

**MEYVESUYU FABRİKASI ATIKSULARININ  
ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI**

**ELECTROCHEMICAL TREATMENT  
OF  
FRUIT-JUICE FACTORY WASTEWATER**

**KORAY ÖZDEMİR**

Hacettepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
**Prof. Dr. Ayla Çalimli**

Üye :.....  
**Prof. Dr. Tülay Durusoy**

Üye (Danışman) :.....  
**Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç**

ONAY

Bu tez ...../...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../2005

Prof.Dr. Ahmet R. ÖZDURAL  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

# MEYVESUYU FABRİKASI ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI

**Koray ÖZDEMİR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

## ÖZ

Bu çalışmada, endüstriyel meyvesuyu üretiminde ortaya çıkan atıksuya elektrokimyasal oksidasyon uygulanarak alternatif bir arıtım prosesinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Meyvesuyu atıksuyu içerdiği yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (3000-5000 g/L) nedeniyle alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılması gereken bir atıksudur. Bu çalışma ile meyvesuyu atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtımı literatürde ilk defa denenmiştir.

Atıksuyun iletkenliğini arttırmak için ek elektrolit olarak NaCl kullanılmış; kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin yüksek olmasından dolayı elektrot olarak demir seçilmiştir. Potansiyel farkı, kirlilik yükü ve elektrolit derişimi sistem parametreleri Design Expert 6.0 programının önerisi doğrultusunda değiştirilmiş ve deneysel optimizasyon için Cevap-Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Optimizasyon olarak % KOİ giderimi ve KOİ giderim ilk hızının maksimizasyonu hedeflenmiştir. 25°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen optimizasyon işleminde kirlilik yükü maksimize, elektrolit derişimi minimize edilmiş; potansiyel farkı değer aralığında bırakılmıştır. En hızlı arıtımın hedeflendiği optimizasyonda 12V potansiyel farkı, % 100 kirlilik yükü ve 5,95 g/L elektrolit derişimi optimum koşullar olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda teorik olarak %28.578 'lik, pratikte sınıandığında ise % 25,43'lük bir KOİ giderimi elde edilmiş, buna karşın çalışılan aralıkta maksimum koşullarda en yüksek % KOİ giderimi % 64,50 olarak bulunmuştur. 25°C reaksiyon sıcaklığında %10 - %100 kirlilik yükü aralığında gerçekleşen deneylerde elektrokimyasal reaksiyonun derecesi (n) 0.60, özgül hız sabiti  $1,238 \text{ mg}^{0,60} / \text{L}^{0,60}$ -dak olarak bulunmuştur. Ortam sıcaklığı 25°C - 45°C arasında değiştirilerek reaksiyonun aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Arrhenius sabiti (A) hesaplanmış ve sırasıyla 10.083 kJ/mol ve  $75.166 \text{ mg}^{0,60}/\text{L}^{0,60}$ -dak olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada optimum reaksiyon koşullarındaki sistemin enerji giderimi deneysel olarak  $33.64 \text{ kWsaat/kgKOİ}_{\text{giderim}}$  olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar meyvesuyu atıksuyunun elektokimyasal olarak arıtım prosesinin yüksek verimiyle ekonomik ve uygulanabilir olduğunu ve halen kullanılmakta olan sistemlere alternatif olabileceğini göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** Elektrokimyasal atıksu arıtımı, Meyvesuyu atıksuyu, Optimizasyon, İstatistiksel deney tasarımı, Yüzey-cevap yöntemi, Reaksiyon kinetiği, Arrhenius eşitliği.

Danışman: Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF FRUIT-JUICE INDUSTRY WASTEWATER:**

**Koray ÖZDEMİR**

## Chemical Engineering Section

### ABSTRACT

The aim of this study was to develop a suitable and economical alternative treatment method for the wastewater produced in the fruit-juice industry using electrochemical oxidation. Fruit-juice wastewater having high chemical oxygen demand (3000-5000 mg/L) must be treated before discharging to the receiving waterways. The treatment of fruit-juice wastewater by electrochemical oxidation has been done first in literature with this study.

In order to increase the conductivity, NaCl was added as electrolyte. By doing preliminary experiments with high treatment efficiency iron was determined as the electrode. The experiments were performed according to the data that have been given out from the Design-Expert 6.0 software and response surface methodology (RSM). The optimization was done using the same methodology. The optimum conditions were % 100 waste concentration, 12 V potential difference, and 5.95 g/L electrolyte concentration. Under optimized conditions, COD removal was 28.578 % theoretically and 25.43 % experimental. In addition highest COD removal through the runs were found as 64.50 %.

At the optimum conditions concentration and temperature analysis experiments were worked out to identify the overall kinetics of the treatment, and Arrhenius equation. Performing concentration experiments from 10 % to 100 % waste concentration, the reaction order (n) was determined as 0.60 at 25°C reaction temperature while the specific reaction constant (k) was found as  $2.51658 \text{ mg}^{0.6}/\text{L}^{0.6} \text{ min}$  for the electrochemical treatment of fruit-juice wastewater. By changing the reaction temperature between 25° and 45° the activation energy (Ea) and the Arrhenius constant (A) of the reaction were calculated as 10.083 kJ/mol and  $75.166 \text{ mg}^{0.6} / \text{L}^{0.6} \text{ min}$ , respectively. Also in the study, the experimental energy consumption at the optimum reaction conditions was calculated as 33.64 kWh / kgCOD<sub>removal</sub>.

Outcome of this study reveals the applicability and high-performance of electrochemical treatment of fruit-juice wastewater as a feasible alternative method to present conventional solutions.

**Keywords:** Electrochemical wastewater treatment, Fruit-juice wastewater, Industrial wastewater treatment, Optimization, Statistical experiment design, Response-surface methodology, Reaction kinetics, Arrhenius equation.

Advisor: Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Chemical Engineering Section

## **TEŞEKKÜR**

Her zaman ve her konuda benden yardımını esirgemeyip beni yüreklendiren, bilimsel çalışma hayatımın kapısını aralayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç'a,

Çalışmalarım boyunca sürekli desteğini ve yardımını aldığım, aynı laboratuvarı paylaştığım için onur duyduğum sevgili dostum Araştırma Görevlisi Osman Okur'a,

Elektrokimya bilimini bana tanıtan ve sevmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Gerson Gregor Borovsky'ye,

Tez çalışmam esnasında bana yardımcı olan Halil İbrahim Ülgey'e, Enver Arslan'a ve diğer tüm Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına,

Yüksek Lisans başlarken beni yüreklendiren, en başından beri dayanışma ve yardımlarını benden esirgemeyen Ulaş Bağcı'ya, Uğur Sağlam'a, Ender Veli Karagin'e, Mustafa Şener'e ve Erol Yıldırım'a,

Çalışmalarım boyunca desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım Kadir Utku Özen'e, Aziz Yılmazbeyhan'a, Zafer Yalaz Yalçın'a, Şeniz Ünalın'a, Elif Erdal'a,

Yaşamım boyunca verdiğim tüm kararlarda beni sabırla destekleyen, attığım her adımda yanımda olup benimle gurur duyan ve bu uğraşta en az benim kadar heyecan duyan sevgili annem Leyla Özdemir'e, babam Nurettin Özdemir'e, ablam Hülya Özdemir'e, ağabeyim Sanlı Özdemir'e, ablam Tülay Karayeğen'e,

*Teşekkür Ederim.*

## **İÇİNDEKİLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZ</b> .....	i

<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL BİLGİLER</b> .....	2
2.1. Çevre kirliliği.....	2
2.1.1. Yasal düzenlemeler.....	3
2.2. Meyvesuyu teknolojisi.....	5
2.3. Meyvesuyu atıksuyu içeriğindeki kimyasallar.....	6
2.4. Meyvesuyu atıksularının arıtılması.....	9
2.5. Elektrokimya.....	9
2.5.1 Elektrolitik hücre.....	10
2.5.2. Elektrot reaksiyonları.....	10
2.5.3 Elektrolit reaksiyonları. ....	12
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ ( devamı)</b>	
2.5.4. Ayrışma gerilimi.....	13

2.5.5. Elektrot kinetiğii.....	14
2.5.6. Elektrot proseslerinde taşınım.....	14
2.5.7. Adsorsiyon. ....	15
2.5.8. Organik moleküllerin elektrokimyası.....	15
2.6. Elektrokimyasal atıksu arıtımı.....	16
2.7. Elektrokimyasal arıtım metotları.....	17
2.7.1. Elektrokoagölasyon.....	17
2.7.2. Elektroflotasyon.....	18
2.7.3. Elektrooksidasyon.....	19
2.7.4. Elektroflokölasyon.....	20
2.7.5. Elektrostatik çöktürme.....	20
2.7.6. Elektrokimyasal sterilizasyon.....	21
2.7.7. Elektrofiltrasyon.....	21
2.7.8. Elektrodializ.....	21
2.8. Deneysel sistemlerin tasarlanması ve optimizasyonu.....	22
2.8.1. Cevap-yüzey metodu.....	22
2.8.2. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirilmesi.....	23
2.8.3. Deneysel tasarım.....	23
2.8.4. Sayısal optimizasyon.....	24

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

2.8.5. Ağırlık oranı.....	24
2.8.6. Cevap-yüzey yönteminde modelin belirlenmesi.....	25
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>25</b>
3.1. Deneylerin planlanması.....	25
3.2. Deney Sistemi.....	30
3.3. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	32
3.4. Analizler.....	32
3.4.1. pH analizleri.....	33
3.4.2. Bulanıklık analizleri.....	33
3.4.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri.....	33
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>33</b>
4.1. Sentetik (simüle) atıksuyun hazırlanması.....	33
4.2. Karıştırma hızının belirlenmesi.....	35
4.3. Elektrolit cinsinin belirlenmesi.....	35
4.4. Uygun elektrot cinsinin belirlenmesi .....	35
4.5. Deney sonuçları .....	38
4.6. Deney sonuçlarının optimizasyonu.....	39
4.7. Potansiyel farkının etkisi.....	43
4.8. Elektrolit derişiminin etkisi .....	46
4.9. Kirlilik yükünün etkisi .....	49

## **İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)**

4.10 İşletim parametrelerinin çoklu etkilerinin incelenmesi.....	51
4.10.1. Elektrolit derişimi ve kirlilik yükünün etkisi.....	51
4.10.2. Potansiyel farkı ve elektrolit derişiminin etkisi.....	52
4.10.3. Kirlilik yükü ve potansiyel farkının etkisi.....	54
4.11. Enerji giderleri.....	55
4.12. Reaksiyon kinetiğinin ve derecesinin belirlenmesi.....	61
4.13. Reaksiyon sıcaklığının etkisi ve Arrhenius eşitliğı sabitlerinin belirlenmesi.....	63
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>68</b>
<b>EKLER DİZİNİ.....</b>	<b>81</b>

## **ŞEKİLLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.1. Deney sisteminin şematik görünümü.....	30
Şekil 3.2. Deney sisteminin fotoğrafı .....	31
Şekil 4.1. Zamana bağlı olarak % KOİ gideriminin üç farklı elektrotta değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel farkı, 25 g/L elektrolit derişimi).....	36
Şekil 4.2. % Bulanıklık değerlerinin zamana göre üç farklı elektrotta değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel farkı, 25 g/L elektrolit derişimi).....	36
Şekil 4.3. Reaksiyon ortamı pH değerlerinin zaman göre üç farklı elektrotta değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel fark, 25 g/L elektrolit derişimi).....	37
Şekil 4.4. % KOİ giderimine ait deneysel sonuçların yaklaşım fonksiyonuna karşı grafiği.....	40
Şekil 4.5. KOİ giderim ilk hızına ait deneysel sonuçlar ile yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların karşılaştırılması .....	42
Şekil 4.6. Design-Expert 6.0 programının önerdiği optimum koşullarının uygulandığı test deneyi (25 <sup>0</sup> C, % 100 kirlilik yükü, 12 volt potansiyel farkı, 5.95 g/L elektrolit derişimi) .....	43
Şekil 4.7. % KOİ gideriminin potansiyel farkına göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi).....	44
Şekil 4.8. Bulanıklığın potansiyel farkına göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi).....	45

## ŞEKİLLER DİZİNİ ( devam ediyor)

Şekil 4.9.	pH değerlerinin potansiyel farkına göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi).....	46
Şekil 4.10.	% KOİ gideriminin elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı).....	47
Şekil 4.11.	Bulanıklığın ortam elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı).....	48
Şekil 4.12.	pH değerlerinin elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı).....	48
Şekil 4.13.	% KOİ gideriminin kirlilik yüküne göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı).....	49
Şekil 4.14.	Bulanıklığın kirlilik yüküne bağlı olarak değişimi (25 <sup>0</sup> C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı).....	50
Şekil 4.15.	pH değerlerinin kirlilik yüküne bağlı olarak değişimi (25 <sup>0</sup> C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı).....	50
Şekil 4.16.	% KOİ gideriminin % kirlilik yüküne ve elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, 12 volt potansiyel farkı).....	51
Şekil 4.17.	KOİ giderimi ilk hızının % kirlilik yüküne ve elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, 12 volt potansiyel farkı).....	52
Şekil 4.18.	Potansiyel farkı ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi(25 <sup>0</sup> C, % 100 kirlilik yükü).....	53
Şekil 4.19.	KOİ giderim ilk hızının potansiyel farkına ve elektrolit derişimine göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 100 kirlilik yükü).....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ ( devam ediyor)

Şekil 4.20. KOİ gideriminin potansiyel farkına ve kirlilik yüküne göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, 5.95 g/L elektrolit derişimi).....	54
Şekil 4.21. KOİ giderim ilk hızının potansiyel farka ve kirlilik yüküne göre değişimi (25 <sup>0</sup> C, 5.95 g/L elektrolit derişimi).....	54
Şekil 4.22. Harcanan enerji/giderilen KOİ değerlerinde yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırılması (25 <sup>0</sup> C).....	57
Şekil 4.23. Kirlilik Yükü ve elektrolit derişiminin giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25 <sup>0</sup> C, 12 V potansiyel farkı).....	59
Şekil 4.24. Potansiyel fark ve elektrolit derişiminin giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25 <sup>0</sup> C, % 100 kirlilik yükü).....	60
Şekil 4.25. Kirlilik Yükü ve potansiyel farkın giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25 <sup>0</sup> C, 5.95 g/L elektrolit derişimi).....	60
Şekil 4.26. $\ln(-d(KOİ)/dt)$ değerlerinin $\ln(KOİ)$ değerlerine bağlı grafiği (25 <sup>0</sup> C, 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı).....	62
Şekil 4.27. $\ln k$ değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiği (% 100 kirlilik yükü, 12 V potansiyel farkı, 5.95 g/L elektrolit derişimi).....	64
Şekil Ek-1.1. KOİ (g/L) değerlerine karşılık absorbands değerleri kalibrasyon doğrusu.....	83
Şekil Ek-2.1. KOİ'nin zamana bağlı değişimi (25 <sup>0</sup> C, % 100 kirlilik yükü, 12 volt potansiyel fark, 5.95 g/L elektrolit derişim).....	84

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Meyvesuyu atıksuyu alıcı ortam deşarj standartları.....	5
Çizelge 2.2. Meyvesuyu atıksuyu kirlilik değerleri .....	6
Çizelge 2.3. Üç değişkenli “Merkezi Kompozit” tasarımının matematiksel ifadesi.....	23
Çizelge 3.1. Design-Expert 6.0 programında kullanılan bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları.....	28
Çizelge 3.2. Design-Expert 6.0 tarafından merkezi kompozit tasarımda yapılması önerilen deneyler.....	29
Çizelge 4.1. Tokat Dimes fabrikası orijinal meyvesuyu üretimi atıksu kirlilik değerleri.....	34
.	
Çizelge 4.2. Piyasada satılan DİMES marka meyvesularının KOİ içeriği.....	34
Çizelge 4.3. Design-Expert 6.0 tarafından planlanan deney seti ve sonuçları.....	38
Çizelge 4.4. % KOİ giderimine ait deneysel sonuçlar ile programın önerdiği yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların karşılaştırılması...	40
Çizelge 4.5. KOİ giderim ilk hızına ait deneysel sonuçlar ile yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların karşılaştırılması.....	41
Çizelge 4.6. Farklı önceliklerle Design-Expert 6.0 ın önerdiği optimum koşullar(25°C).....	42

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam Ediyor)

Çizelge 4.7	Giderilen KOİ ye göre harcanan enerji değerleri (25 <sup>0</sup> C)	56
Çizelge 4.8	Giderilen KOİ başına harcanan enerjinin deneysel sonuçları ile programın önerdiği yaklaşım fonksiyonuna ait sonuçlar (25 <sup>0</sup> C).....	57
Çizelge 4.9	Farklı önceliklerle Design-Expert 6.0 programı tarafından önerilen optimum koşullar (25 <sup>0</sup> C).....	58
Çizelge 4.10.	Optimum koşullarda gerçekleştirilen konsantrasyon deneylerindeki % KOİ giderimleri (25 <sup>0</sup> C, 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı).....	62
Çizelge 4.11.	Optimum koşullarda gerçekleştirilen sıcaklık deneylerindeki arıtım verimleri, k ve R <sup>2</sup> değerleri...( % 100 kirlilik yükü, 12 V potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi).....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti, mg/L-saat
A	Amper
AKM	Askıda katı madde, mg/L
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı, mg/L
CYY	Cevap yüzey yöntemi
$C_i$	i bileşeninin molar derişimi, mol/m <sup>3</sup>
$C_{(t)}$	t zamanındaki derişim, mol/ m <sup>3</sup>
$C_0$	Başlangıç derişimi, mol/m <sup>3</sup>
cm	Santimetre
D	Kütle difüzyonu (m <sup>2</sup> /saat)
dak	Dakika
DC	Doğru akım
$d_i$	i bileşeninin kütle difüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> /saat)
DPT	Devlet planlama teşkilatı
e <sup>-</sup>	Elektron
$E_a$	Aktivasyon enerjisi, kj/mol
ED	Elektrolit derişimi, g/L
F	Faraday sabiti, 96487 coulomb/mol
g	Gram
I	Akım, A
i	Akım yoğunluğu, A cm <sup>-2</sup>
J	Malzeme akısı, (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

$J_{ind}$	İndirgenen malzeme akısı, ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$J_{yük}$	Yükseltgenen malzeme akısı, ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
k	Reaksiyon hız sabiti
kg	Kilogram
$K_i$	İyonizasyon sabiti
kWsaat	Kilowatt saat
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
KY	Kirlilik yükü, %
L	Litre
L	Uyum göstermeyen sonuç değerleri
m	Elektrokimyasal olarak dönüşen kütle, mol
M	Mol kütle
M	Ardışık modeldeki fark karelerin toplamı
mg	Miligram
mm	Milimetre
$\mu\text{S}$	Mikro siemens
$N_i$	i bileşenin molar kütle akısı ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$ ),
Ntu	Bulanıklık birimi
n	Reaksiyon derecesi
n	Mol sayısı
PF	Potansiyel farkı, V
r	Tepkime hızı
R	Gaz sabiti, 8.3144 J/molK

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

$R^2$	Regrasyon katsayısı
T	Sıcaklık, °C
t	Zaman, s
TAKM	Toplam askıda katı madde, mg/L
UAKM	Uçucu askıda katı madde, mg/L
UOAKM	Uçucu olmayan askıda katı madde, mg/L
V	Volt
w	Elektrokimyasal olarak dönüşen kütle, g
$\beta_i$	Bağımlı değişken
°C	Santigrad derece
$\varepsilon^\circ$	Standart indirgenme potansiyeli, V

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda Türkiye’de ve dünyada nüfusun hızlı artışı ve gelişen endüstrileşme sonucunda çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliği her geçen gün artmakta, insan sağlığı ve doğal denge her geçen gün daha fazla tehdit altına girmektedir.

