test Türleri.....	18
4.1.1. Balık biyodeneyleleri.....	18
4.1.2. Omurgasız organizmalar üzerinde yapılan biyodeneyleler.....	18
4.1.3. Bitki ve alg biyodeneyleleri.....	19
4.1.4. Bakteri biyodeneyleleri.....	19
5. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	20
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
6.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar.....	28
6.3. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler.....	29
6.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini.....	30
6.4.1. Kullanılan reaktifler.....	30
6.5. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrotlar).....	31
6.6. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot).....	33
6.7. Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtım.....	34
6.8. Elektrokimyasal Yükseltgenme (İridyum Katkılı Metal Oksit Paralel Plaka Elektrotlar).....	35
6.9. Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılmış Atıksuda Toksikite Belirlenmesi.....	36
6.9.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi.....	36
6.9.2. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi.....	37
6.9.3. Elektro-Fenton yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi.....	37
6.9.4. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi.....	38
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN VERİLER	39
7.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrot)Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler.....	39
7.2. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler.....	55

7.3. Elektro-Fenton Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler.....	73
7.4. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Paralel Plaka İridyum Elektrotlar) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler.....	81
7.5. Elektrokimyasal Arıtım Çalışmalarının Sitotoksisite Deneylelerinden Elde Edilen Veriler.....	86
7.5.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri	86
7.5.2. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri.....	87
7.5.2. Elektro Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri.....	88
7.5.4. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri.....	89
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	90
8.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışması Sonuçları.....	90
8.2. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları.....	91
8.3. Elektro-Fenton Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları.....	92
8.4. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Iridium Katkılı Metal Oksit Paralel Plaka Elektrotlar) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları.....	93
8.5. Elektrokimyasal Arıtım Çalışmalarının Sitotoksisite Sonuçları.....	93
9.TARTIŞMA VE ÖNERİLER	95
KAYNAKÇA	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sirke endüstrisinin genel akış şeması.	6
Şekil 2.2. Sirke fabrikası atıksu arıtma tesisi şeması.	9
Şekil 6.1. Elektrokimyasal ve Elektro-Fenton çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	32
Şekil 6.2. Elektrokimyasal çöktürme çalışmalarında kullanılan kolon deney düzeneği.....	33
Şekil 6.3. Elektrokimyasal yükseltgenme çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	35
Şekil 7.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	41
Şekil 7.2. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi	41
Şekil 7.3. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla enerji tüketimlerinin değişimi	42
Şekil 7.4. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde zamanla KOİ yüklerinin değişimi	43
Şekil 7.5. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi	44
Şekil 7.6. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi.....	44
Şekil 7.7. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na ₂ SO ₄ ilavesinde KOİ yüklerinin değişimi.....	46

Şekil 7.8. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na_2SO_4 ilavesinde KOİ giderimlerinin değişimi	46
Şekil 7.9. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na_2SO_4 ilavesinin enerji tüketimine etkisi.....	47
Şekil 7.10. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi.	49
Şekil 7.11. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde KOİ giderimlerine etkisi.....	49
Şekil 7.12. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde enerji tüketimine etkisi	50
Şekil 7.13. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi.....	52
Şekil 7.14. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde KOİ giderimine etkisi	52
Şekil 7.15. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde enerji tüketimine etkisi	53
Şekil 7.16. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı koagülasyon yardımcılarının ilavelerinde zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi	53
Şekil 7.17. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı koagülasyon yardımcılarının ilavelerinde zamana bağlı KOİ giderimine etkisi ...	54

Şekil 7.18. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde enerji tüketimine etkisi	54
Şekil 7.19. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması peristaltik pompa için standart çalışma doğrusu.....	55
Şekil 7.20. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimine etkisi.....	58
Şekil 7.21. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının % KOİ giderimine etkisi	58
Şekil 7.22. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi.....	59
Şekil 7.23. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının KOİ değerlerine etkisi	61
Şekil 7.24. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının % KOİ giderimine etkisi	61
Şekil 7.25. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının enerji tüketimine etkisi	62
Şekil 7.26. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	64
Şekil 7.27. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi	64

- Şekil 7.28.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi..... 65
- Şekil 7.29.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde zamanla KOİ yüklerinin değişimi 67
- Şekil 7.30.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde KOİ giderimlerinin değişimi 67
- Şekil 7.31.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde enerji tüketimlerinin değişimi. 68
- Şekil 7.32.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/L Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi 69
- Şekil 7.33.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/L Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı KOİ giderimlerinin değişimi..... 69
- Şekil 7.34.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/l Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı enerji tüketim değişimi. 70
- Şekil 7.31.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi 71
- Şekil 7.32** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı KOİ giderimlerinin değişimi..... 71
- Şekil 7.33.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı enerji tüketim değişimi. 72

Şekil 7.34. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ve 15 mg/L keraflok ilavesininin KOİ değerlerine etkisi	72
Şekil 7.35. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ve 15 mg/L keraflok ilavesininin enerji tüketimlerine etkisi	73
Şekil 7.36. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ değerlerinin değişimi	75
Şekil 7.37. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi	75
Şekil 7.38. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak enerji tüketimlerinin değişimi.....	76
Şekil 7.39. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H ₂ O ₂ derişimlerine bağlı olarak zamanla KOİ yüklerinin değişimi.	77
Şekil 7.40. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H ₂ O ₂ derişimlerine bağlı olarak zamala KOİ giderimlerinin değişimi	78
Şekil 7.41. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H ₂ O ₂ derişimlerine bağlı olarak enerji tüketimlerinin değişimi	78
Şekil 7.42. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak zamanla KOİ yüklerinin değişimi. .	79
Şekil 7.43. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi.	80
Şekil 7.44. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak enerji tüketimlerinin değişimi	80

Şekil 7.45. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının KOİ değerlerine etkisi	82
Şekil 7.46. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının % KOİ giderimine etkisi.	83
Şekil 7.47. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi.....	83
Şekil 7.48. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	85
Şekil 7.49. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi	85
Şekil 7.50 Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi.....	86
Şekil 7.51. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite sonuçları	87
Şekil 7.52. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotla) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri.....	88
Şekil 7.53. Elektro- Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri	89
Şekil 7.54. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite sonuçları.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre: İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler, Meşrubat Üretimi vs.).....	7
Çizelge 7.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 1.75A$ ($i = 17,5$ mA/cm ²), doğal pH (pH=4,11)	39
Çizelge 7.2. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2A$ ($i = 20$ mA/cm ²), doğal pH (pH=4,11)	40
Çizelge 7.3. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=4,11,(doğal pH)	40
Çizelge 7.4. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=7.....	42
Çizelge 7.5. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9.....	43
Çizelge 7.6. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 2,5mM Na ₂ SO ₄	45
Çizelge 7.7. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 5mM Na ₂ SO ₄	45
Çizelge 7.8. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 10mM Na ₂ SO ₄	45
Çizelge 7.9. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 5mg/L PAC	47

Çizelge 7.10. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 10mg/L PAC	48
Çizelge 7.11. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 20mg/L PAC	48
Çizelge 7.12. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 5mg/L keraflok.....	50
Çizelge 7.13. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 10mg/L keraflok.....	51
Çizelge 7.14. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm ²), pH=9, 15mg/L keraflok.....	51
Çizelge 7.15. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması peristaltik pompa kalibrasyonuna ait veriler.....	55
Çizelge 7.16. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması , $I = 1,00A$ ($i = 5,08$ mA/cm ²), $Q=100$ ml/dk.....	56
Çizelge 7.17. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması , $I = 1,50A$ ($i = 7,62$ mA/cm ²), $Q=100$ mL/dk.....	56
Çizelge 7.18. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17$ mA/cm ²), $Q=100$ mL/dk.....	57
Çizelge 7.19. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,50A$ ($i = 12,71$ mA/cm ²), $Q=100$ mL/dk.....	57

- Çizelge 7.20.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 50 \text{ mL/dk}$ 59
- Çizelge 7.21.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 75 \text{ mL/dk}$ 60
- Çizelge 7.22.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 150 \text{ mL/dk}$ 60
- Çizelge 7.23.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 5$ 62
- Çizelge 7.24.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 7$ 63
- Çizelge 7.25.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 9$ 63
- Çizelge 7.26.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 9$, $0,125 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 65
- Çizelge 7.27.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 9$, $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 66
- Çizelge 7.28.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$, $\text{pH} = 9$, $0,375 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 66
- Çizelge 7.29.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/L keraflok; $2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q = 100 \text{ mL/dk}$; $\text{pH} = 9$ 68

- Çizelge 7.30.** Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 2,00A ($i=10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=100\text{ml/dk}$; $\text{pH}=9$; 10mg/L PAC 70
- Çizelge 7.31.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 1.75\text{A}$ ($i = 17,5 \text{ mA/cm}^2$), $1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 74
- Çizelge 7.32.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2\text{A}$ ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$), $1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 74
- Çizelge 7.33.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25\text{A}$ ($i=22,5\text{mA/cm}^2$), $1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 74
- Çizelge 7.34.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25\text{A}$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 76
- Çizelge 7.35.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25\text{A}$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $2000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 77
- Çizelge 7.36.** Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25\text{A}$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $5\text{mM Na}_2\text{SO}_4$, $1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$ 79
- Çizelge 7.37.** Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,0\text{A}$ ($i = 39,68 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=4,1$ 81
- Çizelge 7.38.** Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5\text{A}$ ($i = 49,60 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=4,1$ 81
- Çizelge 7.39.** Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,75\text{A}$ ($i= 53,56 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=4,1$ 82
- Çizelge 7.40.** Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5\text{A}$ ($i= 49,60 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=3$ 84
- Çizelge 7.41.** Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5\text{A}$ ($i = 49,60 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=5$ 84

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

A.....	Amper
AKM.....	Askıda katı Madde
BDD.....	Boron kaplı elmas elektrot
EC ₅₀	Deney organizmalarının %50'sinde denge kaybı, felç, anormallikler veya vücut bozuklukları gibi etkiler meydana getiren konsantrasyon
KOI.....	Kimyasal oksijen ihtiyacı
Koreflok.....	Anyonik polielektrolit
M.....	molar
RTI.....	göreceli toksik indeks
PAC.....	Poli aliminyum klorür
V.....	Volt

1. GİRİŞ

Su, yaşamın vazgeçilmez bir unsurudur ve sağlıklı suya ulaşmak tüm canlıların temel hakkıdır. Ülke nüfusunun artmasına paralel olarak, gıda gereksiniminin ve sanayi faaliyetlerinin mevcut büyüme hızları dikkate alındığında, su tüketim alışkanlıklarının değişmesi gibi faktörlerin de etkisi ile su kaynakları hakkında yaşanacak sorunların boyutunu tahmin etmek mümkündür. Bu sebeple Türkiye'nin gelecek nesillere sağlıklı ve yeterli su bırakabilmesi için kaynakların çok iyi korunup, akılcı kullanılması, evsel ve endüstriyel amaçlı faaliyetler sonrasında oluşacak su kirliliğinin azaltılması, oluşan atık suların yeniden kullanımının maksimum düzeye çıkarılması gerekmektedir.

Dünyadaki toplam su miktarı 1,4 milyar km^3 'tür. Bu suların %97,5'i okyanuslarda ve denizlerde tuzlu su olarak, %2,5'i ise nehir ve göllerde tatlı su olarak bulunmaktadır. Bu kadar az olan tatlı su kaynaklarının da %90'ının kutuplarda ve yeraltında bulunması sebebiyle insanoğlunun kolaylıkla yararlanabileceği elverişli tatlı su miktarının ne kadar az olduğu anlaşılmaktadır [1].

Türkiye'de yıllık ortalama yağış yaklaşık 643 mm olup, yılda ortalama 501 milyar m^3 suya karşılık gelmektedir. Bu suyun 274 milyar m^3 'ü toprak ve su yüzeyleri ile bitkilerden olan buharlaşmalar yoluyla atmosfere geri dönmekte, 69 milyar m^3 'lük kısmı yeraltı suyunu beslemekte, 158 milyar m^3 'lük kısmı ise akışa geçerek çeşitli büyüklükteki akarsular vasıtasıyla denizlere ve kapalı havzalardaki göllere boşalmaktadır. Yeraltı suyunu besleyen 69 milyar m^3 'lük suyun 28 milyar m^3 'ü pınarlar vasıtasıyla yerüstü suyuna tekrar katılmaktadır. Ayrıca komşu ülkelerden ülkemize gelen yılda ortalama 7 milyar m^3 su bulunmaktadır. Böylece ülkemizin brüt yerüstü suyu potansiyeli 193 milyar m^3 olmaktadır. Yeraltı suyunu besleyen 41 milyar m^3 de dikkate alındığında, ülkemizin toplam yenilenebilir su potansiyeli brüt 234 milyar m^3 olarak hesaplanmıştır. Ancak günümüz teknik ve ekonomik şartları çerçevesinde, çeşitli maksatlara yönelik olarak tüketilebilecek yerüstü suyu potansiyeli yurt içindeki akarsulardan 95 milyar m^3 , komşu ülkelerden yurdumuza gelen akarsulardan 3 milyar m^3 olmak üzere, yılda ortalama toplam 98 milyar m^3 'tür. 14 milyar m^3 olarak belirlenen yeraltı suyu potansiyeli ile birlikte ülkemizin tüketilebilir yerüstü ve yeraltı su potansiyeli yılda ortalama toplam 112 milyar m^3 olup, 44 milyar m^3 'ü kullanılmaktadır. Kişi başına düşen yıllık

kullanılabilir su miktarı 1.519 m³ civarındadır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2030 yılı için nüfusumuzun 100 milyon olacağını öngörmüştür. Bu durumda 2030 yılı için kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının 1.120 m³/yıl civarında olacağı söylenebilir. Mevcut büyüme hızı, su tüketim alışkanlıklarının değişmesi gibi faktörlerin etkisi ile su kaynakları üzerine olabilecek baskıları tahmin etmek mümkündür. Ayrıca bütün bu tahminler mevcut kaynakların 20 yıl sonrasına hiç tahrip edilmeden aktarılması durumunda söz konusu olabilecektir. Bu sebeple Türkiye'nin gelecek nesillere sağlıklı ve yeterli su bırakabilmesi için kaynakların çok iyi korunup, akılcı kullanılması gerekmektedir [2].

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [3]. Endüstriyel su kirliliği; içme ve kullanma temininde kullanılan birincil kaynak olan yüzeysel sularının kalitesini ve miktarlarını etkileyen sebeplerin başında gelmektedir [4]. DSİ verilerine göre Sanayide Kullanılan su miktarı 5 milyar m³'tür [2]. Bununla birlikte kullanılan suyun tamamının atık suya dönüştüğü ve sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan atık su miktarının %20'sinin gıda sanayi tarafından oluşturulduğu bilinmektedir [5].

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan su kirliliği; içme ve kullanma temininde başvuru ana kaynaklar olan yer altı ve yüzeysel suları kalitesini ve miktarlarını etkileyen sebeplerin başında gelmektedir. DSİ 2012 verilerine göre sanayi faaliyetlerinde kullanılan yıllık su miktarı 5 milyar m³'tür [2] ve kullanılan suyun tamamının atık suya dönüştüğü varsayılmaktadır. Bununla birlikte sanayi aktivitelerinden kaynaklanan atık su miktarının %20'sinin gıda sanayi [5] tarafından oluşturulduğu bilinmektedir. Bu büyüklükteki atıksu hacminin arıtımının yapılmasının ardından su kalite değerlendirmesine bağlı olarak uygun alanda yeniden kullanımı; mevcut su kaynaklarının akılcı kullanılması ve gelecek nesillere sağlıklı ve temiz su bırakılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Gıda endüstri atıksularının bir kısmı sahip olduğu yüksek organik yükleri ve mikroorganizmalar üzerinde yarattıkları olumsuz etkiler sebebiyle klasik

yöntemler ile artırılarak iyi seviyede giderim verimi elde etmek mümkün değildir. Bu tip atık suların arıtımı için klasik yöntemlerin dışında daha verimli arıtım metotlarının uygulanması gerekmektedir.

Gıda endüstri atık sularının özellikleri ve miktarları üretilen ürünün türüne ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir [6]. Bu nedenler ile kullanılan arıtım yöntemleri ve birleşimleri de çeşitlilik göstermektedir. Ancak yüksek kirlilik yüküne ve asidik özelliğe sahip gıda endüstrisi atık sularının klasik yöntemler ile arıtımı sonucunda makul bir arıtım verimi elde etmek mümkün olmamaktadır. Mikroorganizmalar üzerinde yarattıkları olumsuz etkiler sebebiyle sirke üretimi yapan süreçlerin oluşturduğu atık sular bu kategoride bulunmaktadır.

Sirke; üzüm ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin veya şıraların çeşitli işlemler uygulanmak suretiyle önce etil alkol sonra asetik asit fermantasyonuna uğraması veya şarapların asetik asit fermantasyonu sonucu elde edilen ürün şeklinde tanımlanmaktadır. Ülkemiz halkının sirke kullanma alışkanlığı ve sirkenin lezzet verici bir madde olmasının yanı sıra bazı hastalıklara karşı ilaç olarak kullanılması ve fiyatının uygun olması, bu maddenin her evde kullanılmasına sebep olmuştur [7]. Bu sebepler ile sirke üretiminden kaynaklanan atık su hacmi ve organik kirlilik yükü nedeniyle gıda sanayi tarafından oluşturulan atık suyun önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Sirke atıksuyu oldukça asidiktir. Sirke atıksuyunda organik kirleticiler bulunmaktadır. Biyolojik arıtıma dirençli kısımları olan bu atıksuyun, klasik biyolojik arıtım içeren atıksu arıtım tesislerinde arıtılması zordur. Bu nedenle, bazı durumlarda kullanıldığı bildirilen biyolojik arıtım uygun değildir, zira kullanılan mikroorganizmalar bu asitlik seviyesine dayanmamaktadır. Bu nedenler ile sirke atıksuyunun klasik yöntemler ile arıtılması zordur ve giderim verimleri düşüktür. Literatürde gıda sanayi atıksularının arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin sahip oldukları yüksek arıtım verimi sebebiyle kullanılabileceği vurgulanmaktadır [8].

Bu çalışma ile sirke atıksuyunun arıtımı ilk defa elektrokimyasal yükseltgeme, elektrokimyasal pıhtılaştırma ve Elektro-Fenton yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve en iyi giderim verimi elde edilen sonuçlarda toksisite çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. SİRKE ÜRETİMİ VE ATIKSUYUNUN ARITIMI

Dünyada farklı hammadde ve teknolojiler kullanılarak çeşitli sirke tipleri üretilmektedir. Sirke asetik asit bakterileri tarafından etanolün fermentasyonu ile elde edilir. Sirke yapımında kullanılan hammadde, bileşen içeriğindeki fenolik ve organik madde bileşimini belirler. Sirkede bulunan fenolik maddelerin antioksidan aktivitesinden dolayı kalp-damar hastalıkları ve kansere karşı insan sağlığını koruduğuna dair çalışmalar yapılmıştır. Bundan dolayı hem sağlık etkileri hem de fiyat uygunluğu sebebi ile Türkiye’de çok miktarda sirke tüketilmektedir. Sirkenin yapısında bulunan fenolik asitler, super oksit anyonları ortadan kaldırır [9]. Bu sebeple canlılar için potansiyel bir antioksidan aktivite özelliğine sahiptir [10].

Besin koruması ve işlenmesi ile ilgili teknolojilerin zayıf olduğu gelişmekte olan ülkelerde sirke, taze sebze ve meyvelerin korunmasında rol oynayan önemli bir ajandır. FAO (Food Administration and Agriculture Organisation of the United Nations)’nun en önemli amaçlarından biri, küçük ölçekli sirke üretim ve yiyecek fermentasyon teknolojilerini geliştirmek ve desteklemektir [11]. Ülkemiz halkının sirke kullanma alışkanlığı ve sirkenin lezzet verici bir madde olmasının yanı sıra bazı hastalıklara karşı ilaç olarak kullanılması ve fiyatının uygun olması, bu maddenin her evde kullanılmasına sebep olmuştur [12].

Herhangi bir şekilde taşınan, işleme uğrayan, paketlenen ve depolanan gıda malzemesi içeren endüstrilerde bu gıdaya (örneğin sirke üreten endüstriler) özgü bir atıksu meydana gelmektedir. Türkiye’de çeşitli üretim kapasitelerinde (Doğanay, Gülsan, Kühne, Ege Bağları, Tip, Tariş, Yakomoz, Fersan, Kemal Kükrer, Carrefour gibi) birçok üzüm, elma, balsamik vb. sirke üreticisi bulunmaktadır. Bu tesislerden üretim ile birlikte atıksular açığa çıkmaktadır. Bu atıksuyun miktarı ve niteliği, arıtılabilirlik ve bertaraf açısından ekonomik ve çevresel nedenlerle önemlidir. Atıksularla gelen kirleticiler yeterli miktarda arıtılmadığında, çevresel etkileri ciddi ekolojik sorunlara neden olabilmektedir.

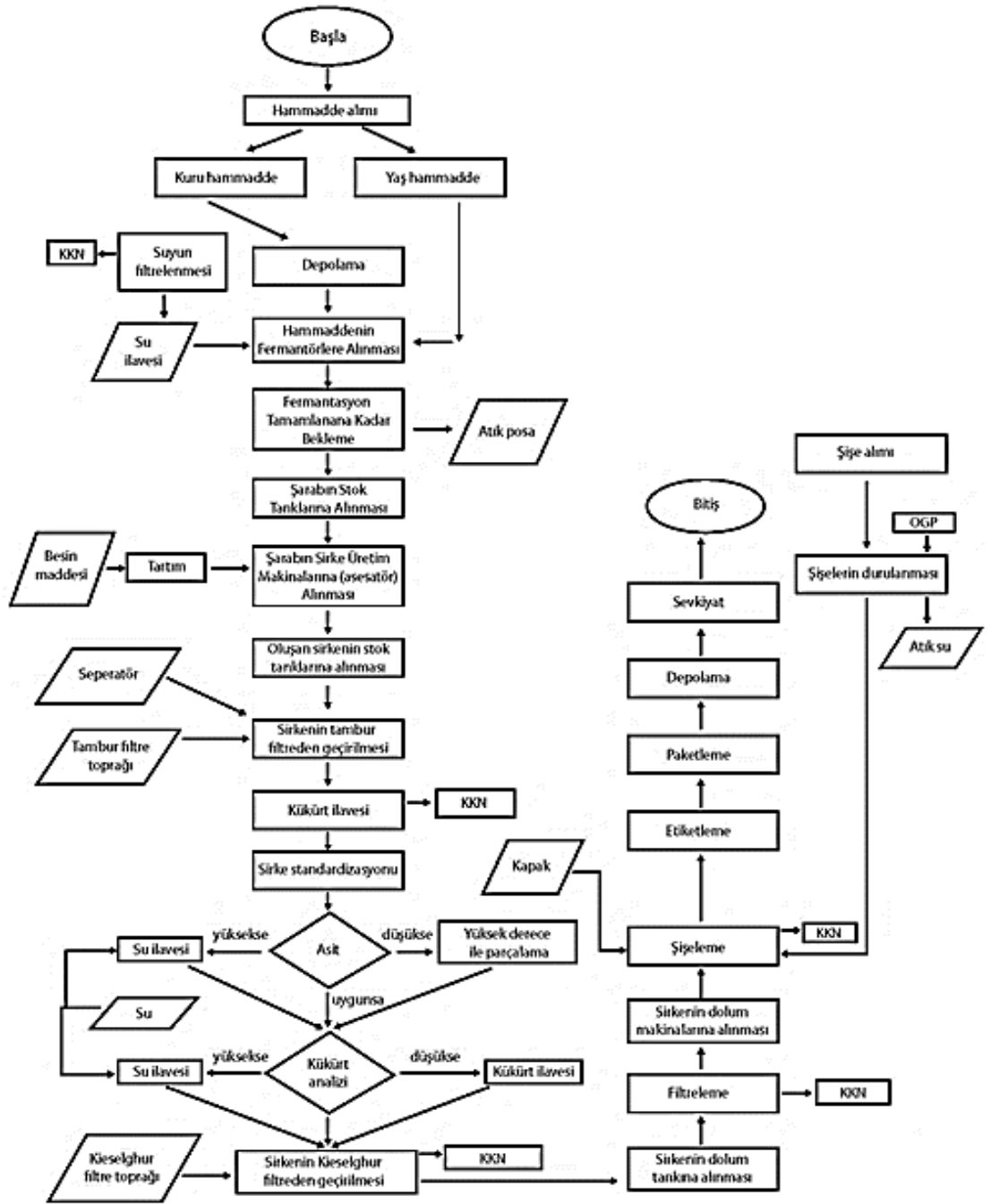
2.1. Sirke Üretimi

Sirke üretiminde, hammadde olarak alkol elde edilebilen ve nişasta içeren tüm maddeler kullanılabilir. Türkiye gerek coğrafi ve gerekse ekolojik özellikleri itibarıyla bağıcılığa çok elverişlidir. Ülkemiz asmanın anavatanı olması ve bağıcılık

tarımının oldukça eskiye dayanması yanında, gerek üretim miktarı ve gerekse çeşit zenginliği bakımından dünyanın sayılı ülkeleri arasında yer almaktadır. Üzüm ülkemizde; taze olarak, kurutulularak, pekmez, pestil gibi yöresel ürünlere işlenerek, üzüm suyu, üzüm suyu konsantresi ve şarap yapılarak ve bunun yanında, sirke ve rakı yapımında kullanılarak tüketilmektedir. Sirke ülkemizde daha çok üzümden yapılır [13, 14]. Bununla birlikte son dönemde limon, elma sirkesi, hurma sirkesi, balsamik kullanımı da yaygınlaşmaya başlamıştır. Dünyada sirke yapımında kullanılan ham maddeler şunlardır: Şarap, taze ve kuru üzüm, yaş ve kuru meyveler, malt, şeker şurupları, bal, çeşitli hububat, yabancı ot tohumlarının tatlı usareleri ve meyveleri, vb. Tipik olarak üretim tekniklerinin çoğunda sirke üretimi öncesinde imalathanede şarap üretimi sağlanır. Bu aşamanın ardından sirkeye dönüşüm teknikleri uygulanır.

Sirke yapımında yavaş (basit yavaş, orleans yöntemi ve pastör yöntemi haftalar – aylar alabilir), hızlı (jeneratör yöntemi ve daldırmalı, 20 saat- 3 gün sürer) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılır. Şaraptan sirke yapılacaksa şarabın en az %11–12 alkol içermesi gerekir. Sirke yapımından hemen önce alkol oranı seyreltilerek % 5,5-7'e düşürülür. Üretilen sirkede asetik asit oranı en az %5 olmalıdır. Şekil 2.1.'de sirke endüstrisinin genel çalışma akım şeması yer almaktadır.

Sirke, belirtilen yöntemlere göre üretildikten sonra dinlendirmeye bırakılır. Sirkede kalan %0,5-1 alkol asitlerle birleşerek esterleri meydana getirir. Dinlendirme aşamasında dayanıklılığı artırmak için 50-75mg/L düzeyinde kükürtleme yapılır. Durultma işlemi için eskiden bez torbalar kullanılmaktayken günümüzde ultrafiltrasyon uygulanmaktadır. Filtrelerin gözenek çapı 0,2 µm'dir. Bu işlemten sonra pastörizasyon veya sterilizasyona gerek kalmaz. Son üründe asitlik %4, kül miktarı 0,8g/L ve alkol miktarı %0,1 dolaylarındadır [15].



Şekil 2.1. Sirke endüstrisinin genel akış şeması.

2.1.1. Sirke üretiminden kaynaklanan atıksular

Sirke, üzüm ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin veya şıraların çeşitli işlemler uygulanmak suretiyle önce etil alkol sonra asetik asit fermantasyonuna uğraması veya şarapların asetik asit fermantasyonu sonucu elde edilen ürün şeklinde tanımlanır (üzüm sirkesi, elma sirkesi gibi). Ülkemizde sirke kullanma alışkanlığı ve sirkenin lezzet verici bir madde olmasının yanı sıra bazı hastalıklara karşı ilaç olarak kullanılması ve fiyatının uygun olması, bu maddenin her evde kullanılmasına sebep olmuştur [12]. Türkiye’de çeşitli büyüklükte (Doğanay, Gülsan, Kühne, Ege Bağları, Tıp, Tariş, Yakomoz, Fersan, Kemal Kükrer, Carrefour, KavaklıAsma gibi) birçok adet üzüm, elma, balsamik vb. sirke üreticisi bulunmaktadır. Bu nedenle, bu tesislerden üretim ile birlikte oluşan atıksular açığa çıkmakta ve bu atıksuların arıtılmaları gerekmektedir. Sirke üretimi sonucunda oluşan atıksu, yüksek miktarda organik yük içerebilmektedir. Sirke endüstrilerinden kaynaklanan atıksu, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne göre yer aldığı sınıf Çizelge 2.1.’de verilmiştir. Sirke atıksuyu asidiktir. Bu nedenle, bazı durumlarda kullanıldığı bildirilen biyolojik arıtım sorunludur. Zira kullanılan mikroorganizmalar bu asitlik seviyesine dayanamamaktadır [9, 16].

Çizelge 2.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne Göre: İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler, Meşrubat Üretimi vs.)

Endüstri Dalı	En Önemli Atıkların Oluşumu	Özellikleri
Alkolsüz İçecekler	Şişeler – zemin ve malzeme temizlik maddeleri, ağıdalaşmış tankların atıkları	Yüksek alkalinite, yüksek miktarda askıdaki maddeler ve yüksek BOİ, deterjanlar

2.2. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımı

Sirke endüstrisi atıksuyu arıtımında literatürde genellikle kullanılan yöntemler biyolojik arıtım, sulak alanlar ve arazide arıtım olarak sınıflandırılabilir. Yapılan çalışmalarda sirke endüstrisi atıksuyunun sahip olduğu yüksek kirlilik yükü ve asidik özelliği nedeniyle biyolojik süreçlerle iyi seviyede giderim elde edilemediği belirlenmiştir [17].

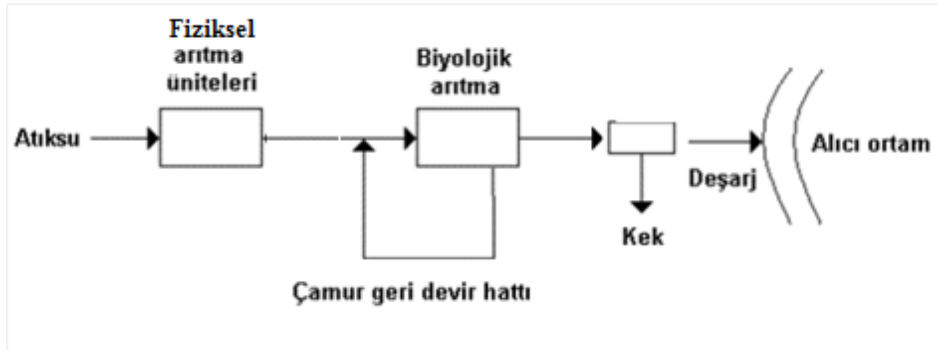
2.2.1. Biyolojik arıtım

Sirke üretim atıksuyu, katı atıkları ve sıvı atıkları ile bağlantılı olarak organik ve inorganik kirleticiler içerir. Sirke atıksuyu, sirke yapımı için kullanılan malzemelerin (elma, üzüm gibi) temizlenmesi ve fermentasyon olayının yapılması süresince olan işlemlerden çıkan atıksuları kapsamaktadır. İnsan sağlığı ve yiyeceklerin hijyen koşullarını sağlamak için sirke kullanımı Türkiye’de giderek artmaktadır ve bu durumlara bağlı olarak da bu endüstriden çıkan atıksu miktarı artmaktadır. Ayrıca sirke üretimi için kullanılan ana zirai ürünlerin hasat mevsiminin arkasından hemen üretim işlemi başlamakta ve çok hızlı ve bozunabilir organik yükü fazla olan atıksuya, alıcı ortamlar maruz kalmaktadır. Organik maddeye ek olarak küçük derişimlerde yapısı değişmeyen bileşiklere (Ör. fenoller, organik asitler, şeker); 10 kg/m³’ün üstünde kimyasal oksijen ihtiyacı derişimine, az miktarda askıda katı ve besin maddelerini içermektedirler [17, 18].

