

**İÇKİ SANAYİ (ALKOLSÜZ İÇKİLER,
MEŞRUBAT ÜRETİMİ VS.), SİRKE
ATIKSUYUNUN KİMYASAL-
ELEKTROKİMYASAL KOAGÜLASYONU VE
NANO KAPLAMALI ELEKTROTLAR İLE
ARITIMI**

Seval Yılmaz
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Aralık 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seval Yılmaz'ın "İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler, Meşrubat Üretimi Vs.), Sirke Atıksuyunun Kimyasal-Elektrokimyasal Koagülasyonu ve Nano Kaplamalı Elektrotlar İle Arıtımı" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 14.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Ali Savaş Koparal
Üye :	Doç. Dr. Yeşim Güçbilmez
Üye :	Yard. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı Karel

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**İÇKİ SANAYİ (ALKOLSÜZ İÇKİLER, MEŞRUBAT ÜRETİMİ VS.),
SİRKE ATIKSUYUNUN KİMYASAL-ELEKTROKİMYASAL
KOAGÜLASYONU VE NANO KAPLAMALI ELEKTROTLAR İLE
ARITIMI**

Seval YILMAZ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

2013,88Sayfa

Sirke endüstrisi atıksuyunun kimyasal-elektrokimyasal koagülasyon, elektroyükseltgeme yöntemleri ile arıtımı araştırılmıştır. Kimyasal koagülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak alüminyum sülfat($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve demir(III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) kullanılmıştır. Elektrokimyasal arıtım için paralel plakalar şeklinde konumlandırılmış alüminyum elektrot ve nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrot kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, pH, Na_2SO_4 , polialüminyum klorür (PAC) ve kerafloc ilavesigibi bazı önemli deneysel parametrelerin KOİ giderimine etkileri incelenmiştir.

Biyolojik parçalanmaya direnç gösteren organik maddelerin çevreye deşarj edilmesi sonucu oluşan ekolojik sorunlar, geleneksel atıksu arıtım yöntemleri yerine ileri arıtım tekniklerine yönelmeyi gerekli hale getirmektedir. Çalışma sonucunda sirke endüstrisi atıksularının arıtımında verimli, kolay ve ekonomik olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması başarılı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İçki Sanayi Atıksuyu, Kimyasal-Elektrokimyasal Koagülasyon, Oksidasyon



ABSTRACT

Master of Science Thesis

BEVERAGE INDUSTRY (NON-ALCOHOLIC BEVERAGES, SOFT DRINKS MANUFACTURING ETC.), VINEGAR WASTEWATER TREATMENT OF CHEMICAL-ELECTROCHEMICAL COAGULATION AND WITH NANO COATED ELECTRODES

Seval YILMAZ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Nanotechnology Program

Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

2013, 88pages

Chemical-electrochemical coagulation and electrooxidation of vinegar industry wastewater was investigated by conventional methods of treatment. As a coagulant aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) and iron (III) chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was used for chemical coagulation treatability studies. Form of parallel plate electrodes of aluminum and nano coated boron-doped diamond electrodes are used for electrochemical treatment. Some important experimental parameters which are current density, pH, Na_2SO_4 ; polyaluminum chloride (PAC) and kerafloc were investigated effect on COD removal.

Resistance to biological degradation of organic matter to be discharged to the environment as a result of ecological problems, instead of the conventional wastewater treatment methods directed to advanced treatment techniques makes it necessary. As a result of experimental studies, the vinegar industry wastewater treatment by using of electrochemical methods were successful because of efficient, easy and economical behaviours.

Keywords: Beverage Industry Wastewater, Chemical-Electrochemical Coagulation, Oxidation



TEŞEKKÜR

Tez alıőmam sűresince yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve deneyimlerini paylaőma űzverisini gűsteren danıőman hocam Prof. Dr. Ali Savaő KOPARAL'a ve bu sűrete bilimsel ve laboratuvar çalıőmaları ile her tűrlű desteęi saęlayan Őęr. Gűr. E. Esra GEREK ve Yard. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı KAREL'e teőekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca eęitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme ve űzellikle manevi desteęinden dolayı kardeőim Eren YILMAZ'a teőekkűrű bir borç bilirim.

Seval Yılmaz

Aralık 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x

1.GİRİŞ	1
----------------	----------

2.SİRKE ENDÜSTRİSİ ve ATIKSU İLİŞKİSİ	3
--	----------

2.1. Dünyada Sirke'nin Yeri.....	3
2.2.Sirke ve Sirke Çeşitleri.....	6
2.3.Sirke Üretim Yöntemleri.....	7
2.3.1. Yavaş Yöntem (Kesikli/Geleneksel Yöntem).....	7
2.3.2. Orleans Yöntemi.....	8
2.3.3. Pastör Yöntemi.....	8
2.3.4. Jeneratör Yöntemi.....	8
2.3.5. Daldırma (Submers) Yöntemi.....	9
2.4.Atıksu Kaynakları.....	10
2.4.1. Sirke Endüstrisi Atıksu Sınıfı ve Deşarj Değerleri.....	11

3.SİRKE ATIKSUYUNUN KİMYASAL-ELEKTROKİMYASAL	
---	--

ARITIMI	13
3.1. Kimyasal Arıtım.....	13
3.2. Elektrokimyasal Arıtım.....	15
3.2.1.Elektrotlar.....	21
3.2.2. Elektrot Tipi.....	21



3.2.3. Elektrotların Yerleşimi	24
3.2.4. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri.....	24
3.2.4.1. Elektrokimyasal Yükseltgeme.....	25
3.2.4.2. Elektroflotasyon.....	27
3.2.4.3. Elektrofenton.....	27
3.2.4.4. Elektrokimyasal Çöktürme (Elektrokoagülasyon).....	28

4.KONU İLE İLGİLİ ÖNCE DEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

5. MATERİYAL ve METOT 37

5.1. Kimyasal Koagülasyon Uygulaması.....	37
5.1.1. Jar Test.....	38
5.2. Elektrokimyasal Arıtım Uygulaması.....	39
5.2.1. Elektrokimyasal Arıtım Deney Düzeneği.....	39
5.2.2. Elektrokimyasal Koagülasyon Uygulaması.....	40
5.2.3. Elektrokimyasal Yükseltgeme Uygulaması.....	41
5.2.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi.....	42
5.2.5. Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Verilerin Hesaplanması.....	42

6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 44

6.1. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Kimyasal Koagülasyonu.....	44
6.1.1. Alüminyum Sülfat'ın Kimyasal Koagülasyon Üzerine Etkisi....	44
6.1.2. Demir (III) Klorür'ün Kimyasal Koagülasyon Üzerine Etkisi....	46
6.2. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Koagülasyonu.....	49
6.2.1. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Akım Yoğunluklarının Etkisi.....	49
6.2.2. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde pH Değerlerinin Etkisi.....	51



6.2.3. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Na ₂ SO ₄ Derişimlerinin Etkisi.....	53
6.2.4. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Kerafloc Derişimlerinin Etkisi.....	55
6.2.5. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde PAC Derişimlerinin Etkisi.....	57
6.3. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yükseltgemesi.....	59
6.3.1. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde Akım Yoğunluklarının Etkisi.....	60
6.3.2. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde Na ₂ SO ₄ Derişimlerinin Etkisi.....	62
6.3.3. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH Değerlerinin Etkisi.....	64
6.3.4. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH 9’da Akım Yoğunluklarının Etkisi.....	66
6.3.5. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH 9’da Na ₂ SO ₄ Derişimlerinin Etkisi.....	68
7.SONUÇ ve ÖNERİLER	70
KAYNAKÇA.....	72
Ek 1 . Tablolar.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen olaylar ve kütle denklıkları.....	17
5.1. Jar test deney düzeneği.....	38
5.2. Alüminyum elektrot.....	40
5.3. Nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrot.....	41
5.4. Deney düzeneği.....	42
6.1. Kimyasal koagülasyonda alüminyum sülfat kullanıldığında pH'ın KOİ giderimine etkisi.....	45
6.2. Kimyasal koagülasyonda alüminyum sülfat kullanıldığında pH'ın % KOİ giderimine etkisi.....	46
6.3. Kimyasal koagülasyonda demir(III) klorür kullanıldığında pH'ın KOİ giderimine etkisi.....	48
6.4. Kimyasal koagülasyonda demir(III) klorür kullanıldığında pH'ın % KOİ giderimine etkisi.....	48
6.5. Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	50
6.6. Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi.....	50
6.7. Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi.....	51
6.8. Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	52
6.9. Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ giderimine etkisi.....	52
6.10. Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi.....	53
6.11. Alüminyum elektrotlarla farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	54



6.12. Alüminyum elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin KOİ giderimine etkisi.....	54
6.13. Alüminyum elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin enerji tüketimine etkisi.....	55
6.14. Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	56
6.15. Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin KOİ giderimine etkisi.....	56
6.16. Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin enerji tüketimine etkisi.....	57
6.17. Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	55
6.18. Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin KOİ giderimine etkisi.....	58
6.19. Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin enerji tüketimine etkisi.....	59
6.20. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	60
6.21. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi	61
6.22. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi.....	61
6.23. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	62
6.24. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin KOİ giderimine etkisi.....	63
6.25. Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin enerji tüketimine etkisi.....	63

6.26.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	64
6.27.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ giderimine etkisi.....	65
6.28.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi.....	65
6.29.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH '9 da farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	66
6.30.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi.....	67
6.31.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi.....	67
6.32.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi.....	68
6.33.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinin KOİ giderimine etkisi.....	69
6.34.Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinin enerji tüketimine etkisi.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Çeşitli sirkelerde asidite ve kalan (bakiye) etanol içeriği.....	5
2.2. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre: İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler,Meşrubat Üretimi vs.).....	11
2.3. Sektör: İçki Sanayii (Alkolsüz İçkiler Meşrubat Üretimi ve Benzerleri).....	12
5.1. Sirke endüstrisi atıksuyunun kirlilik parametreleri.....	37
5.2. Jar testi uygulama şartları.....	39
6.1.Alüminyum sülfatınbulanıklık giderimine etkisi.....	44
6.2. Alüminyum sülfat için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi.....	45
6.3. Demir (III) klorürünbulanıklık giderimi etkisi.....	47
6.4. Demir(III) klorür için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi.....	47

1.GİRİŞ

Gıda endüstrisi proseslerinin her aşamasında üretilen gıdaya özgü bir atıksu meydana gelmektedir. Atıksuların niceliği ve niteliği, arıtılabilirlik ve bertaraf açısından ekonomik ve çevresel anlamda önemlidir. Aynı zamanda atıksu ile gelen kirleticiler yeterli miktarda arıtılmadığında, alıcı ortamda ciddi çevresel ve ekolojik sorunlara neden olmaktadır.

Yapılan çalışmalar sirke üretiminden kaynaklanan atık su hacmi ve organik kirlilik yükünün (10 000 mg KOİ/L- 50 000 mg KOİ/L) gıda sanayindeki atıksu kaynaklı kirliliğin önemli bir kısmını oluşturduğunu göstermektedir.Türkiye’de çok sayıda üzüm, elma, balsamik vb. sirke üreticisi bulunmakta ve en fazla alkol sirkesi üretilmektedir. Alkol sirkesi konserve firmalarına sanayi tipi sirke olarak satılmakta ve aynı zamanda perakende sirkelerin içine bir miktar karıştırılmaktadır. Sirke, üretim kapasitesi yüksek bir ürün olmasına rağmen sirke atıksularının arıtımını araştıran makale sayısı çok kısıtlıdır. Literatür araştırmaları sonucunda ulaşılan bu kısıtlı sayıdaki makalelerde; oldukça yüksek organik kirlilik yüküne sahip sirke endüstrisi atıksularının arıtımında aerobik, anaerobik arıtım ve arazide arıtım gibi biyolojik yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür. Ancak bu yöntemler ile yeterli düzeyde arıtım yapmak ve Çevre Mevzuatı kapsamınca belirtilen deşarj standartlarını sağlamak çok zordur. Ülkemizde bu tip sanayi tesislerinin atıksuları mevcut deşarj standartlarına indirilse bile, alıcı ortamın doğal debisi gelen kirlilik yükünü kaldıramadığı için deşarj edilen ortamın su kalitesinin hızla düşmesine neden olmaktadır.Biyolojik parçalanmaya direnç gösteren organik maddelerin çevreye deşarj edilmesi sonucu oluşan ekolojik sorunlar, geleneksel atıksu arıtım yöntemleri yerine ileri arıtım tekniklerine yönelmeyi gerekli hale getirmektedir.

Günümüzde nanoteknoloji, pek çok gelişmiş ülke tarafından en öncelikli, önemli ve kritik uğraş alanı olarak kabul edilmesi sebebiyle büyük yatırımların yapıldığı, araştırma birimlerinin kurulduğu ve en çok desteklenen projeler arasında yerini almıştır. Bu yeni teknoloji ile maddenin daha önce bilinmeyen ve tahmin

edilemeyen özellikleri keşfedilmiş ve elde edilen bulgular çok geniş alanlarda kullanılarak yeni cihaz ve sistemler geliştirilmiştir (Kuzma,2010; Fu ve ark., 2004).

Akademik çevreler de nanoteknolojiyi geleceğin bilimi yapma konusunda hızla ileriye götürmektedir. Nanoteknolojiyi barındıran çalışmaların yayınlandığı dergilerin yayın hayatına başlamasıyla bu alanda yayınlanan makalelerin sayısı ve niteliği her geçen gün artmaktadır. Metaller, yarı iletkenler, seramik, organik moleküler topluluklar, polimerik yada kompozit gibi malzemelerin bilişim ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, ilaç, biyomedikal, tıp, savunma ve güvenlik, kozmetik, tekstil, gıda, enerji, çevre, makine ve inşaat endüstrileri gibi çok geniş alanlarda kullanımı her geçen yıl artmış ve artık insan hayatının vazgeçilmezi haline gelmiştir (Kuzma, 2010; Syed ve ark., 2013). Yapılan deneysel çalışmalarda elektrokimyasal yükseltgenme deneysel çalışmaları nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrotlar ile gerçekleştirilmiş ve sirke endüstrisi atıksuyunun arıtımı araştırılmıştır.

Tez çalışmasında sirke endüstrisi atıksuyunun kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği araştırılmış ve çalışmanın sirke atıksuyu arıtımı konusundaki boşluğun doldurulmasına katkıda bulunması planlanmıştır.

2. SİRKE ENDÜSTRİSİ VE ATIKSU İLİŞKİSİ

Sirkenin yapısı, üretimi, üretim sürecinde ortaya çıkan atıksuyun niteliği ile bu atıksuyu arıtmaya yönelik mevcut ve bu projede önerilen yöntemler aşağıda açıklanmaktadır.

2.1. Dünyada Sirke'nin Yeri

Sirke üretimi geniş bir tüzükle düzenlenir ve sirkenin tanımı ülkeden ülkeye farklılık gösterir. Gıda ve Tarım Teşkilatı ile Dünya Sağlık Örgütü sirkeyi insan tüketimi için uygun, çift fermantasyon süreci ile nişasta ve/veya şekerleri içeren uygun özel ürünlerden üretilen, ilk önce alkollü sonra asetik asit yapısında olan herhangi bir sıvı olarak tanımlamıştır. Şarap sirkesinde kalan etanol içeriği %0,5'den, diğer sirkelerde ise %1'den az olmalıdır.

Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi sirke ürünlerinin minimum % 4 asiditeye sahip olmasını gerektirir. Bu yeterlilik, perakende pazarında satılan sirkelerin minimum dayanıklılığını sağlar. Sirkenin kimliğine dair mevcut durumda standartların olmamasına rağmen Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi “ Uyum Politikası Kılavuzlarını” yayınlamış, elma şarabı, şarap, malt, şeker, sirke karışımı gibi sirkenin etiketleme standartlarını belirlemiştir.

Avrupa ülkeleri sirkenin bölgedeki üretimi ve satımıyla ilgili bölgesel standartlara sahiptir. Amerika'nın aksine, Avrupa asidite ve etanol içeriği için limitler oluşturmuştur. Buna göre herhangi bir sirke ürünü minimum %5 (w/v) asidite ve maksimum %0,5 (v/v) etanole sahiptir. Şarabın asidik fermantasyonu sonucu oluşan şarap sirkesi ise minimum %6 (w/v) asidite ve maksimum %1,5 (v/v) etanol içeriğine sahip olmalıdır.

Çin'de, Çin Ulusal Standart tanımlarına göre ise sirke tabiri mayalanmış ve yapay sirkeleri belirtmek için kullanılır. Sirke için geçmiş zamanda Uluslar arası Endüstriyel Standarda göre, sirke asidik asit konsantrasyonuna göre üç aşamada sınıflandırılırdı (% 3,5–4,5, % 4,5–6 ve % > 6). Daha yakın zamanlardaki standartlara göre ise sirke, mayalanmış ve suni (tatlandırıcılar gibi asetik asit ile

karıştırılmış diğer maddeler) olarak sınıflandırılmıştır. Ayrıca her ana sirke türünün, aynı zamanda kendi yerel kalite kriterleri ve derecelendirme sistemi vardır.

Sirkenin farklı kuralları göz önüne alındığında, asidite ve kalan etanolün tüm sirke çeşitlerinin sınıflandırılmasının saptanması için kullanılan iki ana parametre olduğu açıkça görülmektedir (Çizelge 2.1.). Asetik asit ve etanol içeriği ham madde kullanımına, fermantasyon sürecindeki mikroorganizma içeriğine, teknoloji kullanımına, fakat daha çok kültüre ve sirke bilgisine bağlı olarak değişir. Tadı ve güvenliği arttırmak için sirke ve şarabı karıştırmak bu günlerde Çin'de sıklıkla kullanılan bir uygulamadır. Avrupa'da ise, sirke tatlandırıcı ve koruyucu olarak kabul edilir ve birkaç istisna haricinde tadı keskin ve ekşidir. Bunun yanında Asya ve Afrika'da, sirke daha az ekşi tatta bir içecektir. Birkaç tatlandırıcı meyve sirkesi ise, Çin'de Doğu ve Güneydoğu Asya'da oldukça popüler olan düşük asidite ve aromatik tadıyla nitelendirilir. Afrika'da alkollü içecekler ve sirkeler gibi sınıflandırılması zor bazı fermante edilmiş içecekler, alkollü asetik ürünler üretmek için kendiliğinde asitlenir. Buna benzer olarak Japonya'da siyah pirinç sirkesi genellikle meyve suyu ile seyreltilmiş ve Japon sirke piyasasında %20'lik bir paya karşılık gelen 21,46 milyar yen (2004) günlük, sağlıklı bir tonik içecek olarak tüketilmektedir. Özellikle Amerika ve Kanada olmak üzere bazı batı ülkelerinde elma sirkesi meyve suyu ile karıştırılarak içilen, bir çok hastalığın tedavisinde faydalı olduğu iddia edilen bir geleneksel halk ilacıdır.

Çizelge 2.1. Çeşitli sirkelerde asidite ve kalan (bakiye) etanol içeriği

Sirke	Asidite (% w/v)	Etanol (% v/v)
Malt Sirkesi	4,3–5,9	–
Elma Şarabı Sirkesi	3,9–9,0	0,03
Şarap Sirkesi (yarı devamlı proses)	4,4–7,4 (8–14)	0,05–0,3 –
Pirinç Sirkesi	4,2–4,5	0,68
Çin Pirinci Sirkesi	6,8–10,9	–
Kaju Sirkesi	4,62	0,13
Hindistan Cevizi Su Sirkesi	8,28	0,2
Mango Sirkesi	4,92	0,35
Şeri Şarabı Sirkesi	7,0	–
Ananas Sirkesi	5,34	0,67

Avrupa Birliği Yasası'na ve Gıda ve Tarım Teşkilatı/Dünya Sağlık Örgütü sirke tanımlamasına göre, çoğu meyve sirkesi düşük asetik asit içeriğine ve buna ek olarak hala etanol içeriğine sahip olmasından dolayı sirke olarak nitelendirilmez. Avrupa'nın geleneksel şarap üreten ülkelerinde isimleri iyi anlaşılmalı ve kesin bir anlamı olduğundan şarap ve sirkeyi ayırt etmek oldukça kolaydır. Şarap 1,2 g/l den daha az minimum asetik asit içeriğine sahip olmalı ve özel şaraplar için asetik asit, etanol içeriğinin %1'inden az olmalıdır. Sirke titrasyon asitliğinin %6'sından fazla olmamalı ve kalan etanolün %1,5'undan az olmalıdır. Bununla birlikte fermante alkollü içkiler ve sirkeler birçok proses adımını paylaşır ve şarap ya da sirke tanımına uymayan ürünleri tasarlamak kolaydır. En düşük asetik asit sınırı, üst etanol limiti ve en düşük kabul edilebilir asetik asit/etanol oranı sirkeyi gruplandırmada belirlenmesi gereken üç parametredir (Solieri ve Giudici, 2009).

2.2. Sirke ve Sirke Çeşitleri

Üzüm ve içeriğinde şeker bulunan diğer yaş ya da kurutulmuş meyvelere ya da şıralara çeşitli işlemler uygulanarak önce etil alkol sonra asetik asit fermantasyonuna uğratılması sonucu veya şaraplara asetik asit fermantasyonuna uğratılması sonucu elde edilen ürün şeklinde tanımlanır.

- **Suni Sirke**

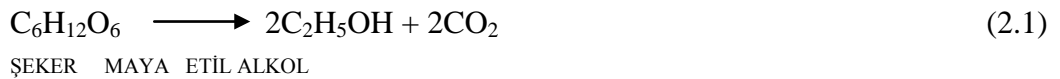
Ticarette bulunan %50 ya da %80'lik asetik asitten su ile istenilen ekşilik derecesine kadar sulandırılmasıyla yapılmaktadır.

- **Fermantasyon Sirkesi**

Üzüm veya şekerli meyvelerden önce alkol ve sonra asetik asit fermantasyonuyla elde edilen sirkeye denir. Bu yöntemle elde edilen sirke kullanılan hammaddeye göre isimlendirilir. Örn. Elma Sirkesi, Üzüm Sirkesi, Malt sirkesi, Pirinç Sirkesi, vb.

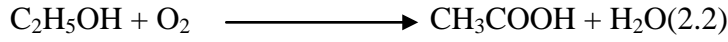
- **Sirke Fermantasyonu**

Sirke iki aşamalı fermantasyon işlemi ile üretilen bir üründür. Fermantasyonun birinci aşamasında mayalar anaerobik (oksijensiz) yolla şekerleri etil alkole parçalar.



İkinci aşamada üretilen bu alkol *Acetobacter* ve *Gluconobater* gibi sirke (asetik asit) bakterileri tarafından aerobik (havalı) şartlarda asetik asite okside edilmektedir.

Asetik asit bakterileri



(Gülcü, 2009).

2.3. Sirke Üretim Yöntemleri

Sirke üretimi yöntemleri üretilecek olan sirkenin istenilen özelliklerine göre farklılık gösterir. Bu yöntemler aşağıda sırayla açıklanmaktadır.