Çevre kirliliği; hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak bu kirlilikler içinde su kirliliği en büyük yeri almaktadır. Kirliliğin en önemli bölümlerinden birisini sanayi atık suları oluşturmaktadır. Bu atık suların arıtımı için uygulanan atıksu arıtım teknolojisinde: fiziksel işlemler, kimyasal oksidasyon prosesleri ve biyolojik arıtma prosesleri olmak üzere üç grup temel işlem ve proses vardır.

Uygulanan bu proseslerin birçoğunun karmaşık ve pahalı olması, yeterince arıtım verimi sağlayamamaları, biyolojik arıtımda mikroorganizmaların atıksuda bulunan toksik kimyasallar nedeniyle inhibisyona uğramaları yeni atıksu arıtım tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur. Günümüzde elektrokimyasal arıtım bu proseslere göre daha verimli, kolay, ucuz ve temiz bir alternatif oluşturmaktadır.

Daha henüz bir kaç alanda verimliliği sınanan ve ön çalışmaları yapılan elektrokimyasal yöntem daha sınırlı bir uygulama alanına sahiptir. Ancak diğer yöntemlere olan üstünlükleri nedeniyle bu yöntemin kısa zaman içinde geleceğin en çok kullanılan arıtım yöntemlerinden birine dönüşeceği tahmin edilmektedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda elektrokimyasal yöntemlerin avantajları; atık hacmini artırmaması, oda sıcaklığında verimli çalışması, seçmeli ayırmaya ve geri kazanmaya imkan tanınması, reaksiyonların kontrollü bir şekilde ilerletilebilmesi, enerji tüketimi açısından ucuz olması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunun engellenebilmesi olarak belirlenmiştir. Bu metodun en önemli dezavantajları ise reaktif elektrodun atıksu içine çözünebilmesi ve farklı oksitler oluşturabilmesi, ve yüksek arıtım verimi için iletkenliğin sürekli yüksek tutulmasının gerekliliğidir.

Meyvesuyu sanayi atıksuları dünyada her yıl yaklaşık 160 milyon ton olarak doğaya deşarj edilmektedir. Kullanılan arıtım yöntemlerinin pahalı olması nedeniyle dünya

apında bu atıksuların yarısından fazlasının arıtılmadan doğaya verildiği bilinmektedir. Yakın bir gelecekte temiz su kaynaklarının insanlığın gereksinimine yetmeyecek düzeyde sınırlı kalacağı dūşünüldüęünde meyvesuyu sanayi atıksularının arıtılmasının önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Bu alışma ayrıca meyvesuyu sanayi atıksularına karakteristik olarak benzer atıksular üreten meyve-sebze işleme, konserve, salça vs sanayi atıksularının alternatif arıtımına da yön gösterecek bir rol üstlenecektir.

Meyvesuyu atıksuyu genel olarak çok karmaşık bir özelliğe sahiptir; meyvenin içerdiği tüm şeker, yağ, protein, mineral ve asitler atıksuda bulunmaktadır. Meyvesuyu atıksuyunun içinde barındırdığı mineraller ve organik asitler, atıksuyu kısmen iletken hale getirmekte ve elektrokimyasal proses için uygun olan ön koşulu sağlamaktadır.

Yaptığımız ön çalışmalar sonucunda Tokat'ta üretim yapan ve ülkemiz meyvesuyu pazarında önemli bir yeri olan DİMES meyvesuyu fabrikalarına ait meyvesuyu atıksuyu karakterize edilmiş ve yaklaşık 5000 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) içerdiği saptanmıştır. Bu atıksu değeri meyvesuyu ve benzer sanayi kollarında üretilen atıksularla yapılmış literatür çalışmalarıyla uyumlu bulunmaktadır.

Daha önce farklı endüstriyel atıksularında sınınan elektrokimyasal yöntem bu çalışmada meyvesuyu atıksularının arıtımına uygulanmıştır. Meyvesuyu atıksuyu gerçek örneğe göre laboratuarda aynı firmanın (DİMES) piyasada satılan ve en yüksek kirlilik değerine sahip kayısı meyvesuyundan simüle edilmiştir.

## **2. KURAMSAL BİLGİLER**

### **2. 1. evre Kirliliği**

evre kirliliği, insanoğlunun karşılaştığı en önemli sorunlardan birisidir. evre kirliliğine karşı ilk yasal önlemler 14. yüzyılda Fransa ve İngiltere'de alınmış olmasına karşı evre kirliliğinin bugünkü boyutlarına ulaşması 19. yüzyılda gelişen sanayi devriminin bir sonucudur.

Çevre kirliliği temel olarak su, hava ve toprak kirliliği olarak üç ana sınıfa ayrılmaktadır.

İnsan ve doğa yaşamının temel kaynağı ve vazgeçilmezi olan su kaynakları her geçen gün daralmakta, dünyanın artan nüfusuyla beraber su ihtiyacı da yükselmektedir. En iyimser tahminler dahi bugünkü koşulların değişmeden devam etmesi durumunda dünyanın temiz ve kullanılabilir su kaynaklarının 53 yıl içinde tükeneceğini belirtmektedir. Şu anda dahi dünya nüfusunun % 40 ını barındıran 80 ülke temiz su sıkıntısı çekmektedir.

Su kirliliği; su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyolojik ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan doğal kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması sonucu oluşan durum olarak tanımlanabilir. Sanayi devrimiyle beraber sürekli artan endüstriyel atıksular su kirliliğinin temel nedenleri arasındadır. Bu nedenle sanayinin gelişmesiyle beraber oluşan atıksuların arıtılarak yeniden kullanılabilirliği veya arıtılarak alıcı ortama verilmesi üzerine çalışmalar yapılmış ve yasal yükümlülükler getirilmiştir.

Endüstriyel atıksuların ve şehir atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal, biyolojik ve yeni gelişen bir yöntem olarak da elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemler arıtım verimi, maliyet, uygulanabilirlik gibi parametreler göz önüne alınarak uygulanmaktadır.

### **2.1.1. Yasal Düzenlemeler**

Su kirliliğinin önlenmesine dönük yasal yaptırımlar da ülkemizde sanayinin gelişmesiyle beraber oluşturulmaya ve uygulanmaya başlamıştır.

1971 yılında çıkartılan 1380 sayılı “Su ürünleri kanunu”, ve özellikle 20. maddesi sanayi atıksularının alıcı ortama deşarjı konusunda ülkemizde getirilen ilk kısıtlamaları içermektedir.

1983 yılında çıkartılan 2872 sayılı evre kanununun 8. maddesi'nde yine atıksuların deşarjı ve bunlara yönelik kısıtlama ve cezai yaptırımlar belirlenmiştir.

1988 yılında çıkartılan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" artan su kirliliğine karşı yasal önlemleri ve kısıtlamaları daha detaylandırmış ve artırmıştır.

12 Mart 1989'da "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" nin ngrdğ "İdari Usuller Tebliği" ile "Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği" yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

Avrupa Birliği'ne giriş ve uyum yasaları geçiş dönemi kapsamında evre kanunlarının ve yaptırımlarının daha da genişleyeceği ve artacağı, ve kontrollerin daha da sıkılaşacağı bilinen bir gerçektir.

Ülkemizde DPT verilerine göre 4000-10000 mg/L ortalama KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve 2000-5000 mg/L ortalama BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değerleri bulunan meyvesuyu sanayi ve yine meyve-sebze işleme endüstrisine ait atıksularının alıcı ortama KOİ ve BOİ değerlerinin sırasıyla 110 mg/L ve 45 mg/L nin altına çekilerek verilmesi önerilmektedir.

Meyvesuyu atıksuları hem KOİ ve BOİ değerlerinin yüksekliliği, hem de pH değerinin düşük asidik niteliği sebebiyle alıcı ortama doğrudan deşarj edilmesi yasak atıksular arasında yer almaktadır. Yasal standartlara göre deşarj standartları izelge 2.1. de verilmiştir.

## STANDART MAKSİMUM DEĞERLER

Sektör: Gıda Sanayi (Sebze, Meyve Yıkama ve İşleme Tesisleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> )	(mg/L)	60	45
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	160	110
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
pH		6-9	6-9

Çizelge 2.1. Meyvesuyu atıksuyu alıcı ortam deşarj standartları  
([www.bcm.org.tr/pdf/su\\_kir\\_kont\\_yon.pdf](http://www.bcm.org.tr/pdf/su_kir_kont_yon.pdf))

## 2.2. Meyvesuyu Teknolojisi

Meyvesuyu teknolojisi genel olarak çok fazla miktarda su tüketen ve bu tüketime doğru orantılı olarak da fazla miktarda atıksu üreten bir sanayidir. Birçok meyvesuyu üretim tesisinde temiz su ard arda birkaç defa farklı aşamalarda kullanılır. Ancak yine de toplam atıksu miktarı üretilen meyvesuyunun 10 katından daha fazla bir hacme sahiptir.

Genel bir meyvesuyu üretimi prosesinin aşamaları ve atıksu üretimi aşağıda verilmektedir;

- 1- Meyvelerin temizlik amacıyla yıkanması. Bu aşamada temiz su kullanılır.
- 2- Meyvelerin üretim bantlarında yürütülmesi ve bunların yıkanması. Bu basamakta temiz su kullanılır.
- 3- Sıcak meyvesuyu buharının soğutulmasında kullanılan su. Meyvesuyu üretim tesisinde kullanılan suyun yaklaşık % 60 ı bu aşamada kullanılır.
- 4- Vakum pompalarında vakum oluşturmak için kullanılan temiz su.

5- Tanklarda ve pompalarda biriken katıların toplanmasında ve uzaklaştırılmasında kullanılan su.

Bu süreçler sonucunda ortaya çıkan, atıksuların niteliği ve kirlilik yükü ortalama olarak Çizelge 2.2. de verilmektedir.

Parametre	Birim	Atıksu	Meyvesuyu
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BO <sub>i5</sub> )	(mg/L)	2000-5000	3000-15000
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KO <sub>i</sub> )	(mg/L)	4000-10000	6000-30000
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	200-1000	500-5000

Çizelge 2.2. Meyvesuyu atıksuyu kirlilik değerleri ([www.waterworks.ca/kerns.html](http://www.waterworks.ca/kerns.html))

Ayrıca başka kaynaklara ve Tamtad konserve fabrikasına ait verilerde bu değerlerle örtüşmektedir ([www.seamegypt.com/CaseStudies/Food\\_HACCP.PDF](http://www.seamegypt.com/CaseStudies/Food_HACCP.PDF), [www.vivendiwatersystems.dk/files/518\\_Huber%20brochure%20UK.pdf](http://www.vivendiwatersystems.dk/files/518_Huber%20brochure%20UK.pdf)).

### 2.3. Meyvesuyu Atıksuyu İçeriğindeki Kimyasallar

Meyvesuyu üretiminde o işletmenin kapasitesine ve üretim koşullarına göre elma, kayısı, kuşburnu, şeftali, vişne, portakal vs. olmak üzere çok farklı çeşit ve kalitede yirmiye yakın meyve kullanılmaktadır. Atıksu meyvelerin, boruların, tankların yıkanması gibi aşamalardan geldiği için tüm bu meyvelerin peltemsi ve katı parçacıklarını taşımaktadır. Bu; meyvenin içerdiği tüm protein, yağ, şeker, organik asit, mineral ve kimyasalların da seyrelmiş olarak atıksuda bulunması anlamına gelir. Bu kadar farklı meyve, ve her meyvenin birden fazla türünün üretime katıldığı düşünülürse; atıksuyun gerçekten çok geniş bir yelpazede farklı yapıda kimyasal içerdiği söylenebilir. Ayrıca atıksu; meyvesuyu imalatı sırasında koruyucu ve katkı

maddeleri olarak eklenen bir çok organik asidi de içinde barındırır. Bu yüzden genel olarak KOİ ve BOİ artışına neden olan meyveye ait veya katkı olarak eklenen temel organik maddelerin belirlenmesi doğru ve yeterli olacaktır. Bu belirleme arıtım teknolojisinin saptanmasında önemli olduğu gibi, geri kazanımının planlanabileceği sanayi değeri olan organiklerin daha ileri araştırmalarda belirlenmesi açısından da önem taşımaktadır.

**Glikoz:** ( $C_6H_{12}O_6$ ) Basit şeker olarak da bilinen glikoz, meyvesuyu atığında bulunan ve KOİ'ye neden olan temel faktörlerden birisidir, monosakkaritler sınıfında yer alır.

**Sakkaroz:** ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) Sofra şekeri olarak da bilinen sakkaroz meyvesuyu atıklarında fruktoz ve glikoza göre daha az bulunmasına karşın, büyük moleküler ağırlığı ve yapısıyla kirliliğin önemli içeriklerinden birini oluşturmaktadır.

**Fruktoz:** ( $C_6H_{12}O_6$ ) Glikozla aynı temel formüle ancak farklı konfigürasyona sahip fruktoz monosakkariti meyvesuyu atığında en yüksek oranda bulunan şeker ve kimyasaldır. Meyve şekeri olarak da bilinen fruktoz hemen tüm meyvelerin yapısında bol miktarda bulunmaktadır.

**Askorbik asit:** ( $C_6H_4O_4(OH)_2$ ) C vitamini olarak bilinen bu kimyasal meyvelerde yüksek oranda bulunur. Pek çok gıda maddesinde kalite geliştirici özelliği nedeniyle; gıda sanayinde hemen hemen her alanda teknolojik amaçlı olarak kullanılan antioksidan niteliğinde bir maddedir. Askorbik asit kimyasal açıdan hem indirgen hem de yükseltgen madde olarak etki etmektedir. İnsan sağlığı açısından önem taşır.

**Tartarik asit:** ( $C_2H_2(COOH)_2(OH)_2$ ) Çözünürlüğü yüksek bir asittir. Asitlik ve tat için kullanılır. Daha çok üzüm meyvesinde bulunur.

**Sitrik asit:** ( $C_3H_5(COOH)_3$ ) Sitrik asit başta narenciyeler olmak üzere birçok meyvede yüksek miktarlarda bulunan bir organik asittir. Sitrik asit meyvesuları ve meşrubatlar başta olmak üzere çok sayıda gıda türünde gıda katkısı olarak kullanılmaktadır.

**Malonik asit:** ( $C_4H_6(OH)_2$ ) Bir tür biyolojik toksindir. Vücutta parçalanamaması ve idrarda görülmesi hastalık göstergesidir. Pancar ve üzümde bulunur.

**Laktik asit:** ( $C_3H_4O(OH)_2$ ) Glikojen olarak adlandırılan, karbonhidratın yıkımı sonucu oluşan bir yan üründür. Şeftali ve kayısıda bulunur.

**Malik asit:** ( $C_2H_3(COOH)_2(OH)$ ) Asitliği düzenlemek için kullanılan hafif ekşimsi kimyasalın suda çözünürlüğü yüksektir.

**Klorojenik asit:** ( $C_{15}H_{12}O_2(COOH)(OH)_5$ ) Elma sularındaki başat fenolik maddedir.

**Süksinik asit:** ( $C_4H_4O_2(OH)_2$ ) elma, kiraz ve şeftali meyvesuyunda rengin artırılmasında, etrel turunçgil ve muzun sarartılmasında kullanılmaktadır. (Morini ve ark., 1990; Sala ve ark., 1988).

**Sorbik asit:** ( $HC_6H_7O_2$ ) Küf ve mayaların gelişmesine engel olur. Bu özelliğinden dolayı yiyeceklerde antimikrobiyal koruyucu olarak kullanılır. Kokusu ve lezzeti yoktur.

**Benzoik asit:** ( $C_6H_5COOH$ ) Beyaz renkli iğne ve yaprakçık görünümünde bir maddedir. Gıdalarda mikrobiyal bozunmayı önlemek için kullanılır. En çok kullanıldığı alanlar; meyve suyu, marmelat, reçel, gazlı içecekler, turşular, ketçap ve benzeri ürünlerdir. Benzoik asit, bir çok bitkinin yaprak, kabuk ve meyvelerinde bulunur. İlave edildiği gıdanın tadını etkileyen benzoik asit genellikle sodyum tuzu olarak kullanılır.

**Mineraller:** Az miktarda da olsa meyvesuyu atıksuyu mineralleri de barındırır. Minerallerin bu tez kapsamındaki kritik rolü iletken olmaları nedeniyle, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine imkan tanınması ve gerekli elektrolit miktarını düşürerek proses ek girdi maliyetini azaltmasıdır.

Ayrıca meyvesuyu atıksuyunun içeriğinde çok az miktarda da olsa diğer şekerler, proteinler, kalsiyum oksalat, antisiyaninler, kloritler, fosfatlar, sülfatlar, azot, potasyum, fosfor, magnezyum, kalsiyum, bakır, çinko ve sodyum da bulunmaktadır.

## **2.4. Meyvesuyu Atıksularının Arıtılması**

Dünyada meyvesuyu üretiminde yaklaşık yıllık 160 milyon ton atıksu üretilmektedir. Bu miktarın ancak yarısının arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edildiği, küçük ve orta çaplı işletmelerde ve daha az gelişmiş ülkelerde ise arıtımın genellikle yapılmadan atıksuların çevreye verildiği bilinmektedir.

Ülkemizde net bir rakam olmamasına karşın üretilen meyvesuyu miktarından hareketle yaklaşık 5-8 milyon ton arası meyvesuyu sanayi atıksularının açığa çıktığı tahmin edilmektedir. Ülkemizde sadece büyük çaplı meyvesuyu üreticileri işletme atıksularını çöktürme, biyolojik arıtım, filtrasyon gibi arıtım işlemlerinden geçirdikten sonra alıcı ortamlara deşarj etmektedir.

Ülkemizde ve Dünyada meyvesuyu sanayi ve benzeri sanayilere ait atıksuların arıtımında kullanılan başlıca arıtım yöntemleri olarak, çöktürme ve süzme, biyolojik arıtım (aerobik ve anaerobik), filtrasyon ve ultrafiltrasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen arıtım yöntemleri genel olarak pahalı, büyük hacimde komplekslerin kurulmasını elzem kılan, biyolojik arıtımda ise canlıların sürekli yaşamasını için optimum koşulların korunumu ve sürekli denetimini gerektiren pahalı süreçlerdir. Bu sebeple orta ve küçük çaplı meyvesuyu üreticileri tüm yasal denetleme ve düzenlemelere karşın arıtım tesisleri kurmamakta veya kuramamakta, kursalar dahi sürekli olarak işletmemektedirler.

## **2.5. Elektrokimya**

Elektrokimya; elektrik ve kimyasal etkileri incelen kimya ana bilim dalının bir branşıdır. Elektrokimya; elektrik akımının geçişinden ve/veya kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin oluşumundan kaynaklanan kimyasal değişim ve dönüşümleri inceler. Farklı fenomenler (elektroforez, elektrokoagülasyon vb), farklı araçlar (elektroanalitik sensörler, piller, yakıt pilleri vb) ve farklı teknolojiler (metallerin kaplanması, alüminyum ve klor üretimi, atıksu arıtımı vb) elektrokimya biliminin uğraştığı temel konular arasında yer alır.