Birçok sirke üretim tesisinde, yüksek organik yapı içeren atıksuyun arıtılması için biyolojik arıtım yönteminin uygun ve kullanışlı olduğu kabul edilmektedir. Bu tip biyolojik arıtma sistemlerinde yaşanan güçlükler, atıksu bileşiminin değişken yapısı ve miktarı ile ilgilidir. Yapılan alanyazım araştırmalarında sirke yapımının ana maddesi üzüm, kırmızı şarap ve sirkede fenolik maddeler bulunduğu ve sirke atıksuyunda bulunan biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddelerin sulardan gideriminin zor olduğu belirlenmiştir [10, 18, 19]. Bu yüzden geleneksel biyolojik atıksu arıtım yöntemleri yeterli olamamaktadır. Bu değişkenlikler biyolojik arıtım sistemlerinin düzgün bir süreç içinde çalışmasını ve verimini etkilemektedir. Çünkü sirke üretimi yapan endüstri fabrikalarında konsantre meyve özütü meyve suları, salata sosları ve bunlar gibi ana ürünlerin üretimi yapılmaktadır.

Biyolojik arıtma, maliyetli bir arıtım yöntemi olmasına rağmen çoğu durumda, çevre dostu kabul edilir. Bununla birlikte, sirke atıksuyu yüksek derişim seviyelerinde organik madde içerdiğinden bu organik maddeyi tamamen parçalamak mümkün olmamaktadır ve bunun bir sonucu olarak, bazı dirençli ara bileşenler toksik özellik göstererek daha yavaş parçalanabilir. Ayrıca, kısmen atıksudaki biyokütle içeriği ve atıksuyun aralıklı zamanlarda oluşması, etkin bir izleme parametresi oluşturmayı engellemekte, bu da atıksu arıtım sistemlerinin

verimini etkilemektedir. Sirke atıkları genellikle yüksek değerde asidik KOİ ve renk içerikleri ile beraber biyolojik arıtma sistemlerini engelleyebilir ve fenolik türler içerebilir. Bu nedenle, bu tip atıksuların biyolojik arıtımla arıtılabilmesi için kullanılan mikroorganizmaların seçimi ve atıksuya mikroorganizmaların adaptasyonu gerekir. Ayrıca, bakteriyel büyüme indikatörlerinin çok sayıda faktörden etkilenmesi nedeniyle biyolojik işlemlerin kontrolünün zor olduğu bilinmektedir [20]. Şekil 2.2.'de sirke fabrikası biyolojik atıksu arıtmayı da içeren arıtma tesisi akış şeması örneği yer almaktadır.



Şekil 2.2. Sirke fabrikası atıksu arıtma tesisi şeması.

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM

Atıksu deşarjlarının ekolojik ve sağlık etkileri hakkında artan bir endişe olmuştur. Sonuç olarak, hızlı, güvenli ve uygun maliyetli teknolojiler aramak zorunlu bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu nedenle, birçok atıksu arıtma yöntemi için son zamanlarda, farklı senaryolar için önerilmiştir. Biyolojik arıtım süreçleri atıksu içeriğinin özelliklerine göre organik kirleticilerin ortadan kaldırılması için günümüzde genellikle uygulanan arıtım yöntemidir. Bununla birlikte, bu yöntemler mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaratan ticari üretim sonucu ortaya çıkan atıksuların arıtılmasında uygulanamazlar. Adsorpsiyon gibi fiziksel yöntemler ise, kirletici parçalamak değil kirletici için bir faz aktarımı yoluyla atıksuyun arıtımını sağlaması nedeniyle tercih edilmemektedir.

Son yıllarda geliştirilmiş elektrokimyasal ayrıştırma ve yükseltgenme teknolojilerine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu teknolojiler arasında en yoğun ilginin ise, heterojen elektrokataliz sistemler arasında olan elektro-yükseltgenme, elektro-çöktürme ve Elektro-Fenton'a olduğu görülmektedir. Ayrıca biyolojik arıtımın performansının yeterli olmamasından ve çok yönlü bir arıtım süreci olan elektrokimyasal arıtım tiplerinin, sirke endüstrisi atıksuyu arıtım çalışmalarında kullanılabileceği karar verilmiştir. Elektrokimyasal süreçlerin en önemli farklılıklarını kullarılan işletim parametreleri oluşturmaktadır. (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve sürecin tipi). Enerji tüketiminin ve maliyetinin düşük olması ve otomasyon kolaylığına sahip olması bu çalışmada önemli bir husus olarak dikkate alınmıştır [21].

3.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Pıhtılaştırma)

Elektrokimyasal çöktürme, yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal süreçtir. Bir elektrokimyasal süreçte en önemli parametrelerden biri elektrot cinsidir. Elektrokimyasal pıhtılaşmada yaygın olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni metalik iyonların adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliği nedeniyle iyi bir pıhtılaştırıcı olmasıdır. Bu elektrotlar sürecin işletme aşamasında suyla tepkimeye girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım, metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Yöntem, soğurma kapasitesi çok yüksek olan metal

hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorplama çökeltme yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bir arıtım yöntemidir. Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroyüzdürmenin temelini oluşturduğu düşünülürse, bazı kirleticilerin elektrokimyasal pıhtılaştırma esnasında elektroyüzdürme yöntemiyle sudan uzaklaştırılacağı söylenebilir. Belirli ölçüde elektroyüzdürme de meydana geldiği için kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimize edilmesiyle daha da artırılabilir.

Elektrokimyasal pıhtılaştırmada genellikle 3 temel süreç söz konusudur:

- a) Elektrotların yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler,
- b) Sıvı fazda pıhtılaştırıcıların (metalik iyonların) oluşumu,
- c) Çözünabilir ya da kolloidal kirleticilerin adsorplama, pıhtılaşma, çökeltme veya yüzdürme mekanizmaları ile giderilmesi.

Elektrokimyasal çöktürmede pıhtılaşma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal çöktürmede anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür.

Anot:



Katot:

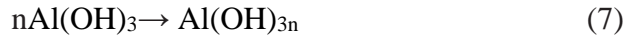
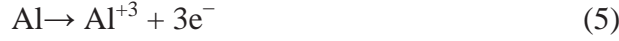


Sonuçta:



Alüminyum anodun düşük pH'da elektrolitik çözünmesi ile Al^{+3} ve $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ gibi katyonik türler oluşur. Aşağıda belirtilen tepkimeler uyarınca, uygun

pH değerlerinde alüminyum elektrot önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşür sonra ara ürün olarak $\text{Al}(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerize olur [22].



Anot materyali olarak alüminyum kullanıldığında anot ve katot tepkimelerinden $\text{Al}_n(\text{OH})_3$ oluşur.

Elektrokimyasal pıhtılaştırma emülsiyonlar (sıvı-sıvı karışımları), askıda katı maddeler ve koloidal maddeler kararlı hale getirilir. Bu yüzden elektriksel uygulamalarda elektrotlarla tanecikler uygun şekilde temas ettirildiğinde tanecikler nötralize olmakta ve farklı taneciklerin birleşmesiyle büyük yumaklar oluşturulmaktadır.

Elektrokimyasal pıhtılaştırma yöntemi geleneksel pıhtılaştırmaya benzemekle birlikte elektrokimyasal pıhtılaştırmanın birçok avantajı vardır:

- a) Elektrokimyasal pıhtılaştırma küçük koloidal taneciklerin kararlı hale getirilip giderilmesi geleneksel pıhtılaştırmaya oranla daha etkilidir.
- b) Elektrokimyasal pıhtılaşmada daha az ve daha kararlı çamur oluşmaktadır.
- c) Elektrokimyasal pıhtılaşma araçlarının kullanımı ve işletilmesi kolaydır.
- d) Elektrokimyasal pıhtılaşma için kimyasal madde eklenmesine gerek yoktur. Bu yüzden işletim ve bakımı daha kolaydır.

Gerek etkin verim ve gerekse kolay işletme şartları nedeniyle elektrokimyasal arıtım yöntemleri içerisinde en yaygın kullanım alanı bulan yöntem elektrokimyasal pıhtılaştırma [22].

3.2. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Elektro yükseltgenme)

Elektrokimyasal arıtımda anot bölgesinde gerçekleşen tepkimelerin katot bölgesine oranla daha baskın olduğu arıtım elektroyükseltgenme olarak ifade edilebilir. Elektroyükseltgenme yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar

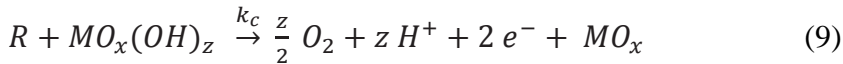
(Ru, Pt, paslanmaz çelik, bor katkılı elmas vb.) kullanılarak elektrotlarda üretilen yükseltgen maddeler vasıtasıyla yükseltgenmenin sağlanmasıdır. Bu işlemle birçok madde yükseltgenebilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Elektroyükseltgenme sürecinde etkin olan elektrot anottur. Bundan dolayı bu süreçte etkili olan değişkenlerin başında anodun katalitik etkinliği gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer yükseltgenlerin difüzyon hızı da önemlidir. Yapılan çalışmalarda atıksu tipine bağlı olarak farklılık gösterse de elektroyükseltgenme sürecinde ortalama % 90 oranında KOİ giderimi elde edilebilmektedir [23-25].

Elektroyükseltgenme süreçlerinde kaynaklarda genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. elektrotlar anot olarak kullanılmaktadır. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır [21].

Ru-MMO gibi metal oksit anotları (MO_x) kullanıldığında hidroksil radikali (OH[•]) gibi seçici olmayan yükseltgeyici ajanları üretmek mümkündür. Bir metal oksit anotta organik maddenin yükseltgenmesi ve hidroksil radikallerinin oluşumu aşağıda gösterilmektedir.



Hidroksil radikalleri elektrot yüzeyinde adsorbe olur ve organik maddenin bozunumu meydana gelir;



BDD (Boron kaplı elmas elektrot) anotlar kullanıldığında yüksek akım verimi ile su elektrolizi ile doğrudan hidroksil radikali (OH[•]) üretmeye olanak verir.



3.3. Elektro-Fenton Yöntemi

Elektrokimyasal süreç, iki yükseltgenme faaliyetine dayanır: doğrudan ve dolaylı yükseltgenme. Doğrudan yükseltgenme anodik yüzeylerde oluşurken, dolaylı yükseltgenme elektrokimyasal süreçlerde oluşan güçlü yükseltgenlerle gerçekleşmektedir.

Fenton süreci, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Elektrofenton sürecinde H_2O_2 ve Fe^{+2} ayrı ayrı veya eş zamanlı olarak elektrokimyasal yöntemle üretilir. H_2O_2 , çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle elektrokimyasal olarak oluşturulabilir. Diğer taraftan Fe^{+2} ise Fe^{+3} 'ün indirgenmesi veya çözünebilir demir anotun yükseltgenmesi ile oluşturulabilir.



Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks tepkime zinciri şeklindedir. Oluşan Fe^{+3} iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır.

Elektro-fenton diğer kimyasal süreçlere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Tepkimeye giren madde miktarının en aza indirilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik uygulanabilirliği artar [26-28].

4. ATIKSULARIN TOKSİSİTESİ

Kontamine edilmiş su kütlelerinin, sedimentlerin ve atıksuların toksisite ölçümleri, çevresel kirlenme izlemesinde önemli bir bölümü kapsamaktadır. Genelde, çözülmüş oksijen ve kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri, kirliliğin izlenmesi için kullanılmaktadır. Bu analizlerin sonuçları sadece kirleticilerin yapısını belirtir ama ortamda oluşturdukları biyolojik etkiler açısından bilgi veremez. Çevresel toksikolojik sonuç elde etmek için seçilen yöntemin hızlı, basit, hassas ve ekonomik şekilde biyolojik etkilerin değerlendirilmesine olanak sağlamalı, toksisite ve ekotoksisite hakkında spesifik bilgi içerebilmeli, toksisite parametrelerini arasında regülasyonlara uygunluk içermeye olanak tanıyabilir olmalıdır [29].

Su kalitesinin tüm karakteristik özellikleri arasında en önemlilerinden birisi toksisitesidir. Toksisite karakterleri bir su örneğinin yaşayan bir organizma için biyolojik olarak doğrudan zararlı olmasıdır. Toksisite, su analizleri için sıklıkla uygulanan maksimum izin verilebilir derişimin aksine uygun bir değerlendirme sağlar. Maksimum izin verilebilir derişim belirli kimyasal elementlerin ve bileşiklerin uzun vadede insan sağlığı için hastalıklara veya patolojik değişiklere yol açmaması gerekliliğini yansıtmaktadır. Diğer bir değişle belirtilen bir bileşiğin insan sağlığı için zararlı bir sınıra sahip olduğu ve bu sınırın altında salımın insan için güvenli olduğu anlamına gelir. Ancak çevrede bulunan binlerce kirleticinin miktarı gün geçtikçe artmaktadır [30, 31]. Bu nedenle de bu kirleticiler ile ilgili maksimum izin verilebilir derişim hesaplanması gün geçtikçe zorlaşmaktadır. Dolayısıyla maksimum izin verilebilir derişim kavramı çevre kalitesi değerlendirmesinde uygun bir ölçüt olmaktan uzak bir kavram olarak karşımıza çıkmaktadır [32].

Endüstriyel atıksu, biyolojik arıtıma dirençli, biyodirençli ve/veya toksik molekülleri içerir. Diğer taraftan ileri yükseltgeme süreçleri, çamur oluşumu olmaksızın organik kirleticileri karbondioksit, su, ve minerallere ayrıştırılarak, bu bileşenleri başarıyla giderebilir. Ne yazık ki, organik kirleticilerin tamamıyla ayrışması, organik yükseltgeme ara basamakları oluşumu, ana bileşenlerin yükseltgeme işleminden daha dirençli olması nedeniyle ciddi miktarda maliyetli olabilir [33-35]. Bu direnç gösteren yükseltgeme ara basamakları biyolojik

süreçlerden sorumlu kısa zincirli organik asitleri içerir (Bu organik asitler hücre duvarından daha kolay geçebilir ve dolayısıyla ana bileşiklere göre daha biyobozunur oldukları söylenebilir) Buna göre, ileri yükseltgeme işlemleri biyolojik süreçler için ön arıtım olarak sıklıkla incelenmiştir [35]. Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metallerin değerlikleri veya derimlerine bağlı olarak bakteriler için toksiktir. Bu nedenle de ileri yükseltgeme süreçleri biyolojik arıtım öncesi toksisiteyi azaltmak için kullanılabilir.

Endüstrilerde süreç suyu olarak kullanılacak su hacminin fazla olması sebebiyle ucuz ve kolay elde edilebilir kaynaklardan sağlanması istenmektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksu aşırı maliyet ve yasal kısıtlamalar olmadığı takdirde yüzey sularına veya kanalizasyon sistemine deşarj edilebilir. Bununla birlikte, yağmur suyu kıtlığı olması nedeniyle yeraltı suları giderek kısıtlı hale gelmektedir ve fabrikaların alternatif su koruma yöntemleri uygulamaları zorunlu hale gelmektedir. Genel olarak, olası su krizini önlemek için bir çok ülke arz ve talep dengesini korumak amacıyla su tasarrufu yapmak ve kirliliğini ve artan nüfusun çevresel etkilerini azaltmak zorundadır. Endüstriyel ölçekte su yönetimi, çevresel etkilerinin ve üretim maliyetinin azaltılması için bir çok fabrika açısından önemli hale gelmektedir [36, 37].

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular ve/veya çok çeşitli aromatik toksik kirleticiler belirli dozlarda dünya çapında çeşitli sağlık ve çevresel risklerin ortaya çıkmasına neden olurlar.

Dünyada giderek yaygınlık kazanan zehirlilik parametresi, Avrupa Birliği direktifleri (EC/91/271 ve EC/91/676) boşaltım sınırlarını temel alan İtalya atık su deşarj sınırları arasında yer almaktadır (D. Lgs 11 Mayıs 1999 tarihli resmi gazete, Ek. 3) [38].

Türkiye'deki mevcut 31.12.2004 tarihli Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)'ne bakıldığında balık zehirliliği temel alınarak zehirlilik, "zehirli olarak tanımlanan bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla olarak su ortamında bulunmasıyla insan sağlığının, çeşitli indikatör organizmaların sağlığının ve ekosistem dengesinin tehdit edilmesi; akut veya kronik hastalıklara, teratojenik, genetik bozulmalara ve ölümlere yol açma özelliği" ve zehirlilik seyrelme faktörü (ZSF) ise "atık suların zehirlilik derecesini belirlemede kullanılan bir birim"

şeklinde tanımlanmıştır. Akut zehirlilik genellikle 24 saat içerisinde cevap alınan bir yöntem olup, çevre etkilerinin tanımlanmasında esas alınmaktadır [39]. Kirleticilerin tek bir dozda alınması neticesinde, kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanabilen etkiye akut toksisite denmekte ve ölçüsü LD ile ifade edilmektedir. Bu değer popülasyonda % 50 oranında ölüm oluşturan doz olarak tanımlanmaktadır [38].

Atık su zehirlilik testleri aşağıda belirtildiği üzere pek çok amaç için yararlıdır:

- Su yaşamı için uygun çevre şartlarının belirlenmesi,
- Çözülmüş oksijen, pH, sıcaklık, tuzluluk, bulanıklık gibi parametrelerin uygun seviyelerinin belirlenmesi,
- Atık zehirliliğine etkili çevresel faktörlerin ortaya konması,
- Atıkların test canlılarına zehirlilik şeklinin ortaya konması,
- Bir deşarja veya zehirli maddeye su canlılarının relatif duyarlılıklarının test edilmesi,
- Su kirlenmesi kontrolü ihtiyaçlarını karşılamak için atık arıtma miktarının belirlenmesi,
- Arıtma yöntemlerin etkinliğinin belirlenmesi [38].

Atıksu arıtma tesislerinde uygulanan toksisite ölçümleri dört kısma ayrılır:

1. Birinci kategori, toplama sisteminin çeşitli noktalarındaki atıksu toksisitesinin izlenmesinin değerlendirilmesini kapsar, zehirleyici madde etkinliğinden biyolojik arıtım sürecini korumayı amaçlar. Bu inceleme testleri atıksu arıtma sistemine toksik maddenin hangi noktadan girdiğinin ortaya koyulmasında işe yarayabilir.
2. İkinci kategori, sisteme gelen endüstriyel atıkların içerdiği zehri gidermek için ön arıtım seçeneklerinin kontrolünde toksisite değerlendirilmesi kullanımını kapsar.
3. Üçüncü kategori kısa süreli mikrobiyal ve enzimatik uygulamaların biyolojik süreçler ile atıksu ve çamur bertarafını toksik anlamda inhibe edicilerin belirlenmesi ile ilgilidir.

4. Dördüncü kategori, toksisite azaltma değerlendirilmesi(TRE) toksisite tanımlama değerlendirilmesi (TIE) toksik kimyasalların oluşturduğu problemlerin karakterizasyonunun değerlendirilmesi ile ilgilidir [32].

Su toksisite değerlendirmesinde çeşitli yöntemlerin biyo test amaçlı kullanılması için araştırma ve kanunlaştırma çalışmaları bulunmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir çoğunluğu canlı test materyallerinin sucul ortamda dağıtılan reaktiflerin etkilerinin değerlendirmesini kapsamaktadır. Balık, fitoplankton, zeoplankton ve bakteriler gibi farklı sucul organizmalar geleneksel olarak test materyali olarak kullanılmıştır [40]. Olası "ideal" toksisite değerlendirme aracı on-line ölçüm sonucu hızlı yanıt vermeli ve her durumda güvenilir alarm performansı sağlayan çeşitli toksik maddelerin doğru geniş hassasiyet spektrumlarına sahip olmalıdır [32].

4.1. Atıksularda Toksisite Belirlemede Kullanılan Test Türleri

Ortak tüm toksisite tayin değerleri tehlikeli maddelerin aralığı ile ilgilidir ve toksisite tayin yöntemi uygulanan organizma için değişebilir. Toksisite tayininde kullanılabilen bazı test türleri kısaca aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Balık biyodeneyleleri

Atıksuların indikatör organizma olarak kullanılan türden balıklar üzerindeki zehirlilik etkisini saptamaya yarayan, atıksuların değişik seyreltilerinde 48 saat, 72 saat, 96 saat gibi belirli süreler sonunda balıkların sağ kalma yüzdelerinin belirlenerek; zehirliliğin, seyrelti oranları ile ilişkili olarak ifade edilmesini sağlayan standart bir deneydir. Genel olarak balık biyodeneyleleri; iyi hassas ve gerçek zamanda analiz yapmaya olanak sağlar ancak standartlaştırma, zaman, iyi yetişmiş personel ve özel araç ve gereç gereksinimi sebepleriyle problemler yaratmaktadırlar [40].

4.1.2. Omurgasız organizmalar üzerinde yapılan biyodeneyleler

Omurgasız organizmalar; su ortamlarında kronik toksisite ve risk tayini deneylerinde sıkça test numunesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu tür biyodeneylelerde; belirli koşullar altında test organizmasına toksik maddenin

verilmesinin ardından canlının üreme ve ölüm oranına göre sonuç verilmektedir [40].

4.1.3. Bitki ve alg biyodenyeleri

Bitkiler ve alglar üzerinde yapılan toksisite biyodenyeleri çok az kullanılmakla beraber, üreme oranı, biyokütle ağırlığı ve enzim aktiviteleri gibi geniş tayin nokta serileri, düşük kullanım maliyeti ve hızlı test aktivasyonu ile özellikle katı atıklarda ekotoksik potansiyel tayininde pek çok avantajlar sunmaktadır [40].

4.1.4. Bakteri biyodenyeleri

Toksisite düzeyinin belirlenmesinde birçok bakteri tabanlı test sistemi oluşturulmuştur. Hızlı, hassas ve düşük maliyetli bir yaklaşım olması sebebiyle seçilen parametre ölçümüne göre birçok bakteri biyodenyeyi standardize edilmiştir [40].

5. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Slovenya’da yapılan bir uygulamada, sabun-deterjan üretimi yapılan bir tesisin atıksuları ile şarap ve elma sirkesi üreten tesisin atıksularının karışık olarak yapay bir sulak alanda arıtılması öngörülmüş ve bu sistemin işletme verimi 2 yıllık bir süre boyunca kaydedilmiştir. Çalışmada KOİ, BOİ, TOK, toplam organik azot, nitrat azotu ve anyonik yüzey aktif madde giderimleri incelenmiş ve bu parametreler için sırasıyla %67, %66, %64, %83, %62 ve %67 giderim verimleri elde edilmiştir. Özellikle anyonik yüzey aktif maddelerin giderilmesine önem verilmiştir. Biyoçözünürlük ve toksisitenin en kötü sonuçları, en yüksek anyonik yüzey aktif maddelerin derişimlerinde gözlenmiştir. Yoğun sirke üretimi sırasında atıksuyun pH değerinin azaldığı belirlenmiştir. Dengeleme havuzu uygulamasına rağmen yapay sulak alana giriş öncesi istenen pH değerinin her zaman elde edilemediği belirtilmektedir. Sonucun böyle olmasının nedeni olarak ilk sulak alan yataklarındaki besinlerden çıkan demirin sızarak son yatakta çökmeye neden olması gösterilmiştir. Açık havuza nazaran, sulak alanın daha fazla pH tamponlama kapasitesine sahip olduğu belirtilmektedir. Genel olarak, uygulamanın ilk 2 yılında beklenen işletme verimi gerçekleştirilmiştir. Verimliliğin daha da artması, anyonik yüzey aktif maddenin ayrılarak daha uzun arıtım dönemi ile ve sirke üretiminin fazladan asit akışı tamponlaması ile gerçekleşebileceği bildirilmiştir [9].

Lucas ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ozon kullanılan farklı ileri yükseltgenme süreçlerinin (O_3 , O_3/UV , ve $O_3/UV/H_2O_2$) şaraphane atıksuyunun arıtımında uygulanabilirliği pilot ölçekli boyutta kolon reaktör kullanılarak araştırılmıştır. Atıksuyu doğal pH değerinde (pH 4) her ileri arıtım süreci’in etkinliği şu şekilde sıralanmıştır: $O_3/UV/H_2O_2 > O_3/UV > O_3 > UV-C$. Doğal (pH 7) ve alkali (pH 10) koşullarda KOİ ve toplam organik karbon (TOK) giderimi artmıştır. Tüm ileri arıtım sistemindeki kimyasal tepkime ve yapılan gözlemler arasındaki ilişki analizi yapılmış ve tartışılmıştır. O_3/UV ve $O_3/UV/H_2O_2$ süreçlerindeki reaktör ozon tüketimi %70 – 95 seviyelerindedir. Deneylerin tümünde şaraphane atıksuyu organik yükü birinci dereceden yalancı kinetik ile açıklanmaktadır. En yüksek hız sabiti ($6,5 \times 10^{-3}$ /dak) atıksuyun doğal pH’ında $O_3/UV/H_2O_2$ süreci en uygun yükseltgen dozu; $KOİ / H_2O_2 = 2$ ’de olduğu

gözlenmiştir. Ekonomik olarak da en verimli şaraphane atıksuyu ileri arıtım sisteminin O₃/UV/H₂O₂ olduğunun ortaya çıktığı belirtilmiştir [41].

Barrera-Díaz ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada gıda işleme endüstrisi atıksuyundan organik kirleticilerin alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile uzaklaştırılması için pilot ölçekli kesikli bir reaktör kullanmıştır. En iyi koşullarda (pH 4, 18,2 A/m² akım yoğunluğu ve 150 dev/dk elektrot dönme hızı) elektrokimyasal yöntemle tüm organik kirleticilerin çok etkili bir şekilde azalması sağlanmıştır. Arıtımla KOİ % 82, BOİ % 52, toplam katılar % 88 ve toplam koliformlar % 93 azaltılmıştır. Atıksu kalitesi ilk ve son kirletici seviyelerini karakterize etmek için UV-vis spektrofotometre ve siklik voltametre kullanılarak takip edilmiştir. Ayrıca, oluşan çamurun morfolojisi ve elementel bileşimi elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir [42].

Yavuz ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada süt endüstrisi atıksuyunun demir ve alüminyum elektrotlardan oluşan birleşik elektrot sisteminde elektrokimyasal pıhtılaşması araştırılmıştır. Süt endüstrisi atıksuyu yüksek KOİ ve BOİ içeriği ile karakterize edilmektedir. Süt endüstrisi atıksuları doğal olarak derişik bir yapıya sahiptir ve bu organik yüke süttten kaynaklanan karbonhidratların, proteinlerin ve yağların katkısı bulunmaktadır. Bu nedenle süt endüstrisi atıksuları ciddi çevresel sorunların kaynağı olmaktadır. Bu çalışmada araştırmacılar, belirli zaman aralıklarında demir ve alüminyum pıhtılaştırıcıları oluşturmak için bir kutup değiştirici kullanmışlardır. Çalışmada, akım yoğunluğu, başlangıç pH'ı, sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve H₂O₂ derişimlerinin giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada optimum giderim verimi atıksuyun doğal pH değerinde 15 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 3000 mg/L H₂O₂ ilavesinde gerçekteştirilmiştir. Bu koşullarda, %79,2 KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda 20 dakikalık elektrolizin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elektropıhtılaşmanın süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuyunun arıtımında başarılı olduğu gözlemlenmiştir [43].

Kargı ve Arıkan(2013)'ın yaptığı bir çalışmada, 33,16 g/L'lik bir başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) içerikli Sirke Fermantasyon atıksuyu, hidrojen gazı üretimi için alüminyum, bakır ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyona tabi tutuldu. Uygulanan DC voltajı 4 V'da sabit tutuldu.

Alüminyum elektrodunda en yüksek toplam hidrojen üretimi (2098 mL), hidrojen verimi (1210 mL H₂/g KOİ), hidrojen oluşum oranı (525 mL/d), gaz fazında hidrojen yüzde (% 99,5), yüzde KOİ giderimi (% 12) ve enerji verimliliği (% 21,3) olarak elde edildi. Al elektroduyla suyun elektrolizinde hidrojen gaz üretimi 260 mL olarak belirlenmiştir ve atıksu kontrolü 96 saatte yaklaşık 23 mL H₂ olarak belirlenmiştir. Hidrojen gazı, DC akım elektronları ve asetik asitten bırakılan H⁺ iyonlarının reaksiyonu ile hidrojen gazı oluştuğunu, test edilen elektrot türleri arasında alüminyum elektrotun en uygun olduğunu tespit etmişlerdir [17].

Yapmış oldukları bir diğer çalışmada ise; sirke endüstrisi atıksularının elektro-hidroliz ile arıtımından H₂ gazı eldesine giriş KOİ derişiminin etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında 4V sabit voltaj uygulayarak; 9,66 ve 48,6 g/L giriş KOİ derişimine sahip iki atıksuyun arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda yüksek derişime sahip atıksuyun toplanık H₂ gazı eldesi, H₂ verim katsayısı ve H₂ oluşma hızının yüksek olmasına rağmen düşük KOİ değerine sahip atıksuyun enerji veriminin (%48) daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca elektro- hidroliz yönteminin; sirke atıksularından KOİ giderimi ve H₂ gazı üretimi söz konusu olduğunda etkili bir yöntem olacağını savunmuşlardır [44].

Hurda alüminyum parçacıkları ve tuz (NaCl), sirke fermantasyon atıksuyundaki organik maddelerin elektrohidrolizi ile hidrojen gaz oluşumunu sağlamak için atıksuya eklenmiştir. Uygulanan DC voltaj ve atıksuyun başlangıç KOİ değeri, sırasıyla 4V ve 33 mg/L'de sabit tutulmuştur. En yüksek toplanık gaz oluşumu yetmiş iki saat sonunda hurda alüminyum (1 g/L) ve tuzun (1 g/L) atıksuya eklenmesi ile 2877 mL değerine ulaşmakta olup, ham atıksuda bu değer 1925 mL H₂ gaz oluşumu olarak gözlemlenmiştir. Hidrojen gazı oluşumu alüminyum ve tuz eklenmiş suda 302 mL olup, ham atıksuda bu değer 260 mL'e karşılık gelmektedir. En yüksek H₂ gaz oluşum hızı (952 mL/L), verim (1660 mLH₂/g KOİ) ve en yüksek akım 163 mA olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar hurda alüminyum ve tuzun atıksuya birlikte eklenmesi sonucu oluşmuştur. Hemen hemen saf H₂ gazı (%99) ham atıksudan üretilmiştir. Ham atıksuyun iletkenliği 1,80 mScm⁻¹'den 5,01 mScm⁻¹'e yükselmiştir. Ayrıca hurda Al ve tuz hamsuya ilave edildiğinde iletkenliği 4,0 mScm⁻¹'den 6,91 mScm⁻¹'e yükselmiştir. En yüksek enerji dönüşüm verimi, Al ve tuzun birlikte ilave edildiğinde %30,5'lik değerde olup, sadece hurda alüminyum,

hamsuya ilavesi ile %37,8'lik seviyede elde edilmiştir. Sirke fermantasyon atıksuyunun hidroelektrolizi yapılırken ham atıksuya hurda alüminyum parçacıkları ve tuz eklenmesinin hidrojen gazı oluşumu için faydalı olduğu tespit edilmiştir [45].

Amuda ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada mezbaha atıksularının pıhtılaşma-yumaklaşma yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Arıtma verimi KOİ, AKM ve Toplam Fosfor parametreleri üzerinden izlenmiştir. Pırtılaştırıcı olarak alum, demir (III) klorür ve demir sülfat kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda pırtılaştırıcı olarak kullanılan alum, toplam fosfor ve askıda katı madde gideriminde etkili olurken, demir sülfat KOİ gideriminde en etkili sonucu vermiştir. Alum 750mg/L dozda %45 toplam fosfor giderimi sağlamıştır [46].