2.3.1. Yavaş Yöntem (Kesikli/Geleneksel Yöntem)

Önce hammaddede alkol fermantasyonu gerçekleştirilir. Alkol oranı %13 düzeylerine çıktığında, asetik asit bakterileri sıvı yüzeyde gelişerek bir zar oluşturur (sirke anası). Yüzeyde oluşan sirke anası etil alkolün asetik aside dönüşmesini gerçekleştirir. Bu yöntemle oldukça yavaş sirke üretilir. Ama üretilen sirkenin kalitesi oldukça yüksektir. Tahta fıçı veya kaplar kullanılır. Sirkeleşme uzun sürer ve üretim oranı da oldukça azdır. Bununla birlikte iyi kalitede yüksek aromalı sirke elde edilmektedir. Şarap kullanıldığında 200-300L hacimlerinde fıçılar kullanılır. Şarap yüzeyinden 3- 5 cm üstte veya fıçının 2/3 oranında üst kısmında 2-3 cm çapında delikler açılır. Deliklere tülbent konur. Üst deliğe de sapı şarap içine uzanan huni konur. Fıçıya tahta musluk takılır. Fıçının yarısına kadar şarap konur. Bu şaraba 1/3- 1/4 oranında pastörize edilmemiş keskin sirke konur. 28- 30°C’de sirkeleşmeye bırakılır. Bir süre sonra sıvının yüzeyinde zar oluşur. Üretilen asetik asit alkolden daha yoğun olduğundan fıçının dibine çöker. Alkol sürekli sirke anasıyla temas halindedir. Sirkeleşme devam eder ve 6-8 hafta sonra

tamamlanır. Sirkeleşmenin sona erdiği sirke anasının kendiliğinden dibe batmasıyla anlaşılır.

2.3.2. Orleans Yöntemi

Orleans yönteminde 220-230 L fiçılar kullanılır. Fiçılar yatay olarak birbiri üzerine yerleştirilirler. Ön çeperin üst tarafında iki delik bulunur. Çapı 6-7 cm olan, göz denilen bu deliklerden biri şarabı doldurmaya ve sirkeyi boşaltmaya yarar. İkincisi hava deliğidir, tapa denir. Fiçılarda, sirkeleştirme için içinde bolca sirke bakterisi bulunan 8 derecelik 150 Litre sirke hazırlanır, buna her sekiz günde bir 10 L şarap katılır, sıvı seviyesi gözün 5 cm altına çıkana kadar devam edilir. 15 gün sonra sirkeleşme tamamlanır, fiçıdan 10 L sirke çekilir ve 10 L şarap konur.

2.3.3. Pastör Yöntemi

Esası yavaş usuldeki fiçıları üst üste koymak ve borularla bağlamak suretiyle sürekli hale getirmektir. Bir devirde şarabın sirkeye dönüştürülmesi sağlanır.

2.3.4. Jeneratör Yöntemi

Ülkemizde üretilen sirkelerin bir bölümü bu yöntemle üretilmektedir. Sirke bakterilerine geniş yüzey sağlamak amacıyla fermantör içine yonga, taneleri alınmış mısır koçanı parçaları, vb. kullanılır. Sirkeleştirilecek şarap bu geniş yüzey üzerinden yayılıp yavaş yavaş akarken bu geniş yüzeye yerleştirilmiş sirke bakterileri tarafından sirkeleştirilir. Gereksinim duyulan bol hava da kabın kenarlarında açılan deliklerden karşılanır. Bu yöntemde üretim tankının üst bölümünden alkollü sıvı püskürtülür. Tankın orta kısmında içerisinde asetik asit bakterilerinin bulunduğu odun talaşı vardır. Tankın en alt bölümünde ise oluşan sirke toplanır. Bu jeneratörlerin çapları 0,8-3 m ve yükseklikleri 2-12 m arasına

olabilir. Genellikle 1 m çapında ve 2 m yüksekliğindedir. Birkaç tanesi yan yana da kurulabilir. Dolgu maddelerine asetik asit bakterilerinin tutturulması için dolgu maddesinden birkaç kez keskin sirke geçirilir veya kap hava delikleri kapatılarak sirke ile doldurulur. Dolgu maddesine sirke bakterilerinin yerleşmesinden sonra (7- 10 gün sürer) fiçinin üst kısmından alkollü madde aralıklarla akıtılır. Yağmur gibi geniş bir yüzeye dökülen alkol aşağıya doğru akarken sirke bakterileri tarafından sirkeleştirilir. Jeneratör sisteminde sirke iki yöntemle elde edilir. Birinci yöntemde sirkeye dönüştürülecek şarap % 3-3,5 asit içerecek şekilde veya yarı yarıya sirke ile karıştırılır. Bu karışımın jeneratörden bir kere geçirilmesiyle sirkeleşme tamamlanır. Asit oranı % 5-6 ya yükselir. Diğer yöntemde ise şarap aynı jeneratörden birkaç defa veya 2-3 jeneratörden sırayla geçirilerek asit miktarını istenilen orana yükseltir. Jeneratör yönteminde 1m³ dolgu materyali günde 2,5-3 L saf alkollü yükseltir.

Jeneratör yöntemi jeneratörün altında toplanan henüz sirkeleşmesi tamamlanmamış şarabın alınıp bir motor yardımıyla tekrar jeneratörün üzerinden sisteme verilmesiyle sürekli sistem haline getirilebilir (Frings jeneratörü) bu yöntemle sirke verimi de artar ve daha kısa sürede sirke üretimi mümkün olur.

2.3.5. Daldırma (Submers) Yöntemi

Bu yöntemde dolgu maddeleri olmaksızın asetik asit bakterileri hammadde (besin) içinde çoğalırlar. Bu yöntemde sirke üretimi jeneratör yöntemine göre 30 kat daha hızlı olmaktadır. Fermantasyon 24- 29°C arasında, %8- 12 alkol içeren ortamda sürekli karıştırılarak Acetobacter kültürü ile gerçekleştirilir. Fermantasyon sıvının yüzeyinde değil iç kısmında meydana gelir. Fermantasyon sırasında ortama kontrollü şekilde oksijen verilir. Bu yöntemde soğutucu boru tertibatı olan fermantörler kullanılır. Fermantör aside dayanıklı, paslanmaz çelikten, tahtadan veya sentetik malzemeden yapılmıştır. Üzerinde sıcaklık, pH, alkol ve hava miktarını kontrol eden sistemler vardır. Bu yöntemle kısa zamanda çok yüksek hızlarda sirke yapılabilir. 24 saatte %4-6 asitli 5-10 ton sirke bu

yöntemle elde edilebilir. Dolgu kullanılmadığından dolgudan kaynaklanan sorunlar yaşanmaz.

Sirke yukarıda anlatılan 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 kullanılmakta idi, ancak günümüzde ultrafiltrasyon uygulanmaktadır. Filtrelerin gözenek çapı 0,2 µm'dir. Bu işlemden sonra pastörizasyon veya sterilizasyona gerek kalmaz. Son üründe asitlik %4, kül miktarı 0,8g/L ve alkol miktarı %0,1 dolaylarındadır (Akbaş ve Cabaroğlu, 2010).

2.4. Atıksu Kaynakları

Atıksu kaynakları, faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksu üreten konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, tarımsal alanlar, kentsel bölgeler eğitim kuruluşları, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeleri ifade eder.

Atıksuları meydana getiren kaynaklar genellikle:

- Endüstriyel kaynaklı,
- Evsel kaynaklı,
- Tarım ve ziraate dayalı,
- Çöp ve depolama sahası kaynaklı,
- Doğal afetlere bağlı,
- İnsan kaynaklı olarak sınıflandırılır.

Endüstriyel atıksu, evsel atıksu dışında kalan, endüstrilerin, imalathanelerin, ticari işletmelerin, sanayi sitelerinin her türlü üretim, işlem ve prosesinden kaynaklanan atıksulardır. (MEGEP, 2008).

Atıksu miktar ve özellikleri sirke işletmeleri, süt işletmeleri ve bira fabrikaları gibi sezonluk çalışılan işletmelerde yıl içinde büyük farklılıklar göstermektedir.

Sirke üretimi sırasında doğrudan atıksu çıkışı olmamasına rağmen, fermantörde işlem tamamlandıktan sonra, prosesi bir sonraki üretime hazırlamak için fermantör su ile temizlenir. Bu işlem üretim sonucu sirke atıksuyunun meydana geldiği bölümdür.

2.4.1. Sirke Endüstrisi Atıksu Sınıfı ve Deşarj Değerleri

Sirke endüstrisinden kaynaklanan atıksu, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre Çizelge 2.2'de belirtilen sınıfta yer almaktadır.

Çizelge 2.2 Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre: İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler, Meşrubat Üretimi vs.)

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

Türkiye'de sirke üretilen fabrikaların sağlaması istenen atık su deşarj değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3Sektör: İçki Sanayii (Alkolsüz İçkiler Meşrubat Üretimi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	160	110
pH	-	6-9	6-9

(SKKY,2004).

3.SİRKE ATIKSUYUNUN KİMYASAL-ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

3.1. Kimyasal Arıtım

Koagülasyon ve flokülasyon, su ve atıksu ortamında askıda ve kolloidal haldeki maddelerin yumaklar haline gelmesi anlamına gelmektedir. Oluşan bu yumaklar, daha sonra çökelme ile sudan uzaklaştırılmakta ve sudaki kolloidal ve askıdaki maddeler giderilmektedir. Koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme, kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır ve $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç en çok kullanılan kimyasallar arasındadır. Kimyasal arıtma kesikli olarak tasarlanır ise koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemleri tek bir sistemden oluşur. Kimyasal arıtma sürekli olarak çalışacak şekilde tasarlanır ise koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemleri ayrı havuzlarda gerçekleştirilir.

Kimyasal arıtmayı oluşturan üniteler ya betonarme yapılardan ya da çelik yapıdan oluşur. Betonarme inşaat yapılan üniteler, sektörde havuz olarak adlandırılırken, çelik yapıdan imal edilen üniteler ise tank olarak adlandırılır. Yer konusunda sıkıntısı olan firmalar, atıksu arıtma tesislerinitank olarak tercih etmektedirler.

Kimyasal arıtmanın bölümleri aşağıda açıklanmıştır:

➤ Hızlı Karıştırma (Koagülasyon)

Kimyasal arıtmanın ilk aşamasında atıksu içine yük dengesini bozmak ve pıhtı oluşturmak amacıyla karıştırılacak koagülant kimyasal çözeltilerinin ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ vb.) atıksu ile etkin şekilde karışımı, havuz içerisinde bulunan karıştırıcı ile yapılır. Kimyasal çözelti hazırlama tanklarında istenen derişimde hazırlanan çözeltiler bu havuza dozaj pompaları ile otomatik olarak ilave edilir. Dozaj pompası ile basılan kimyasal çözeltilerin, literatür bilgileri göz önünde bulundurularak, seçilen 5 dakikalık bir süre boyunca atıksu ile karışması sağlanır. Bu havuza aynı zamanda pH metre kontrolünde kireç+kostik ilavesi

yapılarak koagülant ilavesi ile pH'ı düşen atıksuyun pH'ı uygun seviyelere ayarlanır.

➤ **Yavaş Karıştırma (Flokülasyon)**

Hızlı karıştırma havuzundan sonra atıksu, kimyasal arıtmanın ikinci aşaması olan yavaş karıştırma havuzuna aktarılır. Bu havuzda, hızlı karıştırma havuzunda oluşturulan pıhtıların yumaklaşması için ilave edilecek flokülant kimyasal çözeltisinin (polielektrolit) atıksu ile etkin şekilde karışımı sağlanır. Karışımın iyi olması için havuz içinde karıştırıcı bulunmalıdır. Çözelti tanklarında istenen derişimde hazırlanacak polielektrolit çözeltisi, bu havuza debi ayarlı dozaj pompaları aracılığıyla otomatik olarak ilave edilir ve 20 dakika süreyle havuz karıştırılır.

➤ **Çöktürme Havuzu**

Yavaş karıştırma havuzundan çıkan atıksu, kimyasal arıtmanın son aşaması olan çöktürme havuzuna aktarılır. Çöktürme havuzu genellikle konik tabanlı olarak tasarlanır. Çöktürme, özgül ağırlığı sudan daha fazla olan, floklar haline getirilmiş maddelerin, sudan ayrılması işlemidir. Bu işlem, özgül ağırlık farkından yararlanılması sonucu havuzun geometrik yapısı gereği flokların havuz tabanına çökmesinin sağlanması ile yapılır. Bu işlem sonunda kirlilik oluşturan maddeler, floklar halinde havuz tabanında toplanırken, kimyasal olarak arıtılmış olan atıksu ise çıkış yapısında savaklanır. Arıtılmış atıksu tasarım gereği ya alıcı ortama deşarj edilir ya da biyolojik arıtma yapılarak arıtma sürecine devam edilir.

Kimyasal arıtma işlemi tamamlandıktan sonra, çökeltme için gerekli süre sonunda altta toplanan çamur, yoğunlaştırma ve susuzlaştırma işlemi gerçekleştirilmek üzere uzaklaştırılır (Çelik, 2011).

3.2. Elektrokimyasal Arıtım

Elektrokimya elektrik enerjisi ile oluşan kimyasal tepkimeler veya kimyasal tepkimeler sonucu üretilen elektrik enerjisi ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Endüstride uygulanmak istenen elektrokimyasal süreçler, ilk önce laboratuvar boyutundaki reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal reaktör, içinde elektrokimyasal süreçlerin gerçekleştiği bir sistem olarak düşünülebilir.

Elektrokimyanın ilkeleri dört grupta toplanabilir;

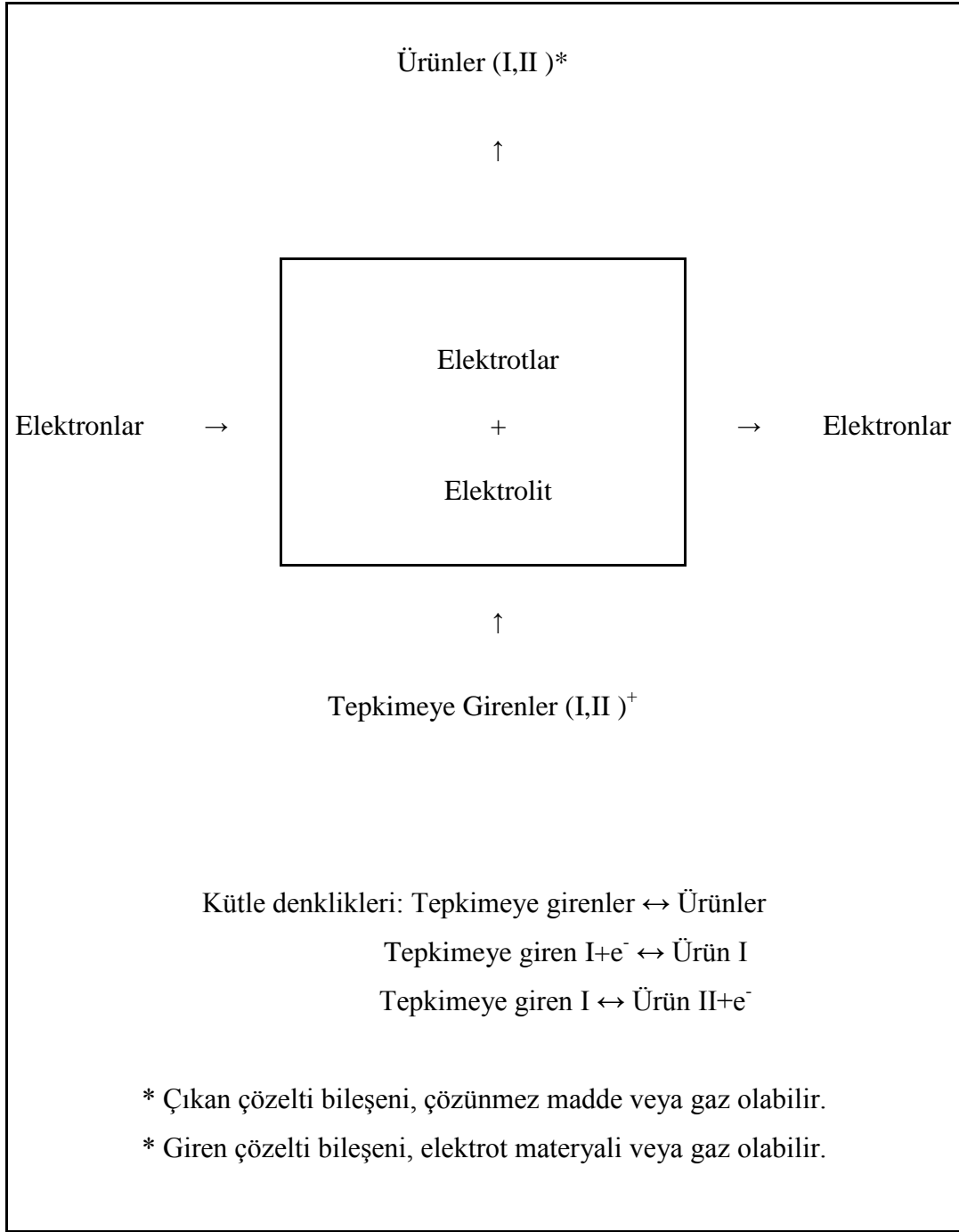
1. Elektrokimyasal termodinamik
2. Elektrot kinetiği
3. Elektrolitik kütle aktarımı
4. Reaktör gerilimi

Bir elektrokimyasal reaktör; kimyasal reaktöre ek olarak elektrot içermektedir. Böyle bir sistemde elektrokimyasal tepkimeler elektrotlar arasında gerilim farkı yaratılarak gerçekleştirilir. Genellikle, elektrokimyasal reaktörde elektrotlarda elektrolit çözeltisini oluşturan bileşenlerin ayrışması söz konusudur. Bu ilke, farklı yollardan uygulanabilir. Elektrokimyasal reaktörler daha çok saf maddeler elde etmek için karışımların ayrılmasında kullanılır. Alüminyum, magnezyum veya sodyum gibi saf metal ve klor gibi gaz üretimi endüstriyel uygulamalara örnek gösterilebilir. Diğer önemli uygulama alanlarında biri elektrolit bileşenlerinin elektrotlarda tutularak ayrılmasıdır. Elektrokimyasal reaktörlerde üretilen maddelerin, diğer bazı kimyasal ya da teknik süreçlerle üretilmesi de mümkündür. Ancak, elektrokimyasal reaktörlerin kullanılmasının birçok avantajı vardır; bunlardan biri, elektrokimyasal reaktörlerin aynı anda gerçekleşen paralel tepkimelere karşı yüksek derecede seçicilikle karakterize edilmesidir. Bu, tepkimelerin sabit bir sıcaklıkta sürdürülmesi ile başarılabılır. Bu yolla son derece yüksek saflıkta elektroliz ürünleri elde edilebilir (Yavuz, 2004).

Elektrokimyasal reaktörlerde gerçekleşen elektrot tepkimeleri, katı-sıvı ara yüzeyinde yer alan heterojen indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleridir. Elektrot tepkimeleri, ana çözeltiden ara yüzeye madde difüzyonu, elektrotta bir yüzey tepkimesi ve ara yüzeyden ana çözeltiliye doğru ürünün difüzyonu şeklinde üç kademede gerçekleşir. Ara yüzeyde, kalınlığı çözeltilinin hareketine bağlı olan bir difüzyon tabakası bulunur.

Elektrokimyasal işlemler sürekli ve kesikli olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilir. Birçok elektrokimyasal reaktör sürekli şekilde işletilir; yani, reaktöre sürekli yeni elektrolit beslenir ve işlem görmüş elektrolit uzaklaştırılır. Kesikli elektrokimyasal reaktörler, elektrolitteki derişimin artmasıyla karakterize edilirler. Kesikli tepkime bittikten sonra, genellikle, elektrolit ve elektrotlar değiştirilir. Sürekli ve kesikli çalışma sistemlerinde, elektrolitin bir kısmı tekrar reaktöre döndürülebilir.

Ayrıca elektrokimyasal süreçlerde sabit ve akışkan yatak gibi diğer reaktör tipleri de uygulanabilir. Bu reaktörler iyi türbülans sağlanabilmesi nedeniyle yüksek ısı ve kütle aktarım hızları ile karakterize edilirler. Sabit ve akışkan yataklı reaktörler yükseltgenme-indirgeme tepkimelerinde kullanılırlar. Bir elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen olaylar ve kütle denklıkları Şekil 3.1'da görülmektedir.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen olaylar ve kütle denklilikleri

Elektrokimyasal reaktörlerde kütle aktarımı konvektif difüzyon sistemi ile gösterilebilir. Tepkimeye giren bileşenin molar kütle akısı (N_i) göç terimi ihmal edilerek şöyle yazılır:

$$N_i = -D_i \nabla C_i + UC_i \quad (3.1)$$

Endüstriyel boyutta, çalışılan çözeltiler çoğunlukla düşük çözelti direnci sağlamak üzere, destek elektrolit içerdiği için göç teriminin ihmal edilmesi doğru olmaktadır. Bu eşitlik I. Fick yasasının bir şeklidir ve konveksiyon (ulaşım) terimi (UC_i) eklenmiştir. Yani toplam akış, difüzyonel ve ulaşım kütle aktarımının toplamına eşittir. Kimyasal tepkimelerin elektrot yüzeyi ile sınırlı olduğu kabulü ile, bu eşitlik bir elementin kütle denkliği şeklinde ifade edilir (Yavuz, 1998).

$$dC_i / dt = -\nabla \cdot N_i \quad (3.2)$$

3.1 eşitliği 3.2’de yerine konulursa;

$$dC_i / dt = -D_i \cdot \nabla^2 \cdot C_i - U \nabla C_i \quad (3.3)$$

şeklını alır.

Bu ifade ise II. Fick yasasının genişletilmiş şeklidir. Newton yasasına uyan akışlar için (birçok elektrolit çözelti gibi) hız V , Navier-Stokes eşitliği ile verilir ve sıkıştırılmayan bir akışkan için vektörel gösterim ile

$$dV / dt + U (\nabla U) = -1/g \nabla P + V \nabla U + \rho \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Buna göre birim hacimde, kütle ve ivmenin çarpımı, tüm kuvvetlerin (basınç gradyanı gibi hidrolik kuvvetler + iç sürtünme kuvvetleri, $U + \rho$ gibi dış kuvvetler) toplamına eşittir. Sıkıştırılmayan akışkanlar için kütle korunumu ile

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (3.5)$$

eşitliği de yazılabilir. Bu diferansiyel eşitlikler, konvektif kütle aktarımının tüm faktörlerini belirler.

Geometrik olarak karmaşık sistemlerde ve özellikle türbülent akışın bazı durumlarında, bu eşitlikler analitik olarak çözülemez. Bu durumlarda, kütle aktarım katsayısı veya difüzyon tabakası kalınlığına ilişkin bağıntılar, genel boyutsuz eşitliklerle açıklanır. Bu eşitlikler benzerlik teorisinden alınabilir, sabitler ve üsler ise deneysel olarak hesaplanabilir.

Kimyasal reaktörlerin hidrodinamiği, elektrokimyasal reaktörlere, bazı durumlarda doğrudan uygulanabilir, fakat çoğu durumda elektrik alanının kütle aktarımına etkisi ihmal edilemez. Laminer ve türbülent akışlarda girişe yakın ve uzak yerleştirilmiş değişik tip ve boyuttaki elektrotların dinamiği Pickett tarafından incelenmiştir (Yavuz, 2004).

Elektrokimyasal reaktörlerin tasarımı termodinamik, elektrot kinetiği ve taşınım özellikleri temeline dayanır. Bu üç temel açıdan elektrokimyasal reaktörlerin işleyişi oldukça karmaşıktır, ancak, bu ilkeler reaktörlerin davranışını en iyi şekilde açıklamaya yardımcı olurlar.