### 2.5.1. Elektrolitik Hücre

İki farklı tür elektrodun iletken bir ortamda bulunduğu sistemler elektrolitik hücre olarak adlandırılır. Elektrolitik hücre sistem akımını kullanarak kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesini sağlar. Galvanik hücrelerde ise kimyasal reaksiyonlarla ortaya çıkan enerji elektrik enerjisine dönüştürülür.

Elektrolitik hücrede reaksiyon elektrodun elektrolite pozitif elektrik yükü vermesiyle veya elektrolitin elektroda negatif elektrik yükü aktarmasıyla gerçekleşiyorsa bu tip reaksiyon “katodik reaksiyon” ve akan akım da “katodik akım” olarak adlandırılır. Bunun tam tersi durumlarında gerçekleşen reaksiyona ise “anodik reaksiyon” ve akan akıma da “anodik akım” adı verilir.

Elektrik akımının geçişi sırasında elektrolitik hücrede gerçekleşen kimyasal, elektrokimyasal ve fiziksel proseslerin toplamına “elektrot prosesi” denir. Yüklerin transfer reaksiyonuna katılan maddelere “elektroaktif”, elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferine “elektrot reaksiyonu” adları verilir.

### 2.5.2. Elektrot Reaksiyonları

Elektrokimyasal proseslerde, elektrik verilerek bir kimyasal tepkime oluşturulur ve bu tepkime bir elektron kaynağından yeni elektronlar sağlandığı ve çözültide bu elektronlarla birleşecek artı iyon bulunduğu sürece devam eder. Elektron sağlama hızı arttırılırsa tepkime de hızlanır, elektron akımı kesildiğinde tepkime de durur. Bu olay sırasında diğer kimyasal tepkimelerden farklı olarak bir elektrik akımı (denetlenebilen yönlenmiş bir elektron hareketi) madde ile etkileştirilir ve yeni maddeler elde edilir. Tersinir bir elektrik akımının oluşmasıyla sonuçlanan tepkimelere “elektrokimyasal tepkime” adı verilir. Elektrokimyasal tepkimelere katılan birimler iyon yerine atom veya molekül de olabilir (Zeren, 1999). Elektronların artı yüklü iyonlarla birleşiminin temel gösterimi Eşitlik 2.1 de verilmiştir.



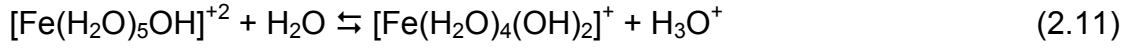
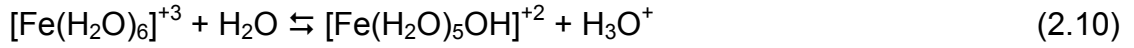
Demir elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal reaksiyonlarda reaksiyon ortamında hidrojen peroksit bulunuyorsa Fenton prosesi olarak isimlendirilen ve diğer oksidasyon yöntemlerine kıyasla %100 renk giderimini ve KOİ'nin büyük kısmının arıtımını sağlayan olumlu deneysel şartlar oluşmaktadır (Szpyrkowicz et al., 2001a). Yöntemin yüksek veriminin nedeni, Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> iyonlarının oksidasyon reaksiyonlarında kirletici kimyasallarla birleşerek koagülasyonu gerçekleştirmesi ve bu metal iyonlarının proseste katalizör olarak da kullanılmasıdır. Fenton prosesinde hidrojen peroksit, demir (II) iyonlarıyla reaksiyona girerek oksidasyon potansiyeli ozondan daha yüksek güçlü bir oksidasyon ajanı olan hidroksil radikalini oluşturur. Fenton prosesinde çözelti içinde gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.2, 2.3, 2.4 ve 2.5'de verilmiştir. R, üretilen oksitlenebilir bileşeni göstermektedir (Szpyrkowicz et al., 2001a).



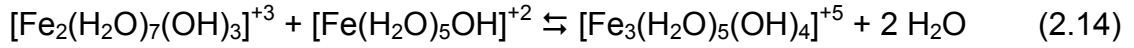
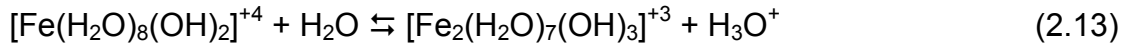
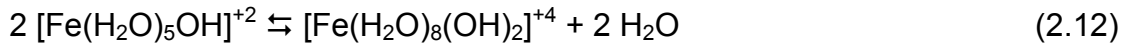
Diğer olası reaksiyonlar Eşitlik 2.6, 2.7, 2.8 ve 2.9'da görülmektedir (Szpyrkowicz et al., 2001a):



Oksidasyonla eş zamanlı gerçekleşen koagülasyon prosesinde demirin hidroksi-kompleksleri oluşmaktadır (Eşitlik 2.10 ve 2.11) (Szpyrkowicz et al., 2001a).

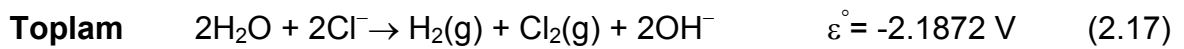
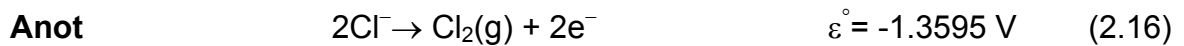
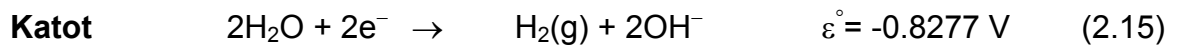


Çözelti pH'si 3.5-7 arasında tutulduğunda Eşitlik 2.10 ve 2.11'deki reaksiyonlarla oluşan ürünler polimerleşmektedir (Eşitlik 2.12, 2.13 ve 2.14) (Szpyrkowicz et al., 2001a).

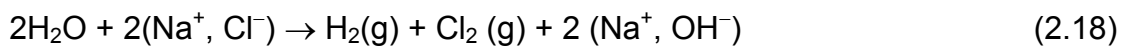


### 2.5.3. Elektrolit Reaksiyonları

İletken olmayan kimyasalların elektrokimyasal olarak parçalanması için ortama iletkenliği sağlayan tuzlar eklenmesi gerekir. Reaksiyon ortamında kullanılan sulu NaCl elektrolitinin iki inert elektrot arasındaki elektrolizi, elektrolit anyonunun yükseltgendiği fakat kationunun indirgenmediği elektroliz türüne bir örnektir.



Eşitlik 2.15 ve 2.16 daki reaksiyonlar katot ve anotta gerçekleşen temel elektrolit reaksiyonlarıdır. Katotta öncelikle su molekülleri indirgenir; su moleküllerinin elektron alma eğilimlerinin daha yüksek olması nedeniyle sodyum iyonu çözeltide herhangi bir değişime uğramaz ve Eşitlik 2.18'deki reaksiyon gerçekleşir:



Anotta ortaya çıkan klor gazı sulu sistemde çözünerek yeniden reaksiyonlara katılır ve sistem içinde yeni ürünlerin oluşmasına neden olur. Klor gazının ve hipokloritin katıldığı denge reaksiyonları ve reaksiyon denge sabitleri Eşitlik 2.19, 2.20, 2.21 ve 2.22'de verilmiştir:



$$K_h = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \cong 4.5 \cdot 10^{-4} \quad (2.20)$$



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2.9 \cdot 10^{-8} \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.20'deki denge sabitinin büyüklüğünden dolayı sulu ortamda klor gazı fazla miktarda çözünebilir. Bu da hem elektrolitik iletkenliği sürekli olarak yüksek tutar hem de iyi bir oksitleyici ajan olan hipoklorit (HOCl) in KOİ giderimine katkısını gerçekleştirir.

#### 2.5.4. Ayrışma Gerilimi

Bir elektroliz sisteminde kimyasal reaksiyonları başlatmak ve gerçekleştirmek için sisteme uygulanması gerekli potansiyel farkına ayrışma gerilimi denir. Bu gerilim elektrotların yüksüzleştirme potansiyellerin toplamıdır. Elektrotların herhangi birinde veya her ikisinde birden aşırı potansiyel durumu yoksa ya da çift tabaka (electrical double layer) oluşumu gibi bir durum söz konusu olmadığı durumlarda kimyasal reaksiyonları başlatmak için sisteme ayrışma gerilimine eşit veya daha fazla potansiyel farkı uygulanmalıdır.

Çift tabaka, negatif ve pozitif yüklü iyonların, çözelti molekülleriyle beraber sırasıyla elektrot yüzeyine adsorbe olmasıdır. Negatif yüklerin oluşturduğu tabaka iç tabaka (inner layer) ve pozitif yüklerin oluşturduğu tabaka ise dış tabaka (outer layer) olarak adlandırılır (Bard, 2001).

### 2.5.5. Elektrot Reaksiyonlarının Kinetiği

Elektrolitik bir hücrede kimyasal reaksiyonlar elektrotlar arasında uygulanan potansiyel farkına, elektrotlar arası uzaklığa, geçen akım şiddetine, elektrolitin iletkenliğine ve homojenliğine bağlı olarak değişir. Elektrotta gerçekleşen metal yükseltgenmesinin sıradan gösterilişi Bölüm 2.5.2 de Eşitlik 2.1 de verilmiştir.

Bu metalin kütle dönüşümünü gösteren yasa Faraday yasası olarak bilinen aşağıdaki formülasyondur;

$$w = - M I t / n F \quad (2.23)$$

w; elektrokimyasal olarak dönüşen kütle (g), M; metalin mol kütlesi (g/mol), F; faraday sabiti (96487 coulomb/mol), I akımı (A) ve t zamanı (s) göstermektedir.

Bu eşitliğin birinci dereceden zamana göre türevi alındığı takdirde tepkime hızı (r) elde edilir.

$$r = dw / dt = M I / n F \quad (2.24)$$

Yukarıdaki formülde metalin mol kütlesi, elektron sayısı ve Faraday sabiti değişmez olduğuna göre, tepkime hızı doğrudan ve birinci dereceden akıma bağlıdır.

### 2.5.6. Elektrot Proseslerinde Taşınım

Elektrokimyasal proseslerde gelişen taşınım olaylarının matematiksel olarak ifadelendirilmesinde derişimler, elektrolit ve elektrotları oluşturan bileşik, kompozit ve maddelerin cinsi ve yükü, elektrolitin homojenliği ve reaksiyonlar sırasında ortamın karıştırılması, akım yoğunluğu, elektrotlar arası uzaklık, elektrot yüzey alanları ve bunların birbirleriyle ilişkilennemelerinin incelenmesi gerekmektedir.

Daha önce Faraday kanununda belirtilen elektrotlardan geçen akım, kütle transferiyle doğru orantılıdır. Başka bir ifade ile malzeme akışı denklemi Eşitlik (2.25) de verilmiştir.

$$n F J_{yük} = n F J_{ind} \quad (2.25)$$

burada  $J$  malzeme akısını ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) göstermektedir.  $J_{yük}$  yükseltgenen malzeme miktarı akısı ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $J_{ind}$  indirgenen malzeme miktarı akısı ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $n$  mol sayısı ve  $F$  Faraday sabitidir (Bölüm 2.5.5). Yük korunumundan ötürü aynı miktarda indirgenme akısına karşılık aynı miktarda yükseltgenme akısı oluşmaktadır (Koryta ve Dvorak, 1987).

### 2.5.7. Adsorpsiyon

Elektrolize olmuş maddelerin elektrot yüzeyine kalıcı veya geçici olarak adsorbe olmaları elektrot proseslerinde önemli bir rol oynar. Reaksiyonlarda oluşan ara veya ana ürünlerin veya reaksiyona doğrudan katılan ürünlerin adsorbe olması, reaksiyon zincirlerini ve bu zincirdeki kimyasallara bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon zincirini ivmelendirici, hızlandırıcı, yavaşlatıcı veya inhibe edici çok farklı etkileri olabilir. Reaksiyon zincirinin adsorpsiyonla ivmelenmesi olayı “elektrokataliz”, reaksiyonların yavaşlaması ise “inhibisyon” olarak adlandırılır. Ayrıca yine adsorpsiyon yöntemi kullanılarak kararsız bazı iyon ve bileşiklerin oluşturulması, ve bunların bloke edilerek sistem içinden alınması sağlanabilir (Bard,2001).

### 2.5.8. Organik Moleküllerin Elektrokimyası

Organik moleküllerin elektrokimyası genel olarak büyük ölçüde organik kimyayı da kapsayan çok geniş bir inceleme ve uygulama alanıdır.

Organik bir maddenin elektrokimyasal olarak indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarına girmesi, o organik molekülün elektrokimyasal olarak aktif gruplarına, çözeltiliye, elektrolit tipi ve yoğunluğuna, ve elektrot cinsi, yüzeyi gibi etmenlere bağlıdır. Hemen tüm organik maddeler platin elektrotta yükseltgenirken, civa elektrotta yükseltgenebilen türler daha sınırlıdır.

Organik moleküllerin indirgenmesi ise  $\pi$ -elektron sistemi, uygun bir substituent (halojen atomu vb), bir elektron boşluğu veya çiftleşmemiş bir elektronun molekülde bulunması durumunda gerçekleşir (Koryta ve Dvorak, 1987).

## 2.6. Elektrokimyasal Atıksu Arıtımı

Kullanımı her geçen gün artan elektrokimyasal atık su arıtım teknolojisinin özellikle petrol sanayinde ve şehir atıklarında endüstriyel uygulamaları bulunmaktadır. Ancak özellikle üzerinde çalışma yapılan ve verimliliği deneysel olarak sınınan sanayi atıkları şunlardır;

- a- Nükleer atıklar (Bockris ve Kim, 1996)
- b- Zeytinyağı sanayii atıksuyu (Israilides, 1997)
- c- Şeker pancarı atıksuyu (Vlysidde, 1997)
- d- Deri endüstrisi atıksuyu (Song, 2000) (Rao, 2001)
- e- Sigara endüstrisi atıksuyu (Bejankiwar, 2002)
- f- Su bazlı boya sanayi atıksuları (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003)
- g- Tekstil sanayi atıksuları (Kobya, 2003)
- h- Kanalizasyon suları (Feng, 2004)
- i- Peyniraltı atıksuyu (Güven ve Tanyolaç, 2004)
- j- Çamaşırhane atıksuları (Ziang, 2005)

Elektrokimyasal arıtım yoluyla parçalandığı kanıtlanmış kirlenici, ve/veya zehirleyici organik ve kimyasallar ise şu şekildedir;

- a- Sülfidler (Rjalo ve Petrovskaya, 1996)
- b- 1,4-Benzokinon (Pulgarin, 1997)
- c- Lignin, Tannik asit, Klortetrasiklin, EDTA (Chiang, 1997)
- d- 4-Klorofenol (Boudenne ve Cerclier, 1999)
- e- Fenol, Kresol, Katekol, Kinon, Hidrokinon, Anilin, Okzalik asit ve Amarant (Alvarez-Gallegos ve Pletchner, 1999)
- f- Fenol (Körbahtı ve Tanyolaç, 2002), (Morao, 2003)

- g- EDTA (Outtara, 2003)
- h- Trikloroetilen (Chen, 2003)
- i- Şekerler (Taniguchi, 2001), (Aoun, 2003)
- j- Arsenik (Ratna Kumar, 2004)
- k- 1,2-difeniletan (Comminellis, 2004)

Literatürde yapılan detaylı araştırmada henüz meyvesuyu sanayi atıksularının arıtımına yönelik bir çalışmayla karşılaşılmamıştır. Bu kapsamda bu tez içeriği literatürde ilk çalışma olmaktadır.

## **2.7. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri**

### **2.7.1. Elektrokoagülasyon**

Elektrokoagülasyon, elektrokimyasal yöntemlerle koagülant oluşturulması işlemidir. Elektrokoagülasyonda hidrojen gazı katotta açığa çıkar. Hidrojen gazının açığa çıkması ve yükselmesi koagülantların da açığa çıkmasını ve yükselmesini kolaylaştırır (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyonun oluşumu ve hızını etkileyen faktörler; akım yoğunluğu ve potansiyel farkı, elektrolit miktarı, pH derecesi, sıcaklık ve kaynağın gücüdür. Elektrokoagülasyon yönteminde elektrot malzemesi olarak alüminyum veya demir kullanılır. Ancak çözelti içinde çok yoğun miktarda magnezyum veya kalsiyum iyonlarının bulunduğu durumlarda paslanmaz çeliğin de elektrot malzemesi olarak işlev gördüğü ispatlanmıştır (Yousuf ve arkadaşları, 2000).

Elektrokoagülasyon yöntemi öncelikle petrol ve yağ gibi yüksek oranda süspansiyon katı içeren maddelerin temizlenmesinde veya süspansiyon maddelerin ayırımı ve kazanımda etkili bir metottur. Küçük ve orta çaplı işletmelerin (denizaltı vb) atık su arıtımında kullanılır. Ancak daha geniş çaplı uygulamalarda verimli ve ucuz bir alternatif değildir. Alg ve mikroorganizmaların yok edilmesinde, bulanıklık ve renk gideriminde çok verimli bir metot olan bu yöntem çözelti içindeki demir, silikatlar, humus gibi

maddelerin uzaklaştırılmasında en verimli alternatiflerden biridir (Pouet ve Grasmick, 1994).

Atıksu arıtımında elektrokoagülasyon yöntemi üzerine yapılan araştırmalar bu metodun; tekstil, deri, petrol ve türevleri, kürk, kimyasal fiber, benzin-su emülsiyonu, boya ve nitrit sanayilerine ait atıksuların arıtımında verimli bir metot olduğunu ortaya koymuştur (Chen, 2004).

### **2.7.2. Elektroflotasyon**

Elektroflotasyon; suyun elektroliziyle beraber oluşan oksijen ve hidrojen gazı kabarcıklarının kirlilikleri ve küçük parçacıkları toplayarak yüzeye çıkarması prosesidir. Katotta ve anotta gerçekleşen olaylar elektrokimyasal olarak hidrojen ve oksijen gazı üretimidir. İlk olarak değerli minerallerin eldesi için üretilmiş bir yöntemdir (Elmore 1904).

Elektroflotasyonu etkileyen faktörler; pH, akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve elektrotların konumudur.

Bu tekniğin diğer flotasyon tekniklerine üstün yanı çok küçük ve düzgün gaz kabarcıklarının eldesidir. Olabildiğince küçük kabarcıklar yüzey alanını artırmakta ve kirliliğin veya eldesi hedeflenen materyallerin toplanıp yüzdürülmesini daha kolay ve verimli hale getirebilmektedir.

Elektrotlar ve bunların doğru olarak kullanılması elektroflotasyon tekniğinin en kritik basamağıdır. Demir, alüminyum ve paslanmaz çelik ucuz olmalarına karşın anodik olarak çözünür olduklarından elektroflotasyon yönteminde tercih edilmez. Anodik olarak çözünmeyen kurşun oksit ve grafit elektrotlar en yaygın kullanılan elektrotlardır. Ancak yüksek potansiyel değerleri gereksindirmeleri ve dayanıklılıklarının düşük olması ucuz olmalarına karşın bu elektrotların farklı elektrotlarla kompanse edilmesi gerektiğini doğurmuştur. Ayrıca kurşun oksit elektrotlar ortama yüksek kurşun kirliliği de vermektedir. Elektrokimyasal olarak en yüksek verim platin elektrotta sağlanmasına karşın platinin yüksek maliyeti onu sanayi uygulamalarında kullanılamaz kılmaktadır. Son yıllarda geliştirilen ve yüksek

verimleri saptanan  $TiO_2-RuO_2$  ve  $Ti/IrO_x-Sb_2O_5-SnO_2$  anotları sanayide elektroflotasyon uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan kurşun oksit ve grafit elektrotların yerini almaya başlamıştır (Chen, 2004).