Şanlı (2006) çalışmasında, deri sanayilerine ait olan merkezi atıksu arıtma tesisinin ön çöktürme atıksuyunda farklı kimyasal pırtılaştırıcı maddeler kullanılarak kimyasal pırtılaştırıcı ile arıtılabilirlik çalışmalarının yanında, ön çöktürme ve son çöktürme havuz çıkış atıksuları elektrokimyasal yöntemlerden biri olan elektropırtılaştırma ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla kimyasal pırtılaştırma deneylerinde $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzları pırtılaştırıcı olarak kullanılmıştır. Arıtım verimi üzerine pırtılaştırma dozajı ve pH etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde demir içeren pırtılaştırıcı maddeler kullanıldığında verimleri daha etkili bir biçimde arttığı gözlenmiştir. Atıksuyun kendi pH değerlerinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [47].

Yavuz ve ark. (2006) çalışmasında fenolün, rutenyum katkılı metal oksit elektrotu içeren paralel plaka reaktör ile elektrokimyasal yükseltgemesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma giderim verimliliği üzerine, başlangıç pH, sıcaklık, destek elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu, atıksu debisi ve başlangıç fenol konsantrasyonları etkileri değerlendirilmiştir. Distile su ve fenolden oluşan model atıksu hazırlanmış, peristaltik pompa ile elektrokimyasal reaktöre geri döngülü olacak şekilde beslenmesi sağlanmıştır. Sodyum sülfat destek elektrotu olarak kullanılmıştır. Microtox biyoanalizi model atıksuyun toksiste değerlendirilmesinde kullanılmıştır [48].

Çalışma sonucunda 200 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonuna ve 480 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) içeriğine sahip atıksuda sırasıyla %99.7 ve

%88.9 giderim verimi elde edilmiştir. Fenol giderimde ortaya çıkan enerji tüketimi 1.88 kWh/g ve kütle transfer katsayısı 15 mA/cm² akım yoğunluğunda 8.62x10⁻⁶ değerine ulaşmıştır. Elektrokimyasal oksijen ihtiyacı, elektrokimyasal süreçlerle oluşan oksijenin organik kirleticilerin yükseltgenmesinde kullanılan oksijen miktarı ise 2.13 O₂/g fenol'dur. Petrol rafineri atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyon için optimum şartlarda çalışma gerçekleştirilmiştir. 20 mA/cm² akım yoğunluğunda fenol giderimi %94.5 ve KOİ giderimi %70.1 olarak elde edilmiştir [48].

Fil ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada antep fıstığı işleme atıksularının elektroyükseltgeme yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Anot materyali olarak grafit, katot materyali olarak paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. Kesikli reaktörde yapılan denemelerde çözelti başlangıç pH değeri (3-9) ve karıştırma hızı (100-600 rpm) gibi parametrelerin KOİ, TOK ve TF arıtımı üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen bu ön arıtım verilerine göre fıstık sanayi işleme atıksularının elektroyükseltgeme yöntemi ile arıtılabileceği ve biyolojik arıtıma girmeden önce bir ön arıtım sistemi olarak önerilebileceği sonucuna varılmıştır. Artan atıksu başlangıç pH değeri KOİ, TOK ve TF gideriminde azaltıcı yönde etkisi olduğu; pH değeri 3'ten 9'e arttığında KOİ giderim verimi % 37,83'den % 17,08'ye, TOK giderimi % 30,11'den % 16,33'e ve TF giderimi % 76,02'den % 43,78'e azaldığı belirlenmiştir [49].

Çevresel etkilerin azaltılması ve ekonomik faydalar dikkate alınarak, çıtır cips endüstrisinde yan ürünlerin geri kazanımı, su tüketimi ve organik yükün azaltılması gibi uygulamalar ile eko-verimlilik sürecinin uygulanması hedeflenmektedir. Patates cipsi üretiminde su tüketimi oldukça fazladır ve yıkama, soyma, kesme, kızartma süreçlerinden oluşan atıksuyun içeriğinde yüksek miktarda yağ ve nişasta bulunmaktadır. Patates cipsi üretimi sonucunda oluşan atıksuyun BOİ₅ değeri 7000 mg/L, KOİ değeri 10,000 mg/L 'dir. Yapılan çalışmada, besin derişiminin nişasta içeriği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Atıksudan nişasta giderimi sonucunda, AKM, BOİ₅ ve ekotoksisite değerinde azalma gözlemlenmiştir. Endüstriyel atıksuların olası ekolojik etkilerini değerlendirirken, doğrudan toksisite değerlendirmesi yaklaşımı ile alıcı su sistemlerine olası biyolojik etkilerin izlenmesi için yöntem olarak akut toksisite deneyleri yapılmıştır. Atıksu toksisitesi, atıksuda bulunan bileşiklerin içeriğiyle ve atıksuya ilave edilen

kimyasallarla etkileşme potansiyeli ile doğrudan ilişkilidir. Nişasta, yağ ve gres gideriminin eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesi ile çıkış suyunun organik yükünde azalma meydana gelmekte ve bunun sonucunda atıksuyun toksisitesi önemli miktarda azalmaktadır. Kaynağında ayırma yan ürün değerlendirilmesi ile iş verimliliğinin artmasına katkı sağlamaktadır. İyileştirme çalışmaları atıksuyun fiziko-kimyasal ve ekotoksikolojik olarak değerlendirilmesi yoluyla izlenmektedir. Atıksu arıtma tesisine enerji, su ve kimyasal girdilerin azalması ile çamur oluşumunda azalma ve temiz üretim olanaklarının sağlanması konusunda yöntem geliştirilmesine yardımcı olmaktadır [37].

Tekstil üretim endüstrisi gelişmekte olan ülkelerde yaygın bir sektördür. Tekstil endüstrisinde çeşitli süreçler arasında büyük hacimlerde boyama, sabitleme ve yıkama kimyasalları kullanılır. Tekstil endüstrisi atıksuyu, askıda katı maddeler, çeşitli tuzlar, yüksek pH değeri ve yüksek derişimlerde KOİ ile çevreye verilen zehirli atıklar ile büyük sorunlara neden olur. Bu çalışmada Raschig halkası şeklinde bor katkılı elmas elektrotlarla doldurulan iki kutuplu damlatma kulesi reaktöründe geri döngülü kesikli şekilde Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin elektrokimyasal yükseltgenmesi araştırılmıştır. Deneysel parametreler; atıksu akış hızı, destek elektrolit olarak sodyum sülfat derişimi, başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu ve başlangıç boya derişimleridir. Elde edilen en iyi deneysel koşullar ise akım yoğunluğu 1 mA/cm², nötr pH, akış hızı 100 mL/dak ve 0,02 mol/L destek elektrolit sodyum sülfat derişimi ile sağlanmıştır. Bu koşullarda %97 renk, %51 KOİ ve %29,3 toplam organik karbon giderimi elde edilmiştir. RB5 çözeltisinin toksisite değeri arıtım süreci sonrasında nispeten azaltılmıştır [50].

Titanyum tantal-platin-iridyum anot kullanılarak zeytinyağı fabrikası atıksularının elektrokimyasal yükseltgenmesi incelenen bir çalışmada kesikli deneyler elektrolitik hücrede; 5, 7 ve 9 V iç gerilim, %1, 2 ve 4 NaCl derişimleri, 0,4 ila 0,62 L/s geri döngü ve başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı 1475, 3060, 5180 ve 6545 mg/L derişimlerine sahip atıksu ile gerçekleştirilmiştir. Toplam fenol ve KOİ değerlerine bağlı olarak renk giderimi; gerilimin, tuzluluğun ve karıştırma hızının artmasıyla genellikle artmıştır. Yapılan denemelerde neredeyse fenol ve renk giderimi tamamı 60 dakika gibi kısa bir sürede sağlanmıştır. 120 dakika sonrasında KOİ giderimi başına oluşan enerji tüketimi işletme durumunu zora

sokmaktadır. Bununla beraber *Vibrio fischeri* ile gerçekleştirilen akut toksisite çalışmalarında arıtımın erken safhalarında oluşan toksisite azalımı fenolün giderimi ile ilişkilendirilmiştir. GC/MS kullanılarak organo klorlu yan ürün bileşiklerin varlığı ortaya konmuş olup, oluşturdukları yüksek toksisiteye dikkat çekilmiştir. *Daphnia magna* için toksisite kısa süreli arıtımda keskin bir artış göstermekte ve hatta uzun süreli uygulana yükseltgeme süreçlerinde yüksek değerlerde kaldığı belirlenmiştir [51].

Raschig halkası şeklinde bor katkılı elmas elektrotlarla doldurulan iki kutuplu damlatmalı kule reaktörü geri döngülü kesikli işletimde Basic Red 29 (BR29) boyar maddesinin elektrokimyasal yükseltgenme araştırılmıştır. Çalışmada başlangıç boya derişimi, destek elektrolit olarak Na₂SO₄ derişimi, akım yoğunluğu, debi ve başlangıç pH değeri arıtım verimi kapsamında kullanılan parametreler olarak değerlendirilmiştir. Optimum deneysel koşullarda atıksuyun renk ve KOİ giderimi belirlenmiştir. Buna göre 1 mA/cm² akım yoğunluğu ile %97,2 renk ve %91 KOİ giderimi sağlanmıştır. Belirtilen optimum deneysel koşullarda başlangıç toksisitesinin arıtımla birlikte azaldığı Mikrotox toksisite testleri kullanarak belirlemişlerdir [52].

Diğer bir çalışmada yapay ve gerçek tekstil atıksuyunun içerdiği azoik boyar maddelerin anaerobik biyofilm ve sonrasında ozonlama ile arıtımı değerlendirilmiştir. Biyolojik arıtım başarılı bir şekilde KOİ ve renk giderimi sağlamıştır. Ozonlama sonucu atıksudan organik içeriğin uzaklaştırılması ve aromatik bileşiklerin giderimine UV absorbans değerlerinde azalmalarla olumlu etkileri belirtilmiştir. Biyolojik arıtım sonrası atıksuyun akut toksisite değerinde *Vibro fischeri*'den karides *Artemia salina* doğru artış belirlenmiştir. Ancak ozonlama sonrasında en yüksek boyar madde içeriğine sahip numunelerde dahi toksik etkiye rastlanmamıştır. Arıtılmamış ve biyolojik arıtıma uğramış tekstil atık sularının mutajenik etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber ozonlama işleminden 1 dakika sonra mutajenite değerinin arttığı belirlenmiştir. Ancak uzun süreli ozonlama işlemi ile mutajenitenin kaybolduğu ortaya konmuştur. Arıtım sonrası çıkış atıksuyunun akut toksisitesi arıtım öncesi ve sonrası karşılaştırılmak üzere Microtox ve karides *Artemia salina* esaslı toksisite testi ile değerlendirilmiştir. Buna ek olarak Ames testi gerçek tekstil atıksuyunun

mutajenliğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Kombine anaerobik ve ozonlama ile arıtımda %99 üzeri renk, %85-90 KOİ ve 100-1000 mg/L Remazol Red azoik boya içeren yapay tekstil atıksuyunda toksisite başarıyla giderilmiştir. Bu sonuçlara benzer olarak gerçek tekstil atıksuyunun arıtımında ortalama %70 KOİ giderimi (3 gün alıkoyma süresi ile biyolojik arıtım ve sonrasında 6 dakikalık ozonlama) ve toksisite araştırmalarından da başlangıca göre yirmi kat daha az olacak şekilde bir verim elde edilmiştir. Tekstil atıksuyu biyolojik arıtıma uğrasa da mutajenik olduğu belirlenmiş olup 1 dakikadan daha uzun bir ozonlama işlemi ile mutajenik etkilerin önüne geçilebileceği ortaya konmuştur [53].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sirke endüstrisi atıksuyunun arıtımı için gerçekleştirilen bu çalışmada Elektrokimyasal çöktürme, Elektro-Fenton ve Elektrokimyasal yükseltgeme yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan atıksu sirke üretimi yapapan bir işletmeden elde edilmiştir. Elektrokimyasal çöktürme(elektrokoagülasyon) işlemi paralel plaka demir elektrotlar ve Rashig halkası şeklinde demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektro-Fenton yöntemi, paralel plaka demir elektrotlar kullanılarak H₂O₂ ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal yükseltgeme yönteminde iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar kullanılmıştır.

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda KOİ değerlerinin belirlenmesi için yapılan analizlerde daha önceden hazırlanmış potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇), asidik gümüş sülfat çözeltisi, sülfürik asit çözeltisi (H₂SO₄) çözeltisi, titrant olarak demir amonyum sülfat çözeltisi [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O] kullanılmıştır. Ayrıca verimi ve iletkenliği arttırmak için destek elektrolit olarak sodyum sülfat (Na₂SO₄, Merck) kullanılmıştır.

Gerektiğinde pH ayarlamalarında sülfürik asit (H₂SO₄, Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck) kullanılmıştır. Elektrokimyasal fenton çalışmalarında hidrojen peroksit (H₂O₂, Merck) kullanılmıştır.

6.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar

Deneysel çalışmalarda yardımcı araç olarak güç kaynağı (STATRON, type 3262), multimetre (Fluke 26-III model), karıştırıcı (IDL, Hotplate Stirrer), peristaltik pompa (Materflex L/S, model 7518-00), analitik terazi (OHAUS, Explorer Pro), pH metre ve iletkenlik ölçer (Thermo Scientific Orion STAR A215), santrifüj (Nüve NF 800 R) ve termoreaktör (Merck Spectroquant TR 420) kullanılmıştır.

6.3. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin hesaplanmasında aşağıdaki denklemler kullanılmıştır. KOİ derişiminin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

KOİ derişiminin belirlenmesi;

$$C = (10,0 * 0,40 * 6 / V) * 100 \dots\dots\dots(1)$$

$$KOİ = [8000 * C * (V1 - V2)] / V_0 \dots\dots\dots(2)$$

V: Standardizasyonda harcanan demir amonyum sülfat miktarı (mL)

V1: Kör numune için harcanan demir amonyum sülfat miktarı (mL)

V2: Örnek için harcanan demir amonyum sülfat miktarı (mL)

V0: Örnek numune için kullanılan atıksu miktarı (mL)

C: Sabit

Arıtım sonrasında KOİ derişiminde gerçekleşen yüzde giderim 3 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Yüzde giderim;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

C₀ = Başlangıçtaki KOİ derişimi (mg/L),

C = Reaktörden çıkan atıksudaki KOİ derişimi (mg/L).

Arıtım sırasında sürecin harcadığı enerji 4 ve 5 numaralı eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Enerji Tüketimi;

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh / kg(KOİ))} = \frac{V * I * t * 1000}{(C_0 - C) * \vartheta} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh / m}^3\text{)} = \frac{V * I * t}{\vartheta} \dots\dots\dots(5)$$

I = Akım (amper),

V = Gerilim (V),

ϑ = Çözelti hacmi (L)

t = Zaman (saat)

C₀ = Başlangıç KOİ derişimi

C = t anındaki KOİ derişimi

6.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini

Arıtım çalışmalarında KOİ tayini TS2789: Su kalitesi – Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini kodlu Türk Standardına göre gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. Kullanılan reaktifler

KOİ analizinde kullanılan kimyasallar, potasyum dikromat, demir amonyum sülfat, gümüş sülfat, sülfürik asit ve ferroin indikatör çözeltisidir.

a. Potasyum dikromat çözeltisi

($K_2Cr_2O_7 = 0,040$ mol/L): Civa (II) sülfatın ($HgSO_4$) 80 g'ı 800 mL suda çözülür. Dikkatlice 100 mL sülfürikasit ($\rho = 1,84$ g/mL) ilave edilir. Soğuması için beklenir. 105 °C'de 2 saat kurutulmuş 11,768 g $K_2Cr_2O_7$ çözeltiye ilave edilir ve çözülür. Bu çözelti, 1000 mL'lik ölçülü balona aktarılır ve ölçü çizgisine kadar su ile tamamlanır. Bu çözelti en az bir ay kararlıdır.

b. Amonyum demir (II) sülfat, standart çözeltisi ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \approx 0,12$ mol/L

($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 47 g bir miktar saf suda çözülür. Üzerine 20 mL H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ g/mL) ilave edilir. Soğutulur ve saf suyla 1000 mL'ye tamamlanır.

c. Ferroin indikatör çözeltisi

Demir (II) sülfat heptahidrattan ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,7 g veya amonyum demir (II) sülfat heksahidrattan 1 g alınarak suda çözülür. 1,10 – fenantrolin monohidrat ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)'dan 1,5 gramlık kısım suya ilave edilir ve çözününceye kadar karıştırılır. Su ile 100 mL'ye tamamlanır. Bu çözelti karanlıkta muhafaza edilirse birkaç ay kararlıdır.

d. Gümüş sülfat – sülfürik asit çözeltisi

Gümüş Sülfatın (Ag_2SO_4) 10g'ı 35 mL saf suya ilave edilir. Üzerine 965 ml H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ g/mL) ilave edilir. Bir veya iki gün çözünmesi için beklenir. Çözünme karıştırılarak hızlandırılır.

e. Sülfürük asit (H₂SO₄) = 4 mol/L

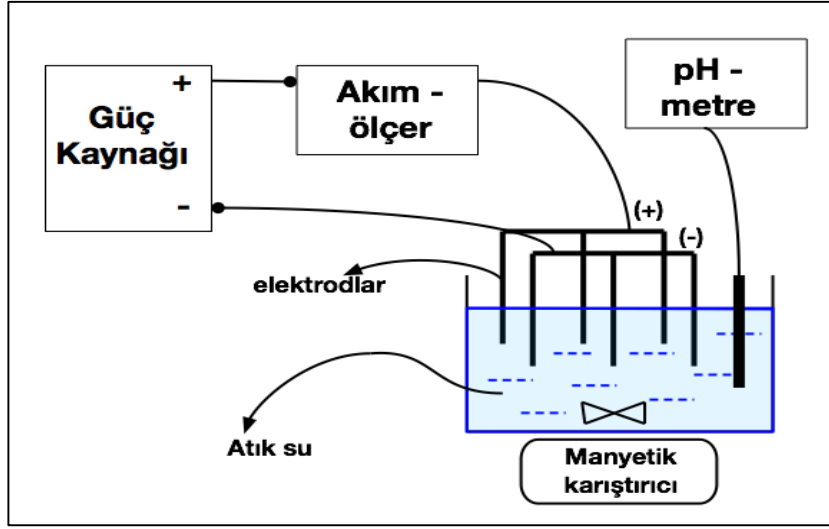
Yaklaşık 500 mL suya 220 mL sülfürük asit ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) kısımlar halinde dikkatlice ilave edilir, soğutulur ve 100 mL'ye seyreltilir.

➤ **Standart çözeltinin hazırlanması**

Potasyum hidrojen ftalat'ın 105 °C'de kurutulmuş 0,4251 g'ı suda çözünür ve 1000mL'ye suyla tamamlanır. Bu çözeltinin teorik KOİ değeri, 500 mg/L'dir. Bu çözelti yaklaşık 4 °C'de muhafaza edildiğinde en az bir hafta kararlıdır (TSE 2789-Su Kalitesi Kimyasal oksijen ihtiyacı deneyi standardı).

6.5. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrotlar)

Çalışmada model atıksu olarak kullanılacak fabrikadan alınan sirke atıksuyununun başlangıç Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) derişimi 10.000 mg/L olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal çöktürme çalışmaları 6 bölmeden oluşan ve 3 bölmesine paralel plaka demir elektrot demeti yerleştirilmiş bir reaktörle gerçekleştirilmiştir. Bölmede birbirine paralel olarak yerleştirilmiş ve her bir elektrot 100 cm² toplam yüzey alanına sahip olan 6 adet demir elektrot bulunmaktadır. Elektrik bağlantıları bu elektrotların sırası ile 1 anot 1 katot şeklinde davranmalarını sağlayacak şekilde yapılmıştır. Bir bölmede 3 anot ve 3 katot yer almaktadır. Demir elektrot plakaları, elektrot aralığı 3 cm olacak şekilde ara halkası ile dikey konumda tutturulmuş ve aktif elektrot yüzeyleri tamamen atıksu numunesine daldırılmış şekilde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 6.1'de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Elektrokimyasal ve Elektro-Fenton çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.

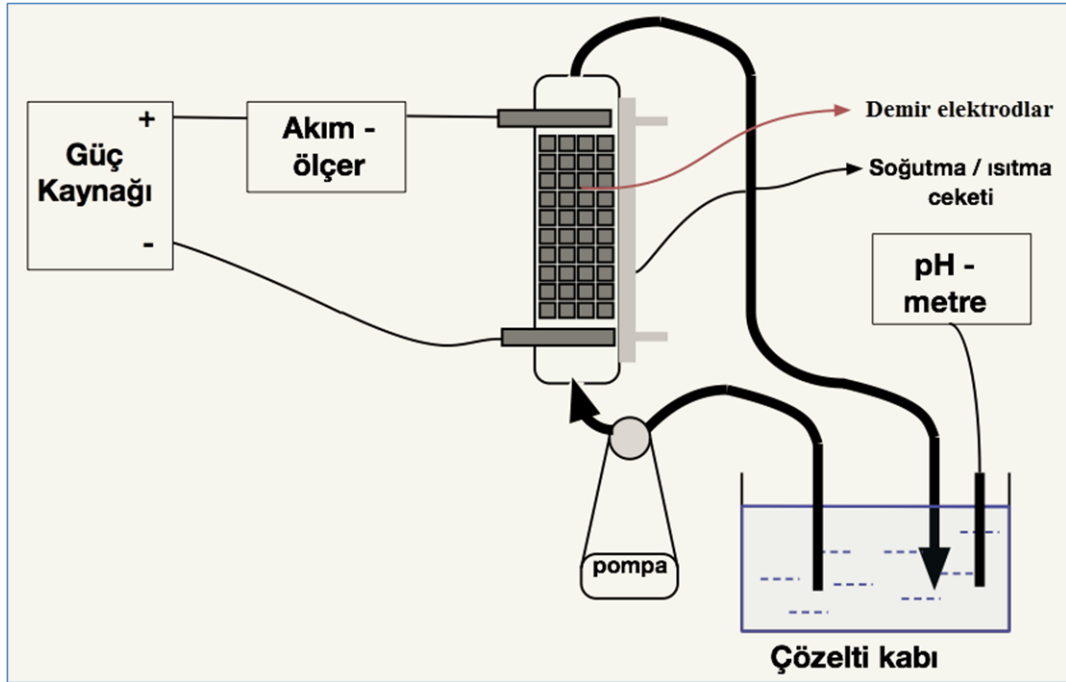
Sirke fabrikası atıksuyunun en iyi yüzdeyle arıtımını belirleyebilmek için; $I=1,75$ A ($17,5$ mA/cm²), $I=2,00$ A ($i=20$ mA/cm²) ve $I=2,25$ A ($i=22,5$ mA/cm²) akımlarında 400 mL'lik atıksu numunesi için gerilime bağlı KOİ değerleri, giderim verimleri ve enerji tüketimi hesabı yapılmıştır.

Ortam pH'nın KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi etkisini incelemek amacıyla akım çalışmalarından belirlenen optimum akım değerinde pH=4,1 (sirke atıksuyunun doğal pH değeri), pH=7,0 ve pH=9,0'da arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında destek elektrolit ilavesinin arıtım performansına olan etkisini incelemek amacıyla optimum akım ve pH değerinde çeşitli derişimlerde sodyum sülfat (Na₂SO₄), keraflok ve aliminyum klorür (PAC) sisteme ilave edilmiştir. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) destek elektrolitinin etkisini belirlemek amacıyla 2,5 mM, 5,0 mM ve 10,0 mM derişimlerinde sisteme ilave edilmiştir. Aliminyum klorür (PAC)'ün arıtım performansına etkisini belirlemek için 5,0 mg/L, 10,0 mg/L, ve 20 mg/L derişimlerde aliminyum klorür (PAC) sisteme ilave edilmiştir. Keraflok destek elektrolitinin arıtım performansına olan etkisini belirlemek için, 5,0 mg/L, 10,0 mg/L, ve 15 mg/L derişimlerde keraflok sisteme ilave edilmiştir.

6.6. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot)

Deneysel çalışmalarda kullanılan iki kutuplu tıkaç akım reaktör, iç içe yerleştirilmiş 2,5 ve 4 cm çapında ve 21,5 cm uzunluğunda iki adet cam kolon oluşmaktadır. Reaktörde, çözünebilir anot olarak RASHIG halkası şeklindeki demir elektrotlar kullanılmıştır. Demir elektrotların dış çapı 0,8 cm, iç çapı 0,55 cm ve yüksekliği 0,8 cm'dir. Elektrokimyasal reaktör, her biri 4 elektrot içeren 26 tabakadan oluşmaktadır. Tabakalar arasına yalıtkan polyester yerleştirilerek elektrotlar birbirinden ayrılmış ve reaktörde iki kutupluluk sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar sürekli tek geçiş olarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti bir peristaltik pompa ile reaktörün alt kısmından yukarı doğru beslenmiş ve alınan örneklere KOİ analizleri yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Elektrokimyasal çöktürme çalışmalarında kullanılan kolon deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda 10000 mg/L KOİ derişimine sahip 400 mL sirke fabrikası atıksuyunun tıkaç akım reaktöre besleme yapılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımı gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda sirke fabrikası atıksuyunun elektrokimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinde farklı akım

yoğunluklarının, farklı akış hızlarının, farklı pH değerlerinin ve farklı derişimlerde Na₂SO₄ ilavelerinin sistem verimine olan etkisi incelenmiştir.

Farklı akım yoğunluklarının sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla I=1,00A (i=5,08 mA/cm²), I=1,50A (i=7,62 mA/cm²) ve I=2,00A (i=10,17 mA/cm²) ve I=2,50A (i=12,71 mA/cm²) akımlarında ve 100mL/dak akış hızı da arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışılan akım yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ değerleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

Akım çalışmalarında belirlenen optimum akımda atıksu akış hızının arıtım performansına olan etkisini araştırmak amacıyla 50 mL/dk, 75 mL/dk, 100 mL/dk ve 150 mL/dk akış hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Optimum akım ve akış hızında pH=5,0 pH=7,0 ve pH=9,0 değerlerinde arıtım çalışmaları yinelenerek KOİ değerleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

Optimum akım, akış hızı ve pH'da destek elektrolit ilavesinin arıtım performansına etkisini belirlemek amacıyla 0,125 M; 0,25 M ve 0,375 M derişimlerde sodyum sülfat (Na₂SO₄) eklenmiştir. Rasching halkalı demir elektrot ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen en iyi şartlarda sisteme paralel plaka demir elektrotlarla kesikli reaktörde gerçekleştirilen çalışmalardan belirlenen optimum derişimlerde PAC ve keraflok elektrolitleri ortama eklenmiştir.

6.7. Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtım

Deneysel çalışmalarda kullanılan yaklaşık 10.000 mg/L KOİ'e sahip sirke fabrikası atıksuyunun arıtımı Elektro Fenton yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektro Fenton çalışmalarında farklı akım yoğunluklarının, farklı derişimlerde H₂O₂ ve destek elektrolit ilavesinin sistem verimine olan etkisi incelemiştir. Deneysel olarak etkisi incelenen parametreler için gerilime bağlı KOİ değerleri, giderim verimleri ve enerji tüketimi hesaplanmıştır. Çalışmalarda Şekil 6.1'de verilen deney düzeneği kullanılmıştır.

Elektrofenton çalışmaları sırasında; farklı akım yoğunluklarının arıtım verimine etkisinin incelenmesi amacıyla I=1,75 A (17,5 mA/cm²), I=2,00A (20 mA/cm²) ve I=2,25A (22,5 mA/cm²) akımlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışılan akım yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ değerleri, KOİ

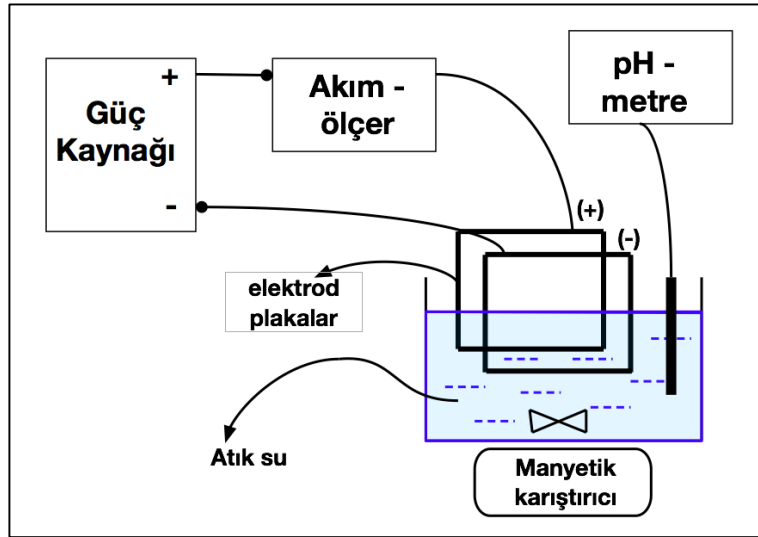
giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

Sirke atıksuyunun elektrofenton yöntemiyle arıtımında sisteme ilave edilen H_2O_2 ’nin sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar optimum akım yoğunluğunda 1000 mg/L ve 2000 mg/L H_2O_2 ilaveleriyle gerçekleştirilmiştir. Çalışılan H_2O_2 derişimlerine bağılı olarak zamana karşı KOİ yükleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

Destek elektrolitin sistem verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla belirlenen optimum arıtım koşullarında sisteme 5mM Na_2SO_4 ilavesiyle arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir.

6.8. Elektrokimyasal Yükseltgenme (Iridyum Katkılı Metal Oksit Paralel Plaka Elektrotlar)

Çalışmada örnek olarak fabrikadan alınan sirke atıksuyunun başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) derişimi 2000 mg/L olarak belirlenmiştir. Deneylede iridyum oksit kaplamalı iki adet paralel plaka elektrot kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 6.3’de gösterilmektedir.



Şekil 6.3. Elektrokimyasal yükseltgenme çalışmaları için kullanılan deney düzeneği.

Farklı akım yoğunluklarının sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $I=2,0A$ ($i=39,68 \text{ mA/cm}^2$), $I=2,5A$ ($i=49,60 \text{ mA/cm}^2$) ve $I=2,75A$ ($i=53,56 \text{ mA/cm}^2$) akımlarında arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışılan akım

yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ değerleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

Belirlenen optimum akım değerinde pH=3,0, pH=4,11 (doğal pH), pH=5,0 değerlerinde arıtım çalışmaları yinelenerek KOİ değerleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

6.9. Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılmış Atıksuda Toksikite Belirlenmesi

Deneysel olarak elektrokimyasal sirke atıksuyunun arıtım çalışmaları sonucunda, elde edilen sonuçlara göre en iyi arıtımın yapılabildiği atıksu örneği Microtox Model 500 Analizör ile analiz edilerek sitotoksosite çalışması yapılmıştır.

Microtox sistemi, Azur Enviromental (Carlsbad,CA)'dan tedarik edilmiştir. Testin yapılması için gerekli olan alet ve malzemeler; test mikroorganizması olarak liyofilize bakteri reaktifi *Vibrio fischeri*, (NRRL sayısı B-11177), deney çalışması için gerekli olan çözeltiler ve Model 500 Toksikite Analizatöründen oluşmaktadır. Kısa sürede sonuç veren bu bakteri toksisite deneyinde her örnek için çift numune alınarak aleti ve yöntemi oluşturan cihaz prosedürüne göre deneysel çalışmalar uygulanmıştır. Her test, bir kontrol numunesi ve örneğin dört seri seyreltilerden oluşturulmuştur. Deney sonucunun toksik etkileri aletin sürüm 1,18'de bulunan Microtox hesaplama yazılımı ile (%95 güven aralığı ile) 15°C'de inkübe edilen *V. fischeri*'nin ışık yayma azalma yüzde değerine göre 5 dak ve 15 dak maruziyet sonucundaki değerler kayıt edilir. Toksikite sonuçları, bağlı (RTİ) zehirlilik olarak verilmiştir. Sonuç hesaplama formülü aşağıda verilmiştir.

$$RTI = \frac{\% EC_{50}(t=0)}{\% EC_{50}(t=t)} \dots\dots\dots(6)$$

Burada;

%EC₅₀(t=0): Numunelerin 0. anındaki Microtox toksisite değeri

%EC₅₀(t=t): Numunelerin t anındaki Microtox toksisite değeri'ni ifade etmektedir.