Termodinamik, elektrokimyasal reaktörlerde ısı etkilerinin ve tepkime denkliklerinin temelini oluşturur. Aynı zamanda, elektrolitlerdeki taşınım özellikleri için itici gücün tanımlanmasında ve elektrolitlerdeki taşınım özellikleri için itici gücün tanımlanmasında ve elektrolit çözeltilerinin özelliklerinin belirlenmesinde de temeldir.

Elektrot kinetiği, denge durumunda elektrot tepkime hızı ile ilgilenir. Bu, itici güç olarak ele alınan yüzey aşırı geriliminin bir fonksiyonu olarak ifade

edilebilir. Bir elektrot tepkimesinin hızı, aynı zamanda, elektrot/elektrolit ara yüzünün yapısı ve bileşiminden de etkilenir.

Laboratuvar koşullarında, elektrokimyasal deneyler için kullanılacak reaktörlerin tasarımında, aşağıdaki etkenlerin göz önünde tutulması gerekmektedir.

1. Çalışma elektrodunun gerilimi doğru ölçülmelidir.
2. Çalışma elektrodunun bütün yüzeyi boyunca akım yoğunluğu ve dolayısıyla gerilim düzgün dağılmış olmalıdır.
3. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot hücre direncini azaltmak için mümkün olduğunca birbirine yakın olmalıdır.

Endüstride ise elektrokimyasal süreçler için daha büyük reaktör ve değişik tasarım kavramları gerekliliği ortaya çıkar. İdeal bir endüstriyel reaktör için tasarım koşulları çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

1. Yüzey alanının reaktör hacmine oranının yükseltilmesinin, endüstriyel elektrosentezler için daha uygun olacağı belirtilmiştir.
2. Elektrot gerilimi her yerde aynı olmalıdır. Reaktördeki akım verimi elektrot gerilimine bağlıdır. Elektrot gerilimi tepkime seçimliliğini de belirler. Bu nedenle hem kimyasal hem enerji verimi hem de hacim-zaman verimi elektrot geriliminden etkilenmektedir.
3. Isı ve kütle aktarımı iyi olmalıdır. Kütle aktarım hızı kimyasal verim ve hacim-zaman veriminde etkindir. Uzaklaştırılması gereken ısı ise akım verimini etkileyeceğinden uygun ısı ve kütle aktarımının sağlanması reaktör tasarımında çok önemli yer tutar.
4. Sürekli sürece uygun olmalıdır. Süreç sürekli ise, ürünler başka bir tepkime vermeden ortamdan alınabilir. Derişim zamanla değişmediğinden yatışkın hale ulaşır ve sürekli kalite kontrol olanağı doğar.

5. Yapı basit olmalıdır. Elektrotlar kolay çıkarılıp takılabilmelidir. Bakım onarım işleri kolaylaşacağı gibi basit yapı her zaman maliyetin düşük olmasını sağlar.

6. Gaz halindeki maddelerle veya ürünlerle çalışılabilmelidir.

7. Yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında çalışmaya uygun olmalıdır.

8. İlk yatırım maliyeti düşük olmalıdır.

9. Hücre gerilimi düşük, yani hücre direnci küçük olmalıdır.

10. Tüm parçaların ömrü uzun olmalı ve kolay sağlanabilmelidir.

11. Değişik fazlar arasında iyi bir temas sağlanabilmelidir.

12. Diğer süreçlerle birleştirilmelidir (Yavuz, 1998).

3.2.1. Elektrotlar

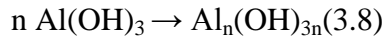
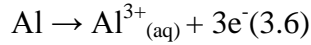
Elektrokimyasal arıtım verimi, yüksek oranda sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH ve partikül büyüklüğü de önemli parametreler arasındadır. Bununla birlikte elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı gibi parametreler de göz ardı edilmemelidir (Babaoğlu ve ark., 2006).

3.2.2. Elektrot Tipi

Elektrokoagülasyonda sonuca etkileyen en önemli parametrelerin başında şüphesiz elektrot tipi seçimi gelir. Elektrokimyasal arıtım türünü belirlediği gibi kirlenici giderim verimini de doğrudan etkiler. Farklı prosesler için farklı oluşumlar gerçekleştiği için elektrot tipi büyük önem taşımaktadır. Örneğin, elektrokoagülasyon yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektrooksidasyon sürecinde OH⁻ radikalleri oluşturup herhangi bir çözünme söz konusu olmamaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi için demir ve alüminyum elektrotlar yaygın şekilde kullanılır (Babaoğlu ve ark., 2006).

➤ Alüminyum

Alüminyum elektrot kullanılarak atıksuların elektrokoagülasyonu bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Alüminyum anodun düşük pH'da elektrolitik çözünmesi ile Al^{3+} ve $Al(OH)^{2+}$ gibi katyonik türler oluşur. Aşağıda belirtilen tepkimeler uyarınca, uygun pH değerlerinde alüminyum elektrot önce $Al(OH)_3$ 'e dönüşür sonra da ürün olarak $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerize olur (Mollah ve ark., 2001; Mameri ve ark., 1998).



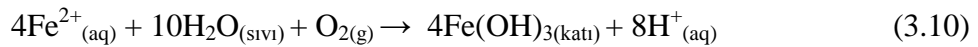
Ayrıca, sucul ortamın pH'ına bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler de sistemde bulunabilir (Yavuz, 2004).

➤ Demir

Demirin elektrolitik sistemde yükseltgenmesi ile demir hidroksit $[Fe(OH)_n]$; $n=2$ ya da 3] oluşur. Demir hidroksit oluşumunda iki mekanizma önerilmiştir.

1. mekanizma:

Anot:



Katot:

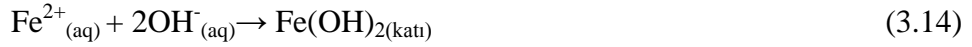


Tüm tepkime:



2. mekanizma:

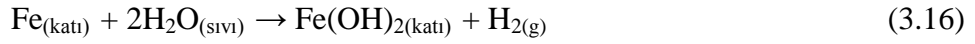
Anot:



Katot:



Tüm tepkime:



Oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{kati})}$, çözelti içerisinde jelatinimsi asıltı olarak kalır ve atıksudan kirleticileri kompleksleşme yada elektrostatik çekim ile giderir. Redoks tepkimeleri sonucu üretilen H_2 , çözünmüş organikleri ya da askıda katıları flotasyon ile giderebilir (Yavuz, 2004).

3.2.3. Elektrotların Yerleşimi

Elektrot tipi seçiminin yanı sıra elektrotların reaktörüçerisinde yerleşimi de büyük önem taşımaktadır. Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir. Genel olarak düşünüldüğünde bir anot ve bir katottan oluşmasına rağmen elektrotlar çok farklı şekilde yerleştirilebilir(Babaoğlu ve ark., 2006).

3.2.4. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri

Elektrokimyasal atıksu arıtımı, elektrokimya ve elektrokimya mühendisliğinin temel ilkelerinin kullanıldığı arıtım yöntemidir. Bu nedenle elektrokimyasal atıksu arıtımı hem atıksu arıtımı tekniklerinin hem de elektrokimyasal tekniklerin iyi bilinerek bir araya getirilmesini gerektirmektedir. Elektrokimyasal reaktörler modern toplumlarda hayati derecede önemli rol oynamaktadırlar. Günlük yaşamda elektriğin geniş ölçüde kullanılması ve yeni teknolojilerin uygulanmasındaki artış elektrokimyasal reaktörlerin sayı, tip ve uygulamalarında da son derece büyük artışa neden olmuştur. Öyle ki 1900'lerden önce sadece Galvanik pillerde geniş kullanım olanağı bulan elektrokimyasal reaktörler, günümüzde, metal ve kimyasal madde üretimi, taşınabilir sabit güç kaynakları, metal kaplama, korozyon kontrolü, çevresel amaçlı arıtım, saflaştırma, sensörler ve tıbbi cihazlar gibi değişik amaçlarda kullanılmaya başlanmıştır. Elektrokimyasal reaktörlerde gerçekleşen elektrot tepkimeleri, katı-sıvı ara yüzeylerinde yer alan heterojen indirgeme ve yükseltgeme tepkimeleridir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri ile atıksu arıtımı gerçekleştirilmektedir. Doğrudan veya dolaylı elektrokimyasal arıtım için kullanılan yöntemler şunlardır: Elektrokimyasal yükseltgeme, elektroyüzdürme, elektroadsorpsiyon, elektrofenton, elektrokoagülasyon(Yavuz, 2004).

3.2.4.1. Elektrokimyasal Yükseltgeme

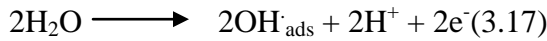
Elektrokimyasal yükseltgeme ilk olarak ortaya çıkan elektrokimyasal arıtım sürecidir. 19. yüzyılda siyanürün parçalanması üzerine yapılan çalışmalar ile başlamıştır. İletken çözelti ortamına iki metalik iletken yerleştirilerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir (Özdemir, 2005).

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O₂ ve H₂) ile istenilen yükseltgemenin sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde yükseltgemeye uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan ve ark., 2007).

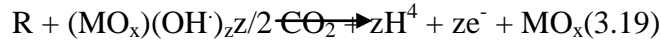
Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir RuO₂, Co₃O₄ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anodun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir(Kırlaroğlu, 2008).

Doğrudan yükseltgeme

Birçok organik bileşiğin gideriminde uygulanan doğrudan anodik yükseltgeme elektrot yüzeyinde elektron alışverişi ile gerçekleşir. Suyun yükseltgenmesiyle oluşan adsorplanmış OH⁻ radikalleri ile organik maddenin parçalanması sağlanır.



Metal oksit, anotta $(MO_x)OH$ radikallerinin oluşumu ve organiklerin parçalanması tepkimeleri aşağıda verilmiştir;



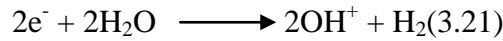
Dolaylı yükseltgeme

Elektrooksidasyon sürecinde aktif rolü oynayan elektrotlar anottur. Bundan dolayı bu süreçte etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir (Israilides ve ark., 1997).

Bu yöntem özellikle seyreltik atıksularla çalışılırken tercih edilir. Sodyum klorür ilavesi ile elektrokimyasal olarak üretilen klor veya hhipoklorit kirleticilerin dezenfeksiyonunda veya arıtımında kullanılabilir ve oluşan anot tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Katot tepkimesi ise;



şeklindedir. Çözeltide gerçekleşen tüm tepkime,



şeklindedir. Hipoklorit ve serbest klorun her ikisi de dezenfektandır ve yükseltgen özellik taşır.

Elektrooksidasyon süreçlerinde literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır (İlhan ve ark., 2007).

3.2.4.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon yöntemi endüstriyel atıksuların arıtımı yanında evsel atıksuların arıtımında da kullanılmaya başlanmıştır. Atıksu arıtımında ön arıtma veya ikinci kademe, evsel atıksuyun arıtımında ise üçüncü kademe arıtma ünitesi olarak kullanılabilir. Bu süreçte sıvı ortamdan elektriksel akım geçirilmekte ve elektrotlarda oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru çıkarmaktadır. Yüzeydeki köpük, köpük sıyrıcılar vasıtasıyla alınabilmektedir (İnan ve ark., 2002).

Bu süreçte elektrotlar tepkimelerin gerçekleşmesinde kullanılan esas malzemedir. Bu nedenle uygun elektrot seçimi önemlidir. Elektrokimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan demir ve alüminyum elektrotlar elektroflotasyonda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu elektrotlar ucuz, temin kolay ve etkisi kanıtlanmış elektrotlardır.

3.2.4.3. Elektrofenton

Elektrofenton sürecinde; elektrokimyasal kısmı Fe²⁺ ve H₂O₂'nin aktiviteleri oluşturmaktadır. H₂O₂ çözünmüş oksijen indirgenmesi ile Fe²⁺ iyonları ise Fe³⁺ iyonlarının aşağıda gösterildiği gibi anotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu indirgenmesi veya yükselgenmesi ile oluşur.



Aşağıdaki reaksiyona göre, H_2O_2 ve Fe^{2+} arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu seçici olmayan güçlü yükseltgeyiciler olan hidroksil radikalleri oluşur.

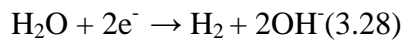


Elektrofenton sürecinin giderim verimi H_2O_2 ve Fe^{2+} kasyon miktarlarına, çözeltinin pH'ına, akım yoğunluğuna ve eğer elektriksel iletkenlik düşükseiletkenliği arttırıcı elektrolit maddenin derişimine bağlıdır (Yavuz,2007).

3.2.4.4. Elektrokimyasal Çöktürme (Elektrokoagülasyon)

Elektrokimyasal çöktürme; çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal bir elektrotun (alüminyum ve demir gibi) kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir. Elektrokimyasal çöktürmede, pıhtılaşma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesiyle değil; elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal çöktürmede anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür. Örneğin anodun demir olması durumunda, Fe^{2+} iyonları da oluşacaktır (Filibeli ve Büyükkamacı, 2002).

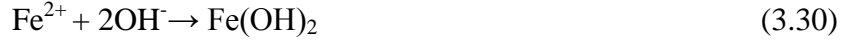
Katotta:



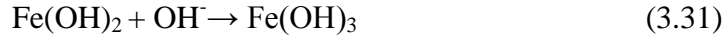
Anotta:



Anotta üretilen demir iyonları ile katotta üretilen hidroksil iyonlarının tepkimesi sonucu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşur.



Sudaki OH^- iyonları ile;



Bu aşamada sudaki kirleticiler, oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yumağına tutunarak çökeler. Elektrokimyasal çöktürme, su ve atıksu arıtımında etkili ve basit bir yöntemdir. Tekstil atıksuları, içme suları, lokanta atıksuları, metal endüstrisi, galvanize sanayi, gıda endüstrisi, otomobil endüstrisi, yem endüstrisi, petrol rafineri ve petrokimya endüstrileri atıksularının arıtılmasında başarı ile uygulanan bir yöntemdir.

Kısaca elektrokimyasal çöktürme süreci ile;

- Ağır metaller,
- Askıda ve kolloidal katılar,
- Sudaki yağ emülsiyonları,
- Yağ ve gres,
- Kompleks organik bileşikler,
- Bakteri ve virüsler giderilebilir.

➤ **Elektrokoagülasyonun Avantajları**

- Elektrokoagülasyon basit ekipmanlar gerektirir, işletilmesi kolaydır.
- Elektrokoagülasyon ile arıtılan su lezzetli, temiz, renksiz ve kokusuzdur.
- Elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurlar, başlıca metal oksitler/hidroksitlerinden oluştuğu için kolayca çökmeye ve susuzlaştırılmaya elverişlidir. Ayrıca, bu süreç düşük miktarda çamur üreten bir tekniktir.
- Elektrokoagülasyon sonucu oluşan floklar kimyasal floklara benzerler, ancak daha büyük olurlar, daha az bağlı su içerirler, asitlere dirençli ve daha kararlıdır, bu nedenlerle de süzme ile daha çabuk uzaklaştırılırlar.
- Kimyasal arıtmıya kıyasla daha az toplam çözünmüş katı (TÇK) içeren atıksular oluştururlar. Eğer bu yeniden kullanılacak bir su ise, daha düşük bir geri kazanım maliyeti sağlarlar.
- Elektrokoagülasyon süreci, uygulanan elektrik alan çok daha hızlı hareket etmelerini sağladığı için, çok küçük kolloidal parçacıkların giderilmesi avantajına sahiptir.
- Kimyasal kullanıma gerek duyulmayan bir süreçtir, atıksuyun kimyasal koagülasyonunda olduğu gibi, fazla kimyasalların nötralize edilmesi gibi bir sorun ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilen kimyasal maddelerin ikinci bir kirliliğe neden olması gibi bir ihtimal de yoktur.
- Elektroliz esnasında oluşan gaz kabarcıkları, kirleticileri çözeltinin yüzeyine taşıyarak, onların kolayca deriştirilmesini, toplanmasını ve uzaklaştırılmasını sağlar.
- Elektrokoagülasyon hücresindeki elektroliz süreçleri, herhangi bir parça hareketi olmaksızın elektriksel olarak kontrol edilebilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- Elektrokoagülasyon tekniği elektrik olmayan kırsal alanlarda, üniteye bağlı bir güneş enerjisi paneli ile süreç yürütebileceği için rahatlıkla kullanılabilir (Mollah ve ark., 2001).

➤ **Elektrokoagülasyonun Dezavantajları**

- Kullanılan elektrotlar, yükseltgeme sonucu atıksu içerisinde çözünürler ve bu nedenle elektrotların düzenli olarak değiştirilmeleri gerekir.
- Bazı bölgelerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot yüzeyinde geçirimsiz yükseltgeme filmi oluşarak, elektrokoagülasyon biriminin veriminin düşmesine neden olabilir.
- Atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Jelatinimsi hidroksitler bazı durumlarda çözünme eğilimi gösterirler (Mollah ve ark., 2001).

4. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Sirke endüstrisi atık suyu ile ilgili literatür taramasında konu ile doğrudan ilgili bilimsel çalışmaların az olması sebebiyle sirke endüstrisinden kaynaklanan atık su arıtımı için kullanılacak arıtım yöntemi ve bu endüstride kullanılan hammadde açısından benzer özelliği olduğu düşünülen bazı çalışmalar değerlendirilmiştir.

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 değeri düşüktür. Dengeleme havuzu uygulamasına rağmen yapay sulak alana giriş öncesi istenen pH değerinin her zaman elde edilemediği belirtilmektedir. Sonucun böyle olmasının nedeni olarak ilk sulakalan yataklarındaki besinlerden çıkan demirin, sızarak son yatakta çökmeye neden olması gösterilmiştir. Açık havuza nazaran, sulakalanın 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 (Justin ve ark.,2009).

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 İAS (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 alkalın (pH 10) seviyelerde 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. Deneylemin 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 $O_3/UV/H_2O_2$ olduğunun ortaya çıktığı belirtilmiştir.

Barrera-Díaz ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada gıdaileme endüstrisi atıksuyundan organik kirleticilerin alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile uzaklaştırılması için pilot ölçekli kesikli bir reaktör kullanmıştır. En iyi koşullarda (pH4, 18,2A m⁻² akımyoğunluğu ve 150 dev/dakelektrot 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 veson kirletici seviyelerini karakterize etmek için UV-vis spektrofotometre ve siklik voltametre kullanılarak takip edilmiştir. Ayrıca, oluşmuş amurun morfolojisi ve elementel bileşimi elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir.

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 deşişimlerinin giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen en uygun koşullar şoyledir: akım yoğunluğu = 15 mA cm⁻², doğal pH, H₂O₂ deşişimi = 3 × 1000 mg L⁻¹. Bu koşullarda, %79.2 KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda 20 dakikalık elektrolizin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elektropihtılaşmanın süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuyunun arıtımında başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Fikret Kargı ve Sedef Arıkan'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 elik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyona tabi tutuldu. Uygulanan DC voltajı 4 V'da sabit tutuldu. Alüminyum elektrodunda en yüksek toplam hidrojen üretim (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 idi ve atıksu kontrolü 96 saatte yaklaşık 23 ml H₂ idi. 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 olarak tespit etmişlerdir (Kargı, F. ve Arıkan, S.; 2013).

Amuda ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada mezbaha atıksularının koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Arıtma performansları KOİ, AKM ve Toplan Fosfor parametreleri üzerinden izlenmiştir. Koagülant olarak alüminyum sülfat, demir(III) klorür ve demir sülfat kullanılmıştır. alışmalar sonucunda koagülant olarak kullanılan alüminyum sülfat toplam fosfor ve askıda katı madde gideriminde etkili olurken, demir sülfat KOİ gideriminde en etkili sonucu vermiştir. Alüminyum sülfat 750 mg/L dozda %45 toplam fosfor giderimi sağlamıştır.

şanlı (2006) alışmasında, deri sanayilerine ait olan merkezi atıksu arıtma tesisinin ön çöktürme atıksuyunda farklı kimyasal koagülant maddeler kullanılarak

kimyasal koagülasyon ile arıtılabilirlik çalışmalarının yanında, ön çöktürme ve son çöktürme havuz çıkış atıksuları elektrokimyasal metodlardan biri olan elektrokoagülasyon ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla kimyasal koagülasyon 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 koagülant olarak kullanılmıştır. Arıtım verimi üzerine koagülant dozajı ve pH etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde demir içeren koagülant maddeler kullanıldığında daha etkili bir biçimde verimlerin arttığı gözlenmiştir. Atıksuyun kendi pH değerlerinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Yavuz ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Elektrokoagülasyon (EK), Elektrofenton (EF) ve Elektroyükseltgenme (EY) yöntemleriyle model atıksudan fenol giderimi araştırılmıştır. İki kutuplu tıkaç akım reaktör ile yapılan deneysel çalışmalarda EK ve EF yöntemlerinde demir, EY’de ise bor katkılı elmas elektrotlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, akım yoğunluğu, destek elektrolit derişimi, başlangıç fenol derişimi, akış hızı ve başlangıç pH’ının fenol ve KOİ giderim verimine etkileri incelenmiştir. Model atıksu bir peristaltik pompa yardımıyla reaktöre geri devir yaptırılmış ve çalışmalarda pH’ın değişimi gözlenmiştir. Sadece EK’nin kullanıldığı çalışmalarda destek elektrolit, akış hızı ve fenol başlangıç derişimleri incelenmiş ve yapılan çalışmada %10’un üzerinde bir fenol giderim verimine ulaşılmamıştır. EF ve EY’de pratik olarak %100 fenol giderim değerlerine ulaşılmıştır. Örneğin, EF’de 500 mg/L başlangıç fenol derişiminde 2500mg/L H_2O_2 ve 0,003 M Na_2SO_4 tek geçişte %98,48 fenol ve %76,67 KOİ giderimine 0,038 kWh/g enerji tüketimi 0.676kWh/g ve akım yoğunluğu $5mA/cm^2$ ’dir. Gerçekleştirilen bütün elektrokimyasal çalışmalarda (elektrokoagülasyon hariç) fenolün tamamen ve KOİ’nin yüksek oranlarda giderimi sağlanmıştır.

Fil ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Antep fıstığı işleme atıksularının elektrooksidasyon 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 elektrooksidasyon 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.

5. MATERYAL VE METOT

Yapılan deneysel çalışmalarda sirke endüstrisi atıksuyunun kimyasal ve elektrokimyasal arıtım yöntemleri ile gideriminin incelenmesi için öncelikle deşarj noktasından atıksu numuneleri alınarak sistem üzerindeki kirlilik parametreleri belirlenmiştir.Çigelge 5.1’de sirke endüstrisi atıksuyunun kirlilik parametreleri görölmektedir.