Petrol ve düşük yoğunluklu askıda kalabilen maddelerin ayrıştırılmasında elektroflotasyon en verimli elektrokimyasal ayrıştırma yöntemidir. Sanayide elektroflotasyonun başlıca kullanıldığı alanlar; palmiye yağı, petrol ve türevlerinin üretim sanayi atıksuları, kömür üretim sanayi atıksuyu, madencilik sanayine ait atıksular, gıda işleme sanayi atıksuyu, ağır metal içeren atıksular, yer altı suları, deri sanayi atıksuları, altın ve gümüş işleme sanayi atıksularının arıtımı, ayrıştırılması ve hatta bazı materyallerin bu sulardan geri kazanımıdır (Rubio ve arkadaşları, 2002).

### **2.7.3. Elektrooksidasyon**

Elektrokimyasal oksidasyon ilk olarak ortaya çıkan elektrokimyasal arıtım prosesidir. 19. yüzyılda siyanürün parçalanması üzerine yapılan çalışmalar ile başlamıştır. İletken çözelti ortamına iki metalik iletken yerleştirerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir.

İlk olarak elektrokimya bilim dalının arıtım proseslerinde uygulanabilir olduğunu Bockris tarafından 1972 yılında ortaya konmuştur (Bockris, 1972). O günden itibaren çok sayıda organik ve inorganik molekülün elektrokoksidasyon yöntemi ile parçalanabilirliği sınanmış, birçok arıtım sürecinde KOİ gideriminin elektrooksidasyon yöntemiyle yüksek verimlerde başarıldığı kanıtlanmıştır.

Elektrooksidasyon işleminde; katodik ve anodik oksidasyon prosesleri olmak üzere iki farklı elektrooksidasyon prosesi mevcuttur.

#### **Katodik Oksidasyon Prosesi**

Özellikle metalik bileşenlerin sulu ortamdan uzaklaştırılmaları veya geri kazanımlarında kullanılan bir yöntemdir. Genellikle toksik içerikleri olan ağır metallerin uzaklaştırılmasında tercih edilir (Köleli, 1996). Oksidasyonun yavaş

ilerlemesi ve proses sırasında açığa çıkan hidrojen gazının akım verimini düşürmesi, bu prosesin uygulamadaki en önemli dezavantajlarıdır.

### **Anodik Oksidasyon Prosesi**

Atıksuların arıtımında uygulanan ve bu tez çalışmasında da tercih edilen bu yöntem anodik prosesle oksijen (O<sub>2</sub>) veya ozon (O<sub>3</sub>) gazı ile doğrudan, ya da sodyum klorür eklenmiş çözeltilerde klor gazı (Cl<sub>2</sub>) veya hipoklorit (OCl<sup>-</sup>) aracılığı ile dolaylı olarak KOİ'ye temel teşkil eden zararlı veya zararsız organik moleküllerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlamaktadır (Pulgarin ve arkadaşları, 1994). Klor gazının ve hipokloritin genel reaksiyonu Eşitlik 2.19 ve 2.21 de ve denge sabitleri de Eşitlik 2.20 ve 2.22 de (Bölüm 2.5.3) verilmiştir.

#### **2.7.4. Elektroflokülasyon**

Elektroflokülasyon, elektroflotasyon ve elektrolitik çöktürmenin bir arada gerçekleştirildiği bir arıtım prosesidir (Koren ve Syversen, 1995). Anodik çözünmeyle oluşan metal iyonları ile katotta oluşan hidrojen gazının birleşmesi ile metal hidroksit kompleksleri oluşturulur ve bu kompleksler elektroflotasyon yönteminde olduğu gibi kirlilikleri toplayarak yüzeye çıkar.

Elektroflokülasyon yönteminde yaygın olarak, katotta paslanmaz çelik ve anotta ise alüminyum veya demir elektrotlar kullanılır ([www.electropure.com](http://www.electropure.com)).

Elektrokoagülasyon yönteminin başarıyla uygulandığı birçok alanda elektroflokülasyon yönteminin de işlevli olacağını önermek kuramsal olarak doğru bir yaklaşımdır.

#### **2.7.5. Elektrostatik Çöktürme**

Elektrostatik çöktürme yönteminde gazlar yüksek potansiyel farkının uygulandığı bir baca içerisinden geçirilir, gaz içinde bulunan kirlilikler elektriksel olarak yüklenerek baca duvarına yapışır ve periyodik olarak baca duvarından dibe çöktürülen bu kirlilikler gazın temizlenmesini sağlar.

Bu yöntemle gazlar içerisinde bulunan kirlilik özelliği taşıyan katı ve sıvı taneciklerin % 99 oranında giderimi sağlanmıştır (Güven, 2005).

### **2.7.6. Elektrokimyasal Sterilizasyon**

Elektrokimyasal sterilizasyon; iletkenliği yüksek çözeltilerin atıklara eklenmesi ve daha sonra atıksuların belirli süre elektrolizi işlemidir.

Genellikle denize yakın kentlerde evsel atıkların maliyeti olmayan deniz atıksuyuyla karıştırılarak elektrolize edilerek denize deşarj edilmesinde kullanılır.

Araştırmalarda 18-20 dakikalık bir elektroliz sonucunda % 99,5 üzerinde koliform yıkımı tespit edilmiştir (Bockris 1972, Doğan 2002).

### **2.7.7. Elektrofiltrasyon**

Elektrofiltrasyon yöntemi filtrasyon sırasında uygulanan potansiyel farkı vasıtasıyla parçacıkların filtrelerden uzak tutulması işlemidir. Uygulanmasının temel nedeni filtrelerin verimini artırmak ve ömürlerini uzatmaktır.

Bu yöntem diğer elektrokimyasal yöntemlerin yanında ilave bir metot olarak kullanılır. Sulu boya çamuru, kanalizasyon, liman sanayi ve kağıt sanayi atık sularının arıtımında kullanımları mevcuttur (Noel ve arkadaşları, 2000).

### **2.7.8. Elektrodializ**

Elektrodializ yöntemi seçimli yarı geçirgen zarların kullanılması yoluyla elektrokimyasal olarak tetiklenen ve uygulanan potansiyel farkı yoluyla oluşan iyonların zar vasıtasıyla toplanması ve suyun arıtılması prosesidir.

Elektrodializ metodu yaygın olarak deniz suyu ve daha farklı kirli sulardan içme suyu eldesinde kullanılır. Ancak en önemli dezavantajı içme suyu üretim prosesinin çok sayıda aşamasından biri olması ve bu sistemin başlı başına yüksek maliyetli bir

yatırım gerektirmesidir. Bunun haricinde tekstil sanayi atıksularının arıtımı üzerine de araştırmaları mevcuttur (Lin ve Chen, 1997, Ögütveren ve arkadaşları, 1997, Paguay ve arkadaşları, 2000).

## **2.8. Deneysel Sistemlerin Tasarlanması ve Optimizasyonu**

Yapılan araştırmalarda incelenen kimyasal reaksiyonun veya reaksiyon zincirinin mekanizmasının bilinip bilinmemesi önem arzeder. Mekanizması bilinen reaksiyonlar zincirinin girdileri ve koşullar bilindiğinde model oluşturularak sonuçlar tahmin edilebilir ve deneyler bu şekilde planlanabilir. Ancak daha önce mekanizması açığa çıkarılmamış, kompleks, birden fazla reaksiyon zincirinin ve mekanizmasının aynı ortamda aynı zaman dilimi içinde farklı hızlarla geliştiği durumlarda deneylerin planlanması ve model oluşturulması daha güç bir iştir. Bu tarz deneylerin planlanması ve yürütülmesinde son yıllarda yaygınlaşarak kullanımı artan cevap-yüzey metodu (response-surface methodology) geliştirilmiştir.

### **2.8.1. Cevap-Yüzey Metodu**

Bu metotta sistemin vereceği cevaba veya cevaplara uygun olarak matematiksel ve istatistiksel verileri bir algoritma ışığında düzenleyerek uygun bir yaklaşım fonksiyonuyla deney sonuçlarını modellemek ve genelleştirmek hedeflenmiştir. Son yıllarda bilimsel araştırmalarda ve sanayi uygulamalarında bu yöntem sıklıkla başvurulmaktadır.

İstenen cevap veya cevaplara uygun bir algoritma geliştiren bu yaklaşım ve bu yaklaşımla çalışan bilgisayar programları bağımsız değişkenler üzerinden deneylerin planlanması, yürütülmesi ve model oluşumunu sağlar.

Binomial olarak rastgele istenen cevap veya cevapların eldesinden sonra ise cevap-yüzey metodu tüm bağımlı ve bağımsız değişkenleri birbirine bağlayan ve aralarındaki ilişkiyi ortaya çıkartan bir matematiksel model geliştirir. Modelin uyumluluğunun istatistiksel olarak sınanmasından sonra öngörülen alanda cevapları elde etmek ve istenen optimizasyonu geliştirmek mümkündür.

## 2.8.2. Deneysel Verilerden Matematiksel Model Geliştirilmesi

Deneysel veriler sonucunda açığa çıkan ve incelenmekte olan etken tüm değişkenler metodik olarak bir araya getirilir ve çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Bu analizler sonucunda deney koşullarındaki çalışma prensipleri ve yaklaşım fonksiyonunu tanımlanarak sistem cevabı öngörülür.

## 2.8.3. Deneysel Tasarım

Deneylerin planlanması ve tasarımında merkezi kompozit tasarım en uygun yaklaşım olarak kullanılmaktadır (Design-Expert User's Guide, 2001). Kompozit tasarımlar, ikinci derece yüzeylerin katsayılarını belirleyebilmek için nokta sayısı artırılmış birinci dereceden faktöriyel tasarımlardır. Üç farklı bağımsız değişkenin olduğu ve araştırmacı tarafından a, b ve c olarak tanımlanan bir merkezi kompozit tasarımının matematiksel sonucu Çizelge 2.3. de verilmektedir

Deney No	a	b	c
1	$-\alpha$	$+\beta$	$-\theta$
2	0	0	0
3	0	$+\beta$	0
4	$+\alpha$	$-\beta$	$+\theta$
5	0	0	0
6	$-\alpha$	$-\beta$	$+\theta$
7	0	0	0
8	0	$-\beta$	0
9	$-\alpha$	$+\beta$	$+\theta$
10	0	0	0
11	$+\alpha$	$+\beta$	$-\theta$
12	$-\alpha$	0	0
13	0	0	$-\theta$
14	0	0	0
15	$+\alpha$	0	0
16	0	0	$+\theta$
17	$+\alpha$	$+\beta$	$+\theta$
18	0	0	0
19	$-\alpha$	$-\beta$	$-\theta$
20	$+\alpha$	$-\beta$	$-\theta$

Çizelge 2.3. Üç değişkenli “Merkezi Kompozit” tasarımının matematiksel ifadesi

Burada  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  değerleri sırasıyla a, b ve c değişkenlerinin bulunduğu aralığın tanımlanması için kullanılmıştır.  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\theta$  değerleri aralıktaki orta değerden pozitif ve negatif yönde ne kadar uzaklaşılacağını göstermektedir.

#### 2.8.4. Sayısal Optimizasyon

Sayısal optimizasyonda cevap-yüzey metodunu kullanan Design-Expert 6.0 bilgisayar programı cevapların ve faktörlerin gereksinimlerine ve birbirleriyle ilişkilerine göre farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarını ortaya çıkarır.

Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize veya minimize edilebilir, hedef gösterilerek, kısıtlama getirilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. İşlemde, öncelikle her parametre için minimum ve maksimum seviyeler belirlenmelidir. Her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun şekli büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanabilir.

#### 2.8.5. Ağırlık Oranı

Ağırlık oranı programca 1 den 5 e kadar atanan ve bir değişkenin önem ve programlayıcının öngörüsüne bağlı olarak ne derecede modele katılacağı konusunda algoritmaya verilen değerdir.

Değişkenlerin birbirlerine maliyet, önem vb bakımından üstünlükleri farklı olduğundan değişkenlerin biri veya daha fazlası minimize, optimize veya maksimize edilerek istenilen en verimli optimum koşulların eldesi sağlanır.

Tüm değerlerin eşit ağırlık oranında etkin olduğu bir sistemde yaklaşım fonksiyonunun Eşitlik 2.26 daki normal formu geçerlidir;

$$D = (d_1^{r_1} \times d_1^{r_2} \times \dots \times d_1^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}} = \left( \prod_{i=1}^n d_i^{r_i} \right)^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (2.26)$$

Tüm bu yaklaşımlar ve sonuçları Design-Expert 6.0 paket programı tarafından gerçekleştirilerek cevaplar matematiksel ve iki veya üç boyutlu grafiksel formlarda araştırmacıya sunulur.

### **2.8.6. Cevap-Yüzey Yönteminde Modelin Belirlenmesi**

Design-Expert 6.0 programı belirtilen kriterlere en iyi uyum gösteren polinom modelini otomatik olarak önerir. Model uyumunda özetlenen istatistiksel bilgiler incelenerek çalışma için farklı modeller de seçilebilir. Model sonuç değeri Eşitlik 2.27 ve 2.28 de tanımlanmıştır.

$$\text{Sonuç Değeri1} = (M)(L)(\text{Pred R-Squared}) \quad (2.27)$$

$$\text{Sonuç Değeri2} = (M)(L)(\text{Adj R-Squared}) \quad (2.28)$$

Yukarıdaki M ardışık modeldeki fark karelerin toplamı, L ise uyum göstermeyen sonuç değerleridir. Pred R-Squared, modelde belirlenen kısıtlayıcı verilerin varyasyonunun ölçüsü; Adj R-Squared ise modelde belirlenmiş tüm değerlerin ortalamadaki varyasyonunun ölçüsüdür. Adj R-Squared modele değer katkısı olmayan terimlerin sayısı arttıkça azalır. Pred R-Squared ve Adj R-Squared değerlerinin birbirinden 0.2'den fazla olduğu durumlarda deneysel verilerde veya uygulanan modelde bir sorun olduğu anlaşılmaktadır (Design-Expert User's Guide, 2001).

## **3. DENEYSEL ÇALIŞMA**

### **3.1. Deneylerin Planlanması**

Meyvesuyu atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtımında optimum koşulların saptanması amacıyla kesikli reaksiyonların yürütüldüğü deneylerin planlanması cevap-yüzey yönteminin (CYY) kullanıldığı Design-Expert 6.0 istatistiksel paket

programı yardımıyla yapılmıştır. Bu program, deney sonuçlarının matematiksel olarak modellenmesi ve belirlenen kriterlere göre optimum deney koşullarının saptanması amacı ile kullanılmıştır.

Kullanılan bu programın önemli bir avantajı, mümkün olan en az deney sayısı ile en üst düzeyde optimizasyonun yapılabilmesidir. Bu program klasik deney programlamasında yapıldığı gibi, deney sisteminde istenen etkiyi yaratmak için bir parametreyi sabit tutup diğer parametreleri sırası ile değiştirerek koşulların belirlenmesinden oldukça farklı çalışmaktadır. Sistemden alınan cevap, bu cevabı etkileyebilecek parametrelerin aynı anda değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. Böylece sistemden alınan cevaba, değiştirilen parametrelerin iç etkileşimlerinin de katkısının olup olmadığı araştırılır. Ayrıca program önerdiği deney setini Gauss kuramına uygun bir şekilde dağıtarak deneylerdeki olası hataları minimize etmektedir.

Design-Expert 6.0 paket programı kullanılırken aşağıda belirlenen aşamalar takip edilerek en etkin çözüm elde edilmiştir.

- Deney sistemi üzerinde etkisi olacağı düşünülen bağımsız değişkenlerin doğru olarak belirlenmesi (kirlilik yükü, potansiyel farkı, elektrolit derişimi gibi). Bu değişkenler seçilirken uygulamada her birinin kolayca değiştirilebilir olmalarına dikkat edilmiştir.
- Bu bağımsız değişkenlerin değişmesi ile sistemde gözlenen etkinin (cevap değişkeni) net olarak belirlenmesi. Belirlenecek olan bu bağımlı değişkenlerin kolaylıkla ölçülebilir olması gerekmektedir. Böylece her bağımsız değişken değiştiğinde sistemde oluşan cevabın analiz edilmesi ve oluşan etkinin gözlenmesi netleşmektedir.
- Seçilen bağımsız değişkenlerin değerlerinin değişeceği aralıkların belirlenmesi. Bu değişken aralıklarının mümkün olduğunca dar olmasına dikkat edilmelidir.
- Bağımsız değişken sayısının mümkün olduğunca düşük bir değerde tutulması. Böylece programın oluşturacağı deney sayısı en aza indirgenerek zaman ve malzeme kaybı engellenmiş olacaktır.

Bu öneriler doğrultusunda, en etkin meyvesuyu atıksuyu arıtımı için gerçekleştirilmesi

düşünülen deney sistemi tasarlanmış ve deney sisteminde etkili olan değişkenler belirlenmiştir. Arıtım performansı üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenler aşağıda açıklanmıştır;

**A) Kirlilik yükü:** Meyvesuyu atıksuyu meyvesuyu üretimi sürecinde oluşmaktadır. Meyvelerin yıkanmasında meyvelerin parçalanması, boru ve tankların yıkanması gibi üretim sürecindeki birçok prosesten beslenen bu atıksu 5000 mg/L KOİ içermektedir. Atıksuyun derişimi cevabı beklenen arıtım için bağımsız değişkenlerden biridir.

**B) Potansiyel farkı:** Elektrokimyasal arıtımda atıksuya uygulanan gerilim ile atıksudan akım geçmekte ve kirlilikler yükseltgenmektedir. Reaksiyonun akım kontrolü yapılmamasının nedeni akım değişiminin gerilimi etkilemesi ve tepkime seçiciliğinin değişmesidir. Bağımsız değişken olarak belirlenen potansiyel farkının da arıtım üzerindeki etkilerini incelemek, başlı başına bir maliyet olan elektrik enerjisi kullanımı açısından da önem arz etmektedir.

**C) Elektrolit derişimi:** Bu parametrenin incelenmesi ile elektrolitik iletkenliğin elektrokimyasal parçalanma reaksiyonu üzerindeki etkilerinin saptanması amaçlanmıştır. Elektrolitik derişimindeki artışın, elektrolitik iletkenliğin arttırmasından dolayı akım sabit tutulmamış, sadece potansiyel farkı kontrol edilmiştir. Elektrolit olarak NaCl tuzu kullanıldığında anotta elektroliz sırasında çok iyi bir oksitleyici olan Cl<sub>2</sub> gazı açığa çıkmaktadır. Elektrolit derişiminin arttırılması ile anotta çıkan Cl<sub>2</sub> gazının ve sudaki bileşenlerinin derişimi de değişeceği için elektrolit derişimi, atıksuların elektrokimyasal oksidasyonla arıtım çalışmalarında önemli bir parametre olmaktadır. Ancak elektrokimyasal arıtım sırasında elektrolit eklemenin getireceği maliyet nedeniyle, elektrolit derişiminin optimizasyonda minimize edilerek başarılı bir arıtımı sağlayacak minimum elektrolit derişimini saptamak önem arz etmektedir.