6.9.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi

Elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması kesikli reaktörde yaklaşık 10.000 mg/L KOİ değerine sahip 400 mL atıksu ile 60

dakika boyunca paralel plaka demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak %93,7 optimum giderimin elde edildiği 22,5 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 9 değerinde gerçekleştirilen arıtım çalışmasında 60 dakika süreyle 10 dakikada bir alınan örneklerde sitotoksosite değerlendirmesi yapılmıştır.

Alınan örneklere 5 ve 15 dakika süre ile maruz bırakılan *Vibrio fisheri* bakterisinin EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Arıtım süresince elde edilen EC₅₀ değerleri bakterinin 5 ve 15 dakika süre ile giriş atıksuyun maruziyeti sonucundaki EC₅₀ değerine oranlanarak RTI (Relative Zehirlilik İndeksi) değerleri hesaplanmıştır.

6.9.2. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi

Elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması kesikli akış koşullarında işletilen dolgulu kolon reaktörde yaklaşık 10.000 mg/L KOİ değerine sahip 400 mL atıksu ile 60 dakika süreyle RASHIG halkası şeklinde demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak %91,4 optimum giderimin elde edildiği 10,17 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 9 değerinde gerçekleştirilen arıtım çalışmasında 60 dakika süreyle 10 dakikada bir alınan örneklerde sitotoksosite değerlendirmesi yapılmıştır.

Alınan örneklere 5 ve 15 dakika süre ile maruz bırakılan *Vibrio fisheri* bakterisinin EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Arıtım süresince elde edilen EC₅₀ değerleri bakterinin 5 ve 15 dakika süre ile giriş atıksuyunna maruziyet sonucundaki EC₅₀ değerine oranlanarak RTI (Relative Zehirlilik İndeksi) değerleri hesaplanmıştır.

6.9.3. Elektro-Fenton yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlemesi

Elektro Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması yaklaşık 10.000 mg/L KOİ değerine sahip 400 mL atıksu ile 60 dakika süreyle kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektro Fenton yöntemi kullanılarak % 98,4 optimum giderimin elde edildiği 22,5 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 9 değerinde

gerçekleştirilen arıtım çalışmasında 60 dakika boyunca 10 dakikada bir alınan örneklerde sitotoksosite değerlendirmesi yapılmıştır.

Alınan örneklere 5 ve 15 dakika süre ile maruz bırakılan *Vibrio fisheri* bakterisinin EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Arıtım süresince elde edilen EC₅₀ değerleri bakterinin 5 ve 15 dakika süre ile giriş atıksuyuna maruziyet sonucundaki EC₅₀ değerine oranlanarak RTI (Relative Zehirlilik İndeksi) değerleri hesaplanmıştır.

6.9.4. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemiyle arıtılmış atıksuda sitotoksosite belirlenmesi

Elektrokimyasal yükseltgeme yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması yaklaşık 2.000 mg/L KOİ değerine sahip 400 mL atıksu 75 dakika süreyle kesikli reaktörde paralel plaka iridyum elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektro Fenton yöntemi kullanılarak % 93,5 optimum giderimin elde edildiği 49,6 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 4,1 değerinde gerçekleştirilen arıtım çalışmasında 75 dakika süreyle 15 dakikada bir alınan örneklerde sitotoksosite değerlendirmesi yapılmıştır.

Alınan örneklere 5 ve 15 dakika süre ile maruz bırakılan *Vibrio fisheri* bakterisinin EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Arıtım süresince elde edilen EC₅₀ değerleri bakterinin 5 ve 15 dakika süre ile giriş atıksuyuna maruziyet sonucundaki EC₅₀ değerine oranlanarak RTI (Relative Zehirlilik İndeksi) değerleri hesaplanmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN VERİLER

Sirke endüstrisi atıksuyunun paralel plaka demir elektrotlarla kesikli reaktörde ve RASHING halkası şeklinde demir elektrotlarla tıkaç akım reaktörde elektrokimyasal çöktürme (elektrokoagülasyon) yöntemiyle, paralel plaka demir elektrot kullanılarak kesikli reaktörde Elektro-Fenton yöntemiyle ve karışık iridyum oksit elektrot kullanılarak elektroyükseltgeme yöntemiyle arıtımına ait çalışma sonuçları verilmiştir.

7.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler

Deneysel çalışmalarda kullanılan sirke fabrikası atıksuyunun demir elektrotlar ile arıtımında farklı akım yoğunluklarının, farklı derişimlerde destek elektrolitlerinin, farklı polielektrolit türleri ve derişimlerinin, farklı pH değerlerinin sistem verimine olan etkisi verilmiştir.

Farklı akım yoğunluklarının sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $I = 1,75A$ ($17,5 \text{ mA/cm}^2$), $I = 2,00A$ ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$) ve $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$) akımlarında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.1, Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 1.75A$ ($i = 17,5 \text{ mA/cm}^2$), doğal pH ($\text{pH}=4,11$)

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	11,00	10910,00	0,00	0,00
10,00	9,60	9660,00	11,46	8,02
20,00	11,00	8600,00	21,17	15,02
30,00	11,80	7673,00	29,67	23,04
40,00	12,60	6800,00	37,67	31,65
50,00	12,70	6000,00	45,00	40,83
60,00	12,70	5455,00	50,00	50,09

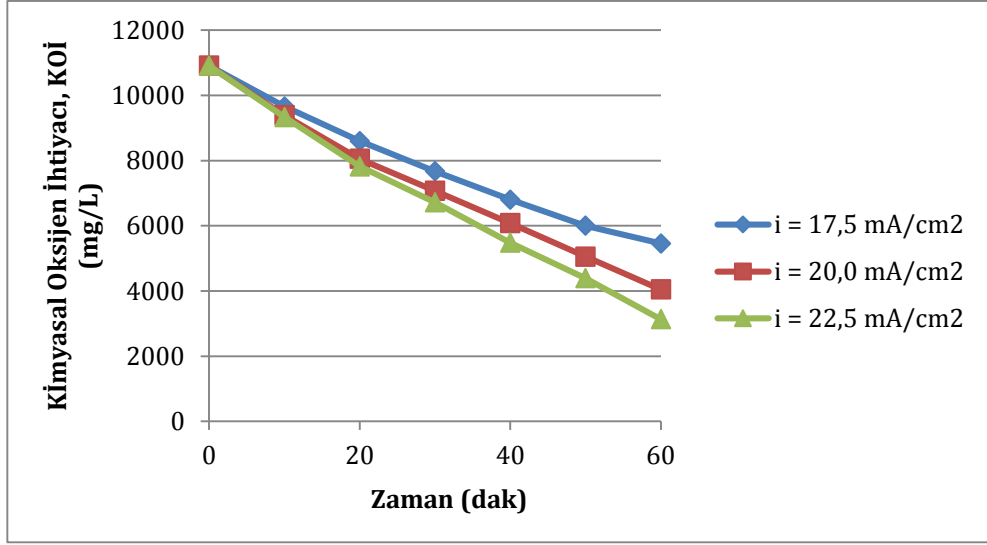
Çizelge 7.2. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2A$ ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$), doğal pH (pH=4,11)

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	15,20	10910,00	0,00	0,00
10,00	17,40	9391,00	13,92	12,67
20,00	16,20	8054,00	26,18	27,17
30,00	15,40	7073,00	35,17	40,67
40,00	15,00	6080,00	44,27	53,50
50,00	13,80	5055,00	53,67	66,00
60,00	13,70	4046,00	62,91	77,50

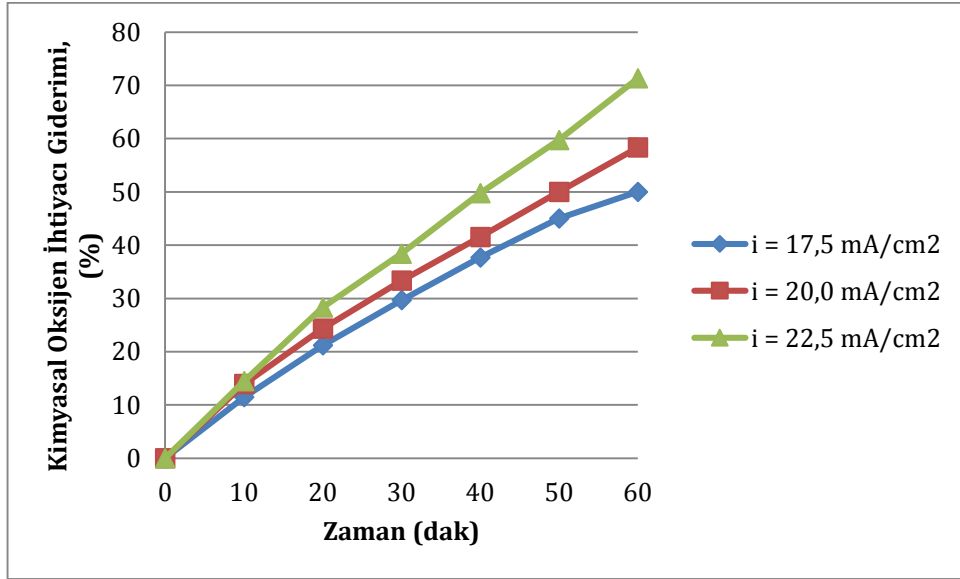
Çizelge 7.3. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), pH=4,11,(doğal pH)

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	8,90	10910,00	0,00	0,00
10,00	9,60	9333,00	14,45	12,67
20,00	9,50	7823,00	28,30	27,17
30,00	9,50	6720,00	38,41	40,67
40,00	9,00	5480,00	49,77	53,50
50,00	8,40	4392,00	59,74	66,00
60,00	7,80	3131,00	71,30	77,50

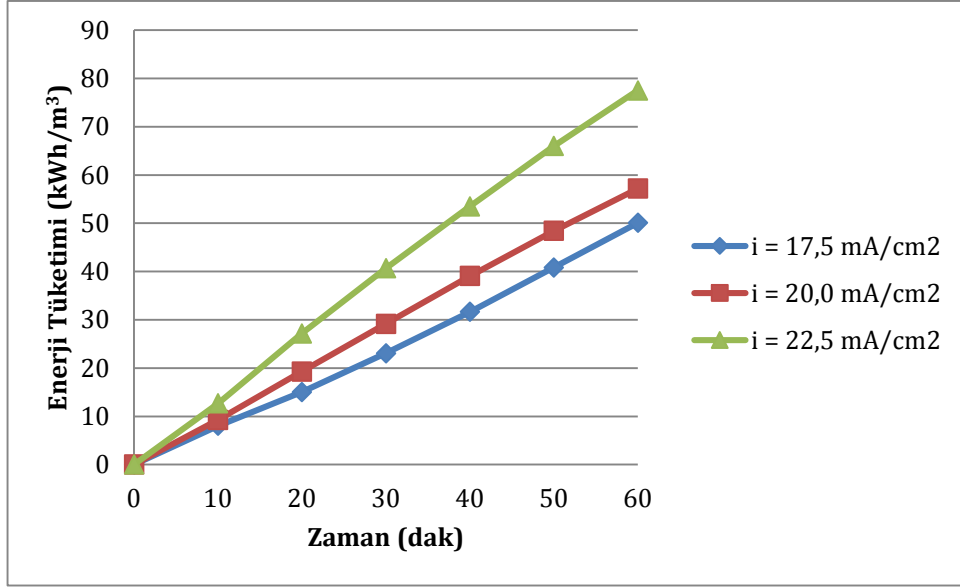
Farklı akım yoğunluğuna bağlı KOİ yüklerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ değerlerinin değişimi



Şekil 7.2. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi



Şekil 7.3. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla enerji tüketimlerinin değişimi

Optimum akım değeri olan 2,25 A'de pH=4,11, pH=7, pH=9 değerlerine bağlı olarak elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.4, Çizelge 7.5 ve Çizelge 7.6'te verilmiştir.

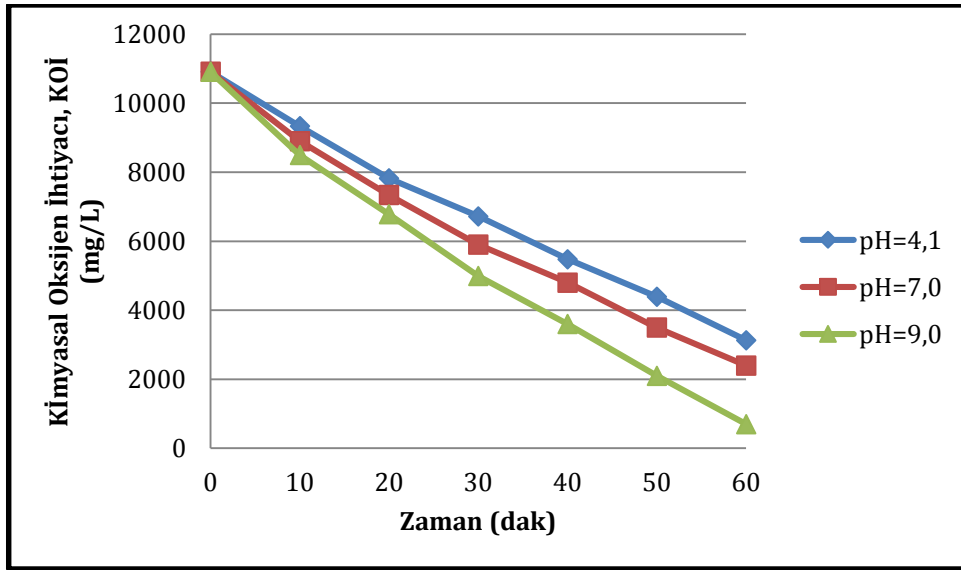
Çizelge 7.4. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,25A (i = 22,5 mA/cm²), pH=7

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m³)
0,00	7,70	10910,00	0,00	0,00
10,00	8,90	8900,00	18,42	7,22
20,00	8,00	7340,00	32,72	15,56
30,00	7,20	5900,00	45,92	23,06
40,00	6,80	4800,00	56,00	29,81
50,00	6,40	3500,00	67,92	36,19
60,00	6,30	2399,00	78,01	42,19

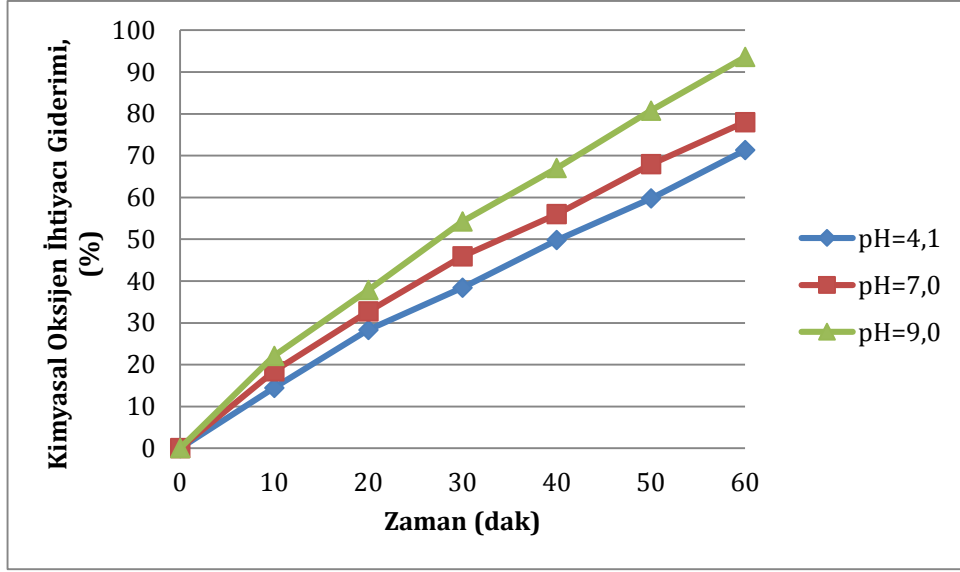
Çizelge 7.5. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	8,60	10910,00	0,00	0,00
10,00	9,70	8500,00	22,09	8,06
20,00	8,70	6780,00	37,86	17,16
30,00	8,20	4990,00	54,26	25,31
40,00	7,50	3599,00	67,01	33,00
50,00	7,50	2100,00	80,75	40,03
60,00	7,30	700,00	93,58	47,06

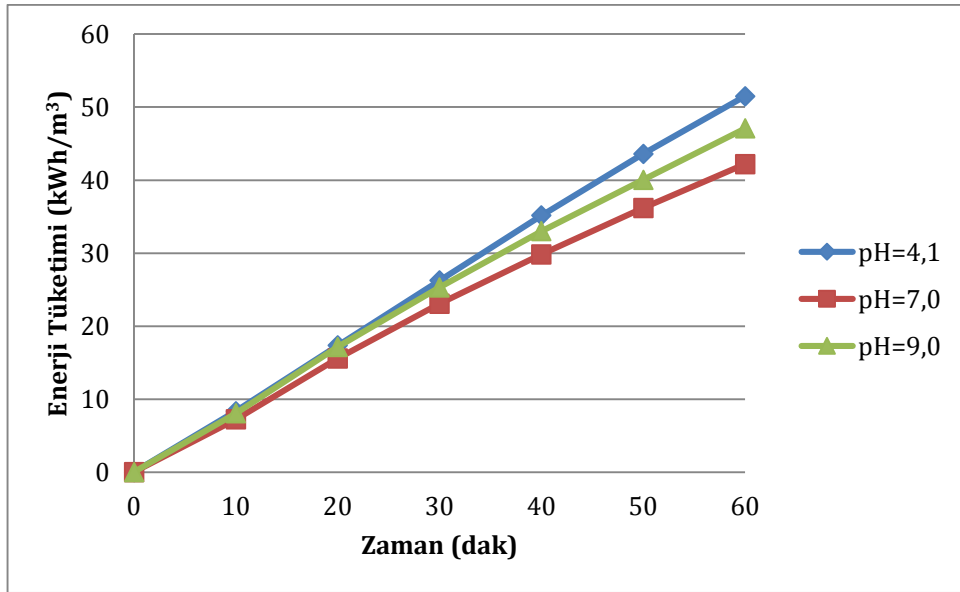
Farklı pH değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde zamanla KOİ yüklerinin değişimi



Şekil 7.5. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi



Şekil 7.6. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi

Farklı derişimlerde destek elektrolitlerinin sisteme olan etkisinin incelenmesi amacıyla 2,5mM Na₂SO₄; 5mM Na₂SO₄ ve 10mM Na₂SO₄ derişimlerinde destek elektrolit ilavesine bağıli zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.6, Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8'te verilmiştir.

Çizelge 7.6. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, $2,5\text{mM Na}_2\text{SO}_4$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	5,70	9735,55	0,00	0,00
10,00	7,00	9014,40	7,41	5,34
20,00	7,70	7572,09	22,22	11,91
30,00	7,40	5765,22	40,78	19,13
40,00	7,00	4024,00	58,67	26,06
50,00	7,00	2524,03	74,07	32,63
60,00	6,80	1400,00	85,62	39,19

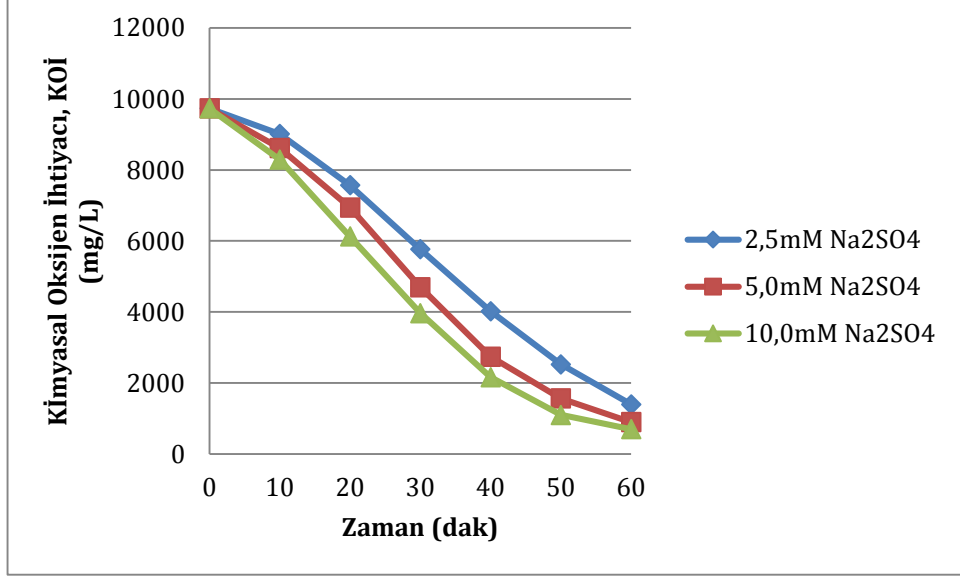
Çizelge 7.7. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, $5\text{mM Na}_2\text{SO}_4$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	5,20	9735,55	0,00	0,00
10,00	6,50	8616,96	11,49	4,88
20,00	6,90	6941,92	28,70	10,97
30,00	7,10	4700,16	51,72	17,44
40,00	7,30	2741,76	71,84	24,09
50,00	7,80	1566,72	83,91	30,94
60,00	7,90	900,00	90,76	38,25

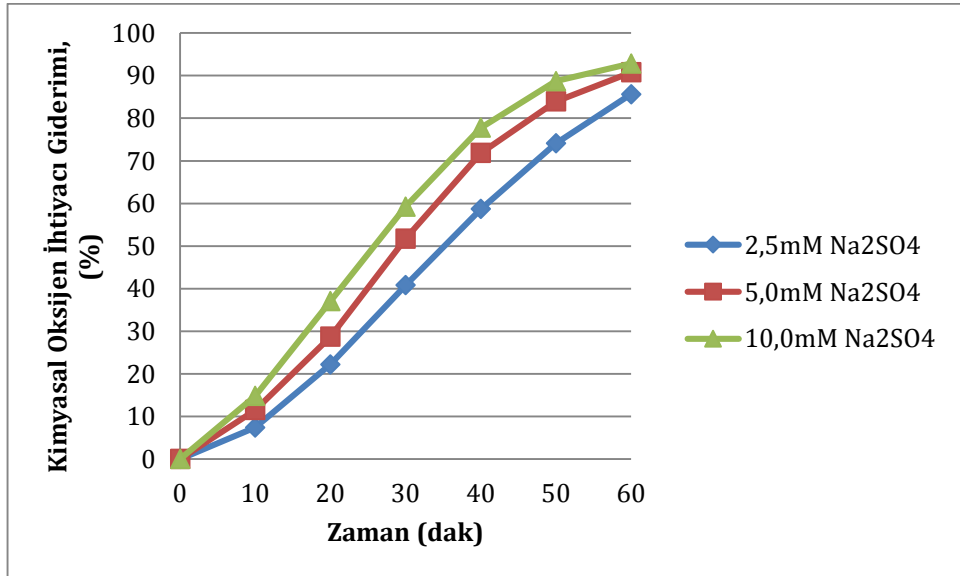
Çizelge 7.8. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, $10\text{mM Na}_2\text{SO}_4$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	4,40	9735,55	0,00	0,00
10,00	4,00	8293,25	14,81	4,13
20,00	5,50	6129,79	37,04	7,88
30,00	6,30	3966,34	59,26	13,03
40,00	6,40	2163,46	77,78	18,94
50,00	4,90	1100,00	88,70	24,94
60,00	5,00	700,00	92,81	29,53

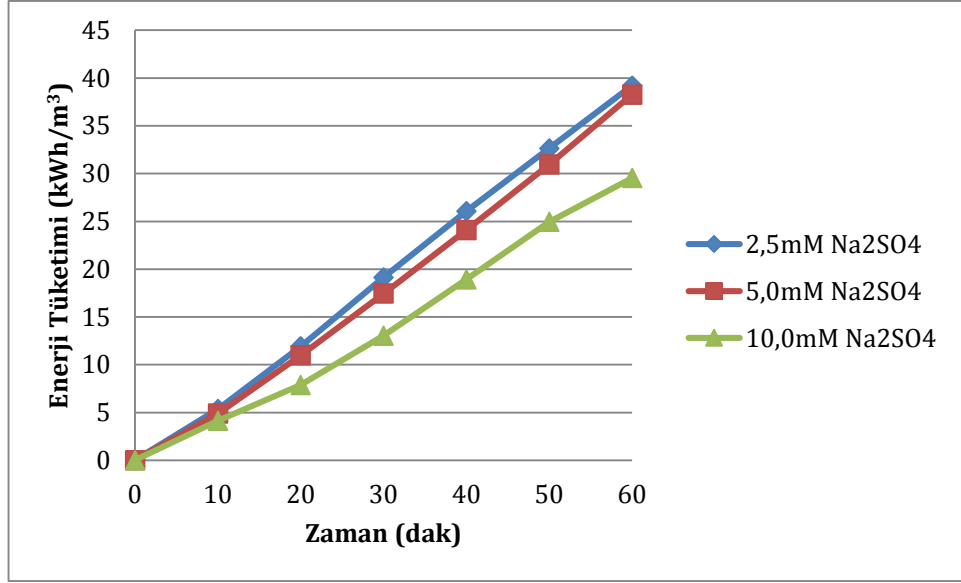
Farklı derişimlerde sisteme ilave edilen Na_2SO_4 değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da gösterilmiştir.



Şekil 7.7. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na_2SO_4 ilavesinde KOİ yüklerinin değişimi



Şekil 7.8. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na_2SO_4 ilavesinde KOİ giderimlerinin değişimi



Şekil 7.9. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde Na₂SO₄ ilavesinin enerji tüketimine etkisi

Farklı derişimlerde PAC ilavesinin sistem verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla çalışmalar optimum akım (2,25 A) ve pH 'da (pH=9) 2mL PAC (5mg /L PAC), 4mL PAC (10mg /L PAC) ve 8mL PAC (20mg /L PAC) ilavelerinde gerçekleşen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.9, Çizelge 7.10 ve Çizelge 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.9. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,25A (i = 22,5 mA/cm²), pH=9, 5mg/L PAC

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	6,90	10425,36	0,00	0,00
10,00	7,20	9214,40	11,62	6,47
20,00	7,60	7591,52	27,18	13,22
30,00	8,30	6355,22	39,04	20,34
40,00	7,10	4860,19	53,38	28,13
50,00	7,60	3605,76	65,41	34,78
60,00	8,10	2090,05	79,95	41,91

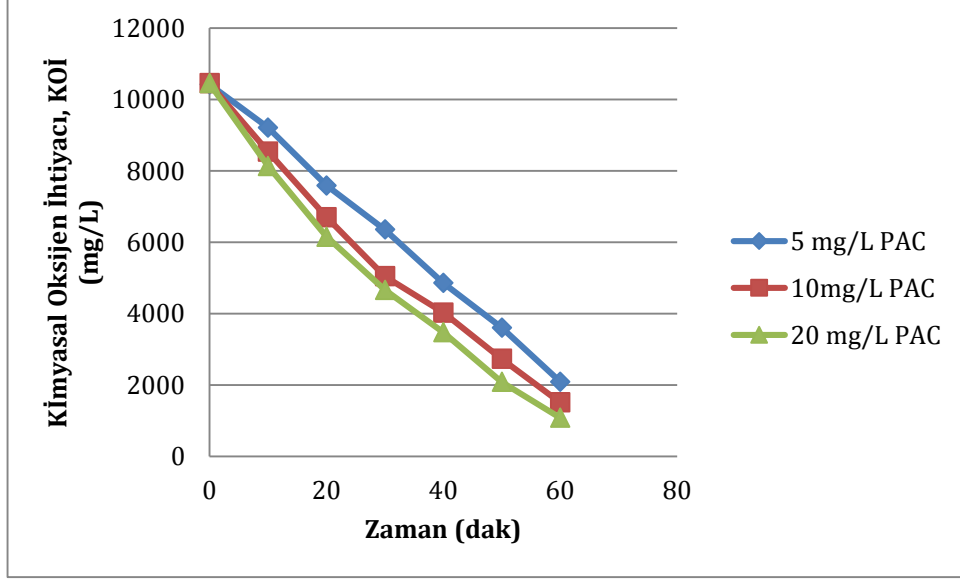
Çizelge 7.10. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, 10mg/L PAC

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	5,20	10456,70	0,00	0,00
10,00	6,50	8540,39	18,33	5,81
20,00	7,00	6702,73	35,90	11,91
30,00	6,90	5048,06	51,72	18,47
40,00	7,00	4026,91	61,49	24,94
50,00	7,00	2732,55	73,87	31,50
60,00	7,30	1511,73	85,54	38,06

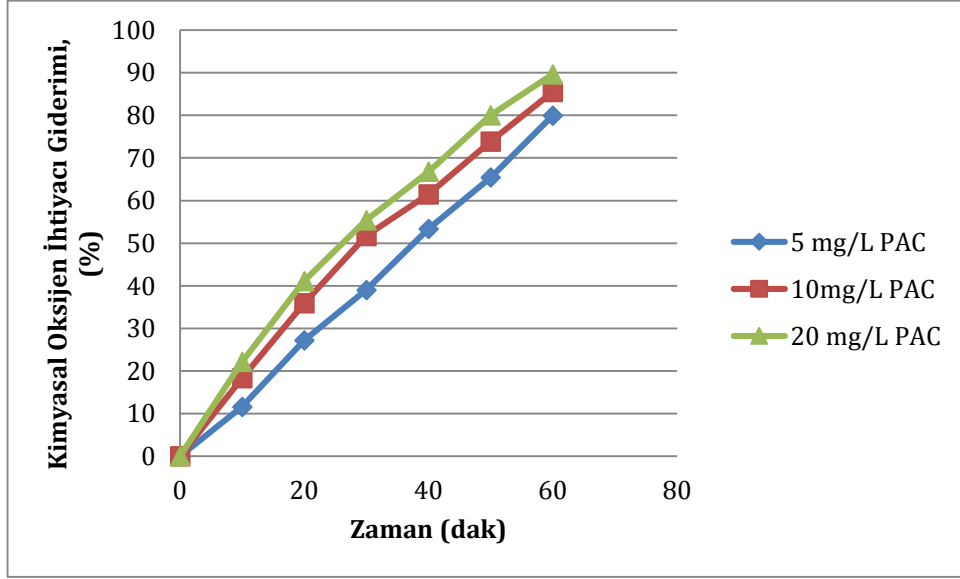
Çizelge 7.11. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, 20mg/L PAC

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	4,40	10456,70	0,00	0,00
10,00	8,00	8140,29	22,15	3,84
20,00	9,20	6155,22	41,14	8,34
30,00	8,80	4665,17	55,39	14,91
40,00	8,90	3475,12	66,77	21,66
50,00	9,20	2085,07	80,06	28,69
60,00	9,40	1081,73	89,66	35,81

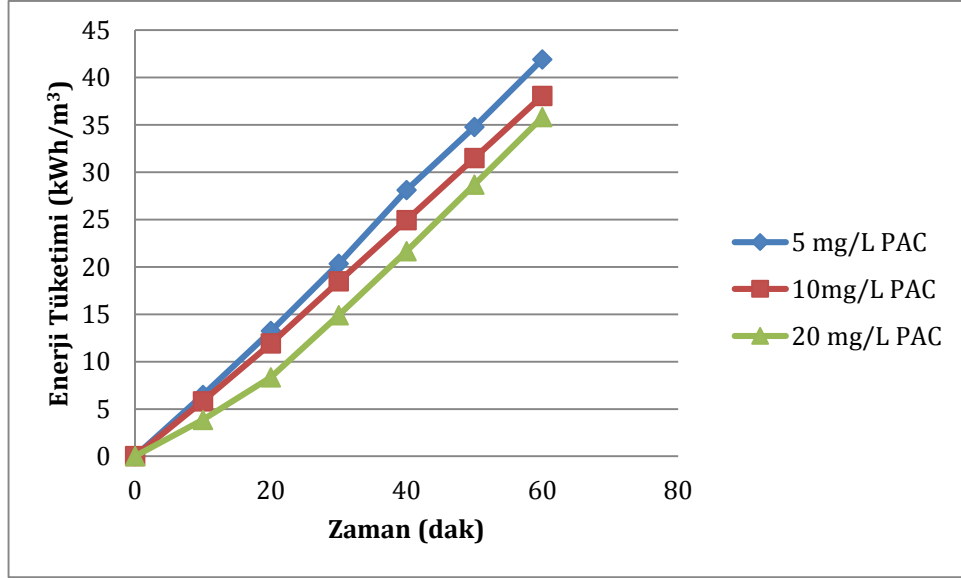
Aliminyum klorür (PAC)'ün arıtım performansına etkisini belirlemek için $5,0 \text{ mg/L}$, $10,0 \text{ mg/L}$, ve 20 mg/L derişimlerde sisteme ilave edilen PAC değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.10, Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi.