Çigelge 5.1 Sirke endüstrisi atıksuyunun kirlilik parametreleri

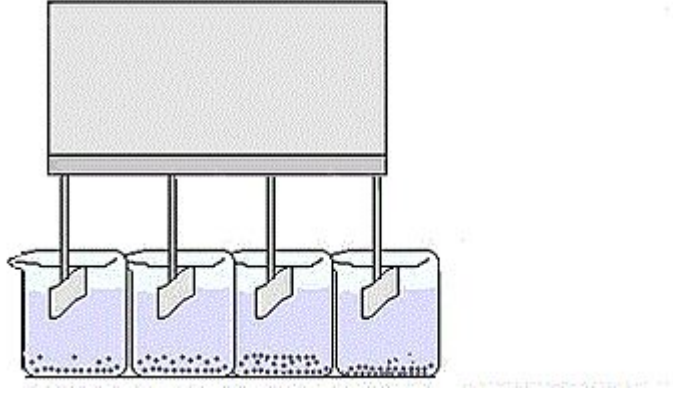
Parametre	Değişim Aralığı
KOİ (mg/L)	10000-50000
pH	3,86-4,08
Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1189-2249
Bulanıklık (NTU)	1090-1094

5.1. Kimyasal Koagölasyon Uygulaması

Sirke üretimi yapan fabrikanın çıkış suyu alınmıştır.Deneysel çalışmalar 400mL’lik atıksu hacimlerinde gerçekleştirilmiştir.Koagölant madde olarak 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L demir(III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Ayrıca pH ayarlamak için 1M NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmış veatıksu numunelerinin pH’ı Thermo Scientific Orion STAR A215 ile ölçölmüştür. Bulanıklık değerleri ise HF Scientific Micro 100 Turbidimeter ile ölçölmüştür. Arıtılabilirlik çalışmaları MTOPS SF-4 jar test düzeneğinde yapılmıştır.

5.1.1. Jar Test

Arıtılabilirlik çalışmalarında daha önce belirtilen iki koagülant maddenin farklı dozları kullanılarak jar testleri yapılmıştır. Jar test düzeneği Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1 Jar test deney düzeneği

Sirke endüstrisi atıksu numunesine farklı derişimlerde koagülant madde ilavesi yapıldıktan sonra pH ayarlaması yapılmış ve 100 dev/dak 1dakika hızlı karıştırma, 25 dev/dak 25 dakika yavaş karıştırma yapılmış ve ardından 30 dakika çökeltme için bekletilmiştir. Jar testinde karıştırma işlemleri, karıştırma süreleri ve çökeltme süreleri Çizelge 5.2 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2 Jar testi uygulama şartları

Koagülant Madde	Demir (III) Klorür	Alüminyum Sülfat
Hızlı Karıştırma Devri (dev/dak)	100	100
Hızlı Karıştırma Süresi (dak)	1	1
Yavaş Karıştırma Devri (dev/dak)	25	25
Yavaş Karıştırma Süresi (dak)	30	30
Çökelme Süresi (dak)	30	30

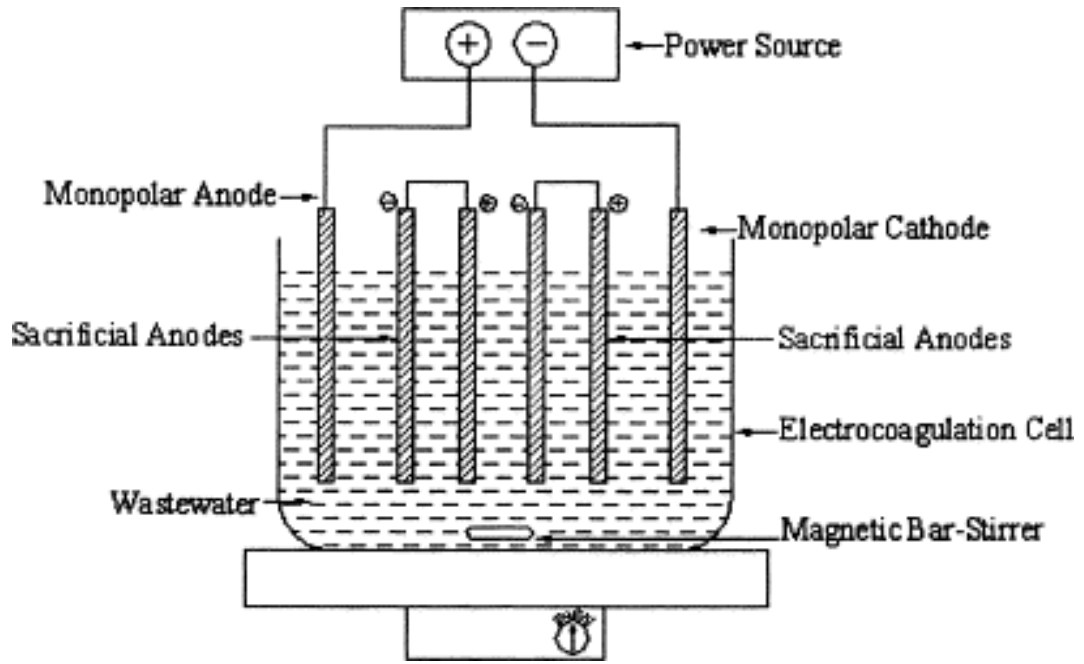
5.2. Elektrokimyasal Arıtım Uygulaması

Atıksu numunelerinin başlangıçta ve deneyin sonunda pH ve elektriksel iletkenliklerinin değişimi Thermo Scientific Orion STAR A215 ile ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar 400mL'lik atıksu hacimlerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında belirli zaman aralıklarında elektrokimyasal reaktörlerden KOİ derişimini belirlemek için örnekler alınmış ve alınan her örnek 7000devir/dk'da 5 dakika süre ile Nüve NF 800 R satrifüj cihazıyla santrifüjlenmiş ve ardından açık Reflex titrimetrik metodu TS-2789 ile KOİ analizi yapılmıştır.

5.2.1. Elektrokimyasal Arıtım Deney Düzenegi

Hazırlanan bu düzenekte akım yoğunluğu (1,75A; 2,00A; 2,25A) ayarlanarak arıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerilimin zamanla değişimi çalışmalar sırasında kaydedilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0., 10., 20., 30., 40., 50., 60. ve 70. dk.) reaktörden numune alınmıştır. Bu numuneler 5 dakika boyunca 7000 devir/dakika hızında santrifüjden geçirilmiş ve daha sonra KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deney düzenegi Şekil 5.4'de görülmektedir.

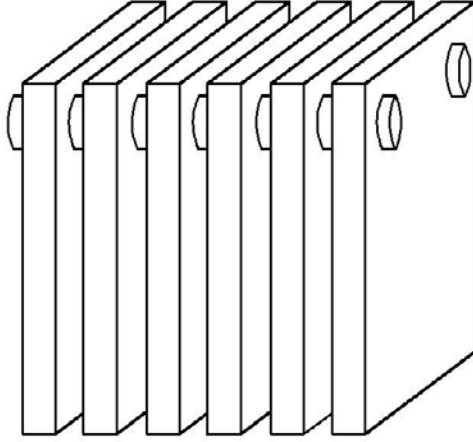


Şekil 5.2 Deney düzeneği

5.2.2. Elektrokimyasal Koagülasyon Uygulaması

Deneysel çalışmalarda alüminyum elektrotlar ilk olarak farklı akım yoğunluklarında (1,75 A ($17,5\text{mA/cm}^2$); 2,00 A ($20,0\text{ mA/cm}^2$); 2,25 A ($22,5\text{mA/cm}^2$)) çalışılmıştır. En uygun akım yoğunluğu belirlendikten sonra yapılan çalışmalarda giderim verimini arttırmak için farklı pH değerleri (pH=3,95; pH= 7; pH= 9), farklı destek elektrolit derişimleri (5mM Na_2SO_4 ; 10mM Na_2SO_4); farklı kerafloc derişimleri (5mg/L kerafloc; 10mg/L kerafloc; 15mg/L kerafloc;20mg/L kerafloc) ve farklı polialüminyum klorür (PAC) derişimleri (7,5mg/L PAC; 10mg/L PAC;20mg/L PAC;30mg/L PAC) denenmiştir.

Elektrokimyasal koagülasyon deney düzeneği güç kaynağı, 1 adet 500mL'lik reaktör, 100cm^2 toplam yüzey alanlı paralel plakalardan oluşan alüminyum elektrotlar (Şekil 5.2) ve 1 adet manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

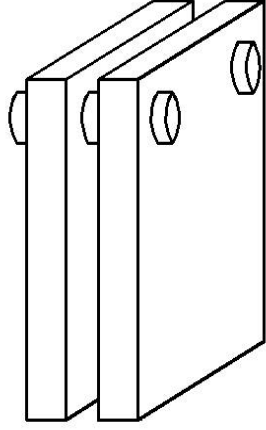


Şekil 5.3 Alüminyum elektrot

5.2.3. Elektrokimyasal Yükseltgeme Uygulaması

Yapılan çalışmalarda nano kaplamalı bor katkıli elmas elektrotlar ile başlangıçta farklı akım yoğunlukları ($43,75\text{mA/cm}^2$; $50,00\text{ mA/cm}^2$; $56,25\text{mA/cm}^2$) çalışılmıştır. En uygun akım yoğunluğu belirlendikten sonra yapılan çalışmalarda giderim verimini arttırmak için farklı destek elektrolit derişimleri ($10\text{mM Na}_2\text{SO}_4$; $100\text{mM Na}_2\text{SO}_4$) ve farklı pH değerleri ($\text{pH}=3,86$; $\text{pH}=5$; $\text{pH}=7$; $\text{pH}=9$) ile çalışılmıştır.

Elektrokimyasal yükseltgeme deney düzeneği ise güç kaynağı, 1 adet 500mL 'lik reaktör, 40cm^2 toplam yüzey alanlı paralel plakalardan oluşan nano kaplamalı bor katkıli elmas elektrotlar (Şekil 5.3) ve 1 adet manyetik karıştıricıdan oluşmaktadır.



Şekil 5.4 Nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrot

5.2.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

Numuneler kirlilik oranına göre seyreltilir ve seyreltilen numuneden KOİ şişelerine 1 ml alınır. Tüm numunelerin üzerine 0,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ilave edilir. 1,5 ml sülfürik asit- gümüş sülfat çözeltisi eklenir. Aynı işlemler kör ve standart çözelti için de yapılır. KOİ şişeleri 2 saat süre ile Merck Spectroquant TR 420 termoreaktöre konulur ve 2 saat sonundasoğutulduktan sonra üzerlerine 4,5 ml saf su ilave edilir. Daha sonra 1-2 damla Ferroin indikatör çözeltisi ilave edilerek amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ile renk mavi-yeşil'den, kırmızı-kahverengi'ye dönene karar titre edilir.

5.2.5. Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Verilerin Hesaplanması

Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler aşağıdaki denklemlerde kullanılmıştır.

KOİ derişiminin belirlenmesi:

$$C = (10,0 \cdot 0,40 \cdot 6 / V) \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$KOİ = [8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)] / V_0 \quad (5.2)$$

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

Yüzde Giderim:

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100 \quad (5.3)$$

C₀ = Başlangıçtaki KOİ derişimi (mg/L),

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

Enerji Tüketimi:

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh / kg)} = (V \times I \times t) / (C_0 - C) \times \vartheta \quad (5.4)$$

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh / m}^3) = (V \times I \times t) / \vartheta \quad (5.5)$$

I = Akım (amper),

V = Gerilim (V),

ϑ = Çözelti hacmi (L)

t = Zaman (saat)

C₀ = Başlangıç KOİ derişimi

C = t anındaki KOİ derişimi

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Kimyasal Koagülasyonu

Sirke endüstrisi atıksuyunun kimyasal koagülasyon yöntemi ile en uygun koagülant dozajı ve en uygun pH değeri tespit edilerek arıtılabilirliği araştırılmıştır. Koagülant olarak farklı dozajlarda alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4).18\text{H}_2\text{O}$) ve demir(III) klorür ($\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

6.1.1 Alüminyum Sülfat'ın Kimyasal Koagülasyon Üzerine Etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç KOİ derişimleri yaklaşık 10000mg/L olan atıksu numunelerine 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L alüminyum sülfat eklenerek jar test yapılmıştır. Çizelge 6.1'de alüminyum sülfatın bulanıklık giderimine etkisi verilmektedir. Yapılan deneyler sonucunda en uygun alüminyum sülfat dozajının, bulanıklık giderimi en fazla olan 75mg/L'de olduğu gözlemlenmiştir.

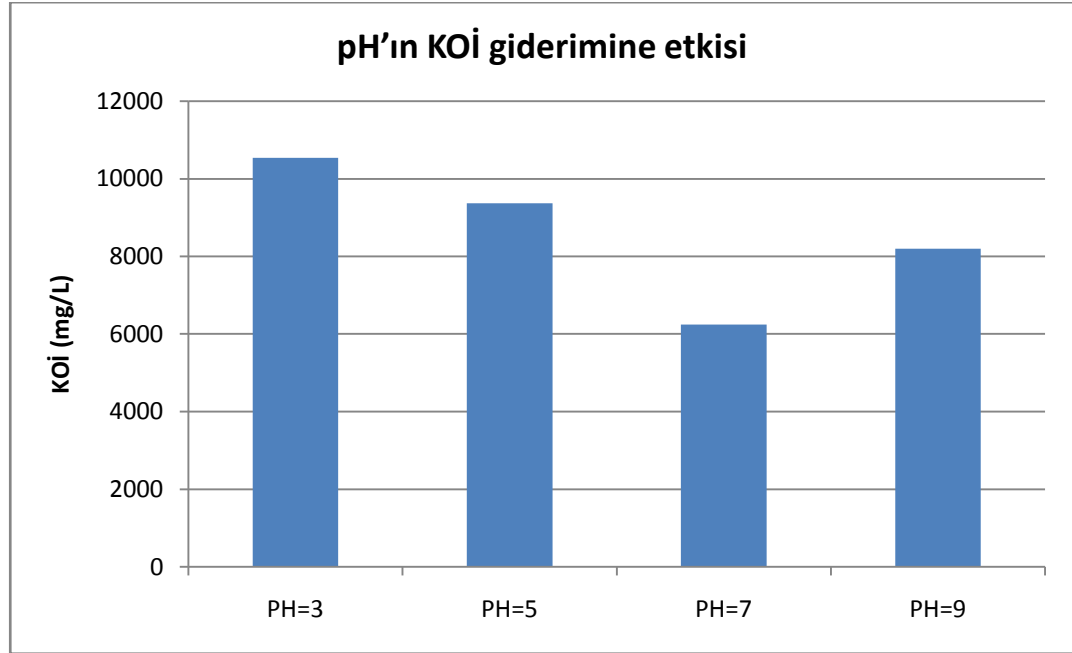
Çizelge 6.1 Alüminyum sülfatın bulanıklık giderimine etkisi

Derişim (mg/L)	Başlangıç Bulanıklık (NTU)	Son Bulanıklık (NTU)
500 mg/L	1094	523
250 mg/L	1093	472
100 mg/L	1091	396
75 mg/L	1094	323
50 mg/L	1093	348

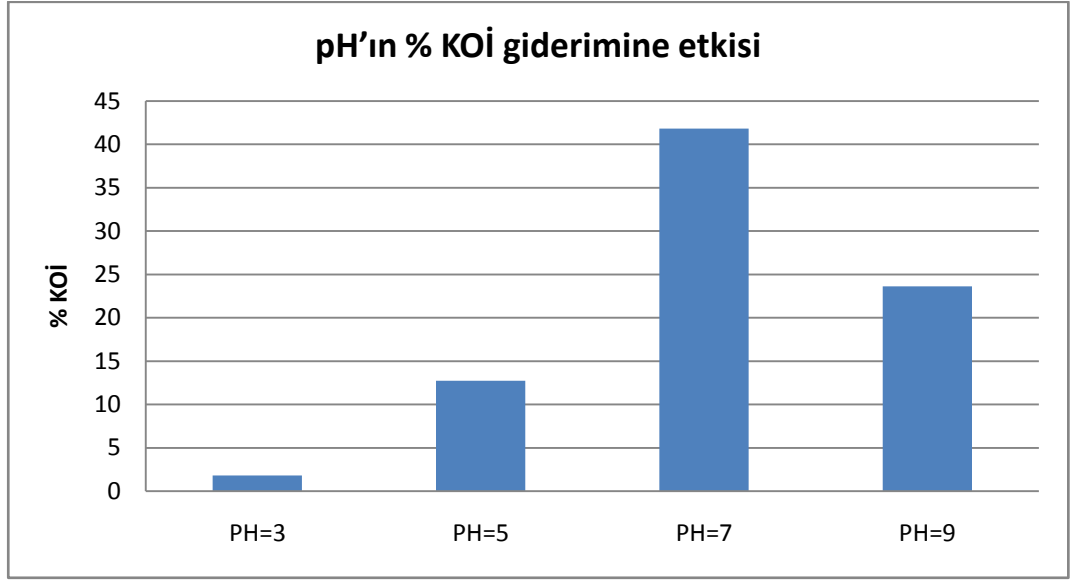
Sistem üzerindeki pH etkisi incelenirken 75mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4).18\text{H}_2\text{O}$ dozajda ve pH değerleri sırasıyla 3,5,7,9 olmak üzere deneyler yapılmış ve bu şartlarda KOİ giderimleri ve bulanıklık giderimi incelenerek sonuçlar Çizelge 6.2'de gösterilmiştir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'te KOİ gideriminin farklı pH değerlerindeki etkisi görülmektedir.

Çizelge 6.2Alüminyum sülfat için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi

pH	Başlangıç KOİ (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	% KOİ Giderimi	Başlangıç Bulanıklık (NTU)	Son Bulanıklık (NTU)
3	10769	10540,8	1,82	1092	348
5	10769	9369,6	12,73	1096	396
7	10769	6246,4	41,82	1094	323
9	10769	8198,4	23,64	1091	352



Şekil 6.1Kimyasal koagülasyonda alüminyum sülfat kullanıldığında pH'ın KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.2 Kimyasal koagülasyonda alüminyum sülfat kullanıldığında pH'in % KOİ giderimine etkisi

6.1.2 Demir(III) Klorür'ün Kimyasal Koagülasyon Üzerine Etkisi

Çalışmanın ikinci aşamasında alüminyum sülfatta olduğu gibi başlangıç KOİ derişimleri yaklaşık 10000mg/L olan atıksu numunelerine 50mg/L, 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L demir(III) klorür eklenerek jar test yapılmıştır. Çizelge 6.3'te demir (III) klorürün bulanıklık giderimine etkisi verilmektedir. Yapılan deneyler sonucunda en uygun demir (III) klorür dozajının, bulanıklık giderimi en fazla olan 100 mg/L'de olduğu gözlemlenmiştir.

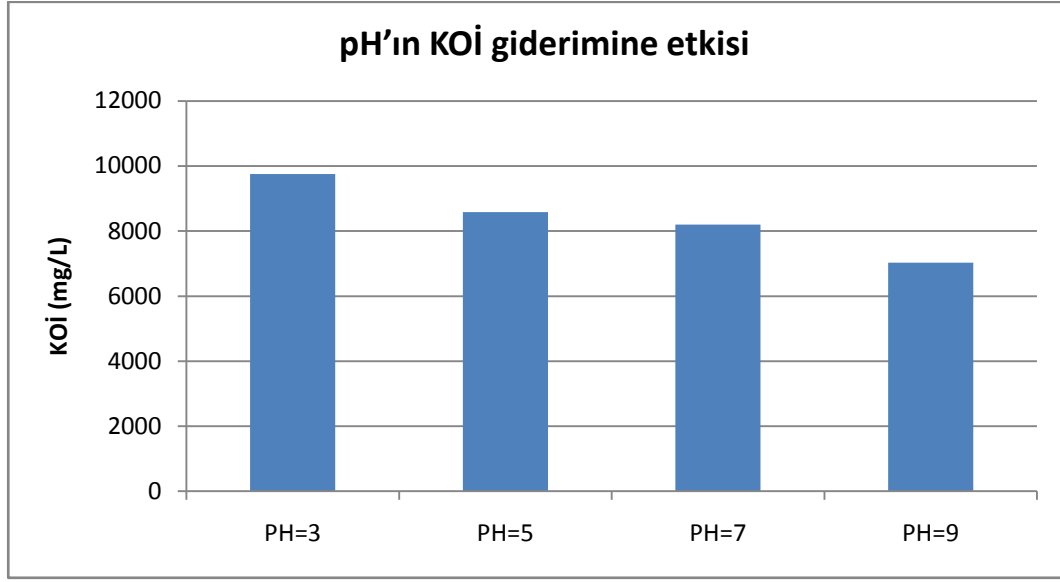
Çizelge 6.3 Demir (III) klorürün bulanıklık giderimine etkisi

Derişim (mg/L)	Başlangıç Bulanıklık (NTU)	Son Bulanıklık (NTU)
500 mg/L	1094	462
250 mg/L	1096	400
100 mg/L	1096	318
50 mg/L	1094	359

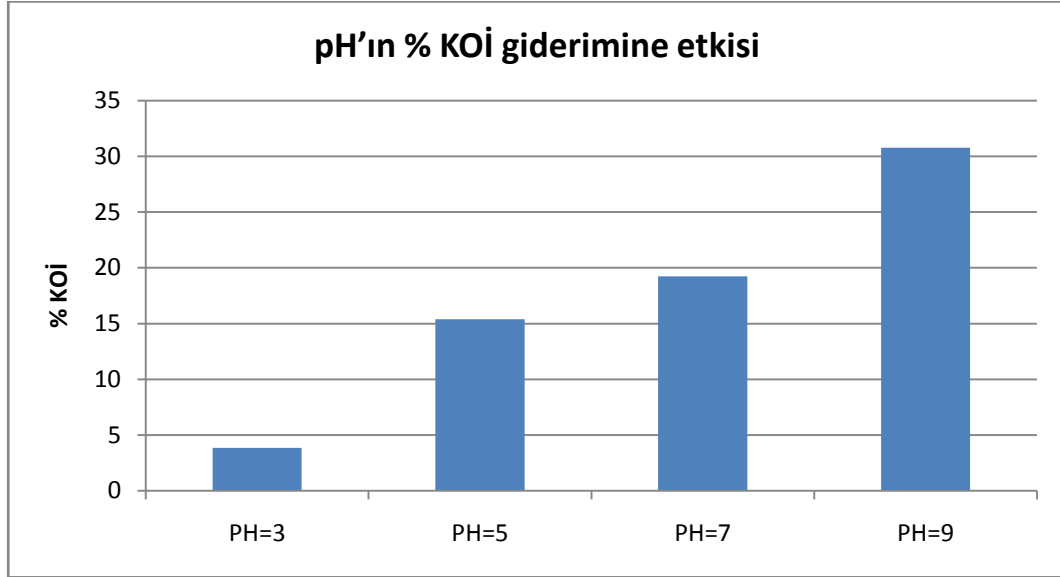
Sistem üzerindeki pH etkisi incelenirken 100mg/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dozajda ve pH değerleri sırasıyla 3,5,7,9 olmak üzere deneyler yapılmış ve bu şartlarda KOİ giderimleri ve bulanıklık değişimi incelenerek sonuçlar Çizelge 6.4'de gösterilmiştir. Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te KOİ gideriminin farklı pH değerlerinde etkisi görülmektedir.

Çizelge 6.4 Demir(III) klorür için pH'ın kimyasal koagülasyon üzerine etkisi

pH	Başlangıç KOİ (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	% KOİ Giderimi	Başlangıç Bulanıklık (NTU)	Son Bulanıklık (NTU)
3	10150,4	9760	3,85	1094	431
5	10150,4	8588,8	15,38	1098	456
7	10150,4	8198,4	19,23	1096	463
9	10150,4	7027,2	30,77	1094	312



Şekil 6.3 Kimyasal koagülasyonda demir(III) klorür kullanıldığında pH'ın KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.4 Kimyasal koagülasyonda demir(III) klorür kullanıldığında pH'ın % KOİ giderimine etkisi

Yapılan deneyler sonucunda her iki koagülant için SKKY'ye göre Çizelge 2.3'te verilen Türkiye'de sirke üretilen fabrikaların sağlaması istenen atık su deşarj değerlerine uymadığı gözlenmiştir. Bu durum geleneksel atıksu arıtım yöntemleri yerine ileri arıtım tekniklerine yönelmeyi gerekli hale getirmektedir.