Bu değişkenlerin değerlerinin değiştiği aralıklar Çizelge 3.1. 'de verilmiştir.

	Deneysel tasarım aralığı		
	-1	0	+1
Kodlu sınır aralığı			
Kirlilik yükü, % (*)	20	60	100
Potansiyel farkı, V	2	7	12
Elektrolit derişimi, g/L	0	25	50

\* Orijinal meyvesuyu atıksuyu (5000 mg/L KOİ) nun yüzdesi olarak

Çizelge 3.1. Design-Expert 6.0 programında kullanılan bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları

Meyvesuyu atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtımının deneysel olarak tasarlanması için seçilen bağımsız değişkenler girdi olarak programa aktarıldıktan sonra, paket program algoritması ile bir deney programı çıkarılmıştır. Bu deney programında, gerçekleştirilecek her bir deney için değişkenler Çizelge 3.1. 'deki aralık içinde değişmekte ve buna göre bir dizi deneyin olduğu bir set üretilmektedir.

Üç bağımsız değişkeni olan bir deney sistemi için gerçekleştirilecek deney sayısı Design-Expert 6.0 programı tarafından belirlenmiştir. Program tarafından 20 adet deney belirlenmiş, bu deneylerden 6 tanesi merkezi noktada yapılmış ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Program tarafından önerilen deneyler ve koşulları Çizelge 3.2. 'de verilmiştir.

<b>Deney No</b>	<b>Yapılış Sıra No</b>	<b>Kirlilik Y¼k¼ (%)</b>	<b>Elektrolit Derişimi (g/L)</b>	<b>Potansiyel Farkı (V)</b>
16	1	60	25	7
5	2	20	0	12
10	3	100	25	7
2	4	100	0	2
8	5	100	50	12
17	6	60	25	7
18	7	60	25	7
13	8	60	25	2
4	9	100	50	2
7	10	20	50	12
3	11	20	50	2
6	12	100	0	12
11	13	60	0	7
9	14	20	25	7
1	15	20	0	2
15	16	60	25	7
12	17	60	50	7
20	18	60	25	7
14	19	60	25	12
19	20	60	25	7

Çizelge 3.2. Design-Expert 6.0 tarafından merkezi kompozit tasarımında yapılmış önerilen deneyler

Burada;

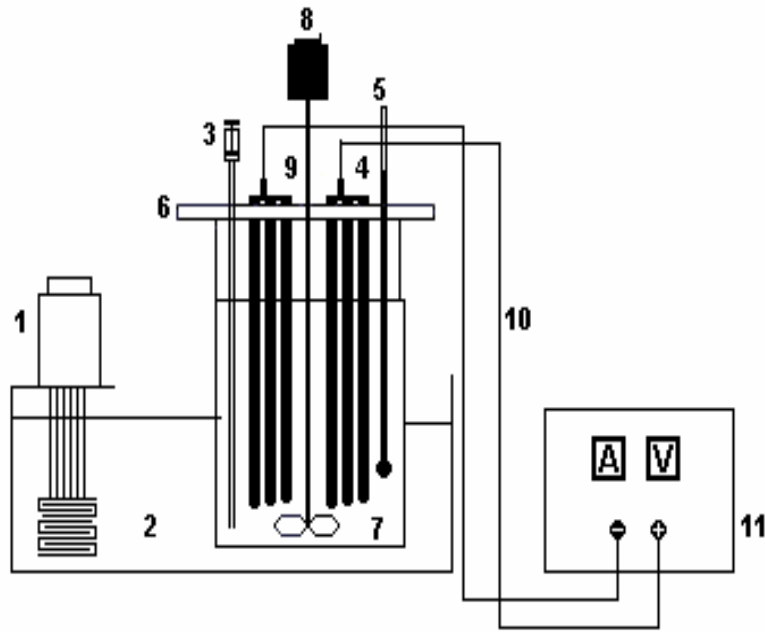
KY: Kirlilik Y¼k¼ (%)

PF: Potansiyel Farkı (V)

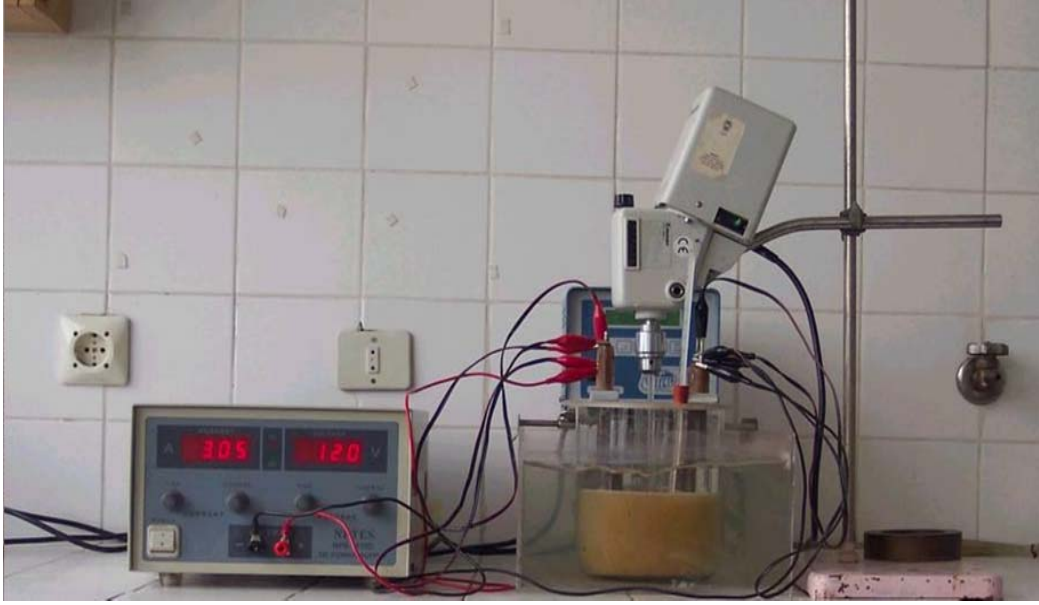
ED: Elektrolit Derişimi (g/L) 'ni ifade etmektedir.

### 3.2. Deney Sistemi

Deney sistemi; elektrokimyasal cam reaktörden, NETES NPS - 1810 D model DC güç kaynağından, Selecta P Digitem 100 model ısıtma/soğutma sistemli sirkülasyonlu su tankından ve Heidolph – RZR1 marka mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Deneylerin yapılmasında kullanılan deney sisteminin şematik görünümü Şekil 3.1. 'de, deney sisteminin fotoğrafı ise Şekil 3.2. 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney sisteminin şematik görünümü (1. Termostat, 2. Su banyosu, 3. Örnek alma çıkışı, 4. Elektrotlar, 5. Termometre, 6. Pleksiglas reaktör kapağı, 7. Cam elektrokimyasal reaktör, 8. Mekanik karıştırıcı, 9. Cam karıştırıcı, 10. Bağlantı kabloları, 11. Doğru akım güç kaynağı)



Şekil 3.2. Deney sisteminin fotoğrafı

Reaksiyon ortamının homojenizasyonu ve karıştırılmasında 400 devir/dakika 'da çalışan mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma işlemi 4.5 cm çaplı uskur tipi cam bir karıştırıcı ile yapılmış ve reaksiyon sıcaklığı reaksiyon ortamına yerleştirilmiş bir termometre ile izlenmiştir. Sıcaklık kontrolü, sıcaklığı ayarlanabilen termostatlı su banyosu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için uygulanan akım, elektronik gerilim/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Kesikli deneylerde 2 L hacimli cam elektrokimyasal reaktör kullanılmış ve deneyler 1 L net hacminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elektrot olarak, endüstriyel uygulamalarda sık kullanılan ve ekonomik olan silindirik karbon çubuk, paslanmaz çelik ve demir çubuk anot ve katot olarak (üçer çift halinde) sınıanmıştır. 13 mm çapında ve 20 cm boyunda olan elektrotlar Pleksiglas üst kapak üzerinde birbirlerine 8 cm uzaklıkta yerleştirilmişlerdir. Reaktörün üzerinde örnek alma çıkışı bulunmaktadır. Uygun elektrodun belirlenmesinden sonra tüm deneylerde ST-130 demir elektrot kullanılmıştır. Elektrolit deneylerden önce çözeltiye ilave edilmiş ve tüm elektrolit çözünüp çözelti homojenize olduktan sonra deneyler başlatılmıştır.

### 3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan atıksu DİMES meyvesuyu fabrikasından temin edilen arıtıma girmemiş orijinal meyvesuyu çıkış atıksuyu karakteristiğine uygun olarak piyasada satılan DİMES kayısı suyundan modellenmiştir. Atıksuyun simule edilmesinde temel olarak KOİ değerleri alınmıştır. Deneylein sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi amacıyla her deneyden önce bir kutu meyvesuyu açılmış ve saf su ile seyreltilerek sentetik atıksu elde edilmiştir. Ne kadar seyreltmenin gerekliliği Palintest PL456 kodlu KOİ standart test kitleri kullanılarak deneylerden önce belirlenmiştir. Bu oran kayısı, vişne, portakal ve şeftali için hesaplanmıştır. Ancak alınan orijinal atıksu içinde kayısının bulunması ve yine piyasada satılan kayısı suyunun tanecikli yapısı ve KOİ değerinin en yüksek olması nedeniyle modelleme için kayısı suyu kullanılmasına karar verilmiştir.

Deneysel çalışmada cevap-yüzey yönteminin öngördüğü miktarlarda % 100 saflıkta NaCl (Merck) kullanılmıştır.

KOİ analizlerinden önce örnek içindeki klorür iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla, 2 M derişiminde % 99 saflıkta gümüş nitrat (Horasan Kimya) çözeltisi, ve % 99 saflıkta sülfirik asit (Merck) kullanılmıştır.

Deneylein her aşamasında saf su kullanılmıştır.

### 3.4. Analizler

Yürütölen deneylerde ve ön çalışmalarda, 0-8 saat aralığında yürütölen reaksiyon süresince her saat 10 ml örnek alınmıştır. Alınan örnek sırasında geçen akım not edilmiştir. Alınan örneğin pH ölçümü yapıldıktan sonra buzdolabında +4 °C de saklanmıştır. Toplam 8 saatlik 9 örneğin toplanmasından sonra, 24 saat içinde, örnekler 5000 rpm de santrifüje edilerek üst kısımda kalan sıvıdan alınan örneklerin bulanıklık ve KOİ analizleri yapılmıştır.

### **3.4.1. pH Analizleri**

pH ölçümleri için Nel marka pH30 model pH metre kullanılmıştır.

### **3.4.2. Bulanıklık Analizleri**

Bulanıklık analizleri için Hach marka 2100AN IS model türbidimetre kullanılmıştır. Buzdolabında saklanan örnekler 1/10 oranında seyreltilerek (3 ml örnek 30 ml ye saf su ile tamamlanarak) bulanıklık analizleri yapılmış ve sonuçlar okunan değer in seyreltme faktörüyle çarpımı sonunda elde edilmiştir.

### **3.4.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Analizleri**

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için Grant marka QBT2 model blok ısıtıcı ile Palintest PL456 test kitleri kullanılmıştır. KOİ analizlerinin yapılması Ek-1 de açıklanmıştır.

## **4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA**

### **4.1. Sentetik (Simüle) Atıksuyun Hazırlanması**

Simüle atıksuyun hazırlanmasında önce arıtıma girmemiş bir meyvesuyu fabrikası atıksuyuna ihtiyaç duyulmuştur. Tokat'ta üretim yapan ve 14 çeşit meyvesuyunun üretimini gerçekleştiren DİMES fabrikasının arıtıma girmeden önceki meyvesuyu çıkış atıksuyu temin edilmiştir. Bu atıksu elma, vişne ve kayısı meyvesuyu üretimi sırasında üretim hattı çıkışından alınmış olup, analizi Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Simüle atıksu için piyasada satılan yine DİMES şirketine ait vişne, portakal, kayısı ve şeftali suları analiz edilmiş ve simülasyon için uygunluğu araştırılmıştır. Bu analiz sonucunda saptanan meyvesularının kirlilik yükleri Çizelge 4.2. de verilmiştir:

PARAMETRE	Birim	Değer
KOİ	ppm	4932
pH		4.01
İletkenlik	$\mu\text{S cm}^{-1}$	600
Bulanıklık	Ntu	37.74
Toplam N	mg/L	9.54
Toplam PO <sub>4</sub>	mg/L	1.48
Toplam askıda katı madde	mg/L	150
Uçucu askıda katı madde	mg/L	150
Uçucu olmayan askıda katı madde	mg/L	0.0

Çizelge 4.1. Tokat Dimes fabrikası orijinal meyvesuyu üretimi atıksu kirlilik değerleri

Meyvesuyu	KOİ içeriği (mg/L)
Kayısı	167750
Vişne	125752
Şeftali	124751
Portakal	111749

Çizelge 4.2. Piyasada satılan DİMES marka meyvesularının KOİ içeriği

Diğer meyvesularından daha yoğun kirliliği ve pütürlü yapısının fabrikanın orijinal atıksuyuna benzemesi nedeniyle sentetik atıksu için DİMES kayısı suyuna karar verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda fabrikadan temin ettiğimiz orijinal atıksudaki KOİ değerlerinin eşdeğer olması amacıyla, % 100 kirlilik yükünde (orijinal) 29.8 ml kayısı suyunun bir litre çözeltiliye seyreltilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu seyreltme işlemi sonucunda, KOİ ve bulanıklık verileri orijinal atıksu ile aynı değerlerde elde edilirken, pH değerleri orijinal atıksudan yaklaşık 0,2-0,5 oranında daha aşağı bulunmuştur. Tüm deneylerde (Bölüm 4.5) kullanılan simüle atıksuların pH değerleri 3.5-3.8 arasında değişmiştir.

Tasarlanan deneylere geçmeden önce elektrokimyasal arıtım sisteminde karıştırma hızı, kullanılacak elektrolit cinsi ve kullanılacak elektrot tipi ön deneylerle belirlenmiştir.

#### **4.2. Karıştırma Hızının Belirlenmesi**

Karıştırma hızı kullanılan kesikli reaktör sistemine zarar vermeyecek düzeyde ve yeterli homojenliği sürekli sağlaması öngörülerek maksimize edilmiştir. Araştırmada kullanılan bir litre hacmindeki atıksuyun 200 rpm den başlayarak 50 rpm lik artışlarla sürekli karıştırılmış, atıksuyu karıştırma hızı olarak iki litrelik cam reaktörde türbülansa ve sıçramaya meydan vermeyecek en son hız olan 400 rpm de karar kılınmış ve tüm deneylerde bu karıştırma hızı uygulanmıştır.

#### **4.3. Elektrolit Cinsinin Belirlenmesi**

Kullanılan sistem içinde iletkenliği sağlayacak az miktarda minerallerin ve organik asitlerin var olması yüksek performanslı arıtım için atıksuya elektrolit ilavesini gerektirmektedir.

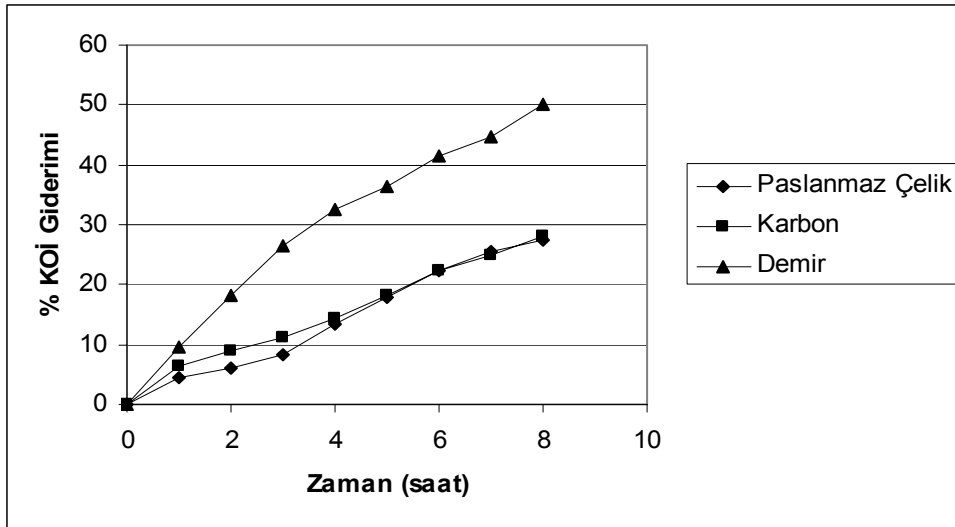
Cevap-yüzey yöntemi ile deneylerin planlanma aşamasında elektrolitin miktarı da sistem parametresi olarak hesaba katılmıştır. Ancak elektrokimyasal proseslerde kullanılan birçok farklı elektrolit mevcut bulunmaktadır. Bu bağlamda elektrolit cinsi daha önce yapılmış benzer araştırmalarda çıkan sonuçlara bağlı kalınarak sodyum klorür (NaCl) olarak belirlenmiştir (Körbahtı, 2003).

#### **4.4. Uygun Elektrot Cinsinin Belirlenmesi**

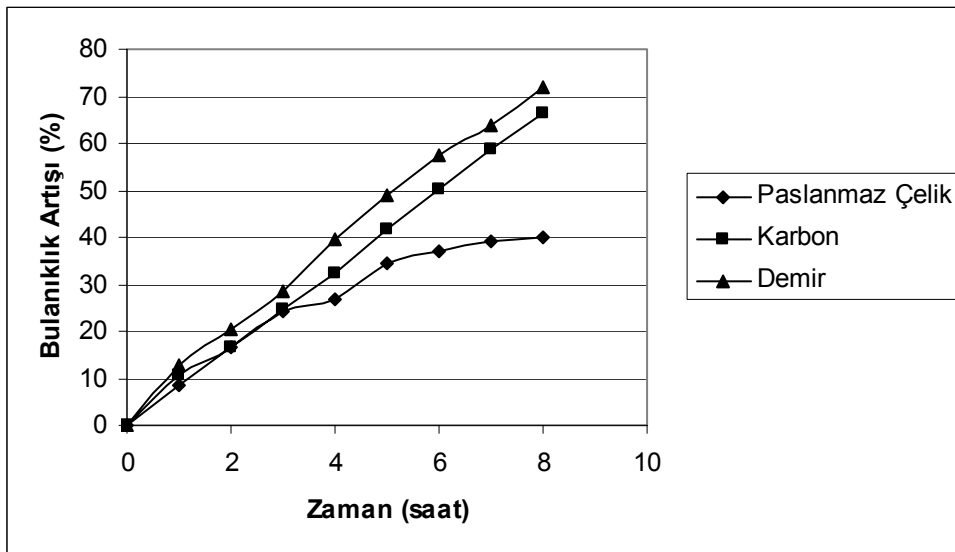
Deneylere başlamadan saptanması gereken bir diğer nokta da uygun elektrot cinsinin belirlenmesidir. Elektrolit cinsine karar verme aşamasında etkili olan literatürdeki araştırmaları baz almak elektrot seçiminde doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Çünkü benzer deneysel süreçlerde farklı sanayilere ait atıksuların arıtımında farklı elektrotların birbirlerine olan üstünlükleri söz konusudur (Körbahtı, 2003).