Şekil 7.11. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde KOİ giderimlerine etkisi



Şekil 7.12. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde PAC ilavesinde enerji tüketimine etkisi

Sisteme 5mg/L, 10mg/L, ve 15mg /L keraflok ilavelerine bağılı olarak zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.12, Çizelge 7.13, ve Çizelge 7.14'te verilmiştir.

Çizelge 7.12. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $pH=9$, 5mg/L keraflok

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m³)
0,00	5,90	10077,85	0,00	
10,00	5,10	9382,82	6,90	5,53
20,00	6,50	7645	24,14	10,31
30,00	6,60	5560,19	44,83	16,41
40,00	6,70	4170,44	58,62	22,59
50,00	6,60	2927,61	70,95	28,88
60,00	6,40	1737,56	82,76	35,06

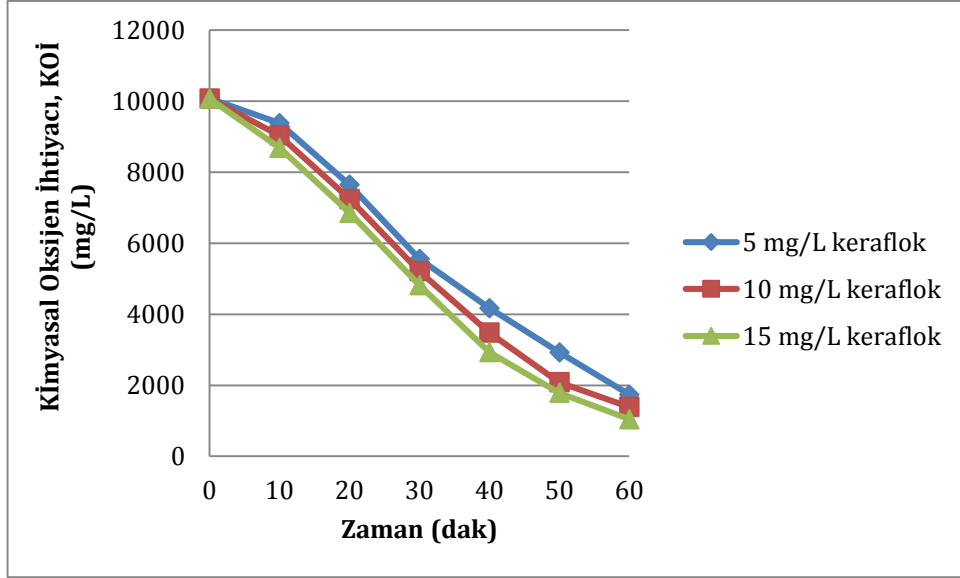
Çizelge 7.13. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, 10mg/L keraflok

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	7,10	10077,85	0,00	0,00
10,00	7,00	9035,31	10,34	6,66
20,00	6,30	7245,26	28,11	13,22
30,00	6,40	5212,68	48,28	19,13
40,00	6,60	3480,10	65,47	25,13
50,00	7,10	2085,07	79,31	31,31
60,00	7,30	1390,05	86,21	37,97

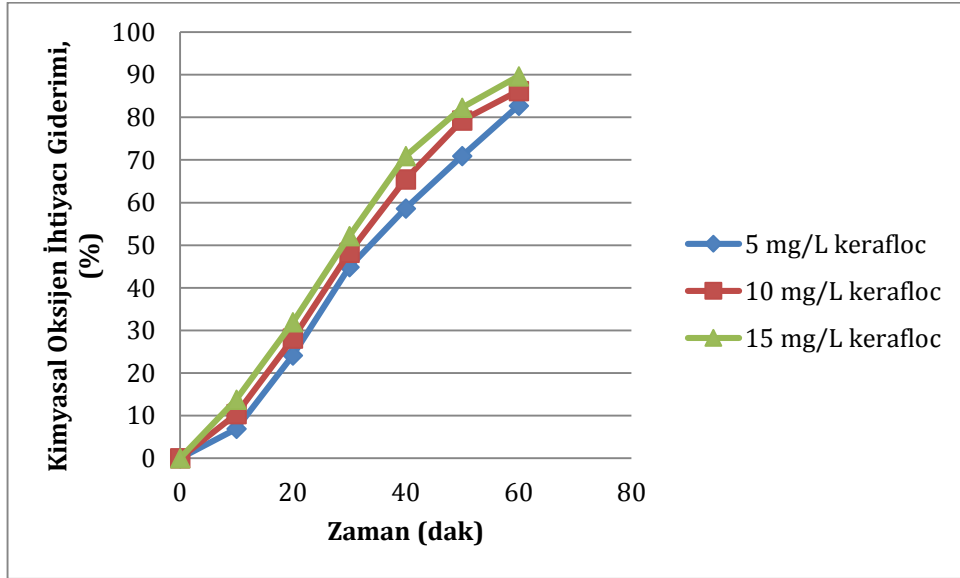
Çizelge 7.14. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=9$, 15mg/L keraflok

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	7,50	10077,85	0,00	0,00
10,00	7,80	8687,80	13,79	7,03
20,00	7,80	6860,19	31,93	14,34
30,00	7,70	4822,63	52,15	21,66
40,00	7,90	2932,58	70,90	28,88
50,00	8,00	1785,07	82,29	36,28
60,00	8,80	1042,54	89,66	43,78

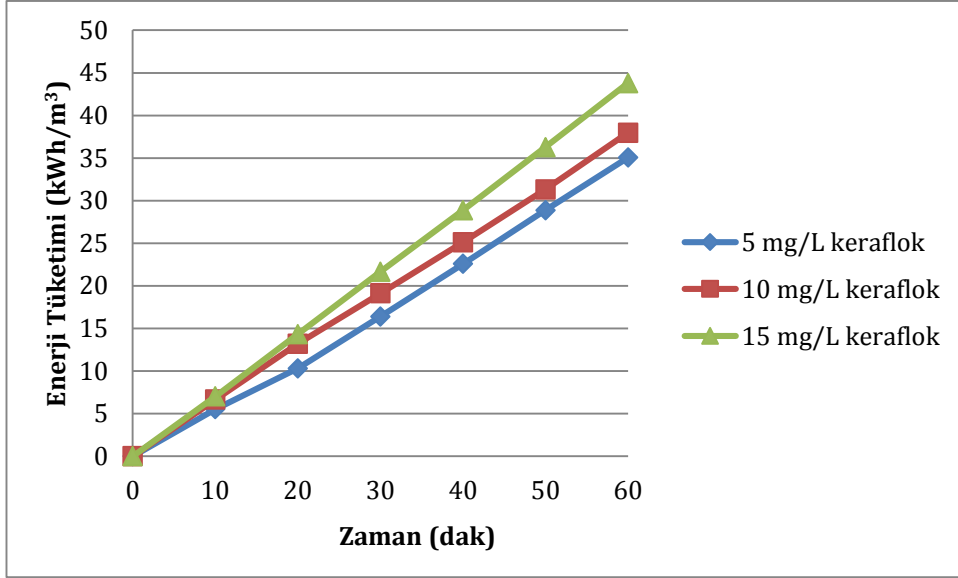
Farklı derişimlerde sisteme ilave edilen keraflok değerlerine bağı olarak zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.13, Şekil 7.14 ve Şekil 7.15’de gösterilmiştir.



Şekil 7.13. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde zamana bağı KOİ değerlerinin değişimi

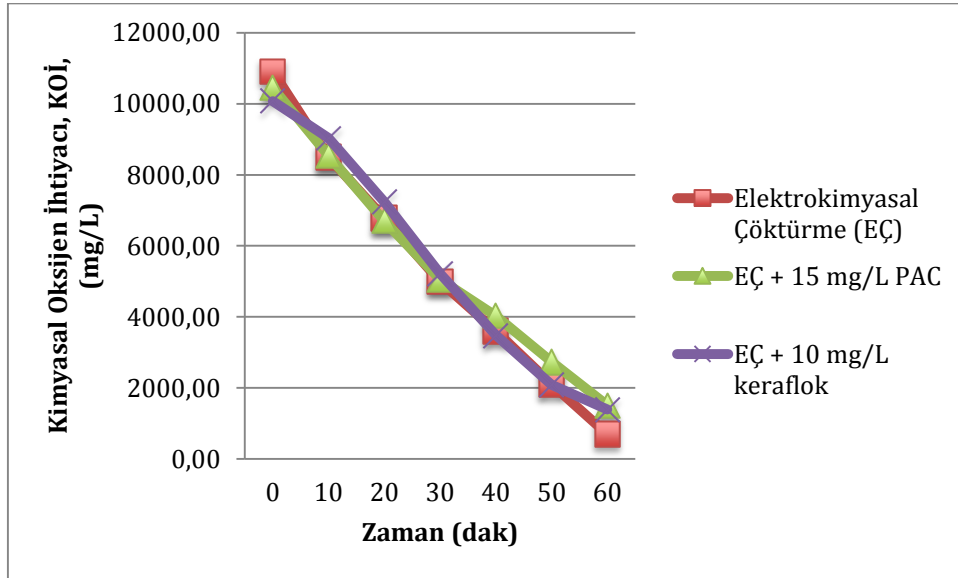


Şekil 7.14. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde KOİ giderimine etkisi

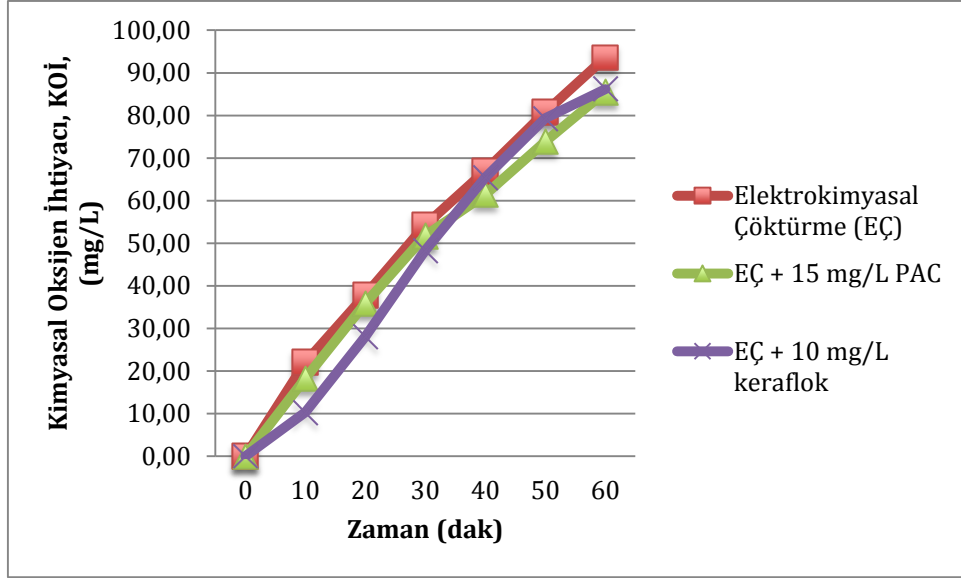


Şekil 7.15. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen artım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde enerji tüketimine etkisi

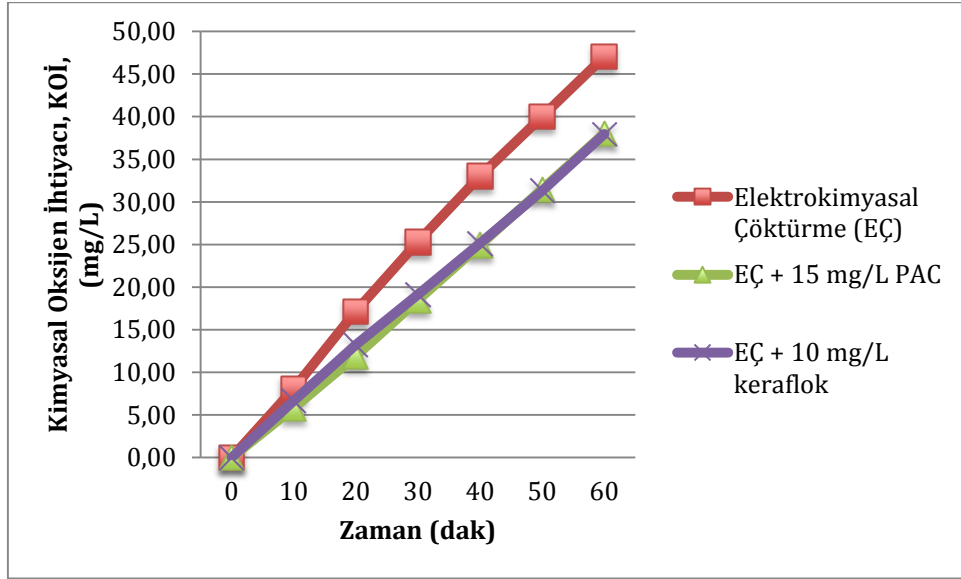
Farklı koagülasyon yardımcılarının paralel plaka demir elektrotlarla gerçekleştirilen çöktürme çalışmalarında zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine olan etkileri Şekil 7.16, Şekil 7.17 ve Şekil 7.18’de gösterilmiştir.



Şekil 7.16. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen artım çalışmasında farklı koagülasyon yardımcılarının ilavelerinde zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi



Şekil 7.17. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı koagülasyon yardımcıların ilavelerinde zamana bağlı KOİ giderimine etkisi



Şekil 7.18. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı derişimlerde keraflok ilavelerinde enerji tüketimine etkisi

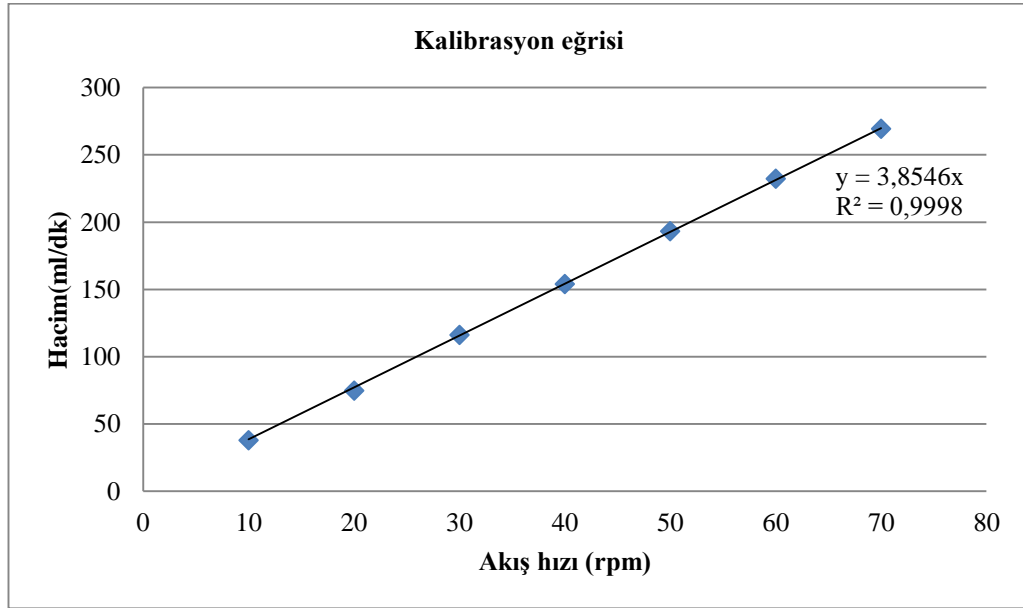
7.2. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler

Deneysel çalışmalarda 10000 mg/l KOİ derişimine sahip 400 ml sirke fabrikası atıksuyunun RASHING halkası şeklindeki demir elektrotlarla tıkaç akım reaktörde elektrokoagülasyon yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım sonuçları verilmiştir.

Peristaltik pompa akış hızı ayarlaması için gerçekleştirilen kalibrasyona ait veriler Çizelge 7.15’da ve bu veriler kullanılarak oluşturulan standart çalışma doğrusu Şekil 7.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.15. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması peristaltik pompa kalibrasyonuna ait veriler

Akış hızı (rpm)	10	20	30	40	50	60	70
Hacim(ml/dak)	37,7	74,7	116	154	193,3	232,3	269,3



Şekil 7.19. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması peristaltik pompa için standart çalışma doğrusu

Farklı akım yoğunluklarının sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $I = 1,00A$ ($i = 5,08 \text{ mA/cm}^2$), $I = 1,50A$ ($i = 7,62 \text{ mA/cm}^2$) ve $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$) ve $I = 2,50A$ ($i = 12,71 \text{ mA/cm}^2$) akımlarında ve akış hızı 100ml/dk’da

zamana KOİ değerine, KOİ giderimlerinin ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.16, Çizelge 7.17, Çizelge 7.18 ve Çizelge 7.19’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.16. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması , I = 1,00A (i = 5,08 mA/cm²), Q=100ml/dk

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	18,20	10036,07	0,00	0,00
10,00	17,80	9621,53	4,13	7,58
20,00	17,40	8919,14	11,13	15,00
30,00	15,20	8084,21	19,45	22,25
40,00	13,60	7716,74	23,11	28,58
50,00	12,40	7149,28	28,76	34,25
60,00	11,90	6246,89	37,76	39,42

Çizelge 7.17. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması , I = 1,50A (i = 7,62 mA/cm²), Q=100mL/dk

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	21,50	10096,48	0,00	0,00
10,00	19,00	9186,60	9,01	13,44
20,00	18,10	8451,67	16,29	25,31
30,00	17,50	7716,74	23,57	36,63
40,00	17,40	7096,00	29,72	47,56
50,00	17,20	6294,08	37,66	58,44
60,00	16,90	5149,42	49,00	69,19

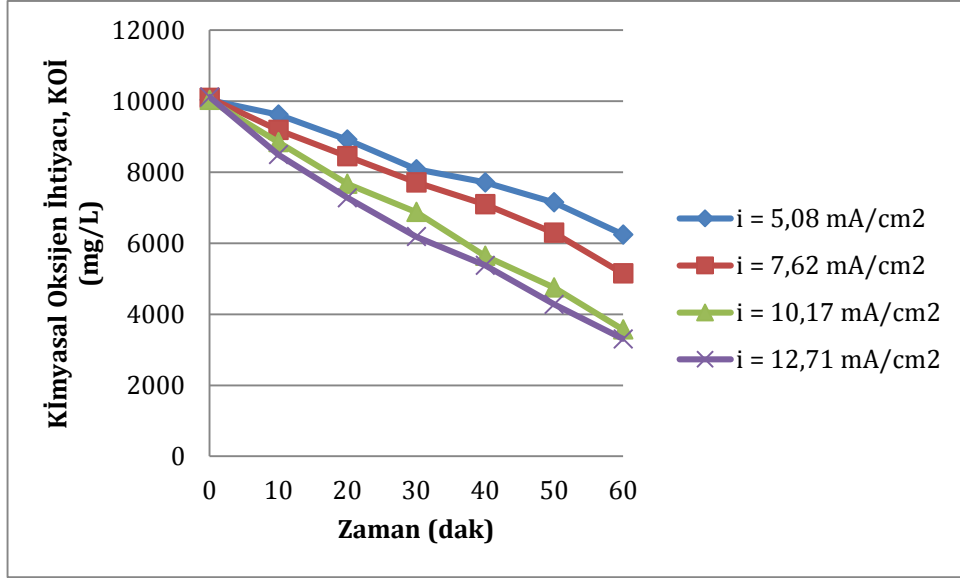
Çizelge 7.18. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması ,I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=100mL/dk

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	26,70	10038,22	0,00	0,00
10,00	22,80	8845,28	11,88	22,25
20,00	21,60	7675,04	23,54	41,25
30,00	19,90	6881,82	31,44	59,25
40,00	19,70	5644,08	43,77	75,83
50,00	19,20	4753,60	52,64	92,25
60,00	19,00	3572,64	64,41	108,25

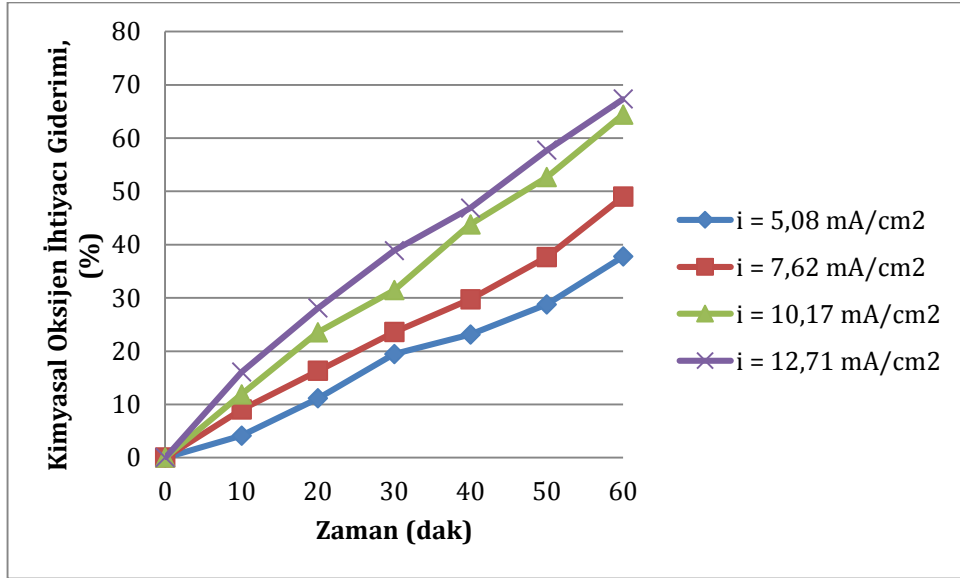
Çizelge 7.19. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması , I = 2,50A (i = 12,71 mA/cm²), Q=100mL/dk

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	35,00	10120,74	0,00	0,00
10,00	30,70	8495,20	16,06	36,46
20,00	29,30	7280,00	28,07	68,44
30,00	27,90	6188,50	38,85	98,96
40,00	29,90	5379,43	46,85	128,02
50,00	29,50	4281,60	57,69	159,17
60,00	29,00	3306,72	67,33	189,90

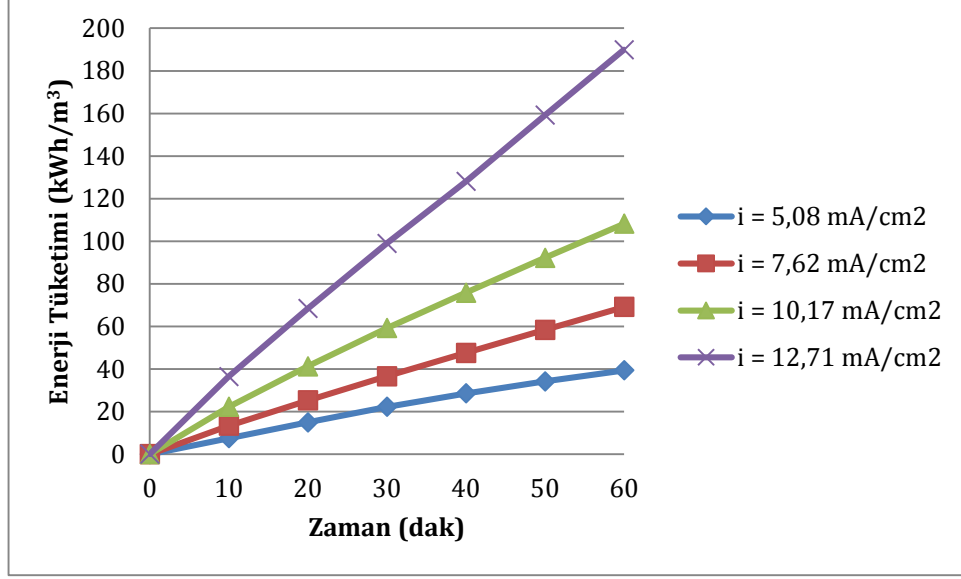
Farklı akım yoğunluklarına bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.20, Şekil 7.21 ve Şekil 7.22'de gösterilmiştir.



Şekil 7.20. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimine etkisi



Şekil 7.21. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının % KOİ giderimine etkisi



Şekil 7.22. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi

Optimum akımda 50 mL/dk, 75 mL/dk, 100 mL/dk, ve 150 mL/dk akış hızlarında bağlı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.20, Çizelge 7.21, ve Çizelge 7.22’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.20. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=50mL/dk

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	25,30	10016,07	0,00	0,00
10,00	23,70	9786,00	2,30	21,08
20,00	18,70	8932,00	10,82	40,83
30,00	17,50	7956,00	20,57	56,42
40,00	18,20	6987,00	30,24	71,00
50,00	22,90	6048,00	39,62	86,17
60,00	16,90	5238,00	47,70	105,25

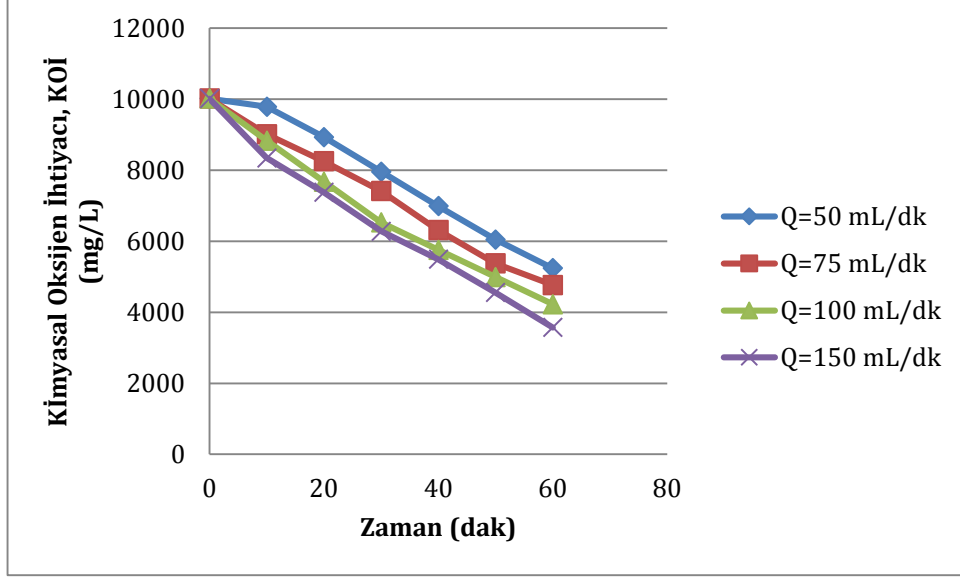
Çizelge 7.21. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=75\text{mL/dk}$

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	24,20	10016,07	0,00	0,00
10,00	23,80	9012,00	10,02	20,17
20,00	20,10	8253,00	17,60	40,00
30,00	21,60	7412,00	26,00	56,75
40,00	19,40	6315,00	36,95	74,75
50,00	18,70	5376,00	46,33	90,92
60,00	19,50	4765,00	52,43	106,50

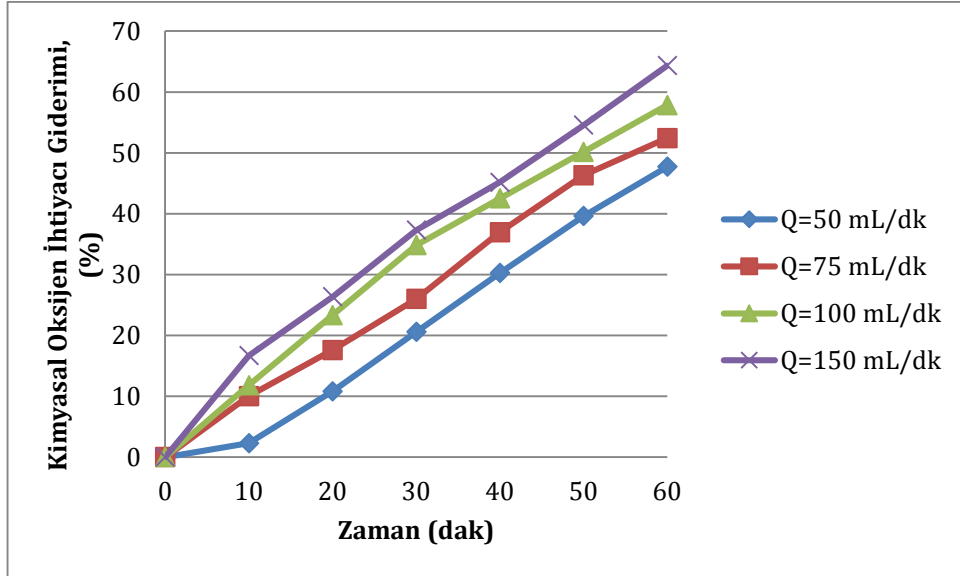
Çizelge 7.22. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=150\text{mL/dk}$

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	33,40	10016,07	0,00	0,00
10,00	28,30	8345,00	16,68	27,83
20,00	26,40	7375,00	26,37	51,42
30,00	26,00	6281,00	37,29	73,42
40,00	26,20	5494,00	45,15	95,08
50,00	25,80	4553,00	54,54	116,92
60,00	25,70	3572,00	64,34	138,42

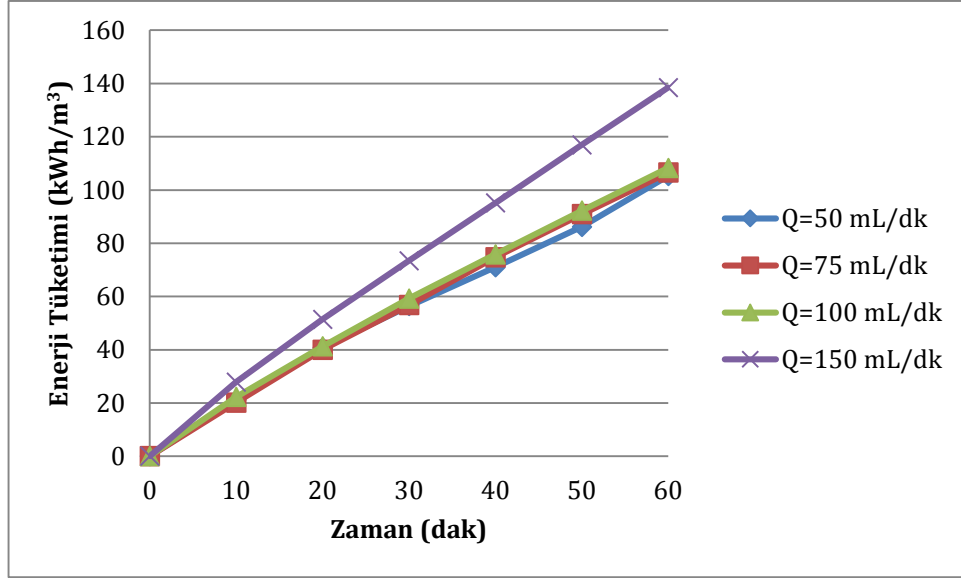
Optimum akımda farklı akış hızlarına bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.23, Şekil 7.24 ve Şekil 7.25’de gösterilmiştir.