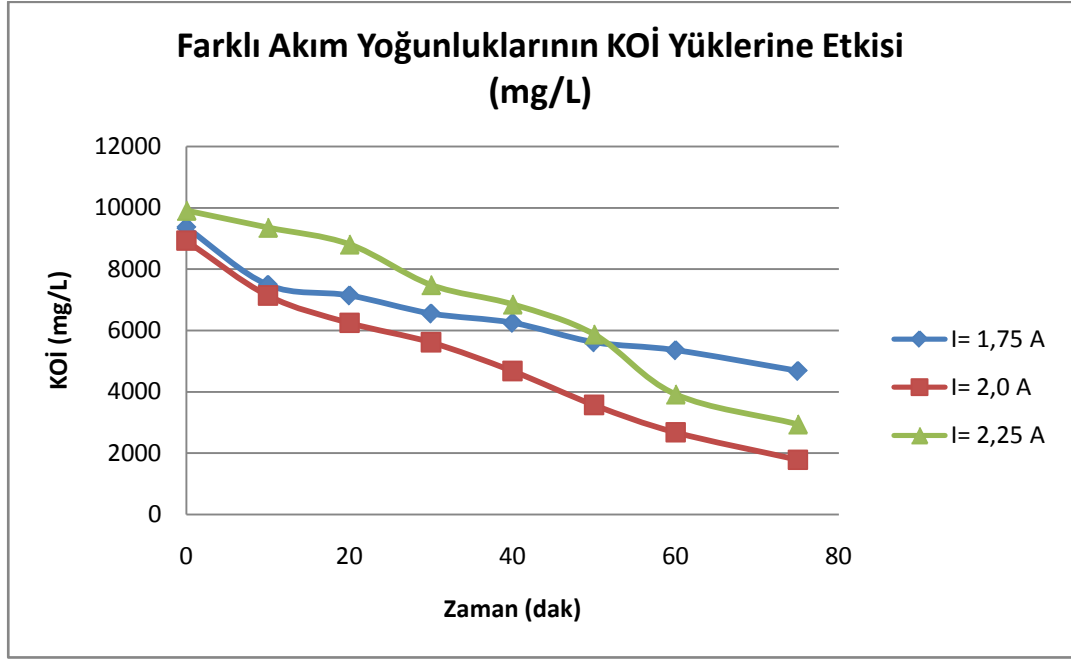
6.2. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Koagülasyonu

Deneysel çalışmalarda; sirke endüstrisi atıksu numuneleri ile 6 adet paralel plaka şeklindeki alüminyum elektrotlar kullanılarak arıtım yapılmıştır. Atıksuyun başlangıç KOİ değeri yaklaşık 10000mg/lt 'dir. Başlangıç KOİ derişimi aynı olan atıksu numunelerinde elektrokoagülasyon yöntemi ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

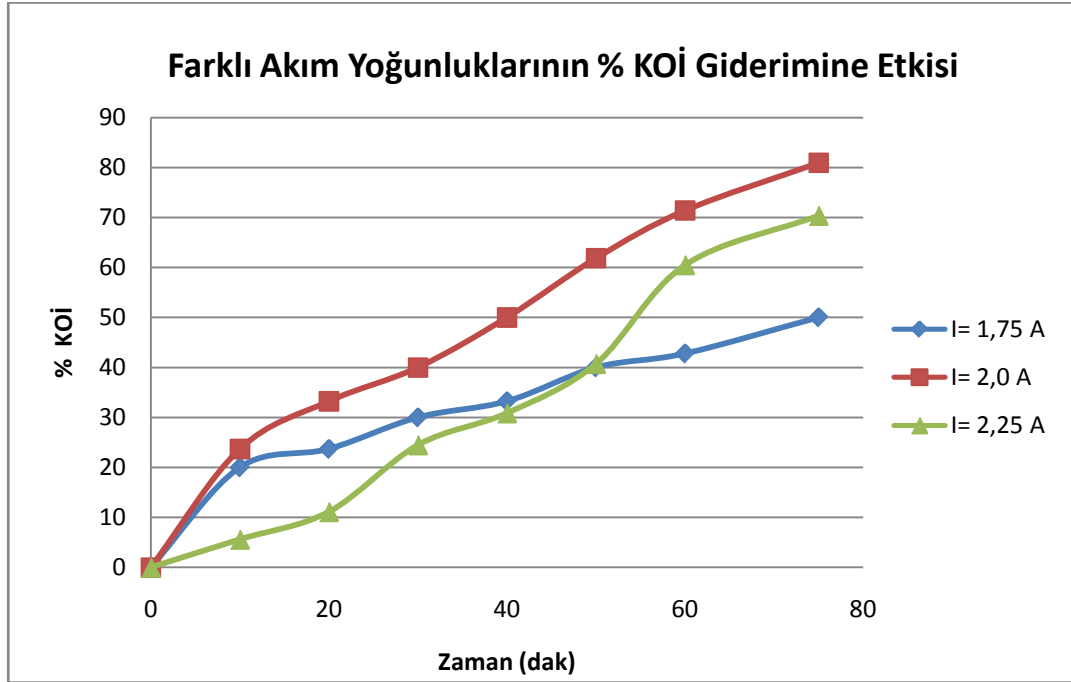
Deneysel çalışmalarda alüminyum elektrotları ile farklı akım yoğunlukları (17,5mA/cm²; 20,0 mA/cm²; 22,5mA/cm²), farklı pH değerleri (pH=3,95; pH= 7; pH= 9), farklı destek elektrolit derişimleri (5mM Na₂SO₄; 10mM Na₂SO₄); farklı kerafloc derişimleri (5mg/L kerafloc; 10mg/L kerafloc; 15mg/L kerafloc;20mg/L kerafloc) ve farklı polialüminyum klorür (PAC) derişimleri (7,5mg/L PAC; 10mg/L PAC;20mg/L PAC;30mg/L PAC) ile çalışılmıştır.

6.2.1. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Akım Yoğunluklarının Etkisi

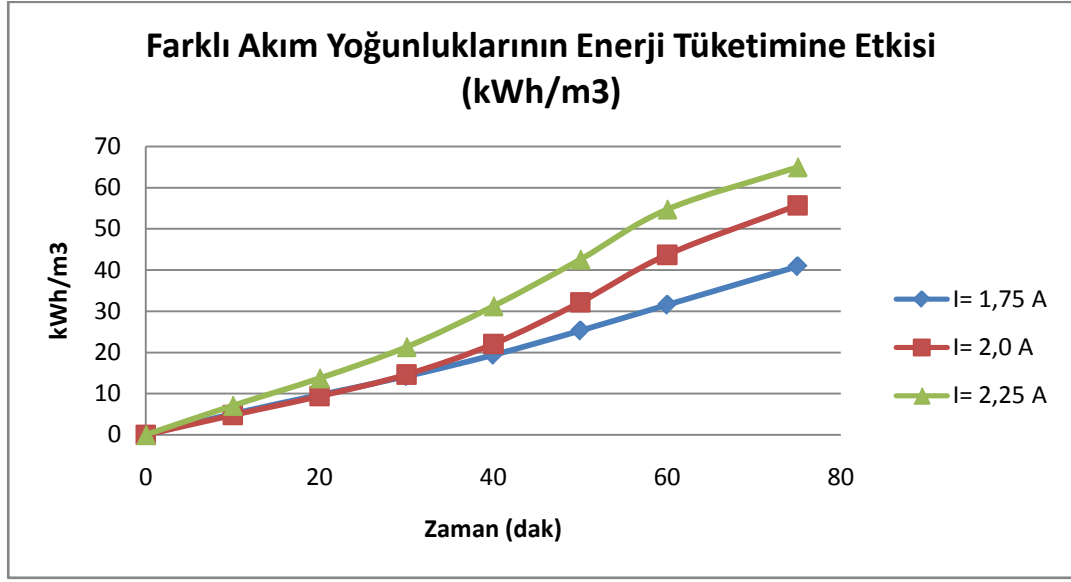
Çalışma sonucunda atıksuyun kendi pH'ında (pH=3,95) uygulanan farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, KOİ giderimlerinin ve enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılmıştır. EK-I'de yer alan Tablo 1, Tablo 2 ve Tablo 3'te yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.5'da akım yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.6'de KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.7'de enerji tüketimlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi



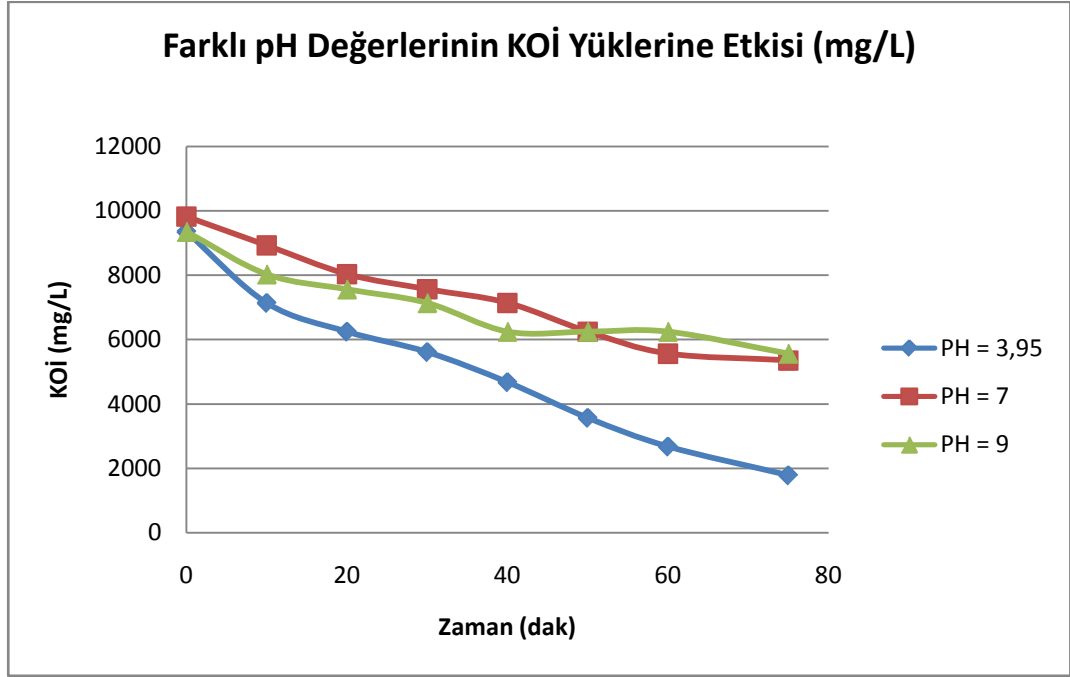
Şekil 6.6 Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi



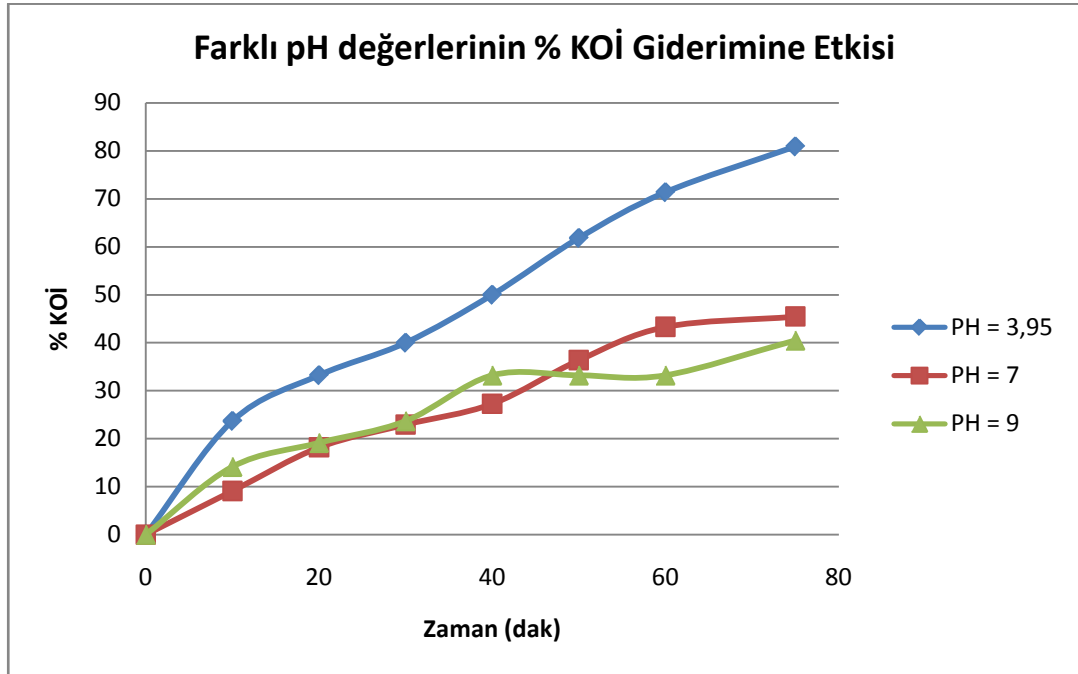
Şekil 6.7 Alüminyum elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi

6.2.2. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde pH Değerlerinin Etkisi

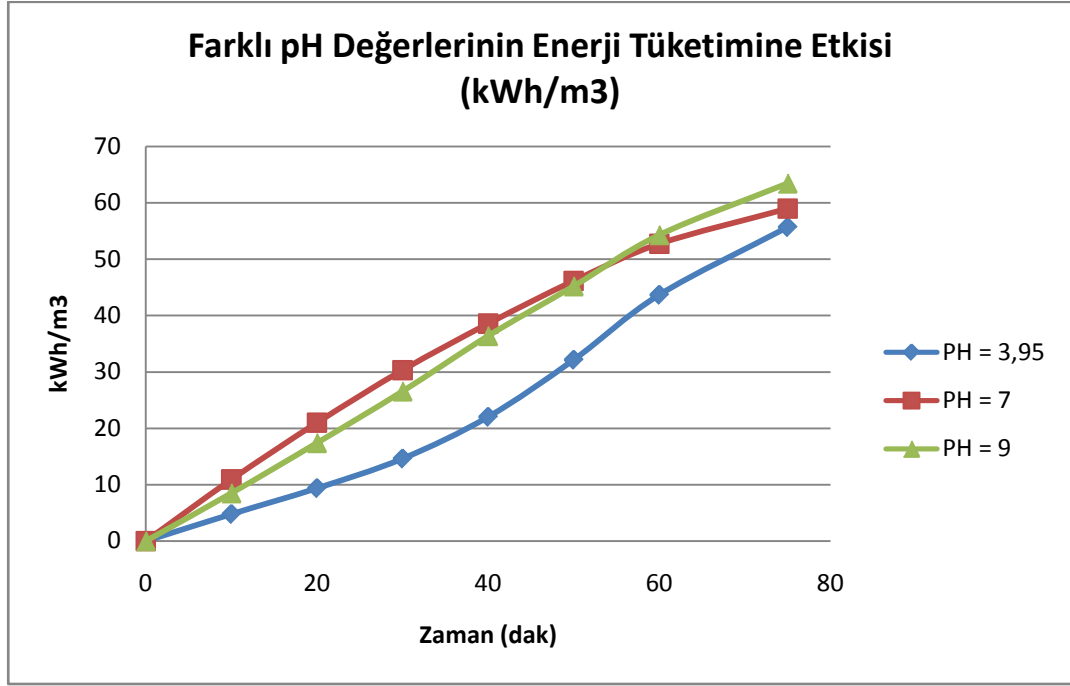
Yapılan deneyler sonucunda en uygun akım değerinin 2,00 A olduğu gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle en uygun akım değerinin farklı pH değerlerindeki (pH=3.95 (kendi pH'ında); pH=7; pH=9) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılmıştır. EK-I'de yer alan Tablo 2, Tablo 4 ve Tablo 5'te yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.8'da farklı pH değerlerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.9'da KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.10'de enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.8 Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



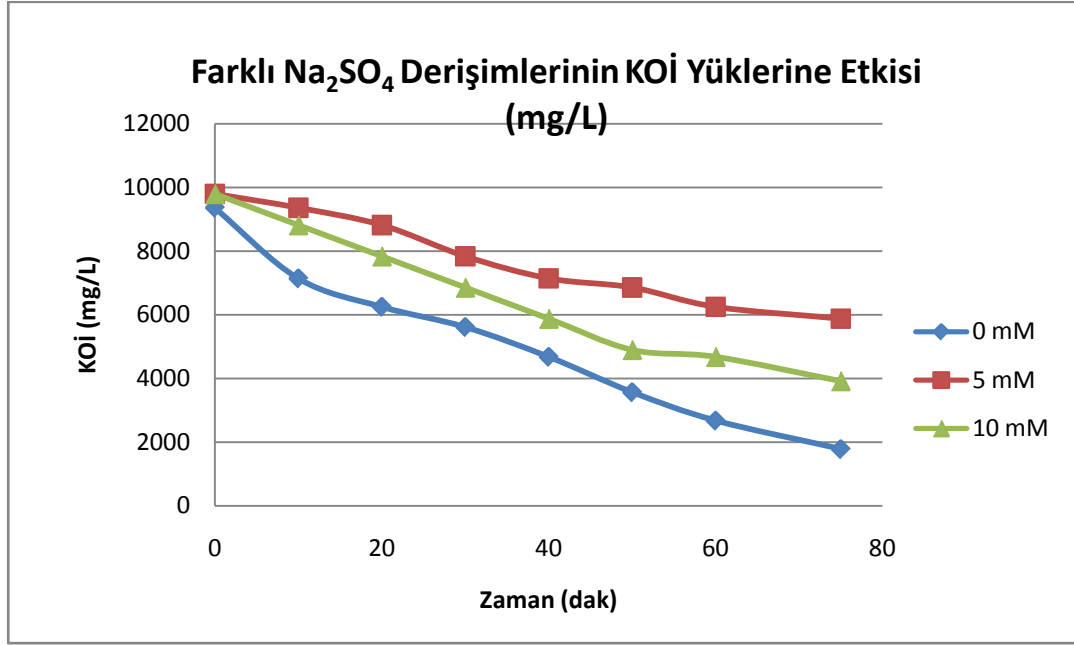
Şekil 6.9 Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ giderimine etkisi



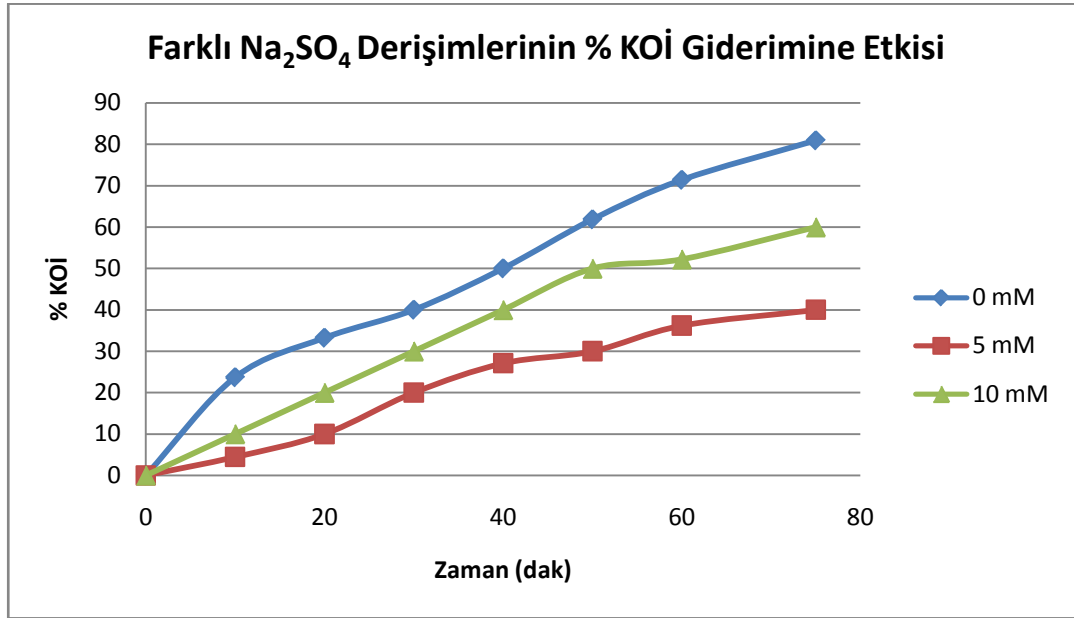
Şekil 6.10 Alüminyum elektrotlarla farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi

6.2.3. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Na₂SO₄ Derişimlerinin Etkisi

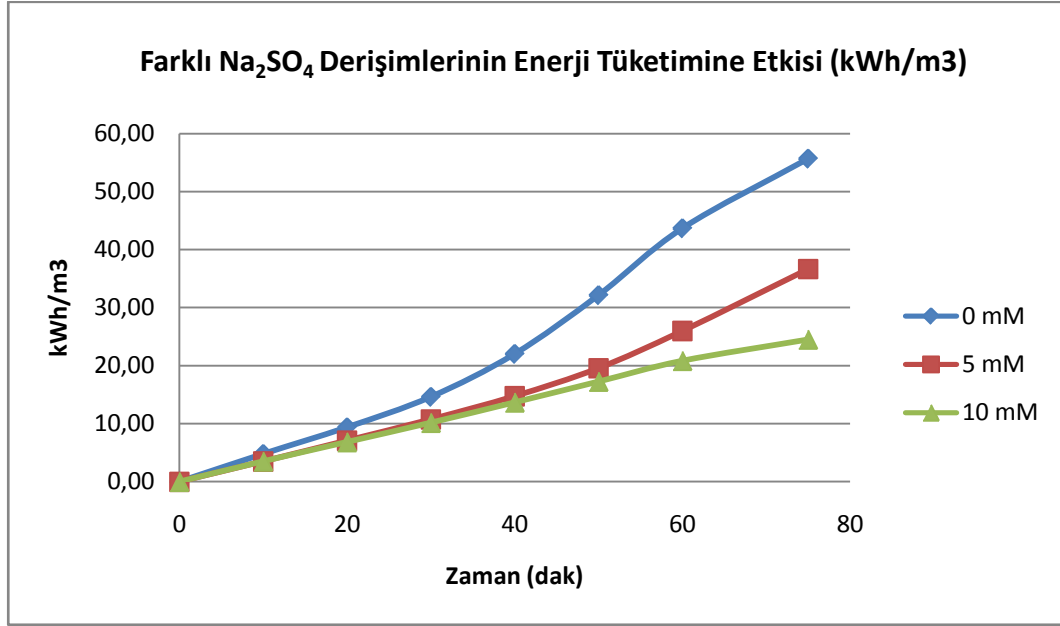
En uygun akım değeri olan 2,00 A ile farklı pH değerlerinde yapılan deneyler sonucunda en iyi giderimin atıksuyun kendi pH'ında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle en uygun akım ve pH değerinde farklı Na₂SO₄ ilaveleri ile (5mM Na₂SO₄; 10mM Na₂SO₄) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimi grafikleri çizilmiştir. EK-I'de yer alan Tablo 2, Tablo 6 ve Tablo 7'de yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.11'de farklı Na₂SO₄ derişimlerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.12'te KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.13'te enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.11 Alüminyum elektrotlarla farklı Na₂SO₄ derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