Bu nedenle endüstriyel elektrokimyasal arıtım proseslerinde ucuzluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılan demir, karbon ve paslanmaz çelik elektrotlar ile ön deneyler gerçekleştirilmiştir.

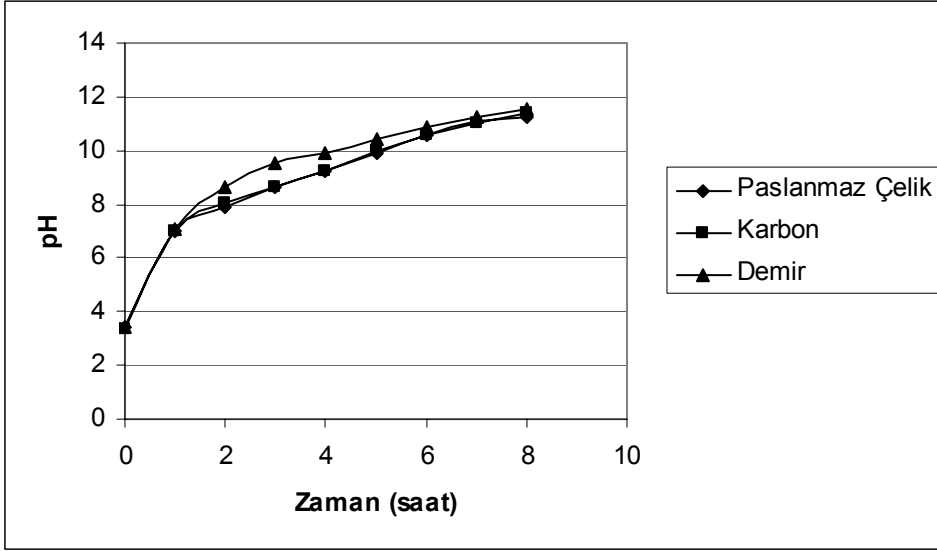
Ön deneyler üç farklı elektrot kullanılarak; % 100 maksimum kirlilik (orijinal atıksu kirliliği), 25 g/L elektrolit derişimi ve 8 volt potansiyel farkı koşullarında 1 litre hacmindeki atıksuda 25<sup>0</sup>C de gerçekleştirilmiş geçen akım, pH değişimi, bulanıklık ve KOİ giderimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Zamana bağlı olarak % KOİ gideriminin üç farklı elektrotta değişimi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel farkı, 25 g/L elektrolit derişimi)



Şekil 4.2. % Bulanıklık değerlerinin zamana göre üç farklı elektrotta değişimi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel farkı, 25 g/L elektrolit derişimi)



Şekil 4.3. Reaksiyon ortamı pH değerlerinin zaman göre üç farklı elektrotta değişimi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 8 volt potansiyel farkı, 25 g/L elektrolit derişimi)

Ön çalışmalar sonucunda ortam pH ının yaklaşık üç elektrotta da 11.5 düzeyine kadar yükseldiği saptanmıştır. Tüm elektrotlarda bulanıklıkta artış gözlenirken, bu artış demir elektrotta en fazla oranda gerçekleşmiştir. Bunun birincil nedeni korozyonun bu elektrotta daha yüksek hızda gerçekleşmesi ve elektrottan kopan parçaların sistemdeki elektrolit, reaktant ve ara ürünlerle bileşik oluşturmalarıdır. Arıtım performansı için temel belirleyici % KOİ giderimidir. % KOİ giderimi paslanmaz çelikte % 27.2, karbon elektrotta % 28.2 ve demir elektrotta % 50 oranında gerçekleşmiştir. Demir elektrotun aynı koşullar altında diğer elektrotlardan iki kat daha fazla verimle çalışması elektrot cinsi olarak demirin seçilmesine neden olmuştur.

Bu elektrot piyasada ST130 olarak pazarlanan inşaat demirinden 20 cm uzunluğunda kesilerek ve tornada parlatılarak hazırlanmıştır. Elektrotların çapı 13 mm dir. Anot ve katot olarak aynı elektrotlar kullanılmış ve her elektrotta 2 cm aralıkla 3 er elektrot paralel olarak yerleştirilmiştir. Anot ve katot uzaklığı sistemde 8 cm olarak belirlenmiştir.

#### 4.5. Deney Sonuçları

Ön deneyler sürecinde elektrot ve elektrolit cinsine karar verildikten sonra istatistiksel tasarım programı kullanılarak planlanan deneyler gerçekleştirilmiş ve toplu deneyler Çizelge 4.3 de deney sonuçları ile beraber sunulmuştur.

Deney No	Yapılış Sıra No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	% KOİ Giderimi	Bulanıklık Artışı (%)	Son pH	Ortalama akım (A)	KOİ giderim ilk hız (mgKOİ/Ldak)
16	1	60	25	7	32,1	44	11,32	2,68	4,36
5	2	20	0	12	0,4	28	6,05	0,01	0,01
10	3	100	25	7	41	67	12,24	3,54	7,96
2	4	100	0	2	0,6	37	6,1	0,01	0,01
8	5	100	50	12	64,5	106	12,94	7,11	14,15
17	6	60	25	7	30,2	46	11,67	3,12	4,48
18	7	60	25	7	31,2	48	11,76	3,24	4,37
13	8	60	25	2	6,9	33	10,89	0,82	1,22
4	9	100	50	2	23,4	66	11,68	1,1	2,44
7	10	20	50	12	31,8	44	11,64	3,15	2,11
3	11	20	50	2	5,9	29	10,75	0,89	0,94
6	12	100	0	12	2,8	36	9,86	0,02	0,05
11	13	60	0	7	0,2	33	8,63	0,01	0,02
9	14	20	25	7	13	31	11,02	1,69	1,1
1	15	20	0	2	0	25	7,01	0	0
15	16	60	25	7	27,6	41	11,18	2,56	2,44
12	17	60	50	7	40,5	54	11,28	1,88	4,92
20	18	60	25	7	29,9	50	11,01	2,58	4,21
14	19	60	25	12	40	56	10,93	4,54	4,98
19	20	60	25	7	28,8	48	11,5	2,65	4,18

Çizelge 4.3. Design-Expert 6.0 tarafından planlanan deney seti ve sonuçları

KOİ giderim ilk hızı ilk 2 veya 3 veri alınarak en yüksek regresyon katsayısını verecek şekilde % KOİ gideriminin zamana bağlı olarak türevinin alınmasıyla ortaya çıkarılmıştır. Ek-2 de bu işlem için örnek bir hesaplama sunulmuştur.

#### 4.6. Deney Sonuçlarının Optimizasyonu

Daha önce de belirtildiği gibi deney ortamında arıtım sırasında çok sayıda reaksiyon birbiri ardına veya aynı anda gelişmektedir. Bu nedenle reaksiyonların gelişmelerini ve mekanizmalarını bilmek ve kontrol altında tutmak mümkün olmamaktadır. Bunun temel nedenlerinden biri de meyvesuyu atıksuyunun içerdiği çok fazla sayıda kirlilik içeren moleküllerin varlığı ve farklı koşullarda parçalanma eğilimidir.

Bu nedenle mekanistik bir model yerine belirtilen koşullar çerçevesinde bağımlı değişkenler için eşitlikler geliştirilmiştir. Uygun yaklaşım fonksiyonları yine program tarafından önerilmiş ve Eşitlikler 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = -20,228 + 0,203 * \text{KY} + 0,6484 * \text{ED} + 2,054 * \text{PF} \quad (4.1)$$

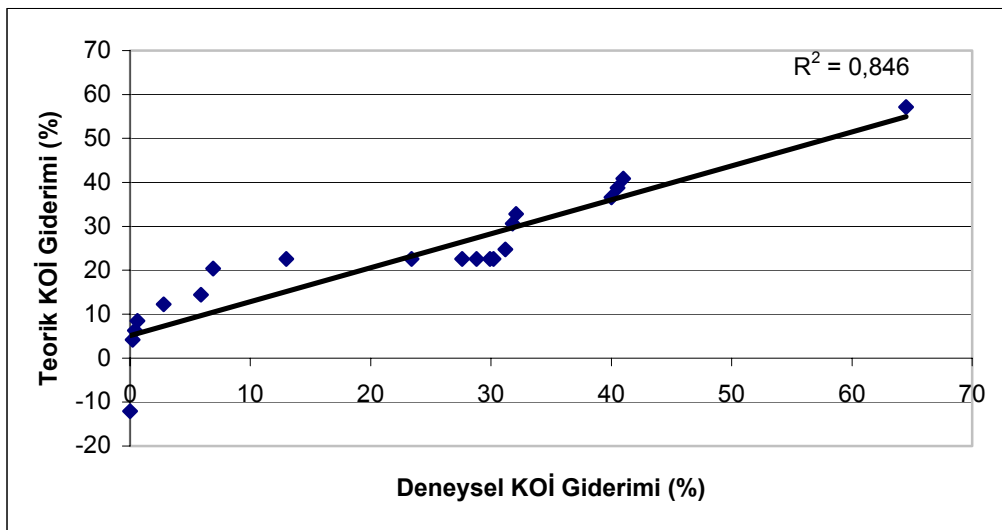
$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderim İlk Hızı (mg KOİ/ L dak)} = & + 2.22814 - 0.086809 * \text{KY} + 0.018859 * \text{ED} \\ & + 0.047620 * \text{PF} + 0.000412784 * \text{KY}^2 - 0.00223927 * \text{ED}^2 - 0.030782 * \text{PF}^2 + \\ & 0.00168625 * \text{KY} * \text{ED} + 0.00660625 * \text{KY} * \text{PF} + 0.012830 * \text{ED} * \text{PF} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Programın önerdiği yaklaşım fonksiyonlarının doğruluğunu sınamak amacıyla gerçek değerler ile programın yaklaşım fonksiyonu sonucu çıkan değerler karşılaştırılmıştır. % KOİ giderimine ait deneysel sonuçlar ve Eşitlik 4.1 de programın önerdiği yaklaşım fonksiyonun ürettiği sonuçlar Çizelge 4.4. de verilmiştir.

Şekil 4.4. de % KOİ giderimine ait sonuçların yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçlara karşı grafiği çizilmiş ve  $R^2$  değeri 0.846 olarak bulunmuştur. Düşük korelasyonun önemli sebeplerinden birisi yaklaşım fonksiyonunun 0 KOİ giderimi olan deney koşullarında negatif bir giderim belirtmesidir, buda lineer olan bir yaklaşımın içinde barındırdığı bir hata payıdır. İlk negatif değer hesaplamadan çıkartıldığında  $R^2$  değeri 0,90 a yükselmektedir.

Deneysel Sonuçlar (% KOİ giderimi)	Teorik Sonuçlar (% KOİ giderimi)
0	-12,06
0,2	4,18
0,4	6,33
0,6	8,48
2,8	12,27
5,9	14,42
6,9	20,36
13	22,54
23,4	22,54
27,6	22,54
28,8	22,54
29,9	22,54
30,2	22,54
31,2	24,72
31,8	30,66
32,1	32,81
40	36,6
40,5	38,75
41	40,9
64,5	57,14

Çizelge 4.4. % KOİ giderimine ait deneysel sonuçlar ile programın önerdiği yaklaşım fonksiyonunun ürettiği teorik sonuçların karşılaştırılması



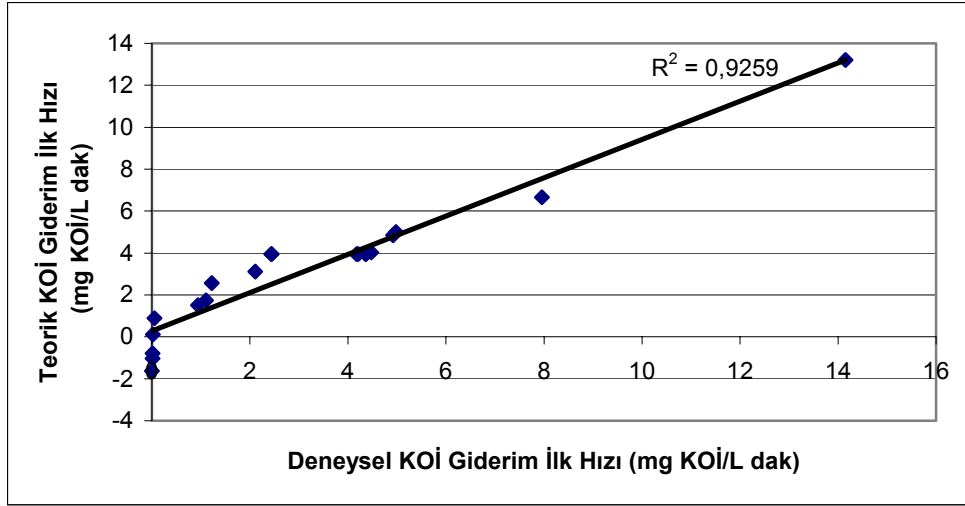
Şekil 4.4. % KOİ giderimine ait deneysel sonuçların yaklaşım fonksiyonuna karşı grafiği

KOİ giderim ilk hızına ait deneysel sonuçlar ile Eşitlik 4-2 deki yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçlar Çizelge 4.5 de verilmiştir.

<b>DeneySEL Sonuçlar (KOİ giderimi ilk hızı) (mg KOİ/Ldak)</b>	<b>Teorik Sonuçlar (KOİ giderimi ilk hızı) (mg KOİ/Ldak)</b>
0	-1,61857
0,01	-1,03157
0,01	-0,79257
0,02	0,105273
0,05	0,893432
0,94	1,513273
1,1	1,741432
1,22	2,567273
2,11	3,110432
2,44	3,951818
2,44	3,951818
4,18	3,951818
4,21	3,951818
4,36	3,951818
4,37	3,951818
4,48	4,027432
4,92	4,851273
4,98	4,999273
7,96	6,657273
14,15	13,21543

Çizelge 4.5. KOİ giderim ilk hızına ait deneysel sonuçlar ile yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların karşılaştırılması

Şekil 4.5. de yapılan karşılaştırmada  $R^2$  değeri 0.926 olarak belirlenmiştir, buda programın önerdiği yaklaşım fonksiyonunun uyumlu olarak çalıştığını göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.5 incelendiğinde sadece küçük değerlerde problem yaşandığı görülmektedir, önerilen fonksiyon yüksek arıtım hızlarında daha az hata vermektedir.



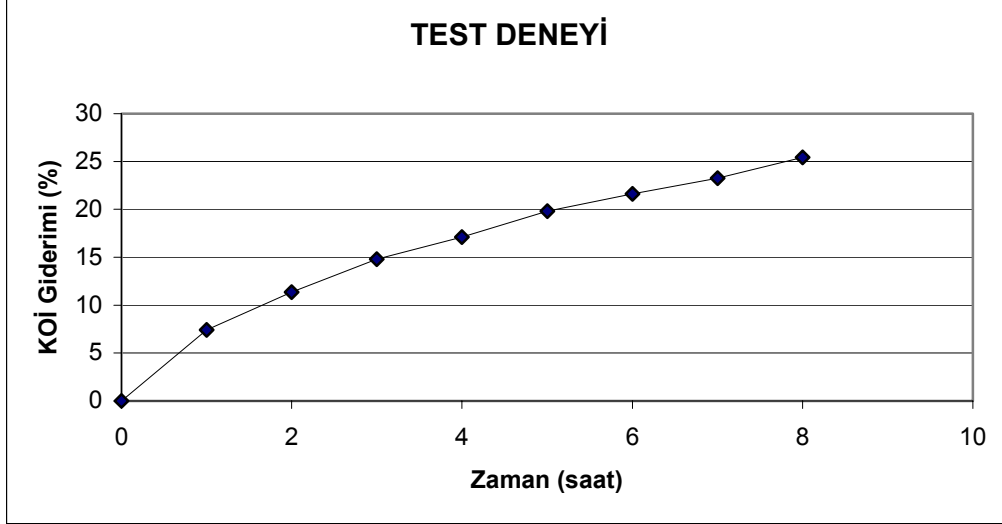
Şekil 4.5. KOİ giderim ilk hızına ait deneysel sonuçlar ile yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların karşılaştırılması

Optimizasyon için meyvesuyu atıksuyunun % KOİ giderimi maksimize, sanayi uygulamalarında sürekli elektrolit eklemenin yaratacağı maliyet göz önüne alınarak elektrolit derişimi minimize edilmiş ve buna uygun olarak Design-Expert 6.0 paket programından optimum koşulları saptaması istenmiştir. Bu koşulların istenmesi sırasında potansiyel farkı incelenen aralıkta serbest bırakılmış ve kirlilik % si maksimum alınmıştır. Programın bu koşullar ve diğer öncelikler altında 25<sup>0</sup>C'de önerdiği optimum sonuçlar Çizelge 4.6 da verilmiştir:

No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	% KOİ giderimi	Tercih oranı
1	100	16.95	12	35.7123	0.724022
(25 <sup>0</sup> C, minimum elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, aralıkta potansiyel farkı, maksimum KOİ giderimi esas alınarak)					
No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	% KOİ giderimi	Tercih oranı
2	100	25.93	4.41	25.9544	0.582157
(25 <sup>0</sup> C, aralıkta elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, minimum potansiyel farkı, maksimum KOİ giderimi esas alınarak)					
No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	% KOİ giderimi	Tercih oranı
3	100	5.95	12	28.578	0.730828
(25 <sup>0</sup> C, minimum elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, maksimum potansiyel farkı, maksimum KOİ giderimi esas alınarak)					

Çizelge 4.6. Farklı önceliklerle Design-Expert 6.0 in önerdiği optimum koşullar

Hem tercih oranının program tarafından en yüksek değerde verilmesi, hem de elektrolit eklemenin yaratacağı maliyet göz önüne alınarak, 3 nolu kısıtlayıcı koşullar optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda programın önerdiği sonucu sınamak amacıyla bir test deneyi gerçekleştirilmiştir. Test deneyinin sonuçları Şekil 4.6.'da sunulmuştur.