Şekil 7.23. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının KOİ değerlerine etkisi



Şekil 7.24. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının % KOİ giderimine etkisi



Şekil 7.25. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akış hızlarının enerji tüketimine etkisi

Optimum akım (2,00 A) ve akış hızında (100 mL/dk) pH=5, pH=7 ve pH=9 gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.23, Çizelge 7.24 ve Çizelge 7.25’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.23. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=100 mL/dk, pH=5.

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	87,00	10016,07	0,00	0,00
10,00	75,40	9486,40	5,29	72,50
20,00	69,50	8280,80	17,32	135,33
30,00	72,20	7151,60	28,60	193,25
40,00	77,00	6098,80	39,11	253,42
50,00	71,40	5016,80	49,91	317,58
60,00	71,00	3764,00	62,42	377,08

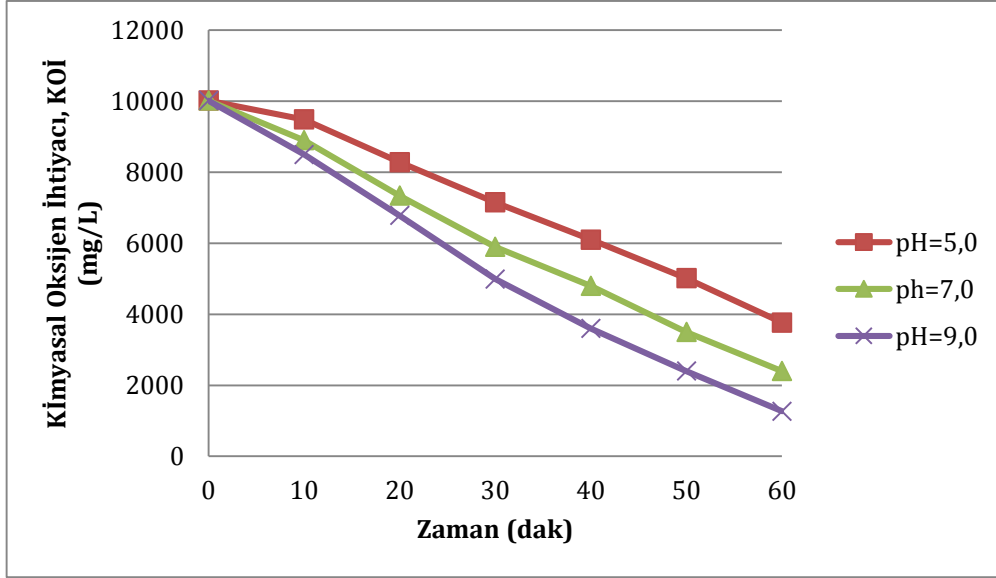
Çizelge 7.24. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=100 mL/dk, pH=7.

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	87,00	10016,07	0,00	0,00
10,00	73,00	8900,00	11,14	72,50
20,00	65,40	7340,00	26,72	133,33
30,00	61,20	5900,00	41,09	187,83
40,00	67,00	4800,00	52,08	238,83
50,00	69,00	3500,00	65,06	294,67
60,00	70,00	2399,00	76,05	352,17

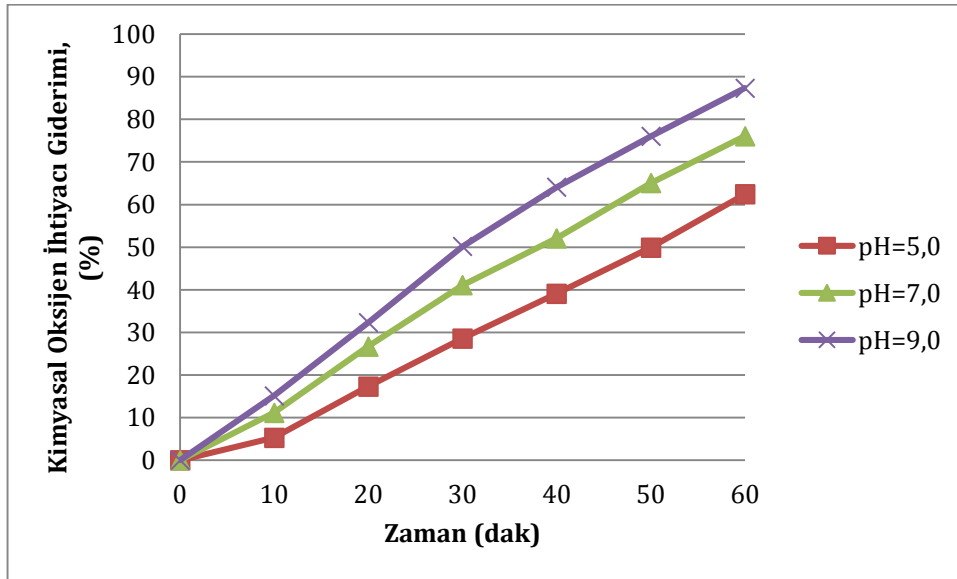
Çizelge 7.25. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=100 mL/dk, pH=9

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	83,00	10016,07	0,00	0,00
10,00	73,80	8500,00	15,14	69,17
20,00	74,60	6780,00	32,31	130,67
30,00	72,20	4990,00	50,18	192,83
40,00	70,00	3599,00	64,07	253,00
50,00	63,00	2400,00	76,04	311,33
60,00	60,80	1270,00	87,32	363,83

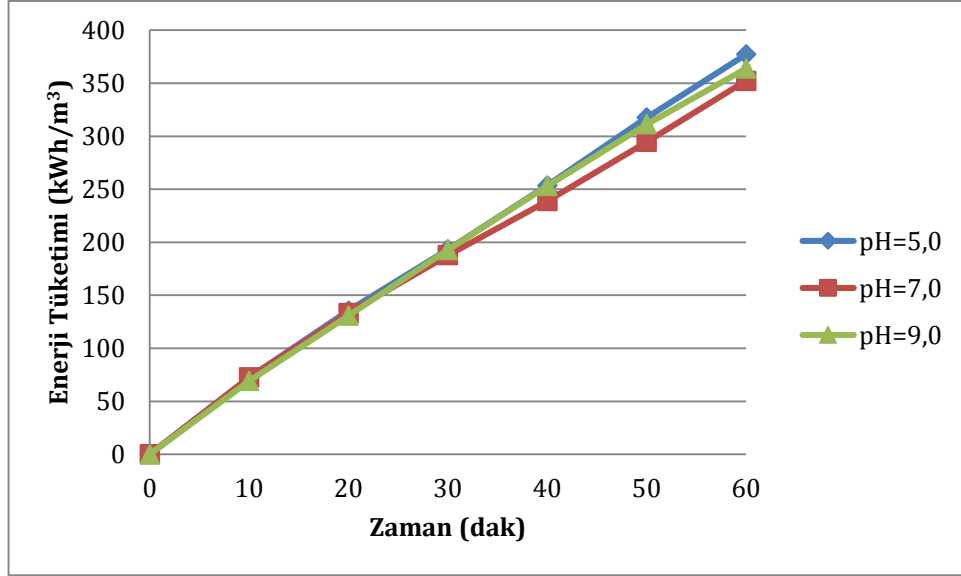
Optimum akım ve akış hızında farklı pH (pH=5, pH=7 ve pH=9) değerlerine bağlı olarak zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.26, Şekil 7.27 ve Şekil 7.28’de gösterilmiştir.



Şekil 7.26. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi



Şekil 7.27. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi



Şekil 7.28. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi.

Optimum akım, akış hızı ve pH'da 0,125 M; 0,25 M ve 0,375 M derişimlerde Na₂SO₄ ilavelerine bağı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.26, Çizelge 7.27 ve Çizelge 7.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.26. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, I = 2,00A (i = 10,17 mA/cm²), Q=100mL/dk, pH=9, 0,125M Na₂SO₄

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	98,00	10162,8	0,00	0,00
10,00	96,20	9033,6	11,11	81,67
20,00	93,00	7804,4	23,21	161,83
30,00	98,60	6326,4	37,75	239,33
40,00	96,20	4816,8	52,60	321,50
50,00	98,40	3307,18	67,46	401,67
60,00	99,70	2548,4	74,92	483,67

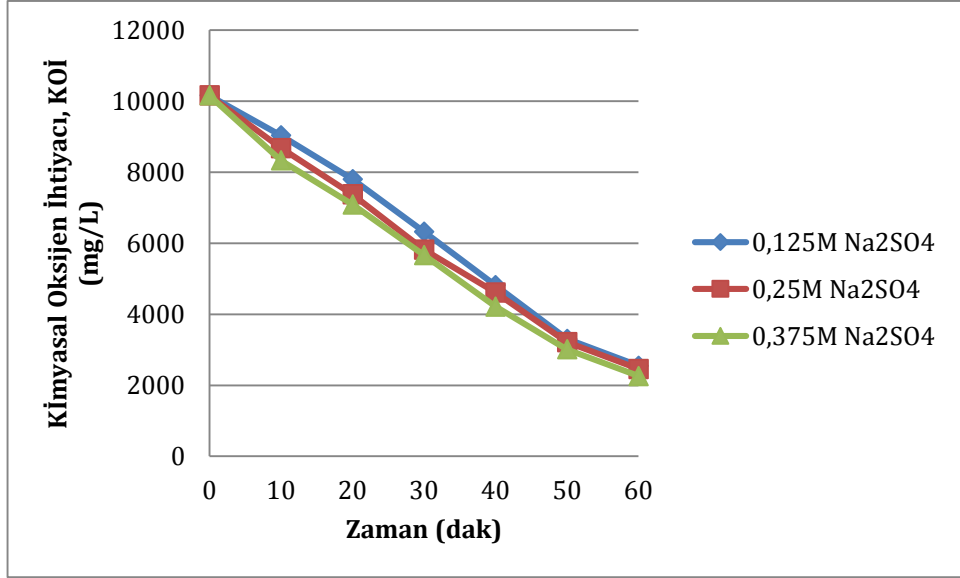
Çizelge 7.27. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=100\text{mL/dk}$, $\text{pH}=9$, $0,25M \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	83,00	10162,8	0,00	0,00
10,00	72,60	8680,8	14,58	69,17
20,00	74,30	7375,2	27,43	129,67
30,00	70,40	5822,4	42,71	191,58
40,00	70,00	4612,4	54,61	250,25
50,00	63,40	3214,2	68,37	308,58
60,00	59,20	2458,4	75,81	361,42

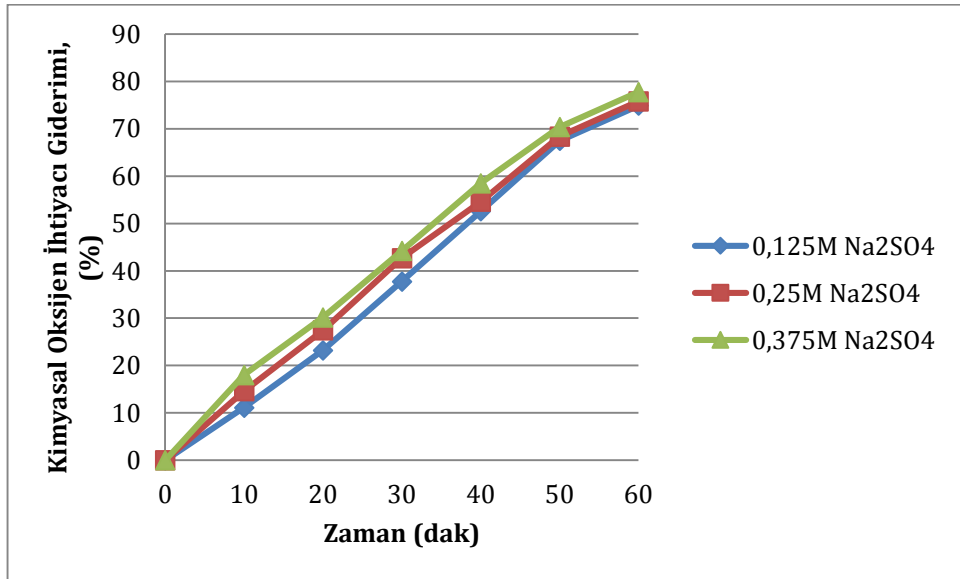
Çizelge 7.28. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,00A$ ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=100\text{mL/dk}$, $\text{pH}=9$, $0,375M \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	76,00	10162,8	0,00	0,00
10,00	72,80	8333,6	18,00	63,33
20,00	70,60	7094,4	30,19	124,00
30,00	68,20	5669,6	44,21	182,83
40,00	66,40	4216,8	58,51	239,67
50,00	63,00	3011,2	70,37	295,00
60,00	60,80	2258,4	77,78	347,50

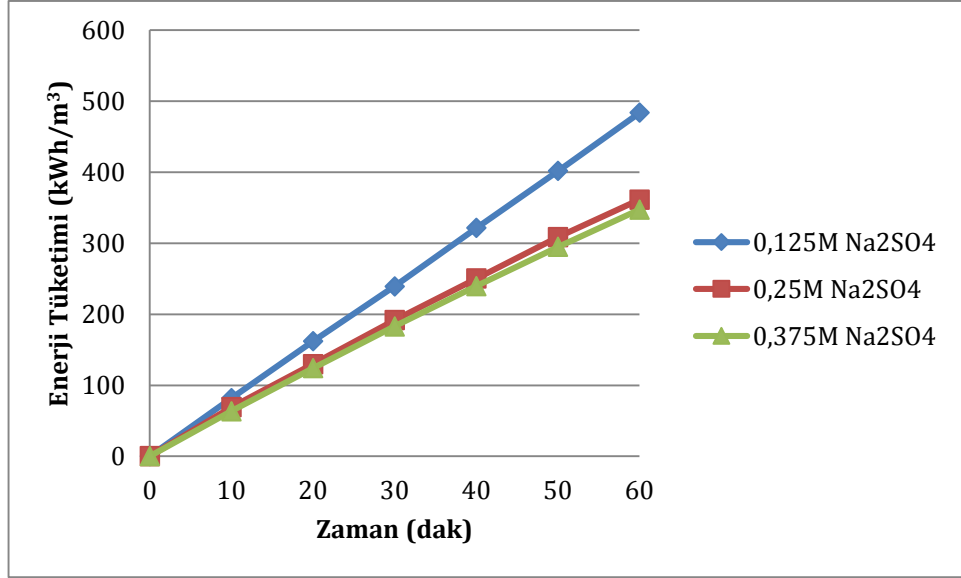
Optimum akım, akış hızı ve pH'da farklı derişimlerde Na_2SO_4 ilavelerine ($0,125 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; $0,375 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) bağılı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.29, Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'te gösterilmiştir.



Şekil 7.29. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde zamanla KOİ yüklerinin değişimi.



Şekil 7.30. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde KOİ giderimlerinin değişimi.



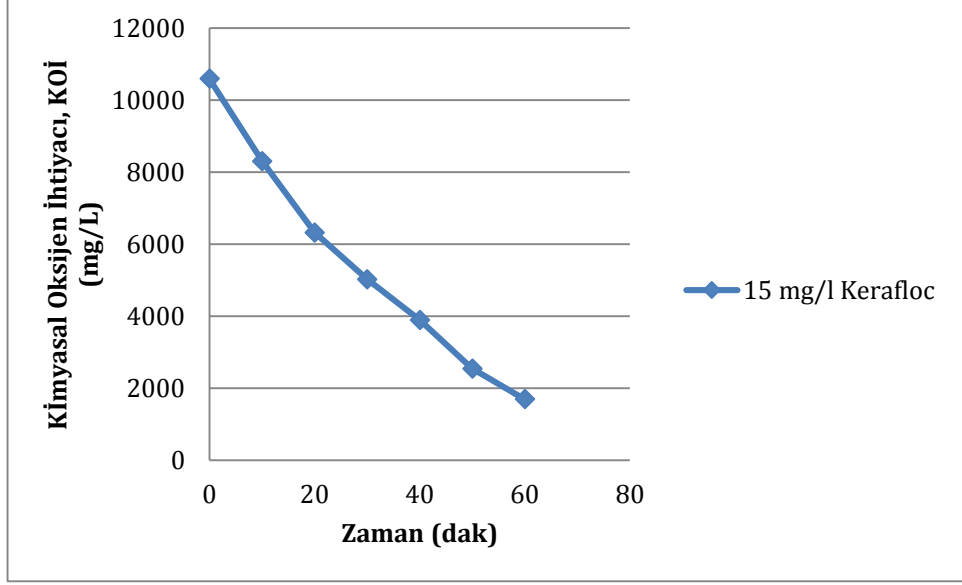
Şekil 7.31. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı Na₂SO₄ ilavelerinde enerji tüketimlerinin değişimi.

Optimum akım, akış hızı ve pH değerinde 15,0 mg/L keraflok ilavesinde elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.29’de gösterilmiştir.

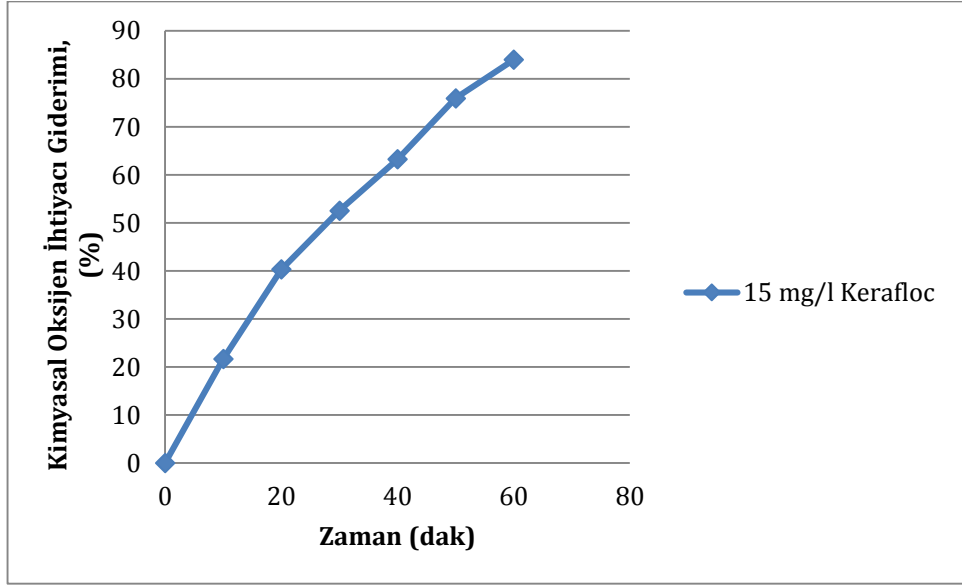
Çizelge 7.29. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15mg/L keraflok; 2,00A ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), Q=100mL/dk; pH=9.

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	86,20	10596,80	0,00	0,00
10,00	78,00	8305,60	21,62	71,83
20,00	69,00	6326,40	40,30	136,83
30,00	57,40	5028,00	52,55	194,33
40,00	48,60	3896,20	63,23	242,17
50,00	38,20	2548,40	75,95	282,67
60,00	35,00	1696,80	83,99	314,50

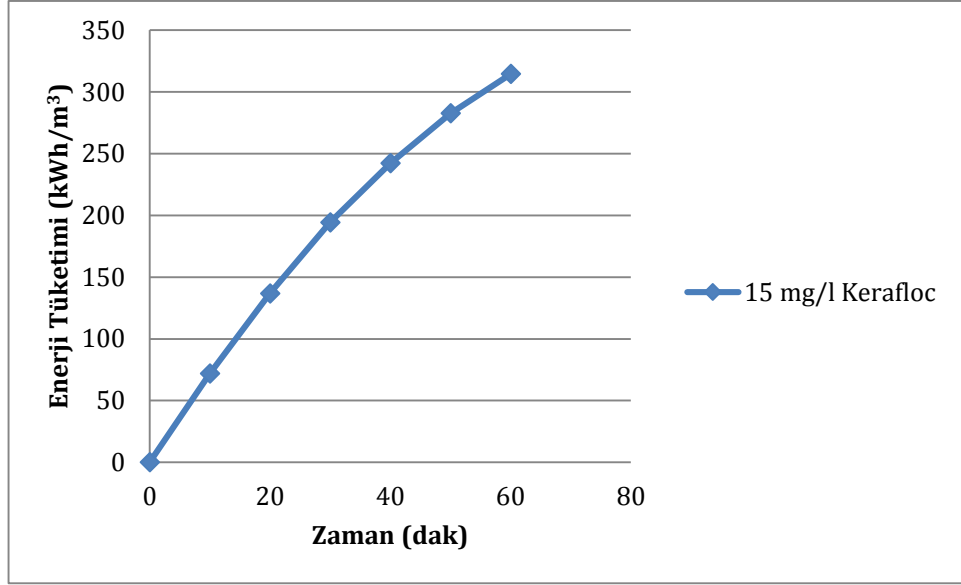
Optimum akım, akış hızı ve pH değerinde 15,0 mg/L keraflok ilavesinde elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.32, Şekil 7.33 ve şekil 7.34’de gösterilmiştir.



Şekil 7.32. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/L Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi.



Şekil 7.33. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/L Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı KOİ giderimlerinin değişimi.



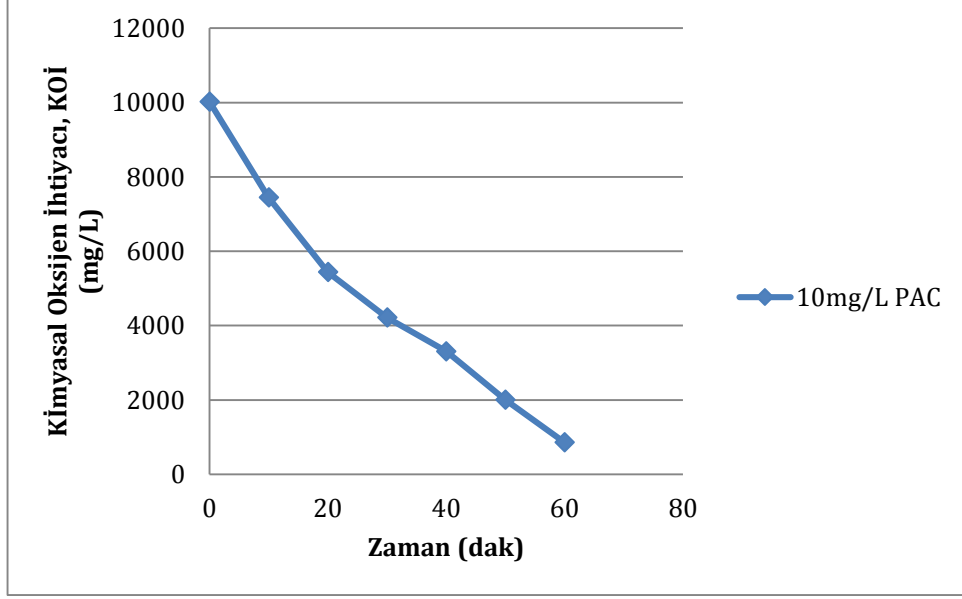
Şekil 7.34. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) gerçekleştirilen arıtım çalışması, 15 mg/l Kerafloc ilavesi ile zamana bağlı enerji tüketim değişimi.

Optimum akım, akış hızı ve pH değerinde 15,0 mg/L keraflok ilavesinde elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.30’de gösterilmiştir.

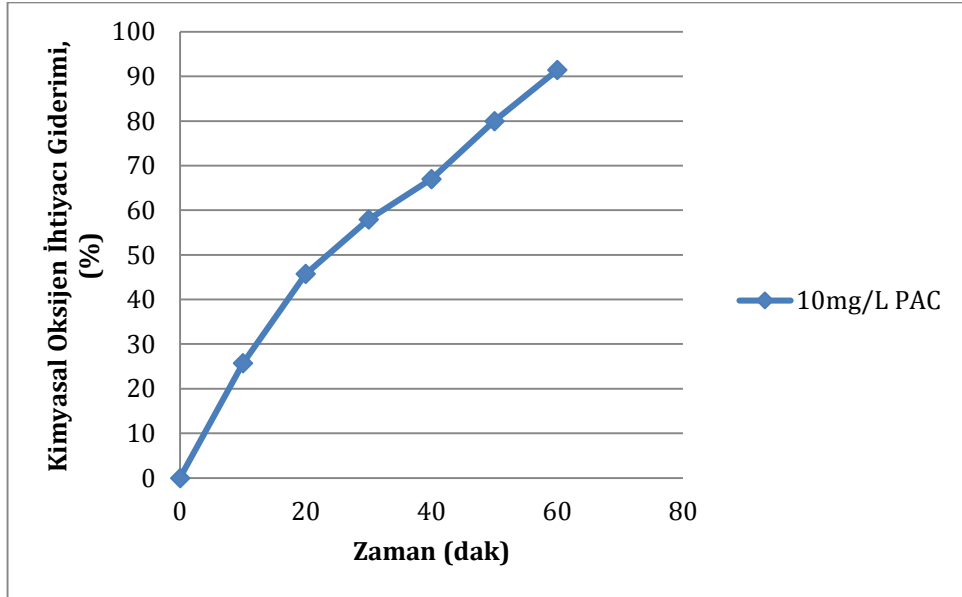
Çizelge 7.30. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 2,00A ($i = 10,17 \text{ mA/cm}^2$), $Q=100\text{ml/dk}$; $\text{pH}=9$; 10mg/L PAC

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m³)
0,00	83,00	10024,00	0,00	0,00
10,00	76,00	7446,40	25,71	69,17
20,00	58,00	5441,60	45,71	132,50
30,00	46,00	4216,80	57,93	180,83
40,00	39,00	3307,20	67,01	219,17
50,00	35,00	2004,80	80,00	251,67
60,00	35,00	859,20	91,43	280,83

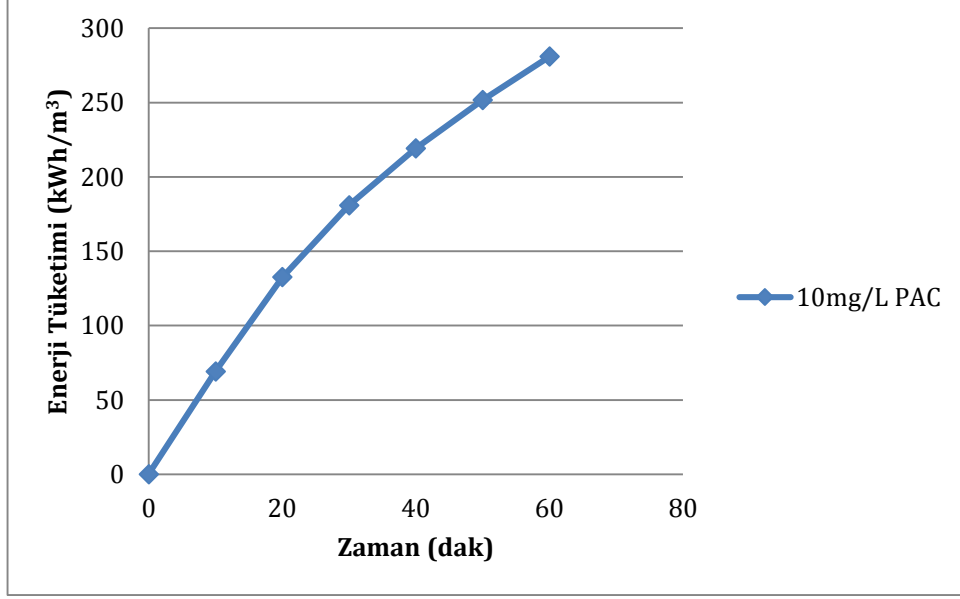
Optimum akım, akış hızı ve pH değerinde 15,0 mg/L keraflok ilavesinde elde edilen KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.31, Şekil 7.32 ve şekil 7.33’te gösterilmiştir.



Şekil 7.31. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı KOİ değerlerinin değişimi.

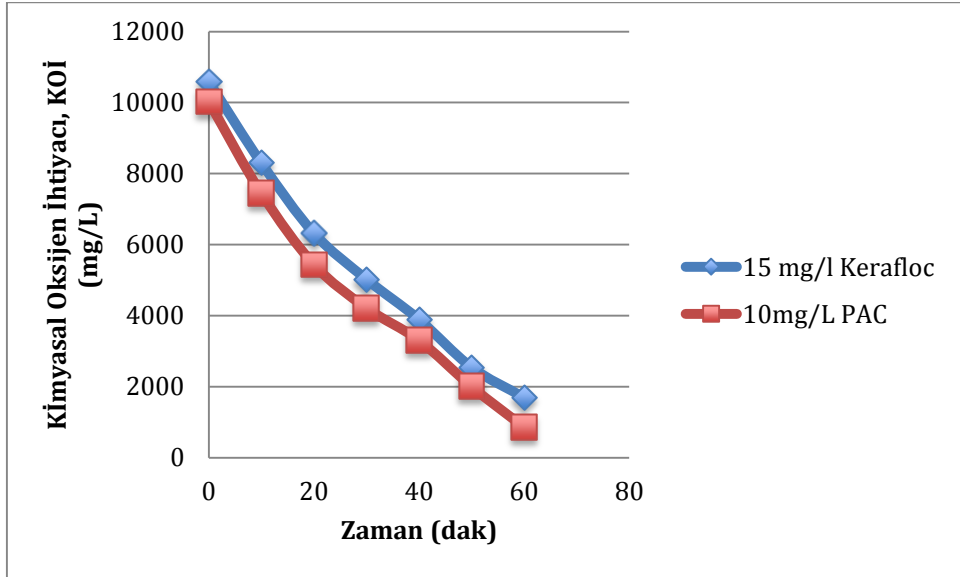


Şekil 7.32 Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı KOİ giderimlerinin değişimi

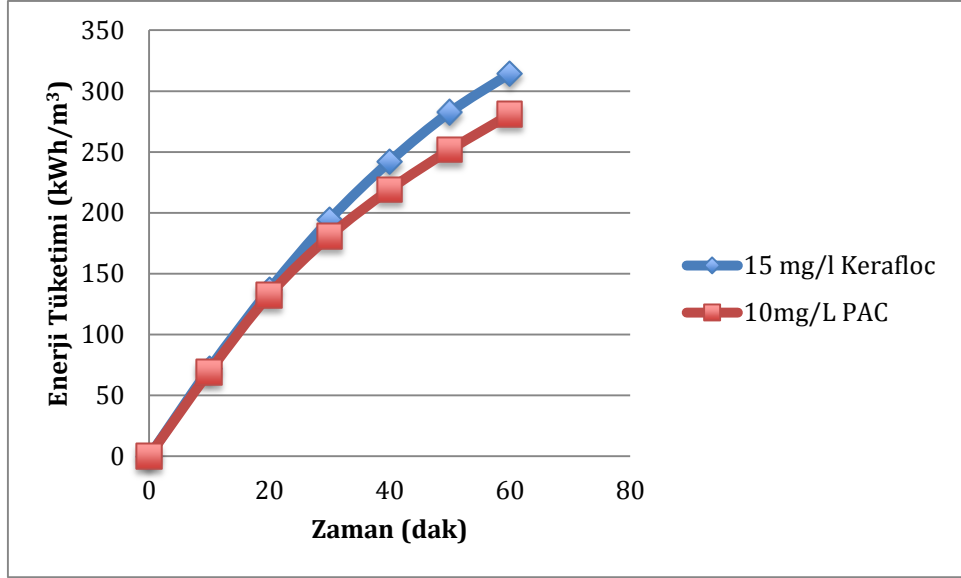


Şekil 7.33. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ilavesi ile zamana bağlı enerji tüketim değişimi.

Keraflok ve PAC ilavelerinin RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar ile doldurulmuş kolon reaktörde gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme işlemindeki etkisi Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’de gösterilmiştir.



Şekil 7.34. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ve 15 mg/L keraflok ilavesinin KOİ değerlerine etkisi.



Şekil 7.35. Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, 10 mg/L PAC ve 15 mg/L keraflok ilavesinin enerji tüketimlerine etkisi.