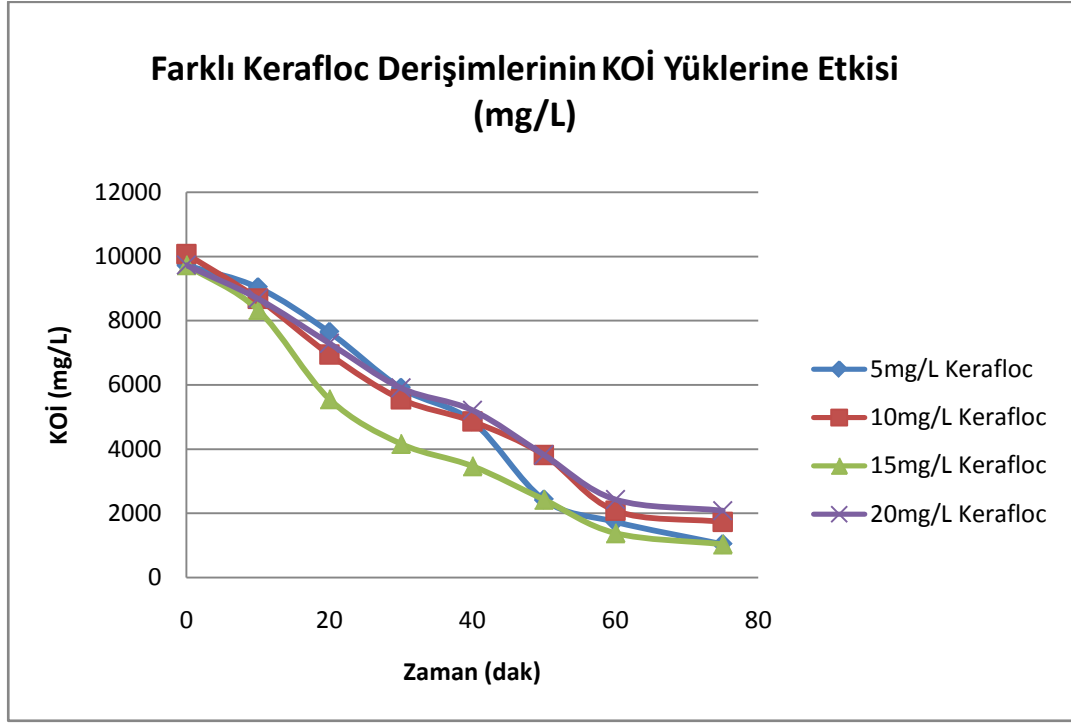
Şekil 6.12 Alüminyum elektrotlarla farklı Na₂SO₄ derişimlerinin KOİ giderimine etkisi



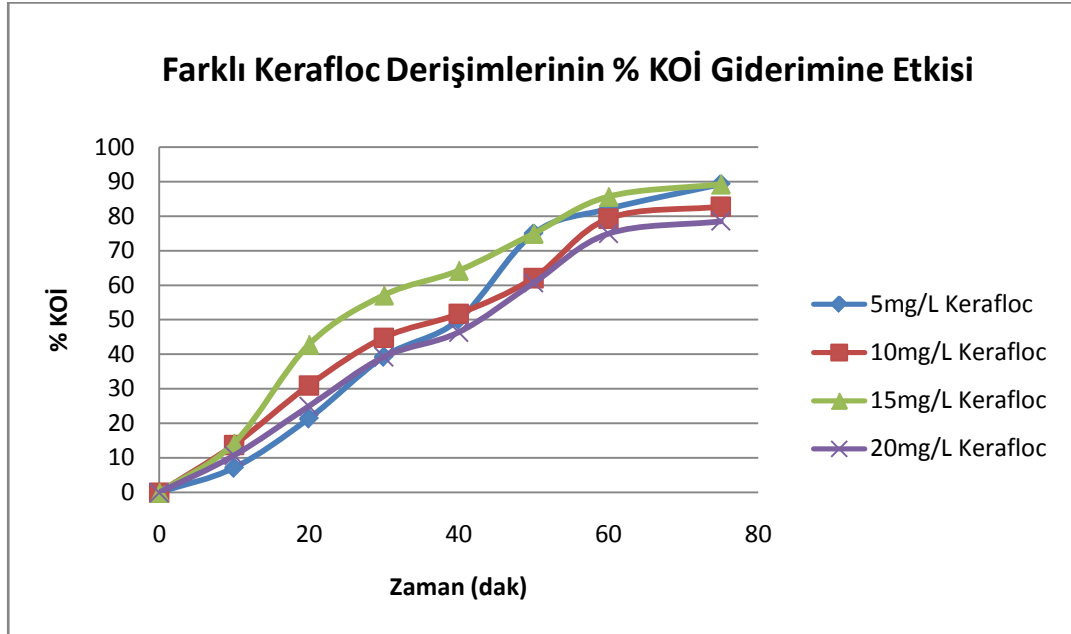
Şekil 6.13 Alüminyum elektrotlarla farklı Na_2SO_4 derişimlerinin enerji tüketimine etkisi

6.2.4. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde Kerafloc Derişimlerinin Etkisi

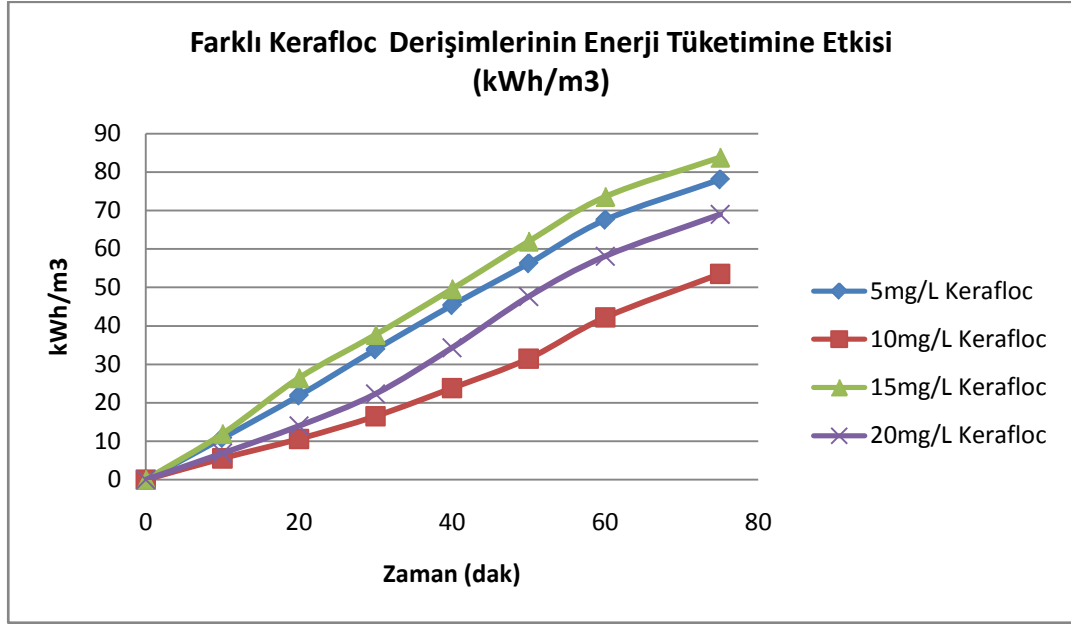
En uygun akım (2,00 A) ve en uygun pH (pH=3,95) değerinde farklı kerafloc ilaveleri ile (5mg/L kerafloc; 10mg/L kerafloc; 15mg/L kerafloc; 20mg/L kerafloc) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimi grafikleri çizilmiştir. EK-I'de yer alan Tablo 8, Tablo 9, Tablo 10 ve Tablo 11'de yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.14'te farklı kerafloc ilavelerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.15'da KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.16'de enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.14 Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



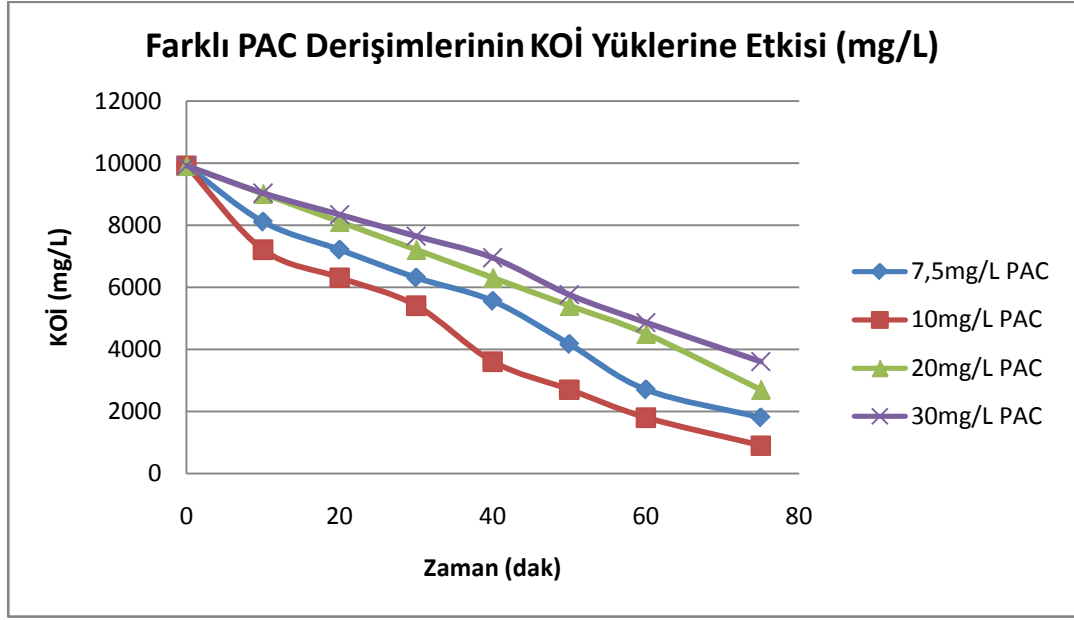
Şekil 6.15 Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin KOİ giderimine etkisi



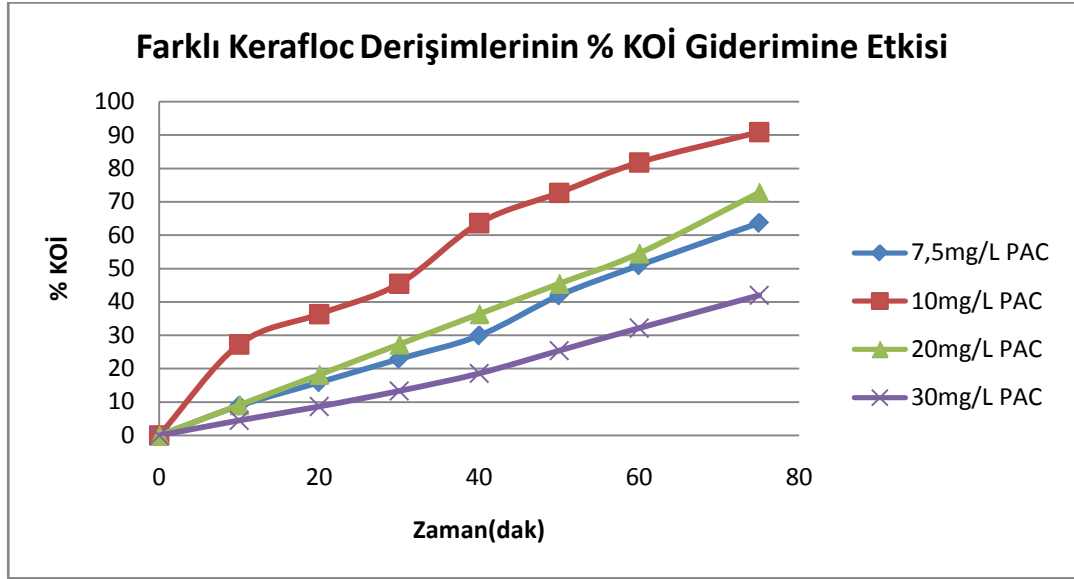
Sekil 6.16 Alüminyum elektrotlarla farklı kerafloc derişimlerinin enerji tüketimine etkisi

6.2.5. Alüminyum Elektrotlar Üzerinde PAC Derişimlerinin Etkisi

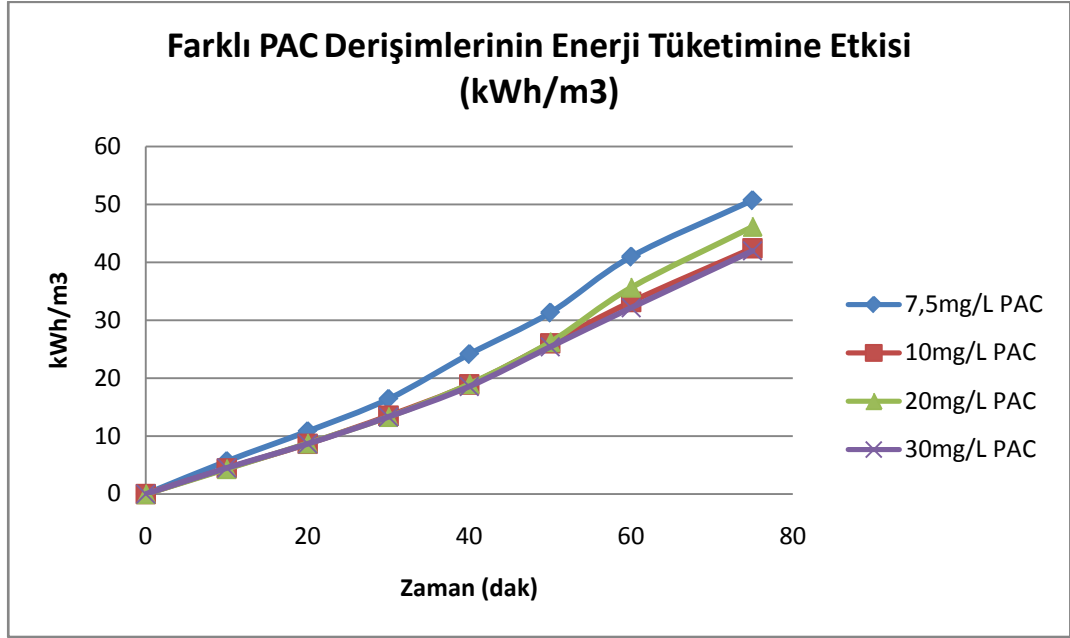
En uygun akım (2,00 A) ve en uygun pH (pH=3,95) değerinde farklı PAC ilaveleri ile (7,5mg/L PAC; 10mg/L PAC; 20mg/L PAC; 30mg/L PAC) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimi grafikleri çizilmiştir. EK-I’de yer alan Tablo 12, Tablo 13, Tablo 14 ve Tablo 15’te yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.17’de farklı PAC ilavelerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.18’de KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.19’da enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.17 Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



Şekil 6.18 Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.19 Alüminyum elektrotlarla farklı PAC derişimlerinin enerji tüketimine etkisi

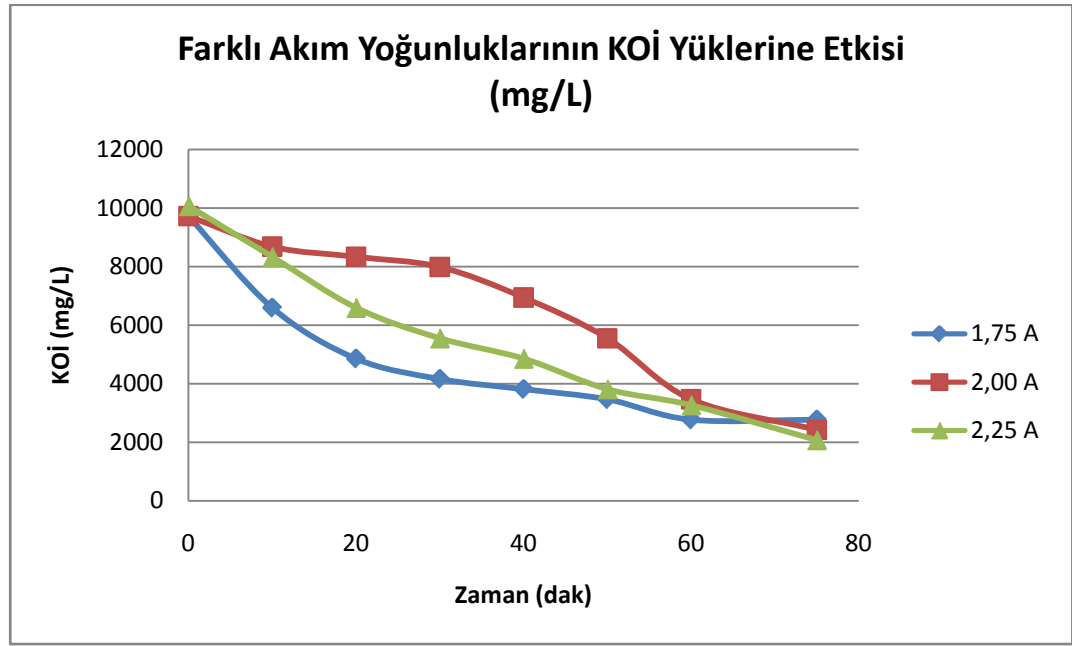
6.3. Sirke Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yükseltgemesi

Deneysel çalışmalarda; farklı KOİ değerlerine sahip atıksu numuneleri üzerinde 2 adet paralel plaka şeklindeki çözünabilir nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrotlar kullanılarak arıtım yapılmıştır. Atıksuyun başlangıç KOİ değeri yaklaşık 10000mg/lt 'dir. Başlangıç KOİ derişimi aynı olan atıksu numunelerinde elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

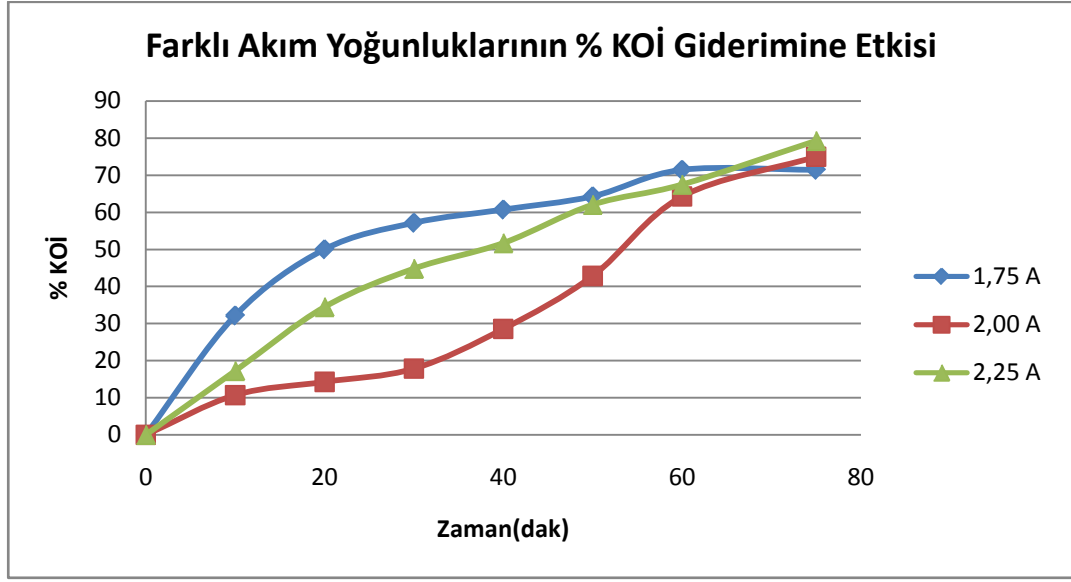
Yapılan çalışmalarda nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrotlar ile farklı akım yoğunlukları (1,75 A (43,75 mA/cm²); 2,00 A (50,00 mA/cm²); 2,25 A (56,25 mA/cm²)), farklı destek elektrolit derişimleri (10mM Na₂SO₄; 100mM Na₂SO₄) ve farklı pH değerleri (pH=3,86; pH=5; pH= 7; pH= 9) ile çalışılmıştır.