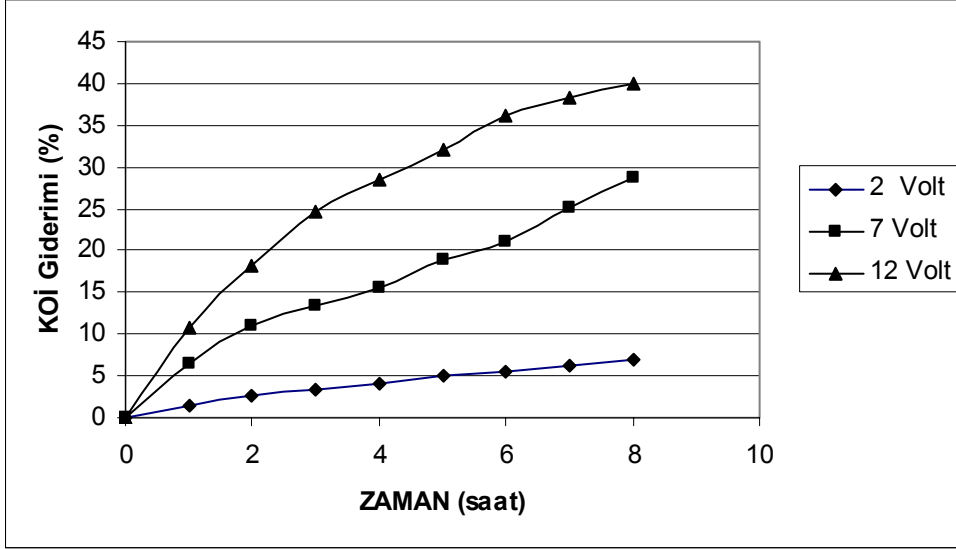
Şekil 4.6. Design-Expert 6.0 programının önerdiği optimum koşullarının uygulandığı test deneyi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 12 volt potansiyel fark, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

Test deneyi sonucunda % 25.43 lük bir KOİ giderimi saptanmıştır. Bu programın önerdiği % 28.578 lik değerden % 11 oranında daha düşüktür. Ancak bu fark çalışmaların yeniden değerlendirilmesine veya farklı çalışma koşullarının saptanmasına neden olacak bir değişim olmadığı için 25<sup>0</sup>C de optimum koşullar olarak 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı ve % 100 kirlilik yükü (orijinal atıksu kirliliği) belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar yine bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.7. Potansiyel Farkının Etkisi

Potansiyel farkı olarak Design-Expert 6.0 programının önerdiği deney seti içindeki 2, 7 ve 12 volt değerleri kullanılmıştır. Buna göre 25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü ve 25 g/L elektrolit derişiminde potansiyel farkının kirlilik, bulanıklık ve pH değerlerine olan

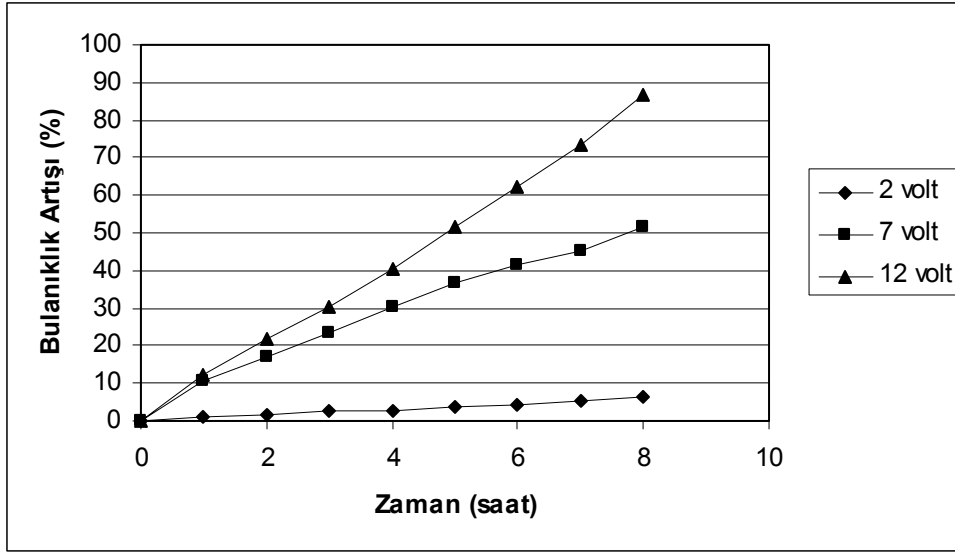
etkisi incelenmiştir. Bu koşullar altında % KOİ gideriminin zaman göre değişimi Şekil 4.7. de verilmiştir.



Şekil 4.7. % KOİ gideriminin potansiyel farkına göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi)

Şekil 4.7. de görüldüğü gibi potansiyel farkının KOİ giderimine pozitif bir etkisi vardır. % arıtım 8 saat sonunda 2 volt potansiyel farkında % 6.9, 7 volt potansiyel farkında % 28.8 ve 12 volt potansiyel farkı altında % 40 olarak gerçekleşmiştir. Düşük potansiyel farkının kullanıldığı koşullarda dahi arıtım sistemi azımsanmayacak bir verimle çalışmıştır. Artan potansiyel farkı daha fazla akım geçmesine ve daha yüksek voltajda parçalanmış bileşiklerin arıtımına neden olmuştur. 7 voltta beklenenden daha fazla bir arıtım verimi sağlanırken (% 24.15 beklenen, % 28.8 gerçekleşen arıtım verimidir), 12 voltta bu değer beklenenden daha az olarak ortaya çıkmıştır (% 41.4 beklenen, % 40 gerçekleşen arıtım verimidir). Bunun nedeni yüksek potansiyel farkında sistemden geçen yüksek akımın ortam direnci nedeniyle daha fazla ısıya dönüşmesidir. Tüm akımın reaksiyonlarda kullanılması yerine belirli bir kısmının ısı enerjisine dönüşmesi yüksek potansiyel farkında beklediğimiz altında bir arıtımın gerçekleşmesinin temel nedenidir.

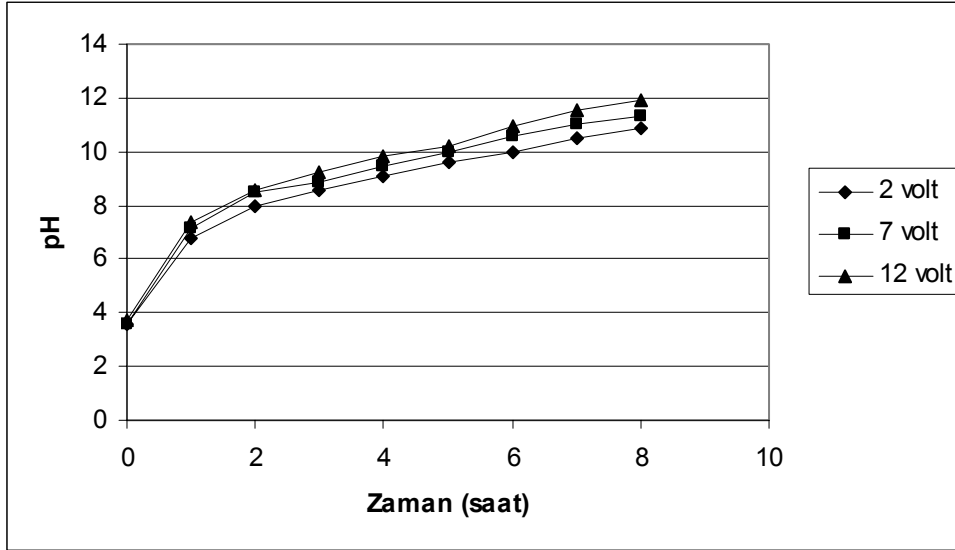
Potansiyel farkının bulanıklık üzerindeki etkileri Şekil 4.8. de verilmiştir.



Şekil 4.8. Bulanıklığın potansiyel farkına göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi)

Şekil 4.8. de potansiyel farkının artmasıyla beraber bulanıklıkta ciddi bir artış görülmektedir. Bunun temel sebeplerinin başında korozyona uğrayan demir elektrotun yarattığı demir iyonlarının oksijenle beraber oluşturduğu demir oksit bileşikler gelmektedir. Ayrıca meyvesuyu atıksuyu içerisindeki KOİ ye neden olan şeker ve benzeri bileşiklerin parçalanmasıyla oluşan ürünler de bulanıklık yaratabilir. 8 saat sonunda 2 volt potansiyel farkı altında % 6.5, 7 volt potansiyel farkı altında % 51.7, ve 12 volt potansiyel farkı altında % 86.7 bulanıklık artışı gözlemlenmiştir.

pH değişiminin farklı potansiyel farklarda zamana bağlı değişimi ise Şekil 4.9. da verilmiştir.



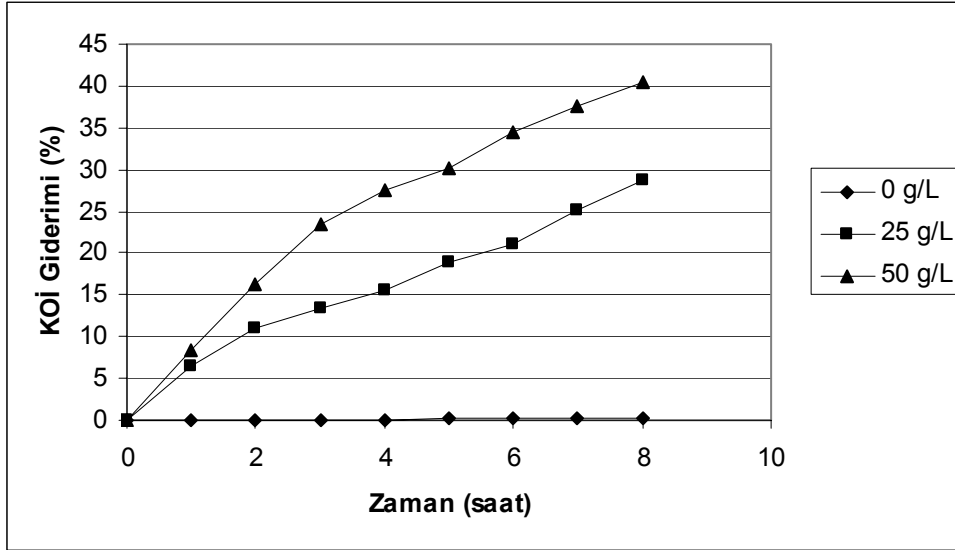
Şekil 4.9. pH değerlerinin potansiyel farkına göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 25 g/L elektrolit derişimi)

pH deneyler sırasında oluşan hidroksil iyonları nedeniyle sürekli artmış ve yaklaşık 3.8 pH değerine sahip asidik meyvesuyu atıksuyu 8 saat sonunda yaklaşık 10-12 arası bir pH seviyesine ulaşmış ve bazik bir içerik kazanmıştır. 8 saat sonunda 12 volt potansiyel farkı altında 11,93, 7 volt potansiyel farkı altında 11,32 ve 2 volt potansiyel fark altında 10,89 pH değeri okunmuştur. Bu değerler birbirlerine yakın gözükmeyle beraber, yüksek arıtımı sağlaması sonucunda daha yüksek potansiyel farkının pH değerinin daha fazla yükselmesine neden olduğu görülmektedir.

#### 4.8. Elektrolit Derişiminin Etkisi

Elektrokimyasal proseslerde çözeltinin iletkenliği sistemden geçen akımın artmasına neden olan ve dolayısıyla reaksiyonların hızını ve KOİ giderimini birincil derecede etkileyen bir faktördür.

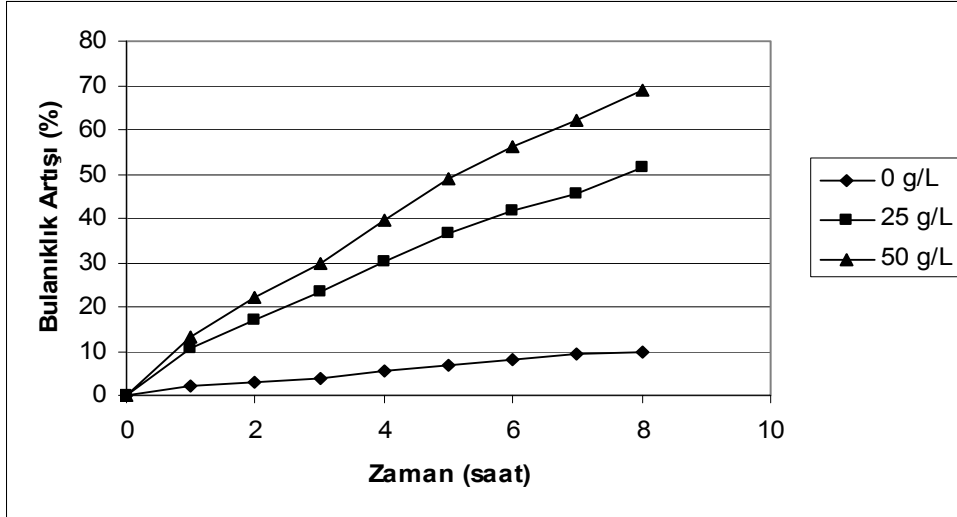
Elektrolit ilavesinin elektrokimyasal arıtım prosesi üzerindeki etkilerini incelemek için 0 g/L, 25 g/L ve 50 g/L olarak üç farklı miktarda elektrolit kullanılmıştır. Deneyler 25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü ve 7 volt potansiyel farkının sabit tutulduğu koşullarda yürütülmüştür. Deneylerde 1 litrelik simüle atıksu kullanıldığı için reaktöre sırasıyla 0 g, 25 g ve 50 g sodyum klorür eklenerek reaksiyonlar yürütülmüştür.



Şekil 4.10. % KOİ gideriminin elektrolit derişimine göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı)

Şekil 4.10. da 8 saat sonunda 25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü ve 7 V potansiyel farkında 0 g/L, 25 g/L, 50 g/L elektrolit derişimi ortamlarında sırasıyla % 0.2, % 28,8, % 40.5 arıtım gerçekleşmiştir. Elektrolit olmadığı koşullarda arıtım neredeyse hemen hiç gerçekleşmemiştir. Bunun temel nedeni, atıksu içindeki minerallerin ve organik asitlerin belirli ölçüde elektrolit işlevi görmelerine karşın reaksiyonların oluşması ve elektrik akımının geçmesi için yetersiz düzeyde kalmalarıdır. Elektrolit eklenmesiyle oluşan pozitif ve negatif iyonlar ortam iletkenliğini arttırmış ve sabit potansiyel farkı altında elektrik akımının artmasıyla reaksiyon daha hızlı gerçekleşmiştir. Ayrıca elektrolit eklenmesiyle beraber anotta çok fazla miktarda oluşan Cl<sub>2</sub> gazının çok iyi bir oksitleyici ajan olan HOCl yi sürekli olarak yüksek derişimde tutması da KOİ giderim hızını pozitif yönde etkilemiştir. 50 g/L elektrolit derişimi - 25 g/L derişimine göre oranlandığında - koşullarında beklenenden daha az verimin çıkması yine Bölüm 4.7. de açıklandığı gibi geçen akımın yükselmesi sonucu elektrik enerjisinin bir bölümünün daha fazla ısı enerjisine dönüşmesidir.

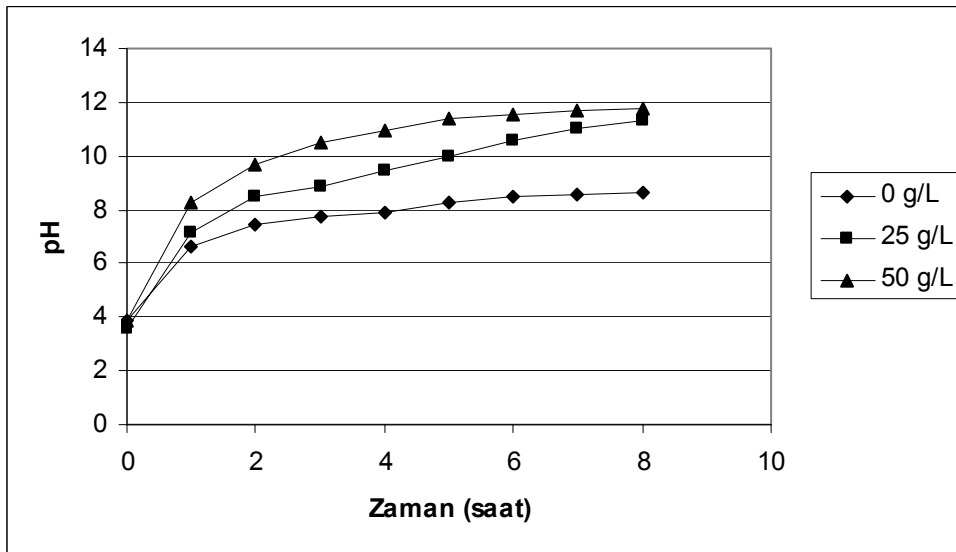
Farklı elektrolit derişimlerinde bulanıklığın zamana bağlı değişimi Şekil 4.11. de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Bulanıklığın ortam elektrolit derişimine göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı)

Bulanıklık elektrokimyasal arıtım veriminin artmasıyla beraber artış göstermiştir. Bu sonuç potansiyel farkında görülen etkiyle aynı yönde gelişmiştir. Temel neden yine arıtım hızının artması sonucu elektrot korozyonu ve oluşan kolloidal yapılardır. Buna göre 0 g/L, 25 g/L ve 50 g/L elektrolit koşullarında sırasıyla; % 10, %51.2 ve % 68.8 oranında bulanıklık artışı tespit edilmiştir.

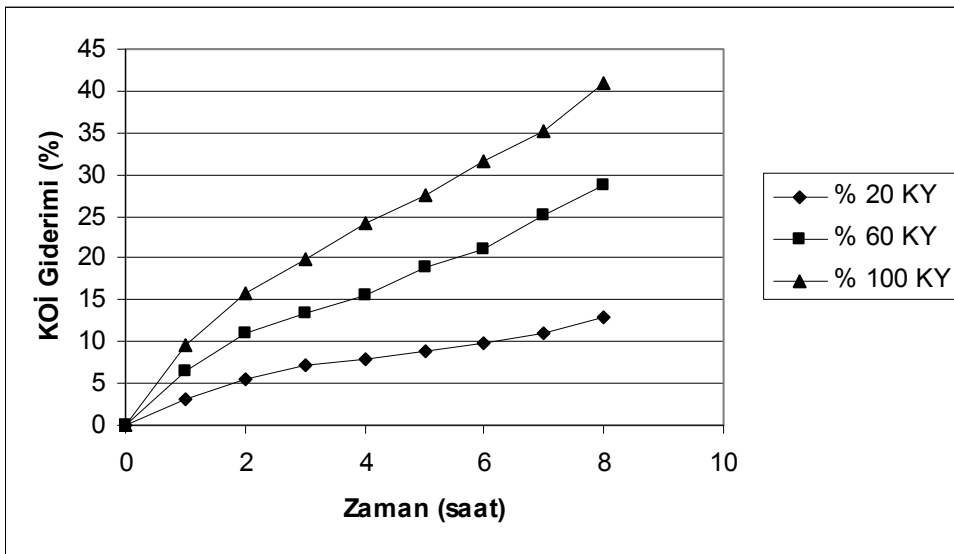
pH değişimi ise yine bazik reaksiyonların artışına bağlı olarak yükselme trendi içinde gelişmiştir. pH değişimi Şekil 4.12. de gösterilmiştir:



Şekil 4.12. pH değerlerinin elektrolit derişimine göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 60 kirlilik yükü, 7 V potansiyel farkı)

#### 4.9. Kirlilik Yükünün Etkisi

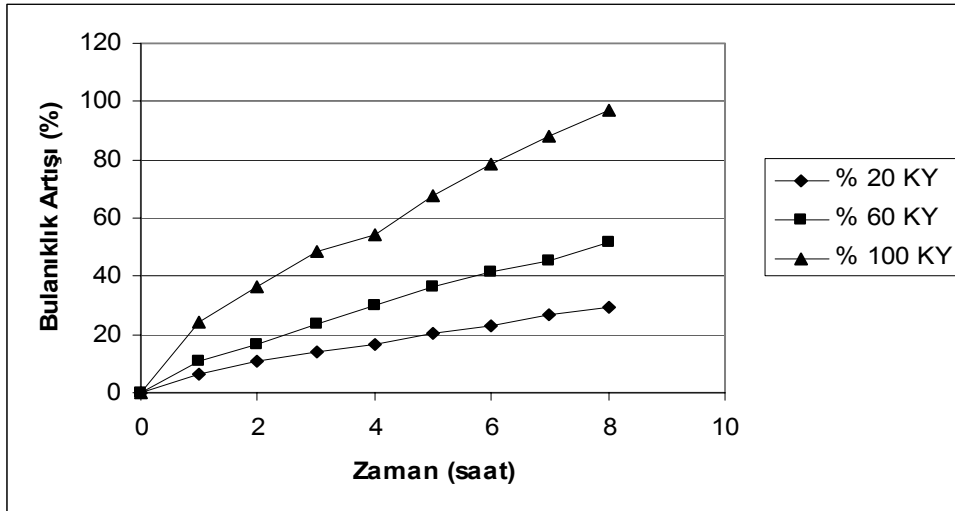
Design-Expert 6.0 programı tarafından tasarlanan deney seti içindeki % 20, % 60 ve % 100 kirlilik içeren numunelerin 7 volt potansiyel farkı ve 25 g/L elektrolit koşullarında 25<sup>0</sup>C de 8 saatlik deneyleri yapılmış ve sonuçta elektrokimyasal prosese tabii tutulan simule atıksu analiz edilmiştir. % 20 ve % 60 lık atıksu numuneleri orijinal atıksu % 100 kabul edilerek saf su ile hazır meyvesuyunun uygun oranda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. % KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.13. de verilmiştir.