7.3. Elektro-Fenton Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler

Elektro Fenton çalışmalarında farklı akım yoğunluklarının, farklı derişimlerde H_2O_2 ve destek elektrolit ilavesinin sistem verimine olan etkisi incelendiği arıtım çalışmalarına air veriler verilmiştir.

Farklı akım yoğunluklarının sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $I= 1,75 A$ ($i= 17,5 mA/cm^2$), $I= 2,00A$ ($i= 20 mA/cm^2$) ve $I= 2,25A$ ($i= 22,5 mA/cm^2$) akım yoğunluğuna bağlı KOİ değerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.31, Çizelge 7.32 ve Çizelge 7.33’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.31. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 1.75A$ ($i = 17,5$ mA/cm²), 1000 mg/L H₂O₂ ,pH=doğal pH

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	8,60	10540,80	0,00	0,00
10,00	8,50	9760,00	7,41	6,27
20,00	7,60	8527,00	19,10	12,47
30,00	7,40	7546,00	28,41	18,01
40,00	7,20	5970,00	43,36	23,41
50,00	5,30	3993,00	62,12	28,66
60,00	5,40	2172,00	79,39	32,52

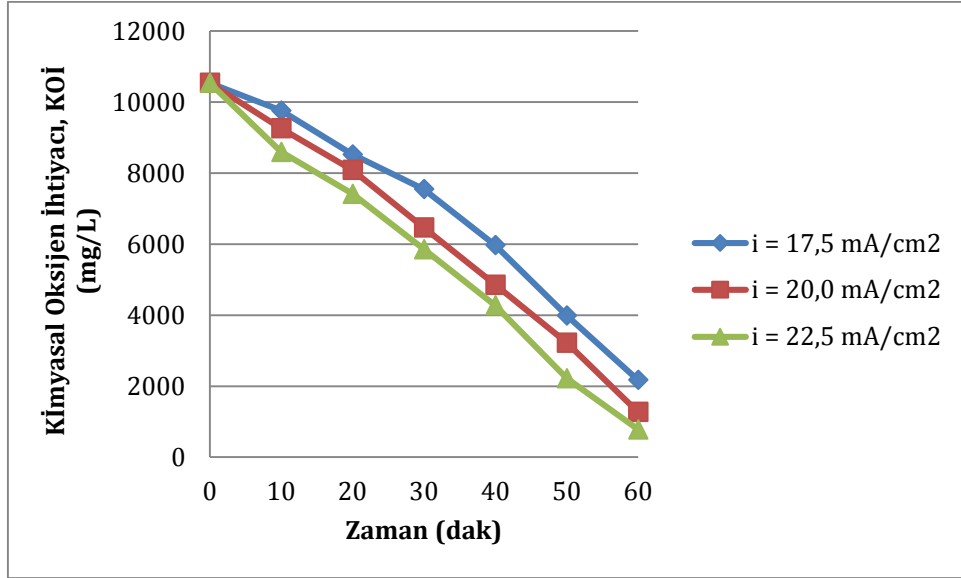
Çizelge 7.32. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2A$ ($i = 20$ mA/cm²), 1000 mg/L H₂O₂ ,pH=doğal pH

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	9,20	10540,80	0,00	0,00
10,00	9,80	9260,00	12,15	7,67
20,00	7,90	8088,80	23,26	15,33
30,00	6,40	6465,60	38,66	23,50
40,00	6,30	4856,00	53,93	30,08
50,00	6,50	3223,00	69,42	35,42
60,00	6,50	1271,20	87,94	40,67

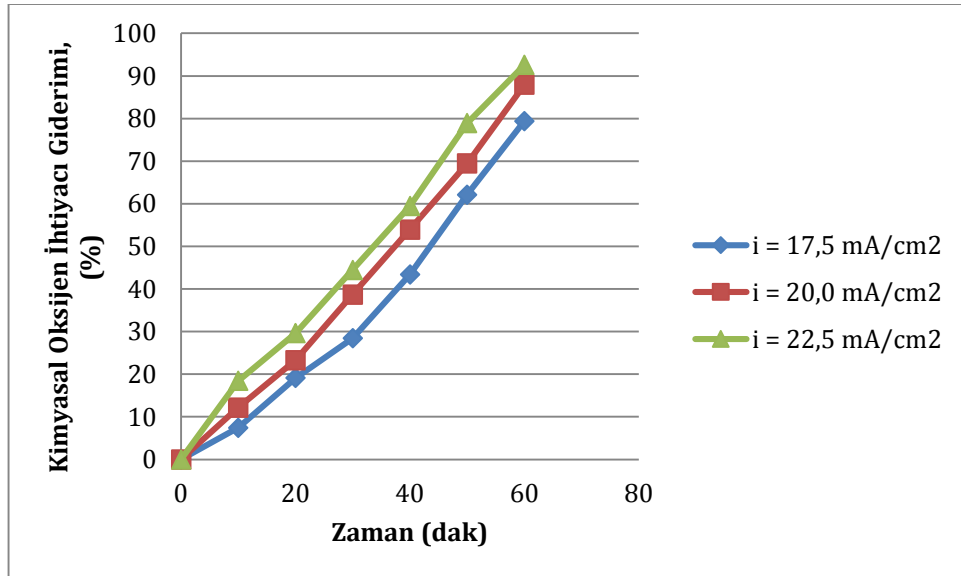
Çizelge 7.33. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm²), 1000 mg/L H₂O₂ ,pH=doğal pH

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	8,20	10540,80	0,00	0,00
10,00	8,60	8598,40	18,43	8,54
20,00	7,50	7417,60	29,63	17,08
30,00	7,90	5856,00	44,44	26,04
40,00	8,20	4275,20	59,44	33,85
50,00	8,60	2223,20	78,91	42,08
60,00	8,90	780,80	92,59	50,63

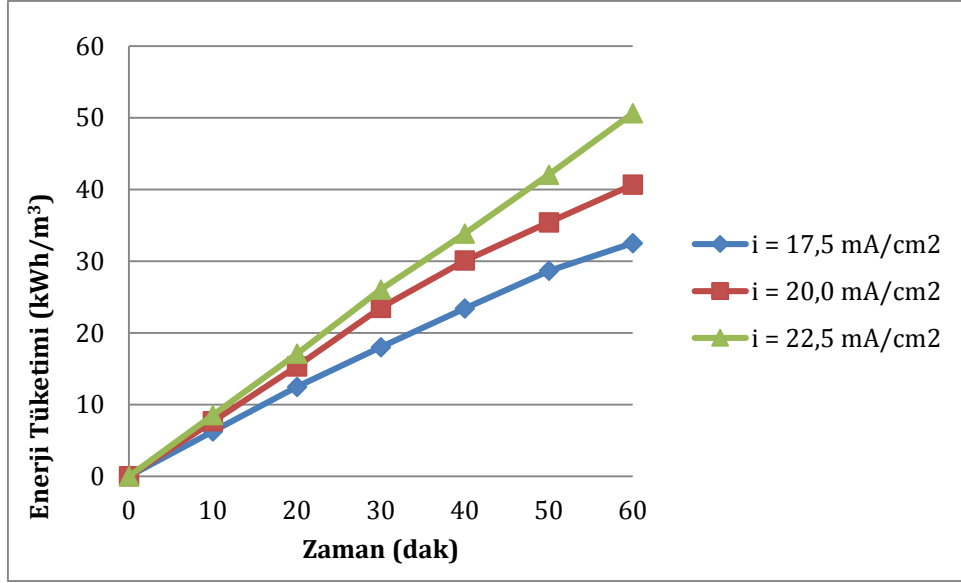
Farklı akım yoğunluğuna bağlı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.36, Şekil 7.37 ve Şekil 7.38'de gösterilmiştir.



Şekil 7.36. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ değerlerinin değişimi



Şekil 7.37. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi



Şekil 7.38. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında akım yoğunluğuna bağlı olarak enerji tüketimlerinin değişimi.

Sirke atıksuyunun elektrofenton yöntemiyle arıtımında sisteme ilave edilen H_2O_2 'nin sistem verimine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar optimum akım yoğunluğunda 1000mg/L ve 2000mg/L H_2O_2 ilaveleriyle gerçekleştirilen çalışmanın zamana KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.34 ve Çizelge 7.35'de gösterilmiştir.

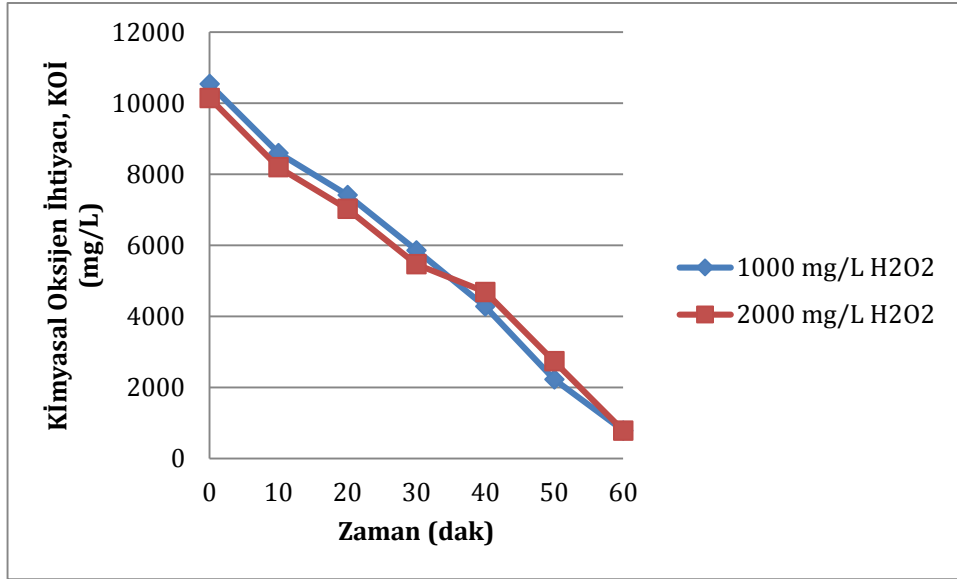
Çizelge 7.34. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm²), 1000 mg/L H_2O_2 , pH=doğal pH

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	7,60	10540,80	0,00	0,00
10,00	7,90	8598,40	18,43	7,13
20,00	7,00	7417,60	29,63	14,53
30,00	6,10	5856,00	44,44	21,09
40,00	6,20	4275,20	59,44	26,81
50,00	6,10	2223,20	78,91	32,63
60,00	6,10	780,80	92,59	38,34

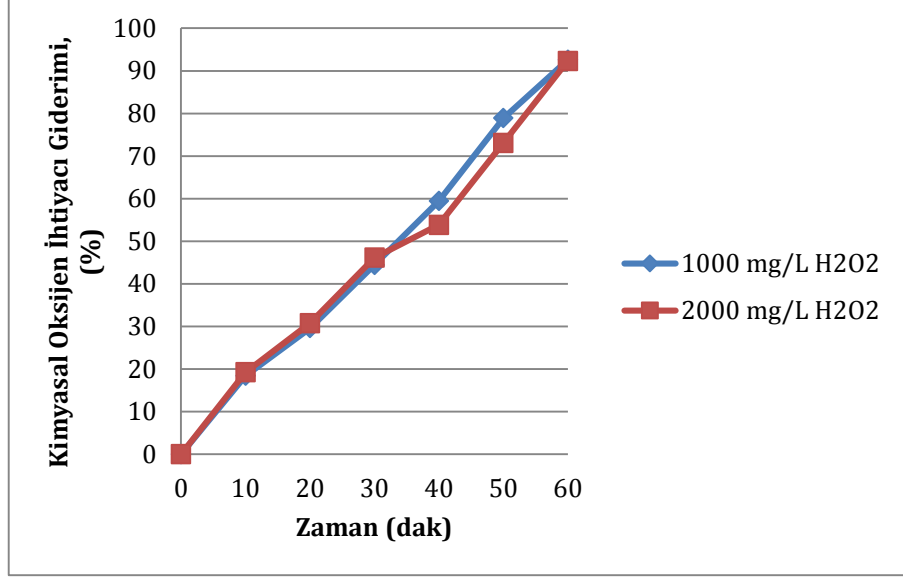
Çizelge 7.35. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm²), 2000 mg/L H₂O₂ pH=doğal pH

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	10,40	10150,40	0,00	0,00
10,00	11,30	8198,40	19,23	9,75
20,00	7,30	7027,20	30,77	20,34
30,00	5,50	5465,60	46,15	27,19
40,00	5,60	4684,80	53,85	32,34
50,00	5,60	2732,60	73,08	37,59
60,00	5,70	780,80	92,31	42,84

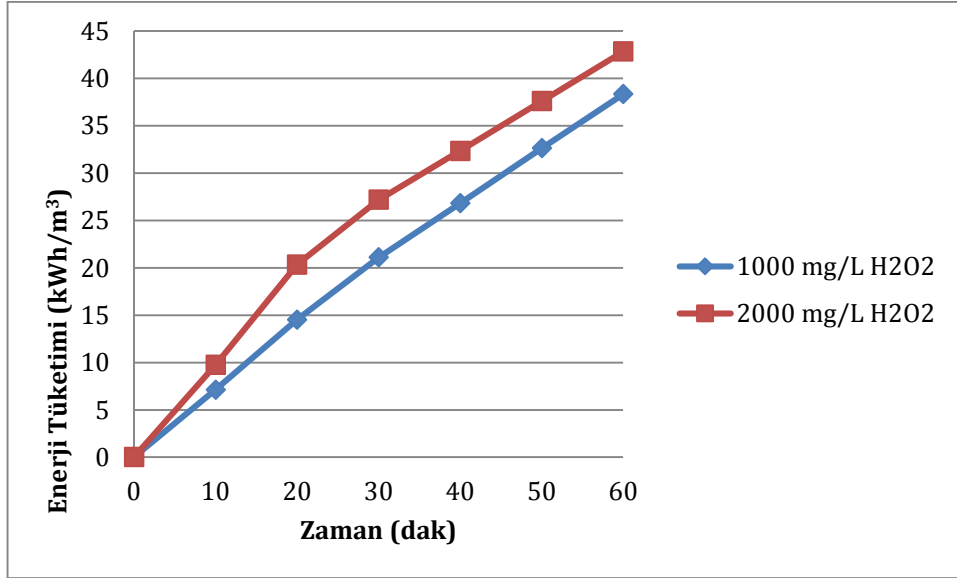
Farklı H₂O₂ derişimlerine bağlı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.39, Şekil 7.40 ve Şekil 7.41’de gösterilmiştir.



Şekil 7.39. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H₂O₂ derişimlerine bağlı olarak zamanla KOİ yüklerinin değişimi.



Şekil 7.40. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H₂O₂ derişimlerine bağılı olarak zamana KOİ giderimlerinin değişimi



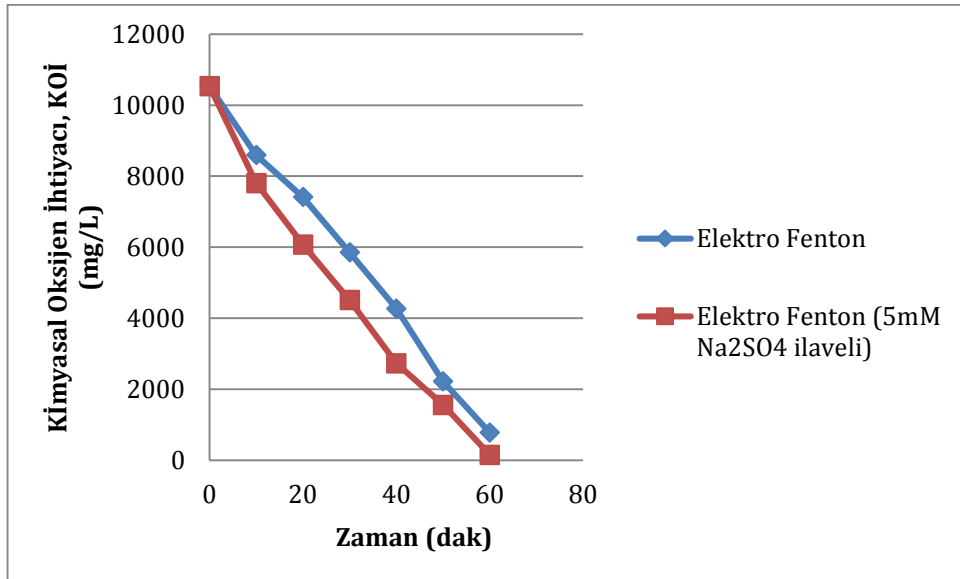
Şekil 7.41. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı H₂O₂ derişimlerine bağılı olarak enerji tüketimlerinin değişimi

Destek elektrolitin sistem verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla optimum akım değerinde sisteme 5mM Na₂SO₄ ilavesiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.36’da verilmiştir.

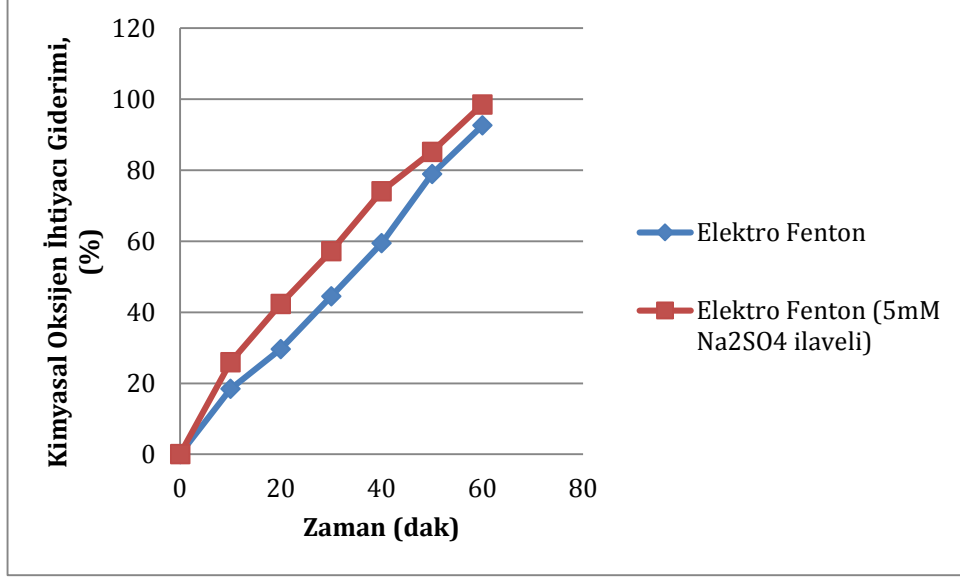
Çizelge 7.36. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,25A$ ($i = 22,5$ mA/cm^2), $5mM Na_2SO_4$, $1000 mg/L H_2O_2$, $pH=doğal pH$

Zaman (dak)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0,00	10,40	10540,80	0,00	0,00
10,00	9,20	7808,00	25,93	9,75
20,00	8,20	6075,20	42,36	18,38
30,00	6,20	4513,60	57,18	26,06
40,00	6,00	2732,80	74,07	31,88
50,00	6,10	1561,60	85,19	37,50
60,00	6,30	156,16	98,52	43,22

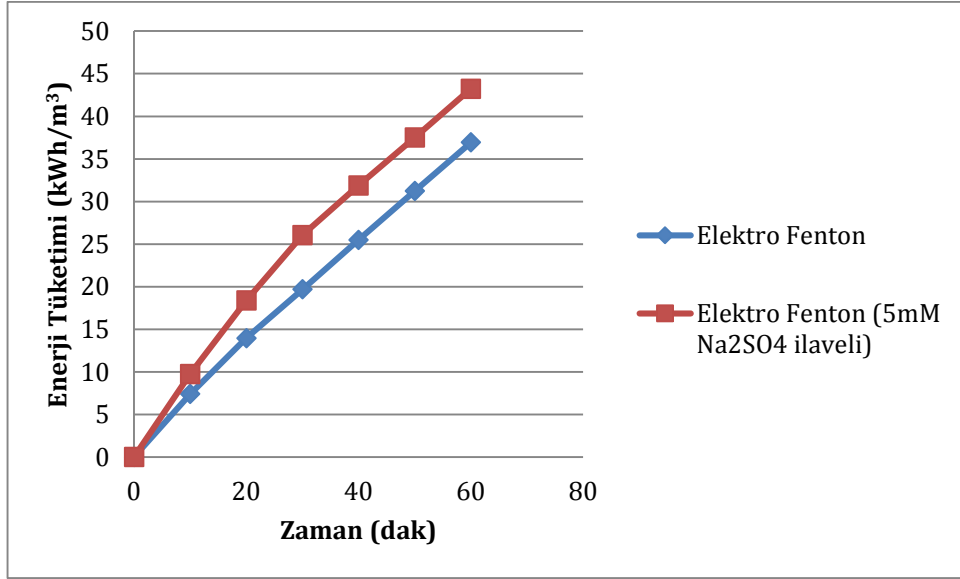
Sisteme destek elektrolitinin ilavesi olmaksızın ve sisteme ilave edilen Na_2SO_4 derişim değerine bağlı zamana karşı KOİ yüklerinin, KOİ giderimlerinin, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.42, Şekil 7.43 ve Şekil 7.44’de gösterilmiştir.



Şekil 7.42. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak zamanla KOİ yüklerinin değişimi.



Şekil 7.43. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak zamanla KOİ giderimlerinin değişimi.



Şekil 7.44. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması destek elektrolit ilavesine bağlı olarak enerji tüketimlerinin değişimi

7.4. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Paralel Plaka İridyum Elektrotlar) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışmasından Elde Edilen Veriler

Deneysel çalışmalarda kullanılan yaklaşık 2000 mg/L KOİ yüküne sahip sirke fabrikası atıksuyunda iridyum oksit kaplamalı iki adet paralel plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal yükseltgeme deneylerine ait sonuçlar verilmiştir.

Farklı akım yoğunluklarına ($I=2,0A$ ($i=39,68$ mA/cm²), $I=2,5A$ ($i=49,60$ mA/cm² ve $I=2,75A$ ($i=53,56$ mA/cm²)) bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.37, Çizelge 7.38 ve Çizelge 7.39'da verilmiştir.

Çizelge 7.37. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,0A$ ($i = 39,68$ mA/cm²), pH=4,1.

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	15,60	2086,00	0,00	0,00
15,00	15,90	1743,60	16,41	29,25
30,00	13,70	1327,40	36,37	59,06
45,00	13,40	976,90	53,17	84,75
60,00	14,20	701,37	66,38	109,88
75,00	14,50	526,40	74,77	136,50

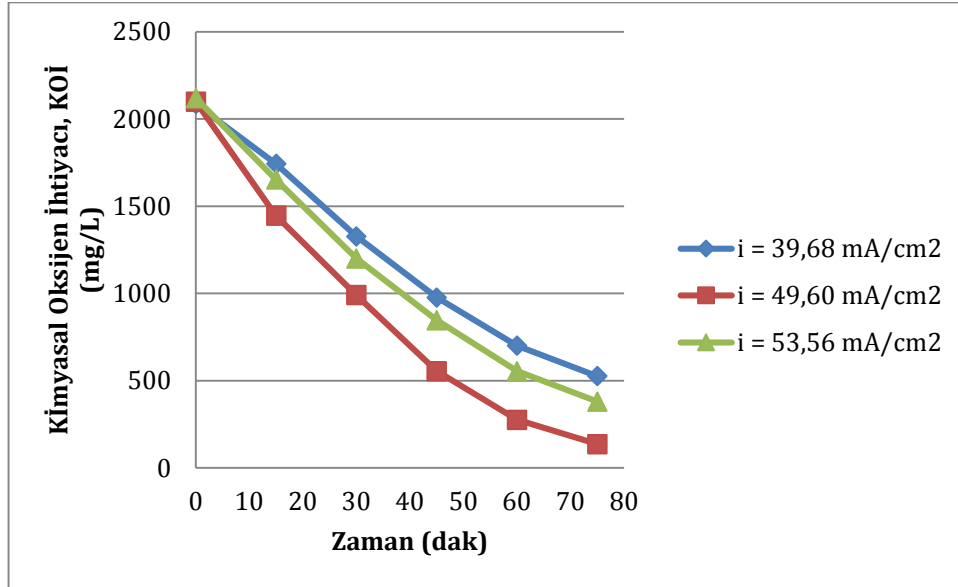
Çizelge 7.38. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5A$ ($i = 49,60$ mA/cm²), pH=4,1.

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji tüketimi(kWh/m ³)
0,00	18,90	2100,60	0,00	0,00
15,00	17,60	1446,40	31,14	39,38
30,00	16,00	990,72	52,84	76,04
45,00	17,80	555,36	73,56	109,38
60,00	17,50	276,50	86,84	146,46
75,00	15,90	136,80	93,49	182,92

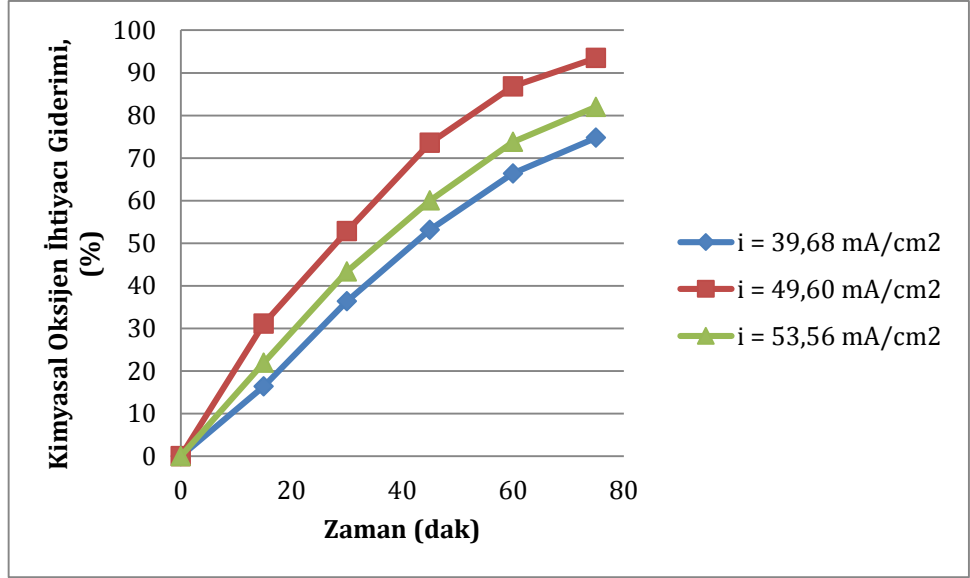
Çizelge 7.39. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,75A$ ($i = 53,56 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=4,1$.

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji Tüketimi(kWh/m ³)
0,00	24,30	2120,00	0,00	0,00
15,00	25,30	1653,42	22,01	55,69
30,00	23,50	1200,60	43,37	113,67
45,00	22,50	846,70	60,06	167,52
60,00	26,00	555,36	73,80	219,08
75,00	26,30	381,00	82,03	278,67

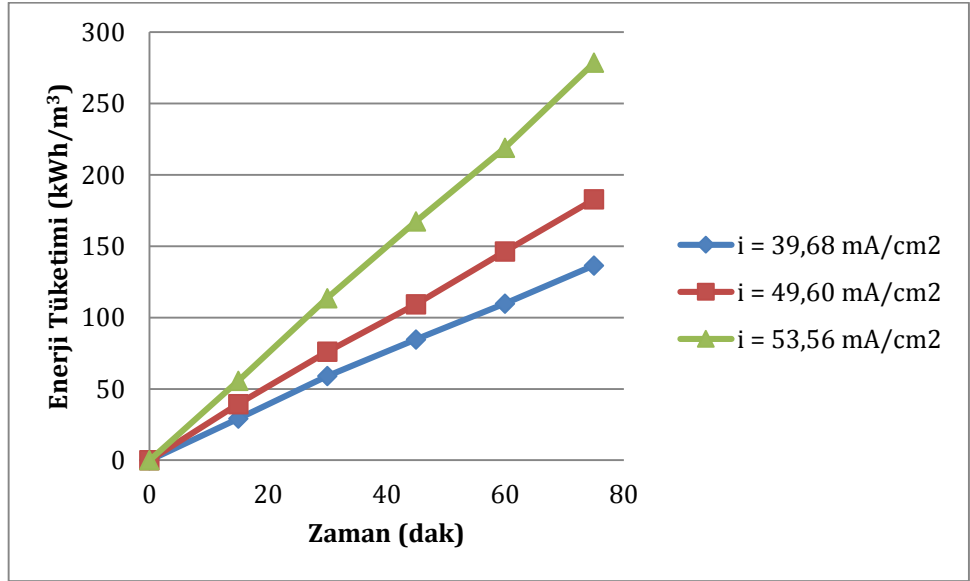
Farklı akım yoğunluklarına bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.45, Şekil 7.46 ve Şekil 7.47’de gösterilmiştir.



Şekil 7.45. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının KOİ değerlerine etkisi



Şekil 7.46. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının % KOİ giderimine etkisi.



Şekil 7.47. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi

Farklı pH değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine ve enerji tüketimlerine ait veriler Çizelge 7.40 ve Çizelge 7.41'te verilmiştir.

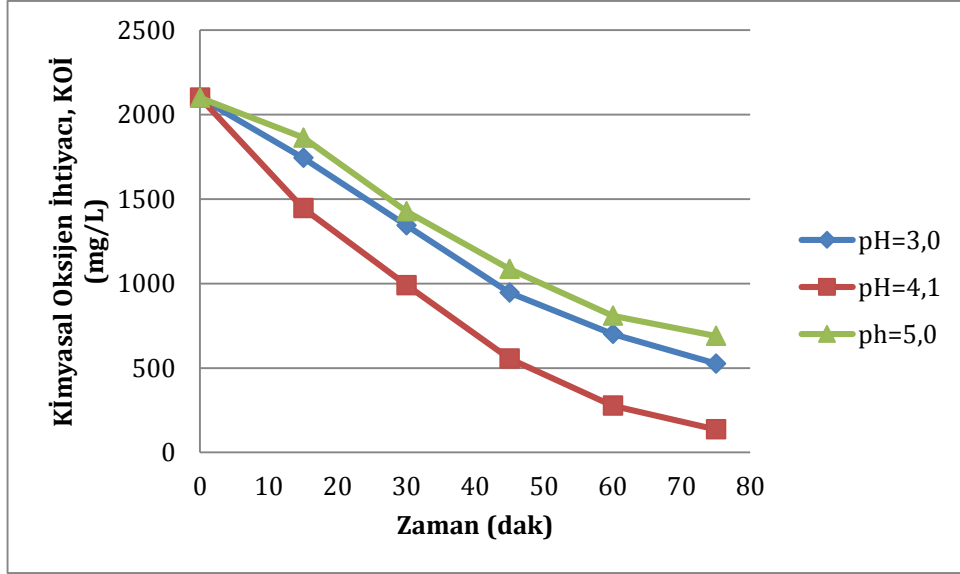
Çizelge 7.40. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5A$ ($i = 49,60 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=3$.

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji tüketimi(kWh/m ³)
0,00	16,90	2100,60	0,00	0,00
15,00	16,50	1743,60	17,00	35,21
30,00	16,50	1344,00	36,02	69,58
45,00	16,70	946,40	54,95	103,96
60,00	16,90	701,37	66,61	138,75
75,00	18,60	526,40	74,94	173,96

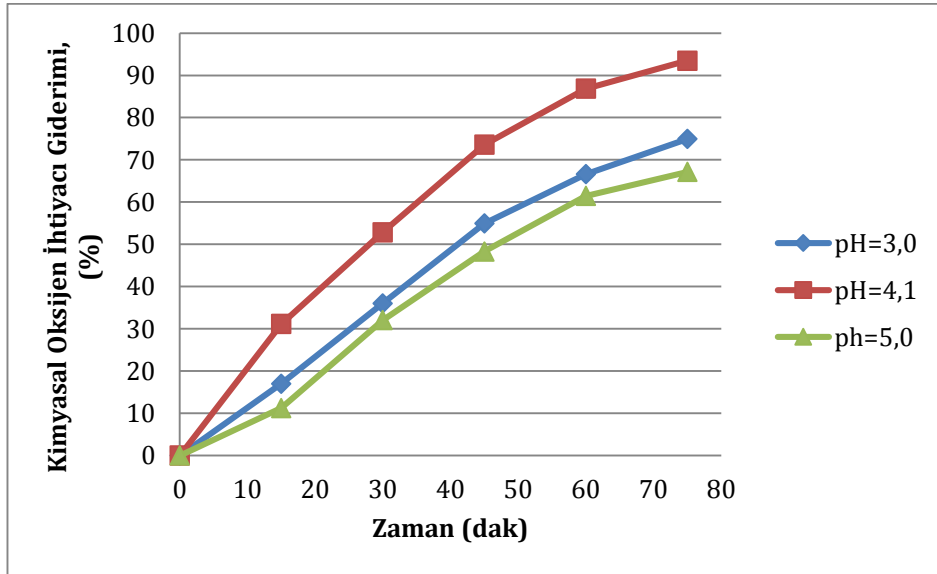
Çizelge 7.41. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması, $I = 2,5A$ ($i = 49,60 \text{ mA/cm}^2$), $\text{pH}=5$.