6.3.1. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde Akım Yoğunluklarının Etkisi

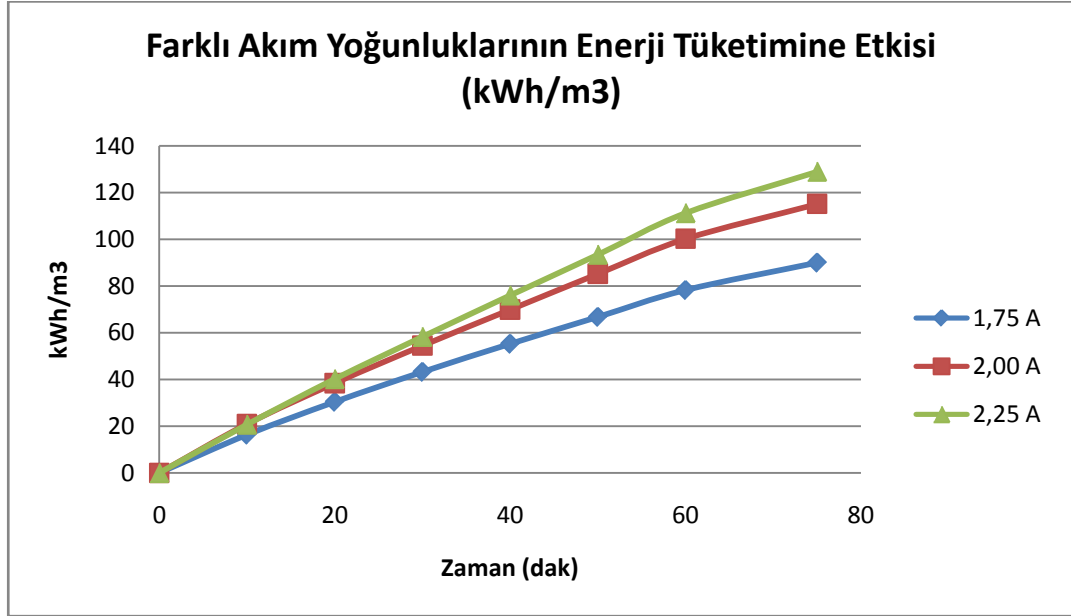
Çalışmada atıksuyun kendi pH'ında (pH=3,86) uygulanan farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, KOİ giderimlerinin ve enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılmıştır. EK-I'de yer alan Tablo 16, Tablo 17 ve Tablo 18'de yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.20'de akım yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.21'de KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.22'de enerji tüketimlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.20 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi



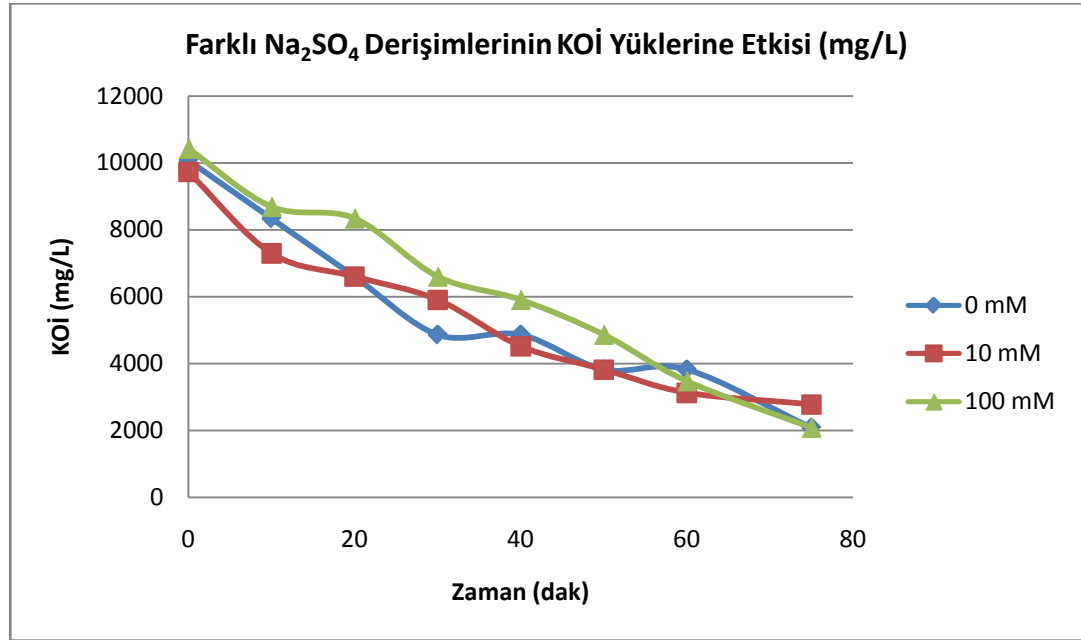
Şekil 6.21 Nano kaplamalı telmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi



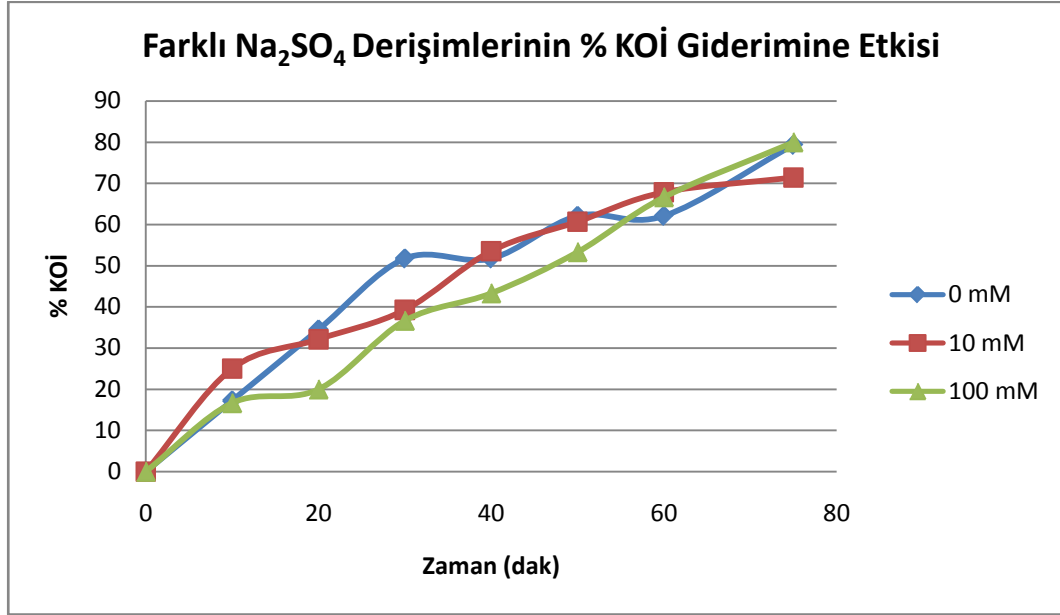
Şekil 6.22 Nano kaplamalı telmas elektrotlarla farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi

6.3.2. Nano kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde Na₂SO₄ Derişimlerinin Etkisi

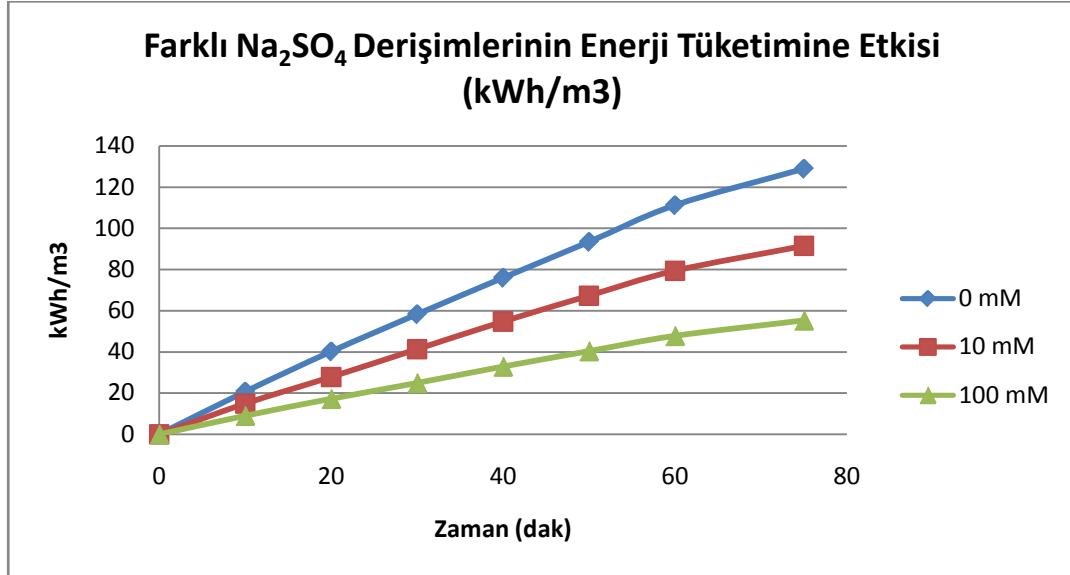
Yapılan deneyler sonucunda en uygun akım değeri 2,25 A olduğu gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle en uygun akım değeri farklı Na₂SO₄ ilaveleri ile (10mM Na₂SO₄; 100mM Na₂SO₄) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimi grafikleri çizilmiştir. EK-I’de yer alan Tablo 18, Tablo 19 ve Tablo 20’de yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.23’te farklı Na₂SO₄ derişimlerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.24’te KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.25’te enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.23 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na₂SO₄ derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



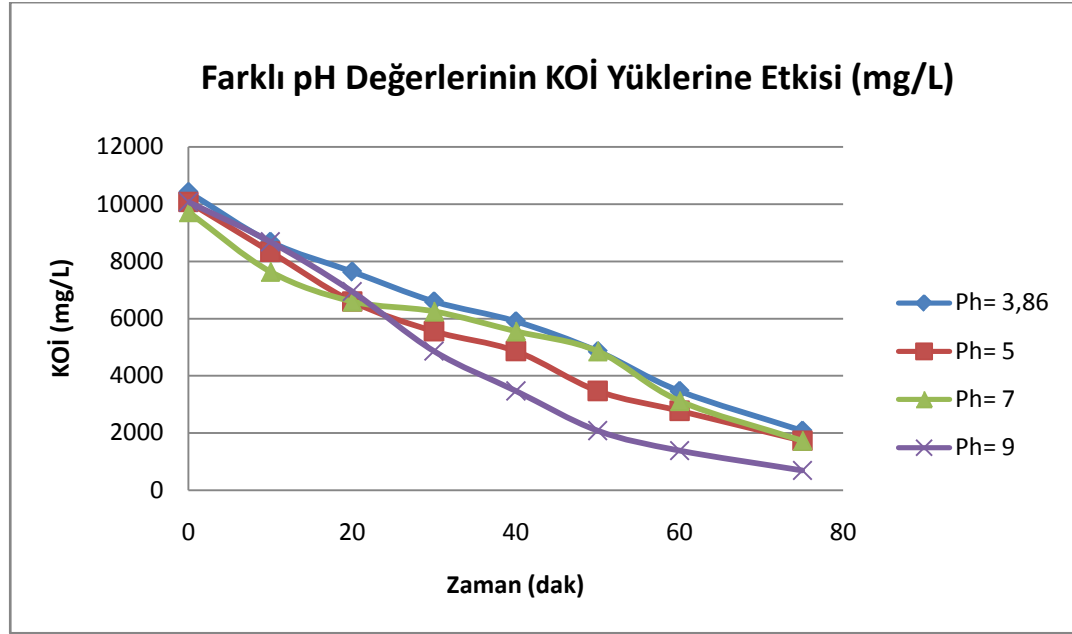
Şekil 6.24 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na₂SO₄ derişimlerinin KOİ giderimine etkisi



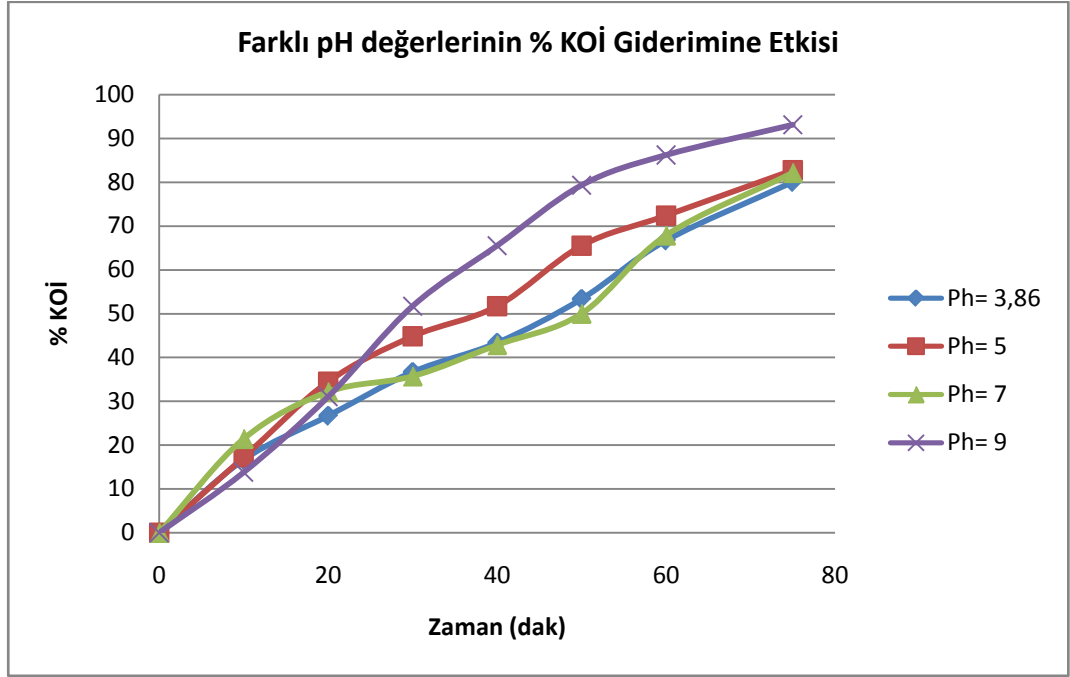
Şekil 6.25 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı Na₂SO₄ derişimlerinin enerji tüketimine etkisi

6.3.3. Nano Kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH Değerlerinin Etkisi

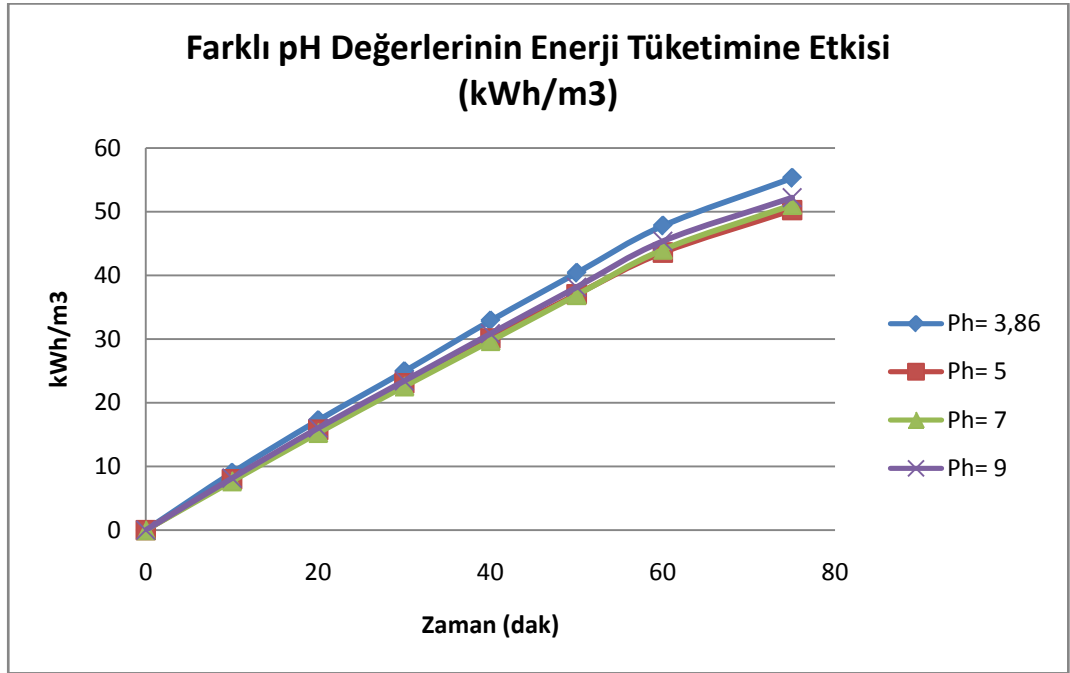
En uygun akım değeri olan 2,25 A ve farklı Na₂SO₄ derişimleri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi giderim 100mM Na₂SO₄ ilavesi ile görülmüştür. Bu noktadan hareketle en uygun akım ve Na₂SO₄ derişiminde farklı pH değerlerindeki (pH=3.86 (kendi pH'ında); pH=5; pH=7; pH=9) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılmıştır. EK-I'de yer alan Tablo 20, Tablo 21, Tablo 22 ve Tablo 23'te yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.26'da farklı pH değerlerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.27'de KOİ giderimlerinin ve Şekil 6.28'de enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.26 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



Şekil 6.27 Nano kaplamalı telmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin zamanla KOİ giderimine etkisi

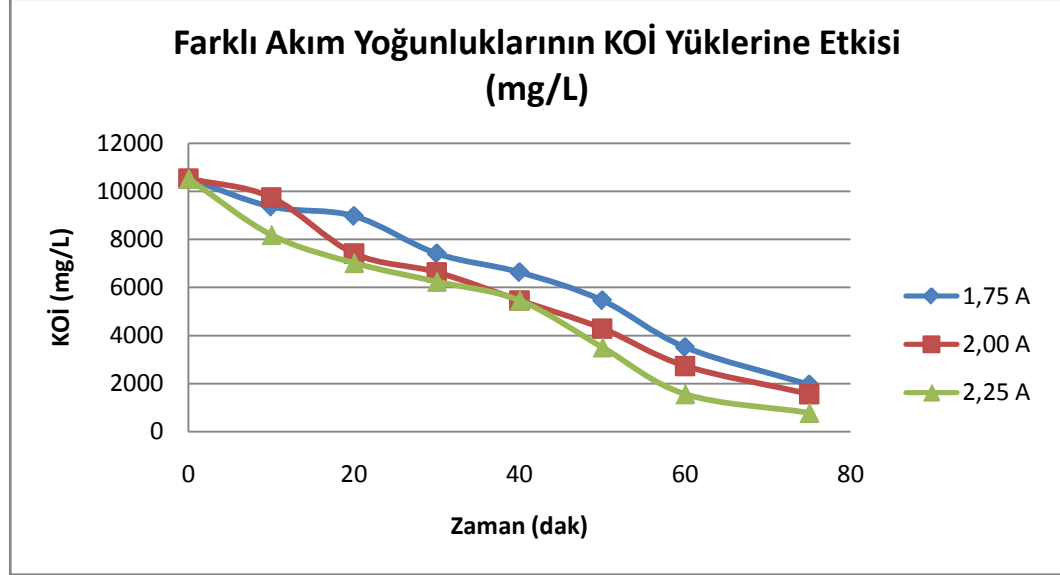


Şekil 6.28 Nano kaplamalı telmas elektrotlarla farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi

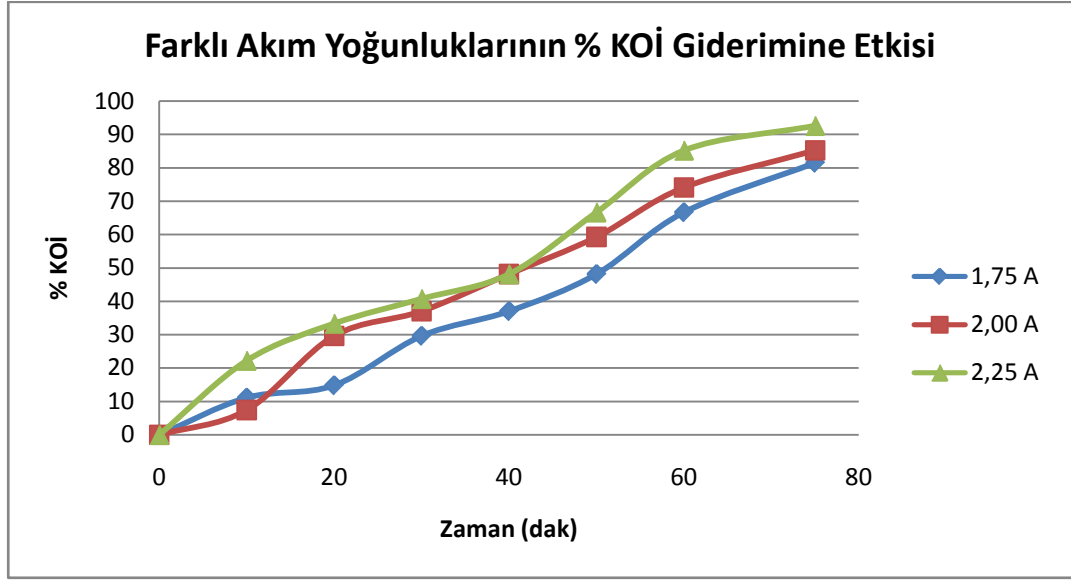
6.3.4. Nano kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH 9'da Akım Yoğunluklarının Etkisi

Yapılan deneyler sonucunda en uygun giderim veriminin gerçekleştiği pH ortamında (pH=9) farklı akım yoğunluklarında (1,75 A (43,75 mA/cm²); 2,00 A (50,00 mA/cm²); 2,25 A (56,25 mA/cm²)) ve farklı Na₂SO₄ (10mM Na₂SO₄; 100mM Na₂SO₄) derişimlerinde daha iyi giderim elde etmek amaçlanarak deneyler tekrar edilmiştir.

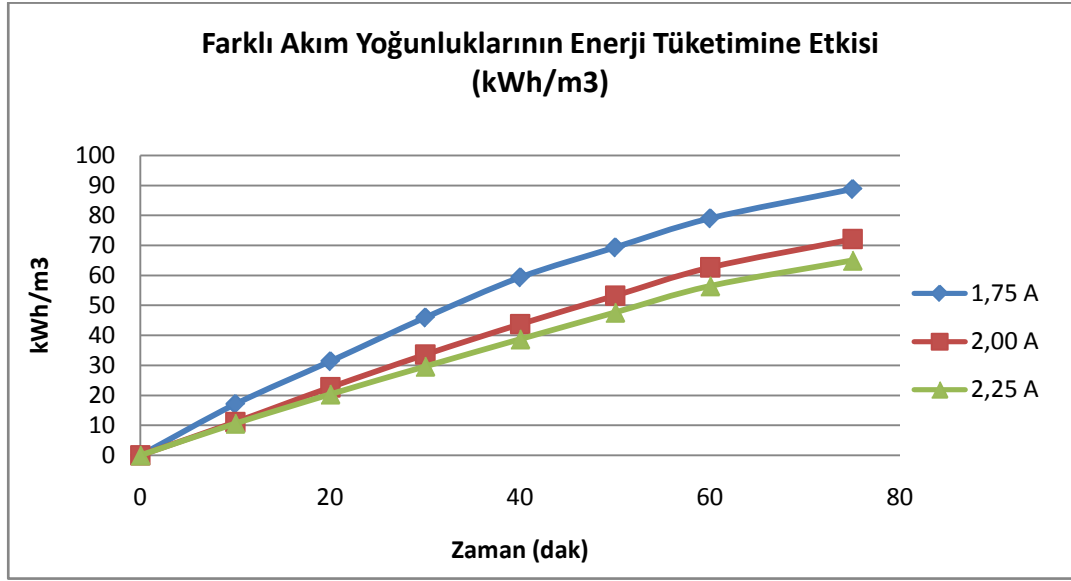
İlk olarak farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, KOİ giderimlerinin ve enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılmıştır. EK-I'de yer alan Tablo 24, Tablo 25 ve Tablo 26'da yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.29'da akım yoğunluğuna bağlı olarak zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.30'da KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.31'de enerji tüketimlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.29 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ yüklerine etkisi



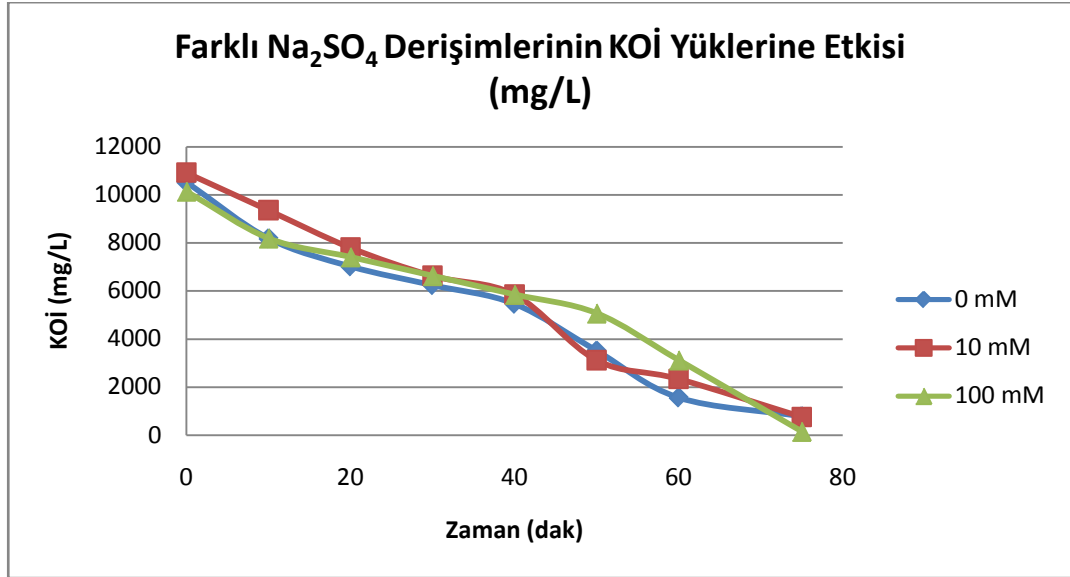
Şekil 6.30 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9’da farklı akım yoğunluklarının zamanla KOİ giderimine etkisi