Zaman(dak)	Gerilim (V)	KOİ(mg/L)	KOİ giderim(%)	Enerji tüketimi(kWh/m ³)
0,00	21,70	2100,60	0,00	0,00
15,00	20,80	1864,70	11,23	45,21
30,00	21,40	1427,40	32,05	88,54
45,00	23,00	1086,40	48,28	133,13
60,00	18,70	809,60	61,46	181,04
75,00	24,80	690,00	67,15	220,00

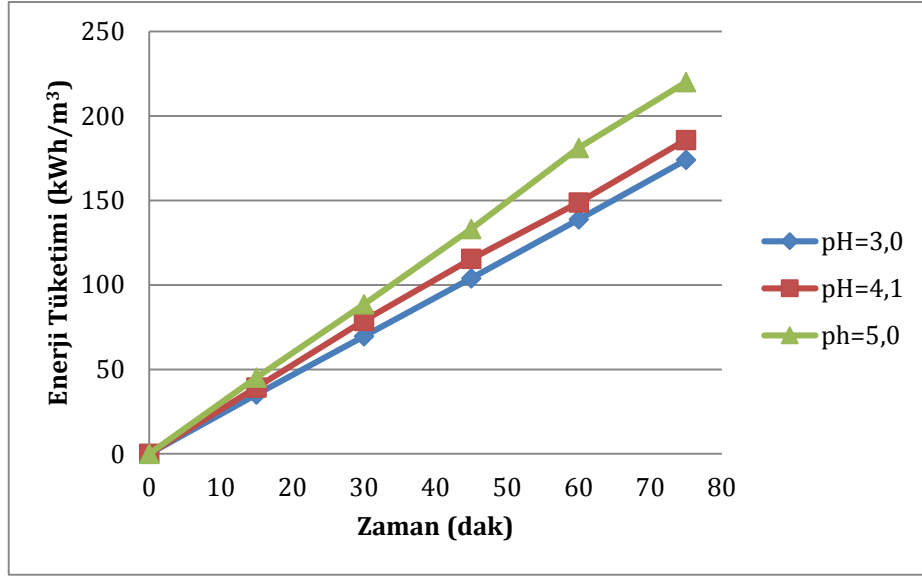
Farklı pH değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerlerine, KOİ giderimlerine, enerji tüketimlerine ait grafikler Şekil 7.48, Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de gösterilmiştir.



Şekil 7.48. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde zamanla KOİ değerlerinin değişimi



Şekil 7.49. Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde KOİ giderimlerinin değişimi



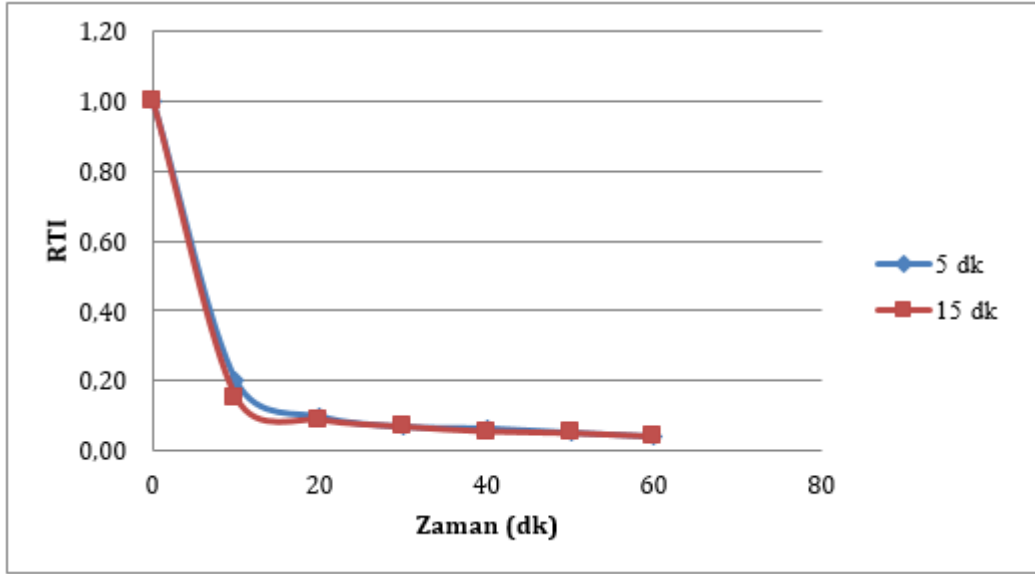
Şekil 7.50 Elektrokimyasal yükseltgeme (paralel plaka iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması farklı pH değerlerinde enerji tüketimlerinin değişimi

7.5. Elektrokimyasal Arıtım Çalışmalarının Sitotoksisite DeneYlerinden Elde Edilen Veriler

Farklı elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen sitotoksisite değerlendirilmelerine ait veriler verilmiştir.

7.5.1. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri

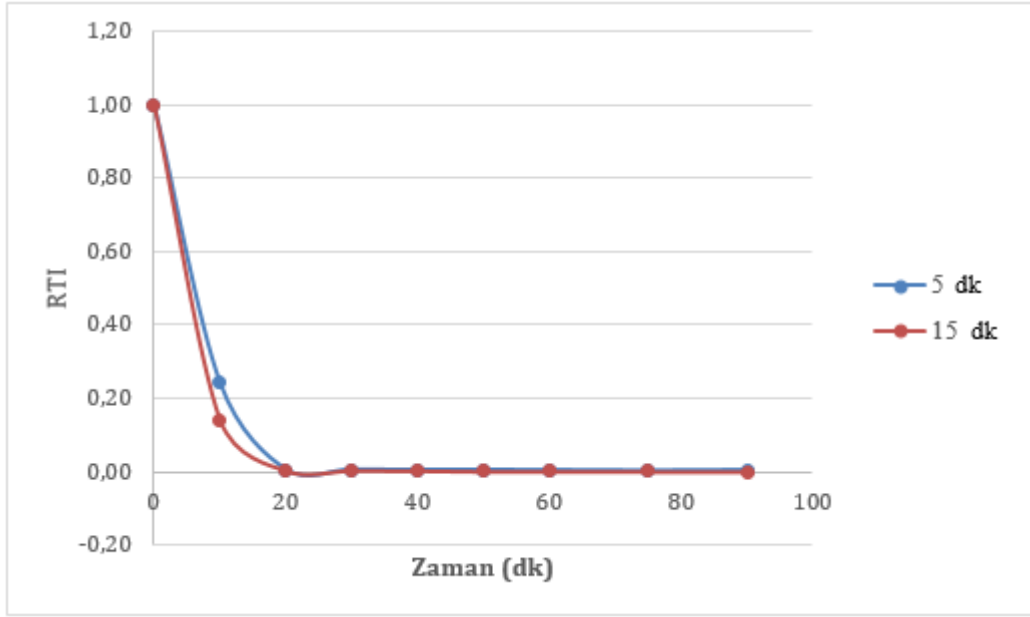
Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasının sitotoksisite değerlendirmesi sonucu Şekil 7.51.'de verilmiştir.



Şekil 7.51. Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksosite sonuçları

7.5.2. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksosite verileri

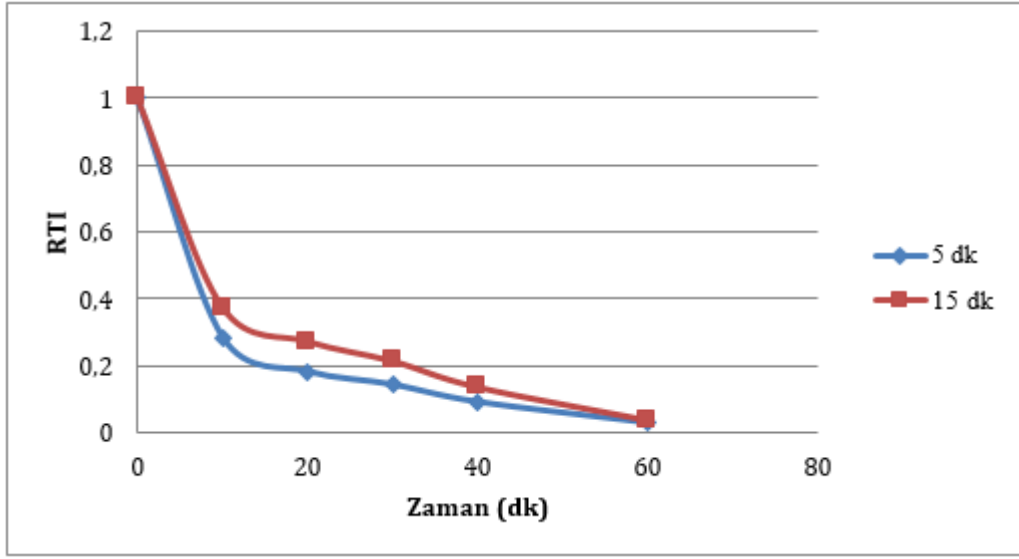
Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasının sitotoksosite değerlendirme sonucu Şekil 7.52.'de verilmiştir.



Şekil 7.52. Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotla) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri

7.5.2. Elektro Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri

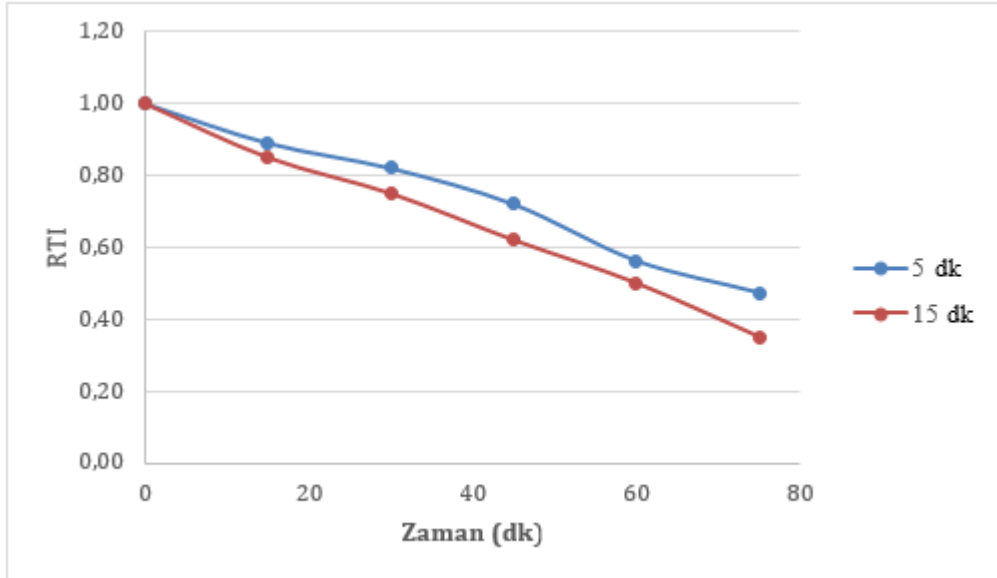
Elektro Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasının sitotoksisite değerlendirmesi sonucu Şekil 7.53.'de verilmiştir.



Şekil 7.53. Elektro- Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri

7.5.4. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite verileri

Elektrokimyasal yükseltgeme yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasının sitotoksisite değerlendirmesi sonucu Şekil 7.54.'de verilmiştir.



Şekil 7.54. Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışması sitotoksisite sonuçları

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Sirke endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka ve RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar), Elektro-Fenton ve elektrokimyasal yükseltgeme (iridium katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemleriyle arıtımına ait sonuçlar verilmiştir.

8.1. Elektrokimyasal Çöktürme (Paralel Plaka Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Çalışması Sonuçları

Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmasında Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak KOİ yükleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri incelendiğinde optimum akım değerinin 2,25 A olduğu görülmektedir (Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3). Bu akım yoğunluğunda KOİ derişiminin yaklaşık 10000 mg/L'den 1818mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir.

Başlangıç pH'sının parametre olarak incelendiği çalışmaları nda, pH 4,11; pH 7 ve pH 9 değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Optimum akım değeri olan 2,25 A ile farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalar sonucunda en iyi arıtım performansının 46,09 kWh/m³ enerji tüketimi ve %93,7 KOİ gideriminin gerçekleştiği pH 9'da olduğu görülmüştür (Çizelge 7.5). Bu koşullarda, KOİ derişiminin yaklaşık 10000 mg/L'den 700 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, uygun akım değeri ile birlikte uygun pH değeri olan pH 9 ile sürdürülmüştür.

Destek elektrolit olarak Na₂SO₄ tuzu kullanılmı nda 5mM destek elektrolitin, diğer destek elektrolit derişimine göre optimum giderim verimine ulaştırdığını göstermiştir. (Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9). Bu koşullarda, KOİ derişiminin 900 mg/L'ye düşmüştür (Çizelge 7.7). Enerji tüketiminde göreceli olarak avantaj sağlamasına karşın gerek maliyeti, gerek arıtılmış suya ilave tuz kirliliği katkısı vereceğinden ve arıtımda da beklenen sonuçlara ulaşılamamasından dolayı bundan sonraki çalışmaları nda destek elektrolit ilavesine ihtiyaç olmadığı sonucuna varılmıştır.

Polielektrolit çalışmaları nda, PAC ve keraflok kullanılmıştır. Polielektrolit olarak PAC kullanıldığında 4mL (10mg /L PAC) PAC ilavesinde, diğer PAC

ilavelerindeki giderim verimine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.10, Şekil 7.11 ve Şekil 7.12). Polielektrolit olarak kerafloc kullanımında ise, 6mL (15mg /L) keraflok ilavesinde, diğer keraflok ilavelerindeki giderim verimine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.13, Şekil 7.14 ve Şekil 7.15). Bu noktada, her iki polielektrolit ilaveleri için de enerji tüketiminde, akım veriminde ve arıtım veriminde beklenen etki görülmemiş ve eklenen polielektrolit miktarı, maliyet açısından, etkisine oranla gerekli olmadığı görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalarda paralel plaka demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle sirke endüstrisi atıksuyunun başarı ile giderilebileceği görülmüştür.

8.2. Elektrokimyasal Çöktürme (RASHIG Halkası Şeklindeki Demir Elektrot) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları

Elektrokimyasal çöktürme (RASHIG halkası şeklindeki demir elektrot) yöntemiyle gerçekleştirilen arıtım çalışmalarda sirke endüstrisinden kaynaklanan atıksuyun başarılı bir şekilde giderilebileceği gösterilmiştir.

Farklı akımlar üzerinde yapılan bu çalışmalarda düşük akım yoğunluklarından, yüksek akım yoğunluklarına kadar KOİ sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda 12,5 mA/cm² akımda en iyi giderim sağlandığı fakat, çok yüksek bir enerji tüketimi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.18, Şekil 7.19 ve Şekil 7.20). Bu yüzden 12,5 mA/cm² akımda elde edilen giderime çok yakın bir giderime ve daha az enerji tüketimine sahip olan 10 mA/cm² akım değeri optimum akım değeri olarak belirlenmiştir.

10 mA/cm² sabit akım değerinde ve akış hızı 50 mL/dk, 75 mL/dk, 100 mL/dk, ve 150 mL/dk değerlerinde çalışılarak KOİ giderimine ilişkin yapılan deney sonuçlarına göre KOİ giderim verimleri arasında anlamlı bir fark görülmemekle birlikte en fazla giderimin 100 mL/dk akış hızında olduğu anlaşılmıştır. 100 ml/dk akış hızında KOİ derişimi 10000 mg/L'den 3500 mg/L'ye düşerek % 64 KOİ giderimi sağlanmıştır (Çizelge 7.20, Çizelge 7.21, Çizelge 7.22 ve Çizelge 7.23).

50 mL/dk, 75 mL/dk ve 100 mL/dk akış hızlarında ve 10 mA/cm² sabit akım değerinde çalışıldığında enerji tüketimi yaklaşık değerlerde olmakla birlikte, 100 mL/dk'nın üzerindeki akış hızlarında enerji tüketimi artmıştır (Şekil 7.23, Şekil 7.24 ve Şekil 7.25). Farklı akış hızlarıyla KOİ giderimi gerçekleştirilse de akış

hızının artması ile KOİ gideriminde bir artış gözlenmemiştir. Genel olarak akış hızlarının artmasıyla enerji tüketiminde artış gözlenmiş ve bu durum maliyeti de arttırmıştır. Bu nedenle optimum akış hızı 100 mL/dk olarak belirlenmiştir.

Optimum akım ve akış hızında farklı pH (pH=5, pH=7 ve pH=9) değerlerine bağlı zamana karşı KOİ değerleri, KOİ giderimleri ve enerji tüketimleri incelendiğinde optimum giderim veriminin pH 9'da gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 7.26, Şekil 7.27 ve Şekil 7.28).

Destek elektrolit olarak Na₂SO₄ tuzu kullanımında 0,375 M destek elektrolitin, diğer destek elektrolit derişimine göre optimum giderim verimine ulaştırdığını göstermiştir. (Şekil 7.29, Şekil 7.30 ve Şekil 7.31). Bu koşullarda KOİ gideriminin %77,78'e ulaştığı belirlenmiştir (Çizelge 7.29).

Rasching halkalı demir elektrot ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen en iyi şartlarda PAC ve keraflok polielektrolitler ortama eklenmiştir. Bu çalışmalarda PAC ile % 91,43, keraflokk ile % 83,99 giderim verimi elde edilmiştir (Çizelge 7.30ve Çizelge 7.31).

8.3. Elektro-Fenton Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları

ElektroFenton yöntemi ile arıtımı sonrasındaki giderim performansı değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışmada yaklaşık 10000 mg/L KOİ yüküne sahip sirke üretimi yapan gıda endüstrisi atıksuyu Elektrofenton yöntemi ile $I = 2,25A$ ($i = 22,5 \text{ mA/cm}^2$) akım değerinin optimum akım değeri olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.36, Şekil 7.37 ve Şekil 7.38).

Sisteme ilave edilen hidrojen peroksit derişiminin 1000 mg/L'den 2000 mg/L'ye çıkartılmasının giderim verimi ve enerji tüketimini üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür(Şekil 7.39, Şekil 7.40 ve Şekil 7.41).

Destek elektrolitin sistem verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla optimum akım değerinde sisteme 5mM Na₂SO₄ ilavesiyle giderim performansının artırılması sağlanmıştır (Şekil 7.42, Şekil 7.43 ve Şekil 7.44). Arıtım sonrasında 43,22 kWh/m³ enerji tüketimi ile %98,52 giderim verimi elde edilmiştir(Çizelge 7.34'de).

8.4. Elektrokimyasal Yükseltgeme (Iridium Katkılı Metal Oksit Paralel Plaka Elektrotlar) Yöntemiyle Gerçekleştirilen Arıtım Sonuçları

Iridium Katkılı Metal Oksit Paralel Plaka elektrotlar yapılan çalışmalarda sirke endüstrisi atıksuyundaki KOİ' nin iridyum oksit kaplamalı elektrot kullanılarak elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi ile giderilebileceği sonucuna varılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, yaklaşık 2000 mg/L başlangıç KOİ derişimine sahip örnek atıksuyun uygun pH ve akım yoğunluğu değerleri belirlenerek KOİ derişimi 136,80 mg/L' ye düşmüştür ve %93,49 giderim verimi elde edilmiştir (Çizelge 7.39). Akım yoğunluğunun arttırılması ile düzenekteki gerilim artmış buna bağlı olarak enerji tüketimi de artmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en uygun akım yoğunluğu değerinin 49,60 mA/cm² olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.45, Şekil 7.46 ve Şekil 7.47).

pH=4,03 değeri örnek atıksuyun kendi pH değeridir. Farklı pH değerlerinin (pH=3,0, 4,1 ve 5,0) KOİ giderimi, %KOİ giderimi ve enerji tüketimi üzerine olan etkilerine bakılmış, en iyi giderimin kendi pH değeri olan 4,1'de olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.48, Şekil 7.49 ve Şekil 7.50).

8.5. Elektrokimyasal Arıtım Çalışmalarının Sitotoksisite Sonuçları

Elektrokimyasal çöktürme (paralel plaka demir elektrotlar) yöntemiyle yaklaşık 10000 mg/L KOİ değerine sahip atıksuyun 60 dakika süreyle arıtım sonucunda % 93,7 optimum giderim verimi elde edilirken, *Vibrio fischeri* bakterisi üzerindeki sitotoksik etkisinin giriş atıksuyuna oranla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 7.51).

Elektrokimyasal çöktürme (RASHING halkası şeklinde demir elektrotlar) yöntemiyle yaklaşık 10000 mg/L KOİ değerine sahip atıksuyun 60 dakika süreyle arıtım sonucunda % 91,4 optimum giderim verimi elde edilirken, *Vibrio fischeri* bakterisi üzerindeki sitotoksik etkisinin giriş atıksuyuna oranla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 7.52).

Elektro Fenton yöntemiyle yaklaşık 10000 mg/L KOİ değerine sahip atıksuyun 60 dakika süreyle arıtım sonucunda % 98,4 optimum giderim verimi elde edilirken, *Vibrio fischeri* bakterisi üzerindeki sitotoksik etkisinin giriş atıksuyuna oranla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 53).

Elektrokimyasal yükseltgeme (iridyum katkılı metal oksit paralel plaka elektrotlar) yöntemiyle yaklaşık 2000 mg/L KOİ değerine sahip atıksuyun 75 dakika süreyle arıtım sonucunda % 93,5 optimum giderim verimi elde edilirken, *Vibrio fischeri* bakterisi üzerindeki sitotoksik etkisinin giriş atıksuyuna oranla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 7.54).

9.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Sirke endüstrisi atıksuyun elektrokimyasal yöntemlerle başarılı bir şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir. Yüksek kirlilik yüküne ve asidik özelliğe sahip bu tip atıksuların elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı sonrasında giriş atıksuyuna oranla toksisitesinin arıtımla birlikte azaldığı görülmüştür. En iyi gideriminin (%98) elde edildiği Elektro-Fenton çalışmalarında arıtımla birlikte suyun toksisitesinin giriş atıksuyuna oranla %90 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Bu çalışmayla elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin yüksek KOİ ve toksisite giderim verimleri ile biyolojik olarak parçalanmaya dirençli, çevre üzerinde toksik etkilere sahip çeşitli endüstri atıksularının arıtımında kullanılabileceği öngörülmektedir.

Çeşitli endüstri atıksularının farklı elektrot tipi ve reaktör dizaynları ile elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle gerçekleştirilebilecek arıtım çalışmaları verilebilecek öneriler arasındadır.

KAYNAKÇA

- [1] Akın, M., Akın, G., “Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği” *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, **42**, 2, 105-118, 2007.
- [2] Anonim, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü Resmi İnternet Sitesi, <http://www.dsi.gov.tr/> (e-kaynak Son Ulaşım Tarihi: 14/09/2015)
- [3] Ma, D., Gao, B., Hou, D., Wang, Y., Yue Q., Li, Q., “Evaluation of a submerged membrane bioreactor (SMBR) coupled with chlorine disinfection for municipal wastewater treatment and reuse” *Desalination*, **313**, 134-139, 2013.
- [4] Torunoğlu, E., Koparal, A.S, Tezcan Ün, Ü., Göncü, S., “Çevre Sorunları ve Politikaları” (Ed. Bakır Öğütveren Ü.), *Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları*, 1524, 2012.
- [5] Şengül, F., “Türkiye’de Endüstriyel Atıksu Arıtımı Kontrol ve Denetleme Yöntemleri” *MMO arşivi*, 128-137, 1999.
- [6] Aşık, B.B., Katkat, A.V., “Gıda Sanayii Arıtma Tesisi Atık Suyu’nun Sulama Suyu Olarak Kullanım Olanğı” *Uludağ Üniv. Zir. Fak. Derg.*, **19**, 2, 23-31, 2005.
- [7] Kılıç, O., “Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma” *Gıda Dergisi*, **1,4**, 121-125, 1976.
- [8] Turkman, A., “Endüstri Atıksularının Arıtılmasında İleri Arıtıma Teknikleri” *Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları*, 1-33, 2002.
- [9] Justin, M.Z., Vrhovsek, D., Stuhlabacher, A., Bulc, T.G., “Treatment of wastewater in hybrid constructed wetland from the production of vinegar and packaging of detergents” *Desalination*, **1-6**, 100-109, 2009.
- [10] Budak, H.N., Guzel-Seydim, Z.B., “Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **90**, 12, 2021-2026, 2010.
- [11] Solieri, L., Giudici, P. (Ed), “Vinegars of the World” *Springer*, 300, 2009.
- [12] Kılıç, O., “Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde bir Araştırma” Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Fermantasyon Teknolojisi Kürsüsü, Gıda Teknolojisi Derneği, **1-10**, 1, 4-5, 121-125, 1976.

- [13] Tesfaye, W., Morales, M.L., Garcia-Parrilla M.C., Troncoso, A.M., “Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation, Review” *Trends in Food Science & Technology*, **13**, 1, 12-21, 2002.
- [14] Toker, A., Hayoğlu, İ., “Şanlıurfa Yöresi Gün Pekmezlerinin Üretim Tekniği ve Bazı Fiziksel-Kimyasal Özellikleri, *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **8**, 2, 67-73, 2004.
- [15] Akbaş, M., Cabaroğlu, T., “Ülkemizde Üretilen Bazı Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri Ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma” *Gıda Dergisi*, **35**, 3, 183-188, 2010.
- [16] Başbakanlık, T.C., Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, *Resmi Gazete*, 25687, Ankara.
- [17] Kargı, F., Arıkan S., “Hydrogen gas production from vinegar fermentation wastewater by electro-hydrolysis: Effects of initial COD content” *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 6, 2701-2708, 2013.
- [18] Cerezo, A.B., Tesfaye, W., Soria-Diaz, M.E., Torija M.J., Mateo, E., Garcia-Parrilla, M.C., Troncoso, A.M., “Effect of wood on the phenolic profile and sensory properties of wine vinegars during ageing” *Journal of Food Composition and Analysis*, **23**, 2, 175-184, 2010.
- [19] Garcia-Parrilla, M.C., Camacho, M.L., Heredia, F.J., Troncoso, A.M., “Separation and identification of phenolic acids in wine vinegars by HPLC” *Food Chemistry*, **50**, 3, 313-315, 1994.
- [20] Strong, P.J., Burgess, J.E., “Treatment Methods for Wine-Related and Distillery Wastewaters: A Review” *Bioremediation Journal*, **12**, 2, 70-87, 2008.
- [21] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Araslankaya, E., Gönüllü, M.T., “Elektrokımyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması” *AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yöntemi ve Çevre Sorunları Sempozyumu TÜRKAY 2007*, İstanbul, 1-16, 2007.
- [22] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., “Electrocoagulation (EC) – Science and applications” *Journal of Hazardous Materials*, **84**, 1, 29-41, 2001.

- [23] Woisetschlager, D., Humpl, B., Koncar, M., Siebenhofer, M. “Electrochemical oxidation of wastewater - opportunities and drawbacks.” *Water Sci. Technol.*, **68**, 5, 1173-1179, 2013.
- [24] Mook, W.T., Aroua, M.K., Issabayeva, G., “Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **38**, 36-46, 2014.
- [25] Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review” *Applied Catalysis B: Environmental*, **87**, 3-4, 105-145, 2009.
- [26] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery” *Catalysis Today*, **53**, 1, 51-59, 1999.
- [27] Neyens, E., Baeyens, J., “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique” *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 1-3, 33-50, 2003.
- [28] Gürtekin, E., Şekerdağ, N., “Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14**, 3, 229-236, 2008.
- [29] Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S., “A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals.” *Environment International*, **32**, 2, 265-268, 2006.
- [30] Schwarzenbach R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Gunten, U., Wehrli, B., “The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, Review” *Science*, **313**, 5790, 1072-1077, 2006.
- [31] Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Fouillac, A.M., “Strategic monitoring for the European Water Framework Directive” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 7, 704-715, 2006.
- [32] Bitton, G., “Wastewater Microbiology” 4th Edition, *Wiley-Blackwell*, United States of America, 2011.
- [33] Zapata, A., Oller, I., Hilgert, R.S., Maldonado, M.I., Sanchez-Perez, J.A., Malato, S., “Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant

- concentration, temperature and iron concentration” *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**, 1-2, 292-298, 2010.
- [34] Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Peringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C., “Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds” *Catalysis Today*, **76**, 2-4, 301-315, 2002.
- [35] Mantzavinos, D., Psillakis, E., “Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment, Review” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 5, 431-454, 2004.
- [36] Rizzo, L., “Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment” *Water Research*, **45**, 15, 4311-4340, 2011.
- [37] Catarino, J., Mendonça, E., Picado, A., Anselmo, A., Costa, J.N., Partidario, P., “Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment” *Journal of Cleaner Production*, **15**, 10, 927-931, 2007.
- [38] Pagano Meriç, S., “Evsel Atıksularda Daphnia Magna (Su Pireleri) İle Zehirlilik İzleme” *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, **12**, 1, 7-16, 2002.
- [39] Alaton, I.A., Teksoy, S., “Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity” *Dyes and Pigments*, **73**, 1, 31-39, 2007.
- [40] Farre, M., Barcelo, D., “Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 5, 299-310, 2003.
- [41] Lucas, M.S., Peres, J.A., Puma, G.L., “Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics” *Separation and Purification Technology*, **72**, 3, 235-241, 2010.
- [42] Barrera-Diaz, C., Roa-Morales, G., Avila-Cordoba, L., Pavon-Silva, T., Bilyeu, B., “Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 1, 34-38, 2006.

- [43] Yavuz, Y., Öcal, E., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü., “Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **86**, 7, 964-969, 2011.
- [44] Kargi, F., Arıkan, S., “Electrohydrolysis of Vinegar Fermentation Wastewater for Hydrogen Gas Production Using Different Types of Electrodes” *Journal of Environmental Engineering*, **139**, 6, 881-886, 2013.
- [45] Kargi, F., Arıkan, S., “Improved hydrogen gas production in electrohydrolysis of vinegar fermentation wastewater by scrap aluminum and salt addition” *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 11, 4389-4396, 2013.
- [46] Amuda, O.S., Alade, A., “Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater” *Desalination*, **136**, 22-31, 2006.
- [47] Şanlı, N., “Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı”, *T.C. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [48] Yavuz, Y., Koparal A.S., “Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode.”, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 2, 296-302, 2006.
- [49] Fil, B.A., Boncukoğlu, R., Yılmaz, A.E., Bayar, S., “Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları”, *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.*, **2**, 2, 29-36, 2012.
- [50] Yavuz, Y., Shahbazi, R., “Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor” *Separation and Purification Technology*, **85**, 130-136, 2012.
- [51] Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D., “Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters” *Water Research*, **39**, 17, 4177-4187, 2005.
- [52] Koparal, A.S., Yavuz, Y., Gürel, C., Bakır Öğütveren, Ü., “Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode” *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 1-2, 100-108, 2007.

- [53] Punzi, M., Nilsson, F., Anbalagan, A., Svensson, B.M., Jönsson, K., Mattiasson, B., Jonstrup, M., “Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity” *Journal of Hazardous Materials*, **292**, 52-60, 2015.