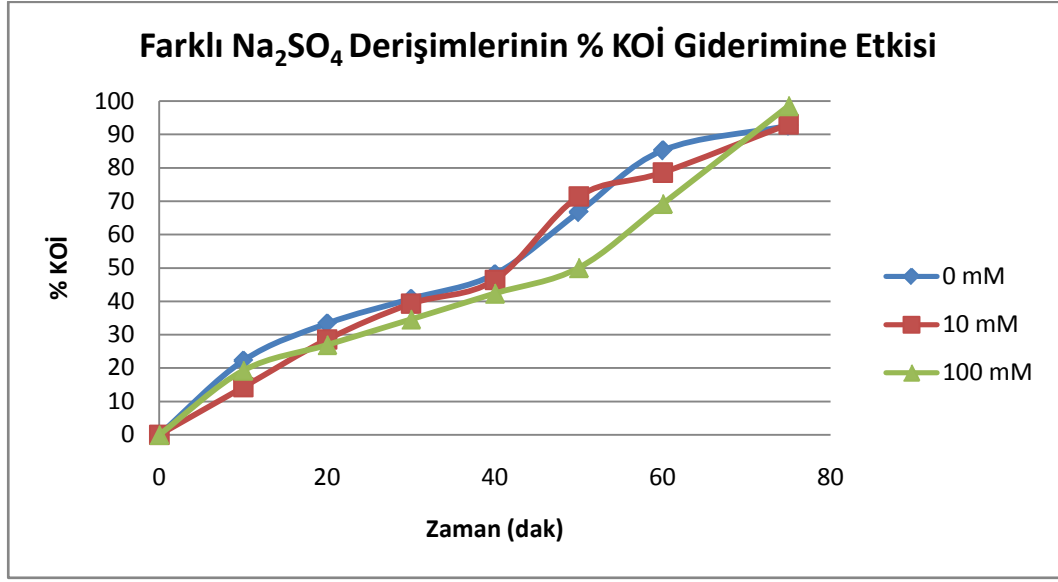
Şekil 6.31 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9’da farklı akım yoğunluklarının zamanla enerji tüketimine etkisi

6.3.5. Nano kaplamalı Elmas Elektrotlar Üzerinde pH 9'da Na_2SO_4 Derişimlerinin Etkisi

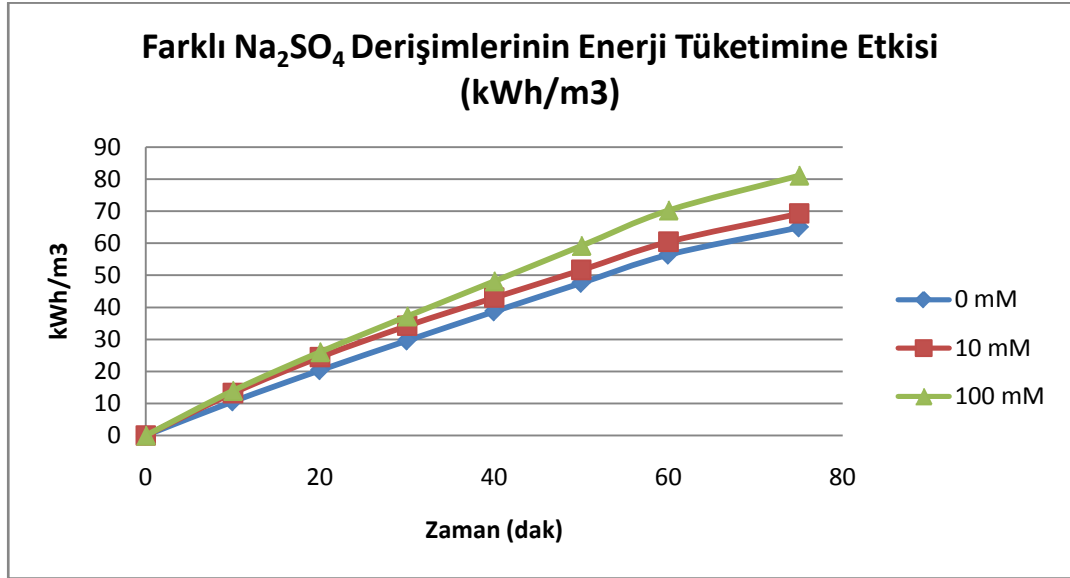
Yapılan deney tekrarları sonucunda en uygun akım değerin yine 2,25 A olduğu gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle en uygun akım değerinde farklı Na_2SO_4 ilaveleri ile (10mM Na_2SO_4 ; 10mM Na_2SO_4) zamana karşı mg/L cinsinden KOİ giderimi, % KOİ giderimi ve enerji tüketimi grafikleri çizilmiştir. EK-I'de yer alan Tablo 26, Tablo 27 ve Tablo 28'de yapılan deneysel çalışmanın verileri listelenmiştir. Şekil 6.32'de farklı Na_2SO_4 derişimlerinde zamana karşı KOİ yüklerinin, Şekil 6.33'te KOİ giderimlerinin, ve Şekil 6.34'te enerji tüketimlerinin değişimi karşılaştırılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.32 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9'da farklı Na_2SO_4 derişimlerinin zamanla KOİ yüklerine etkisi



Şekil 6.33 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9’da farklı Na₂SO₄ derişimlerinin KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.34 Nano kaplamalı elmas elektrotlarla pH 9’da farklı Na₂SO₄ derişimlerinin enerji tüketimine etkisi

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalardan sirke endüstrisi atıksuyundaki organik yükün elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden elektrokoagülasyon ve elektroyükseltgeme yöntemleriyle giderilebileceği kimyasal koagülasyon yönteminin ise yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Deneyde alınan sonuçlar ve hesaplanan parametreler aşağıda değerlendirilmiştir.

Deneyel çalışmalarda kullanılan sirke atıksuyunun başlangıç KOİ'si 10000mg/L'dir.

Kimyasal koagülasyon çalışmalarında farklı dozajlarda ve farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin sonucunda, en iyi bulanıklık giderimialüminyum sülfat için 75mg/L dozajda (Çizelge 6.1) , pH 7'de %41,82 (Çizelge 6.2) ; demir(III) klorür için ise 100mg/L dozajda (Çizelge 6.3), pH 9'da %30,77'dir (Çizelge 6.4).

Elektrokimyasal arıtım çalışmalarında düşük akım yoğunluklarından, yüksek akım yoğunluklarına kadar KOİ sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma ile elektrokimyasal koagülasyon çalışmalarında alüminyum elektrotlar için en iyi sonuçlar atıksuyun kendi pH'ında (pH=3,95), $I = 2A$ ($i = 20,0 \text{ mA/cm}^2$)'de, 10mg/L PAC ilavesinde gözlemlenmiş ve KOİ giderimi %90,91 olarak kaydedilmiştir (Ek 1, Tablo 13). Elektrokimyasal yükseltgeme için ise en iyi sonuçların $I = 2,25A$ ($i = 56,25 \text{ mA/cm}^2$)'de, pH=9'da, 100mM Na_2SO_4 derişiminde olduğu gözlemlenmiş ve KOİ giderimi %98,52 olarak kaydedilmiştir (Ek 1, Tablo 28). Ayrıca nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrotlarla yapılan elektroyükseltgeme çalışmalarının sonucunda SKKY'ye göre Çizelge 2.3'teki deşarj limitinin altında sonuç elde edilmiştir.

Elektrokimyasal arıtım sürecinde enerji tüketimini ele alacak olursak yapılan deneysel çalışmalarda zaman değerleri ve gerilimler arttıkça enerji tüketimi de artmıştır.

Tez ile sirke endüstrisi atıksuyunun giderimine etkili olabilecek birçok parametre incelenmiş, literatüre katkı sağlayacak veriler elde edilmiştir. Çalışma

sonucunda sirke endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden elektrokimyasal koagülasyon ve elektrokimyasal yükseltgeme yöntemleri ile arıtılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu yöntemlerin tek başına ya da hibrit olarak çalışılması ile çok daha yüksek verimlerde giderim sağlanabileceği söylenebilir.

Yapılan çalışmalar küçük ölçekli (laboratuvar ortamında) gerçekleştirilmiş olup bu çalışmaların pilot ölçekli ve daha büyük sistemlerde denenmesi bu çalışma sonucunda önerilebilir.

KAYNAKÇA

Akbaş, M., Cabaroğlu T. (2010), Ülkemizde Üretilen Bazı Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma, *Gıda Dergisi*, 35 (3): 183-188.

Amuda, O.S., Alade, A.(2006), Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater, *Desalination*,196:22-31.

Babaoğlu, C., Sarıtaş, G., Özer, T. (2006), “Elektrokimyasal Prosesler-Elektrokimyasal Artma”, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Barrera-Díaz, Carlos, Roa-Morales, Gabriela Ávila-Córdoba, Liliana, Pavón-Silva, Thelma, Bilyeu, Bryan(2006), Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (1), pp 34–38.

Çelik, A. (2011), Atıksularının Arıtma Alternatifleri, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Fil B. A., Boncukoğlu R., Yılmaz A. E., Bayar S. (2012), Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokimyasal Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları; *İğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.*, 2(2): 29-36.

Filibel, A. ve Büyükkamacı, M. (2002), Karasuyun Anaerobik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 67-77, Balıkesir.

Fu L, Cao L, Liu Y, Daoban Z. (2004), Molecular and Nanoscale Materials and Devices in Electronics. *Adv. Colloidal Interface Sci.*, 111: 133-157.

Gülcü, M. (2009), Sirke Üretim Tekniği, TC. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü; Tekirdağ.

İlhan, F., Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E., Gönüllü M. T. (2007), Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması, AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh. Bölümü, İstanbul.

İnan, H., Şimşek H., Karpuzcu, M. ve Domigla, A. (2002), Elektrokimyasal Yöntemler ile Zeytin Yağı Endüstrisi Karasuyun Arıtılabilirliği, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 165-178, Balıkesir.

Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N. Vekarvouni, G. (1997), Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of An Electrolysis System, Bioresource Technology, 61, 163-170.

Justin, Zupancic Maja, Vrhovsek, Danije, Stuhlbacher, Arnold, Bulc, Tjasa Griessler; Treatment of wastewater in hybrid constructed wetland from the production of vinegar and packaging of detergents, Desalination Vol. 246, 100-109.

Kargı, F., Arıkan, S. (2009), Electro-Hydrolysis of Vinegar Fermentation Wastewater for Hydrogen Gas Production Using Different Types of Electrodes, J. Environ. Eng., 881-886, (2013)

Kırlaroğlu, M. (2008), Tekstil Atıksularının Farklı Güç Kaynakları Kullanılarak Elektrokimyasal Arıtımında Optimum Şartların Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Kuzma J, Priest S. (2010), Nanotechnology, Risk and Oversight: learning lessons from related emerging technologies, Risk Anal, 30 (11): 1688-98.

Lucas, M. S., Pores, J. A., Puma, C. L. (2010), "Seperation and Purification Technology", Volume 72, Issue 3, pp. 235-241.

MEGEP (2008), Kimya Teknolojisi, Su arıtma, Ankara.

Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. ve Cocke, D.L. (2001), Elektrocoagulation (EC) – Science and Applications, Journal of Hazardous Materials, B84, 29-41.

Özdemir, K. (2005), Meyvesuyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004).

Solieri, L., Giudici, P.(2009), Vinegar of the world, Springer-Verlag,.

Şanlı, N. (2006), Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, T.C. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

Thrall JH. (2004), Nanotechnology and medicine. Radiology, 230: 315-8.

Yavuz, Y. (2004), Fenolün Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Giderimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 18-20, Eskişehir.

Yavuz, Y., Öcal, E., Koparal, A.S., Öğütveren, Ü.B. (2011), Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, DOI: 10.1002/jctb.2607.

Ek 1 . Tablolar

Tablo 1I = 1.75A (i = 17,5 mA/cm²); pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	8,8	9360,00	0,00	0,00
10	7	7488,00	20,00	5,10
20	6,3	7142,40	23,69	9,70
30	6,2	6552,00	30,00	14,22
40	7,1	6249,60	33,23	19,40
50	8,1	5616,00	40,00	25,30
60	8,6	5356,00	42,78	31,57
75	12,8	4680,00	50,00	40,91

Tablo 2 I = 2A (i = 20 mA/cm²); pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	6,2	9360,00	0,00	0,00
10	5,1	7142,40	23,69	4,78
20	4,9	6249,60	33,23	9,38
30	5,6	5616,00	40,00	14,63
40	7,9	4680,00	50,00	22,03
50	10,8	3571,00	61,85	32,16
60	12,3	2678,40	71,38	43,69
75	12,8	1785,60	80,92	55,69

Tablo3I = 2,25A (i = 22,5 mA/cm²); pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	11,5	9915,00	0,00	0,00
10	8,5	9360,00	5,60	7,08
20	8	8812,80	11,12	13,75
30	9,1	7488,00	24,48	21,33
40	11,9	6854,40	30,87	31,25
50	13,6	5875,20	40,74	42,58
60	14,6	3916,80	60,50	54,75
75	12,3	2937,60	70,37	65,00

Tablo4I = 2A (i = 20 mA/cm²); pH=7

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	26,4	9820,80	0,00	0,00
10	13,1	8928,00	9,09	10,92
20	12,1	8035,20	18,18	21,00
30	11,2	7568,00	22,94	30,33
40	9,9	7142,40	27,27	38,58
50	9,1	6249,60	36,36	46,17
60	7,9	5568,00	43,30	52,75
75	7,5	5356,80	45,45	59,00

Tablo5I = 2A (i = 20 mA/cm²); pH=9

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	11,4	9360,00	0,00	0,00
10	10,2	8035,20	14,15	8,50
20	10,7	7568,00	19,15	17,42
30	11	7142,40	23,69	26,58
40	11,8	6249,60	33,23	36,42
50	10,6	6249,60	33,23	45,25
60	10,9	6249,60	33,23	54,33
75	11	5568,00	40,51	63,50

Tablo6I = 2A (i = 20 mA/cm²); 5mM Na₂SO₄; pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	4,9	9796,00	0,00	0,00
10	4,2	9360,00	4,45	3,50
20	4,3	8816,40	10,00	7,08
30	4,4	7836,80	20,00	10,75
40	4,8	7142,40	27,09	14,75
50	5,8	6857,20	30,00	19,58
60	7,7	6249,60	36,20	26,00
75	12,8	5877,60	40,00	36,67

Tablo7I = 2A (i = 20 mA/cm²); 10mM Na₂SO₄;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	5,4	9796,00	0,00	0,00
10	4,2	8816,40	10,00	3,50
20	4,0	7836,80	20,00	6,83
30	4,0	6857,20	30,00	10,17
40	4,2	5877,60	40,00	13,67
50	4,3	4898,00	50,00	17,25
60	4,3	4680,00	52,23	20,83
75	4,4	3918,40	60,00	24,50

Tablo8I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 5mg/L kerafloc;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	14,0	9730,34	0,00	0,00
10	11,5	9035,31	7,14	10,78
20	11,8	7645,26	21,43	21,84
30	12,8	5907,70	39,29	33,84
40	12,3	4865,17	50,00	45,38
50	11,6	2432,58	75,00	56,25
60	12,1	1737,56	82,14	67,59
75	11,2	1042,54	89,29	78,09

Tablo9I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 10mg/L kerafloc;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	6,2	10077,85	0,00	0,00
10	5,9	8687,80	13,79	5,53
20	5,4	6950,24	31,03	10,59
30	6,3	5560,19	44,83	16,50
40	7,8	4865,17	51,72	23,81
50	8,2	3822,63	62,07	31,50
60	11,4	2085,07	79,31	42,19
75	12,1	1737,56	82,76	53,53

Tablo10I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 15mg/L kerafloc;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	13,5	9730,34	0,00	0,00
10	12,7	8340,29	14,29	11,91
20	15,5	5560,19	42,86	26,44
30	12,0	4170,14	57,14	37,69
40	12,7	3475,12	64,29	49,59
50	13,2	2432,58	75,00	61,97
60	12,4	1390,05	85,71	73,59
75	10,9	1042,54	89,29	83,81

Tablo11I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 20mg/L kerafloc;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	8,7	9730,34	0,00	0,00
10	7,3	8687,80	10,71	6,84
20	7,6	7297,75	25,00	13,97
30	8,9	5907,70	39,29	22,31
40	12,8	5212,68	46,43	34,31
50	14,2	3822,63	60,71	47,63
60	11,2	2432,58	75,00	58,13
75	11,6	2085,07	78,57	69,00

Tablo12I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 7,5mg/L PAC;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	7,4	9915,84	0,00	0,00
10	6,8	8112,96	18,18	5,67
20	6,2	7211,52	27,27	10,83
30	6,7	6310,08	36,36	16,42
40	9,3	5560,19	43,93	24,17
50	8,6	4170,14	57,94	31,33
60	11,6	2704,32	72,73	41,00
75	11,7	1802,88	81,82	50,75

Tablo13I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 10mg/L PAC; pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	6,7	9915,84	0,00	0,00
10	5,3	7211,52	27,27	4,42
20	5,1	6310,08	36,36	8,67
30	5,8	5408,64	45,45	13,50
40	6,5	3605,76	63,64	18,92
50	8,5	2704,32	72,73	26,00
60	8,6	1802,88	81,82	33,17
75	11,1	901,44	90,91	42,42

Tablo14I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 20mg/L PAC;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	7,0	9915,84	0,00	0,00
10	5,2	9014,40	9,09	4,33
20	5,3	8112,96	18,18	8,75
30	5,5	7211,52	27,27	13,33
40	6,8	6310,08	36,36	19,00
50	8,7	5408,64	45,45	26,25
60	11,3	4507,20	54,55	35,67
75	12,6	2704,32	72,73	46,17

Tablo15I = 2A (i = 20,0 mA/cm²); 30mg/L PAC;pH=3,95 (atıksuyun kendi pH'ı)

Zaman (dak)	Gerilim	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	7,2	9915,84	0,00	0,00
10	5,4	9035,31	8,88	4,50
20	5,0	8340,29	15,89	8,67
30	5,6	7645,26	22,90	13,33
40	6,3	6950,24	29,91	18,58
50	8,2	5760,19	41,91	25,42
60	8,1	4865,17	50,94	32,17
75	11,8	3605,76	63,64	42,00

Tablo16I= 1,75A (i = 43,75mA/cm²); pH=3,86

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	26,7	9730,34	0,00	0,00
10	22,4	6602,73	32,14	16,33
20	19,3	4865,17	50,00	30,41
30	17,6	4170,14	57,14	43,24
40	16,5	3822,63	60,71	55,27
50	15,8	3475,12	64,29	66,79
60	15,8	2780,10	71,43	78,31
75	16,1	2780,10	71,43	90,05

Tablo17I = 2,00A (i = 50,0 mA/cm²); pH=3,86

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	30,8	9730,34	0,00	0,00
10	25,1	8687,80	10,71	20,92
20	21,0	8340,29	14,29	38,42
30	19,3	7992,78	17,86	54,50
40	18,5	6950,24	28,57	69,92
50	18,4	5560,19	42,86	85,25
60	18,0	3475,12	64,29	100,25
75	17,9	2432,58	75,00	115,17

Tablo18I= 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); pH=3,86

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	25,6	10077,85	0,00	0,00
10	22,1	8340,29	17,24	20,72
20	20,8	6602,73	34,48	40,22
30	19,3	5560,19	44,83	58,31
40	18,9	4865,17	51,72	76,03
50	18,6	3822,63	62,07	93,47
60	19,0	3275,12	67,50	111,28
75	18,9	2085,07	79,31	129,00

Tablo19I = 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); 10mM Na₂SO₄; pH=3,86

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	26,0	9730,34	0,00	0,00
10	15,9	7297,75	25,00	14,91
20	13,8	6602,73	32,14	27,84
30	14,4	5907,70	39,29	41,34
40	14,3	4517,66	53,57	54,75
50	13,4	3822,63	60,71	67,31
60	12,9	3127,61	67,86	79,41
75	12,9	2780,10	71,43	91,50

Tablo20I= 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); 100mM Na₂SO₄; pH=3,86

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	10,7	10425,00	0,00	0,00
10	9,6	8687,80	16,66	9,00
20	8,8	8340,29	20,00	17,25
30	8,2	6602,73	36,66	24,94
40	8,5	5907,70	43,33	32,91
50	8,0	4865,17	53,33	40,41
60	7,9	3475,12	66,67	47,81
75	8,0	2085,07	80,00	55,31

Tablo 21I= 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); 100mM Na₂SO₄; pH=5

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	9,0	10077,85	0,00	0,00
10	8,5	8340,29	17,24	7,97
20	8,3	6602,73	34,48	15,75
30	7,8	5560,19	44,83	23,06
40	7,5	4865,17	51,72	30,09
50	7,4	3475,12	65,52	37,03
60	7,0	2780,10	72,41	43,59
75	7,1	1737,56	82,76	50,25

Tablo 22I= 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); 100mM Na₂SO₄; pH=7

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	9,1	9730,34	0,00	0,00
10	8,2	7645,26	21,43	7,69
20	8,1	6602,73	32,14	15,28
30	7,8	6255,22	35,71	22,59
40	7,6	5560,19	42,86	29,72
50	7,7	4865,17	50,00	36,94
60	7,6	3127,61	67,86	44,06
75	7,5	1737,56	82,14	51,09

Tablo23I = 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); 100mM Na₂SO₄; pH=9

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	9,3	10077,85	0,00	0,00
10	8,7	8687,80	13,79	8,16
20	8,4	6950,24	31,03	16,03
30	7,9	4865,17	51,72	23,44
40	7,9	3475,12	65,52	30,84
50	7,8	2085,07	79,31	38,16
60	7,7	1390,05	86,21	45,38
75	7,3	695,02	93,10	52,22

Tablo 24I = 1,75A (i = 43,75 mA/cm²); pH=9

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	26,7	10540,80	0,00	0,00
10	23,4	9369,60	11,11	17,06
20	19,6	8979,20	14,81	31,35
30	20,0	7417,60	29,63	45,94
40	18,4	6636,80	37,04	59,35
50	13,7	5465,60	48,15	69,34
60	13,3	3513,60	66,67	79,04
75	13,4	1952,00	81,48	88,81

Tablo25I = 2,00A (i = 50,0 mA/cm²); pH=9

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	15,3	10540,80	0,00	0,00
10	13,3	9760,00	7,41	11,08
20	13,9	7417,60	29,63	22,67
30	13,1	6636,80	37,04	33,58
40	12,2	5465,60	48,15	43,75
50	11,4	4294,40	59,26	53,25
60	11,3	2732,80	74,07	62,67
75	11,3	1561,60	85,19	72,08

Tablo26I= 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); pH=9

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	15,6	10540,80	0,00	0,00
10	11,3	8198,40	22,22	10,59
20	10,4	7027,20	33,33	20,34
30	9,9	6246,40	40,74	29,63
40	9,7	5465,60	48,15	38,72
50	9,5	3513,60	66,67	47,63
60	9,4	1561,60	85,19	56,44
75	9,1	780,80	92,59	64,97

Tablo 27I = 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); pH=9; 10mM Na₂SO₄

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,0	10931,20	0,00	0,00
10	14,1	9369,60	14,29	13,22
20	12,0	7808,00	28,57	24,47
30	10,4	6636,80	39,29	34,22
40	9,4	5856,00	46,43	43,03
50	9,2	3123,20	71,43	51,66
60	9,4	2342,40	78,57	60,47
75	9,4	760,00	93,05	69,28

Tablo 28I = 2,25A (i = 56,25 mA/cm²); pH=9; 100mM Na₂SO₄

Zaman (dak)	Gerilim(V)	KOİ (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	21,7	10150,40	0,00	0,00
10	14,9	8198,40	19,23	13,97
20	12,9	7417,60	26,92	26,06
30	11,9	6636,80	34,62	37,22
40	11,7	5856,00	42,31	48,19
50	11,8	5075,20	50,00	59,25
60	11,8	3123,20	69,23	70,31
75	11,6	150,00	98,52	81,19