Şekil 4.13. % KOİ gideriminin kirlilik yüküne göre değişimi (25<sup>0</sup>C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı)

% 20, % 60 ve %100 kirlilik yükünde 8 saat sonunda sırasıyla; % 13.0, % 28.8 , ve % 41.0 arıtım gerçekleşmiştir. Artan kirlilik yüküne doğru orantılı olarak arıtımın da arttığı, bu nedenle arıtım kinetiğinin atıksu KOİ derişimine bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

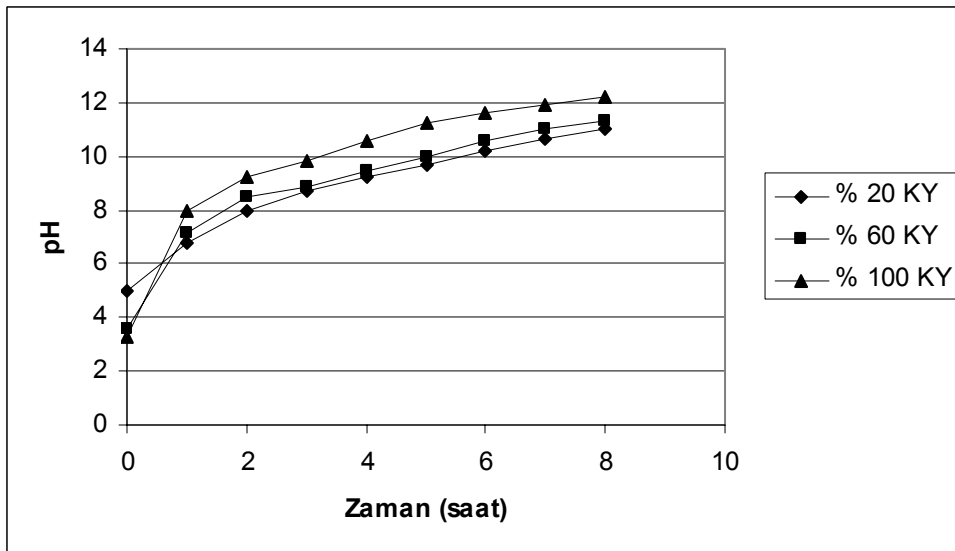
Farklı kirlilik yüklerinde bulanıklığın zamana bağlı değişimi sonuçları Şekil 4.14. de verilmiştir:



Şekil 4.14. Bulanıklığın kirlilik yüküne bağlı olarak değişimi (25<sup>0</sup>C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı)

Bulanıklık artışı yine arıtımın artmasıyla beraber doğrusala yakın bir artış göstermiştir.

Reaksiyon ortamı pH değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.15. de sunulmaktadır.



Şekil 4.15. pH değerlerinin kirlilik yüküne bağlı olarak değişimi (25<sup>0</sup>C, 25 g/L elektrolit derişimi, 7 V potansiyel farkı)

% kirlilik yükü arttıkça atıksuyun asiditesi artmış ve daha düşük pH değerlerine inmiştir, ancak proses sonucunda en yüksek pH değerine sahip olan deney kirlilik

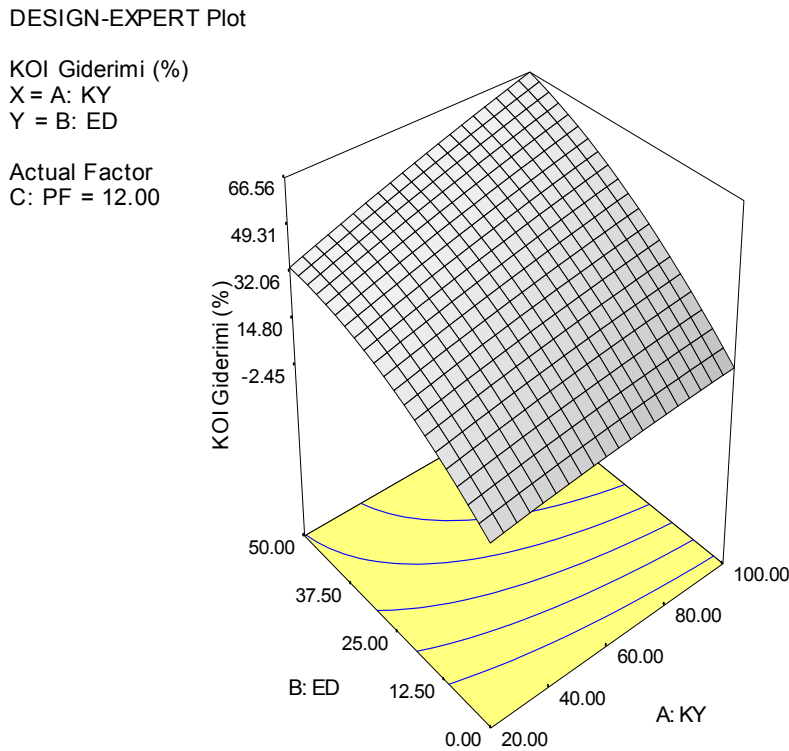
yükü maksimum olan en asidik numunedir. Bunun sebebi: kirlilik yükü maksimum olan atıksuda daha fazla oranda iletken özellik taşıyan mineral ve organik asitin bulunması ve gerçekleşen yüksek arıtım yüzdesi nedeniyle fazla hidroksil iyonu üretimidir.

#### 4.10. İşletim Parametrelerinin Çoklu Etkisinin İncelenmesi

Elektrolit derişimi, potansiyel farkı ve kirlilik yükü işletim parametrelerinin, % KOİ giderimi ve KOİ giderim ilk hızı üzerindeki çoklu etkileri Design-Expert 6.0 programında belirlenen optimum koşullarda (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 5.95 g/L elektrolit derişimi ve 12 V potansiyel farkı) incelenmiştir.

##### 4.10.1. ELEKTROLİT DERİŞİMİ VE KİRLİLİK YÜKÜNÜN ETKİSİ

25<sup>0</sup>C oda sıcaklığında 12 volt maksimum potansiyel farkı altında elektrolit derişimi ve % kirlilik yükünün % KOİ giderimine etkisi Şekil 4.16. da verilmiştir.



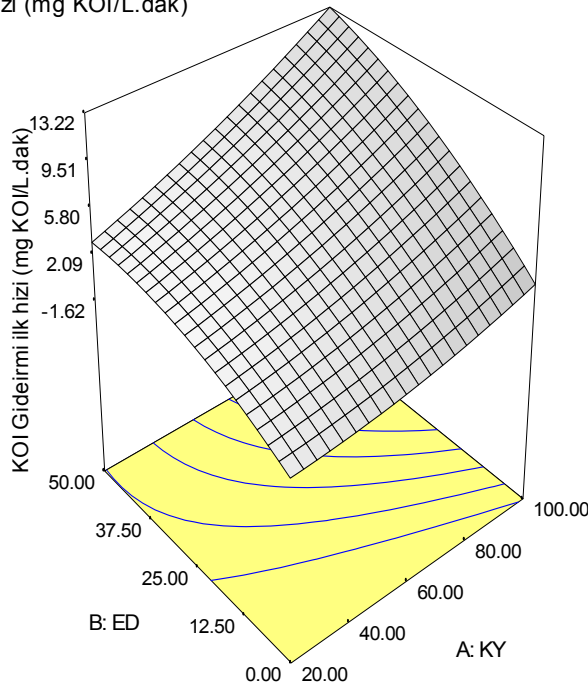
Şekil 4.16. % KOİ gideriminin % kirlilik yüküne ve elektrolit derişimine göre değişimi (25<sup>0</sup>C, 12 V potansiyel farkı)

Elektrolit derişiminin artmasıyla hipoklorit miktarının artması, ve yine artan iletkenlikle beraber geçen akımın artması % KOİ giderimini hızlandırmıştır. Kirlilik yükünün artması da daha önce de karşılaşıldığı gibi % KOİ gideriminin artmasına pozitif yönde katkı sağlamıştır.

DESIGN-EXPERT Plot

KOİ Gideirmi ilk hizi (mg KOİ/L.dak)  
X = A: KY  
Y = B: ED

Actual Factor  
C: PF = 12.00



Şekil 4.17. KOİ giderim ilk hızının % kirlilik yüküne ve elektrolit derişimine göre değişimi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü)

Şekil 4.17. de üç boyutlu grafiği verilen KOİ giderim ilk hızları da % KOİ gideriminde görüldüğü şekilde kirlilik yükü ve elektrolit derişiminin artmasından pozitif yönde etkilenmiştir.

#### 4.10.2. Potansiyel Farkı ve Elektrolit Derişiminin Etkisi

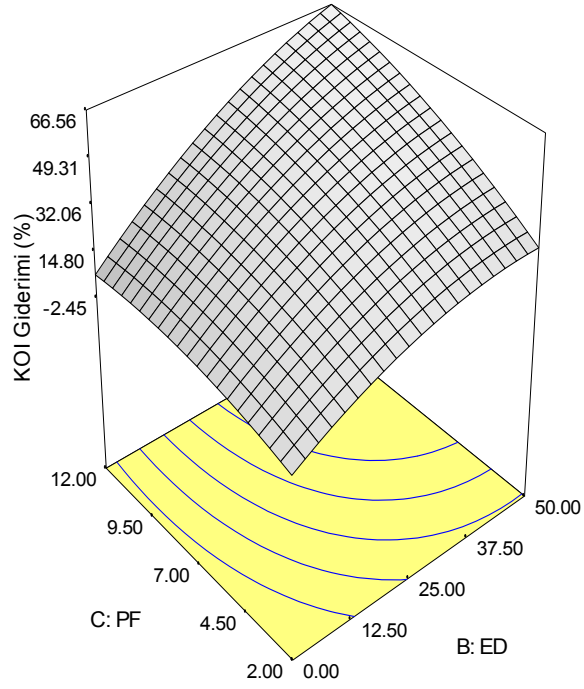
25 <sup>0</sup>C oda sıcaklığında % 100 maksimum kirlilik yükünde potansiyel farkı ve elektrolit derişimlerinin çoklu etkisi Şekil 4.18. ve 4.19. da sunulmuştur.

Potansiyel farkı ve elektrolit derişiminin çoklu etkilerinin incelenmesi sonucunda her iki etkinin birbirlerini fazla etkilemeden hem KOİ giderimini hem KOİ giderim ilk hızlarını arttırdığı görülmektedir.

DESIGN-EXPERT Plot

KOI Giderimi (%)  
X = B: ED  
Y = C: PF

Actual Factor  
A: KY = 100.00

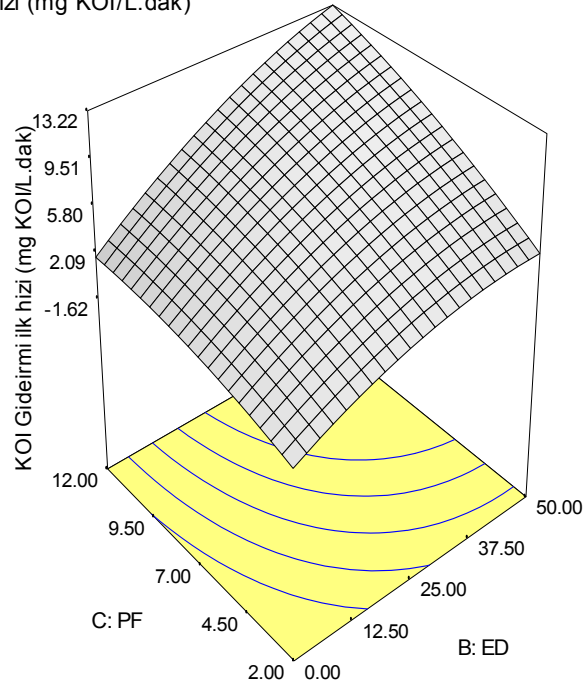


Şekil 4.18. Potansiyel fark ve elektrolit derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi (25°C, % 100 kirlilik yükü)

DESIGN-EXPERT Plot

KOI Gideirmi ilk hizi (mg KOI/L.dak)  
X = B: ED  
Y = C: PF

Actual Factor  
A: KY = 100.00



Şekil 4.19. KOİ giderim ilk hızının potansiyel farkına ve elektrolit derişimine göre değişimi (25°C, % 100 kirlilik yükü)

### 4.10.3. Kirlilik Yükünün ve Potansiyel Farkının Etkisi

DESIGN-EXPERT Plot

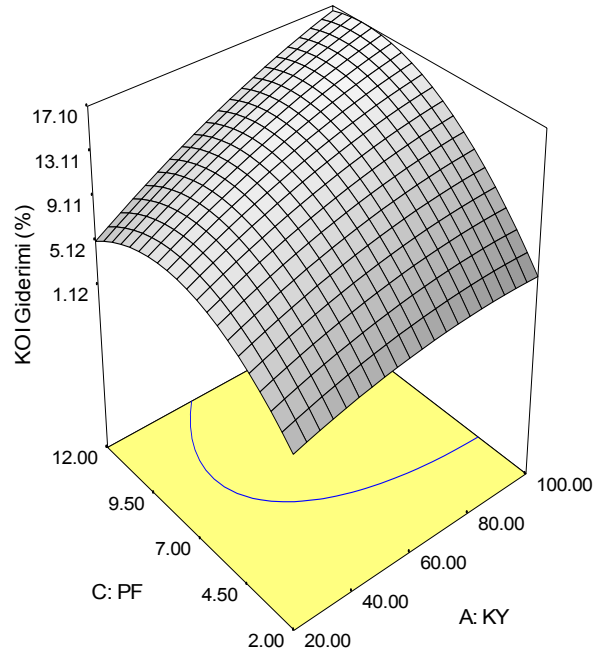
KOI Giderimi (%)

X = A: KY

Y = C: PF

Actual Factor

B: ED = 5.95



Şekil 4.20. KOİ gideriminin potansiyel farkına ve kirlilik yüküne göre değişimi (25<sup>0</sup>C, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

DESIGN-EXPERT Plot

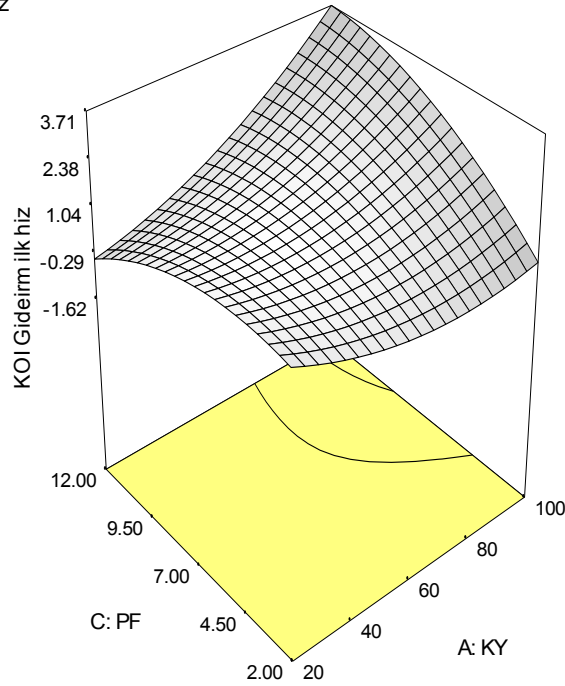
KOI Gideirm ilk hiz

X = A: KY

Y = C: PF

Actual Factor

B: ED = 6



Şekil 4.21. KOİ giderim ilk hızının potansiyel farkına ve kirlilik yüküne göre değişimi (25<sup>0</sup>C, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

İlk iki çoklu etki incelenmesinden farklı olarak bu son incelemede % KOİ giderimi ilk hızı grafikleri daha farklı bir davranış göstermektedir. Şekil 4.20'de kirlilik yükünde potansiyel farkının 8 volta kadar yükselmesi giderim yüzdesini arttırırken, voltajdaki fazla artış arıtımı düşürmektedir. Bunun nedeni yüksek voltajlarda kirlilik yükünün azlığı nedeniyle arıtım reaksiyonlarının sınırlı kalması ve enerjinin büyük bölümünün ortamda ısı şeklinde harcanması olabilir. Nitekim bu davranış yüksek kirlilik yüklerinde görülmemektedir. Keza aynı davranış Şekil 4.21. de KOİ giderimi ilk hızında da görülmektedir, düşük kirlilik yükü artan potansiyel farkında reaksiyon ilk hızını arttıramamakta ve enerjinin belli bir bölümü yine ısı enerjisine dönüşerek kaybedilmektedir.

#### **4.11. ENERJİ GİDERLERİ**

Meyvesuyu atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtımının araştırılmasında, elektriksel enerji giderleri de her ölçümde saptanan akımların aritmetik ortalaması esas alınarak hesaplanmış (Çizelge 4.7.) ve yine Design-Expert 6.0 programı kullanılarak harcanan enerji/ giderilen KOİ değerlerine ait yaklaşım fonksiyonu elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. deki değerlerden yola çıkarak Design-Expert 6.0 programı yardımıyla harcanan enerji/Giderilen KOİ ait yaklaşım fonksiyonu oluşturulmuş ve Eşitlik 4.5'de verilmiştir.

Deney No	Yapılış Sıra No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	Harcanan Ortalama Enerji/Giderilen KOİ (kWh/kg-KOİ)	Ortalama Akım (A)
16	1	60.00	25.00	7.00	60.4	2.68
5	2	20.00	0.00	12.00	36.08	0.01
10	3	100.00	25.00	7.00	48.56	3.54
2	4	100.00	0.00	2.00	2.64	0.01
8	5	100.00	50.00	12.00	240.56	7.11
17	6	60.00	25.00	7.00	66.5	3.12
18	7	60.00	25.00	7.00	62.48	3.24
13	8	60.00	25.00	2.00	12	0.82
4	9	100.00	50.00	2.00	8.71	1.1
7	10	20.00	50.00	12.00	636.4	3.15
3	11	20.00	50.00	2.00	36.72	0.89
6	12	100.00	0.00	12.00	14.12	0.02
11	13	60.00	0.00	7.00	0.48	0.01
9	14	20.00	25.00	7.00	168.06	1.69
1	15	20.00	0.00	2.00	0	0
15	16	60.00	25.00	7.00	63.42	2.56
12	17	60.00	50.00	7.00	69.94	1.88
20	18	60.00	25.00	7.00	64.92	2.58
14	19	60.00	25.00	12.00	68.16	4.54
19	20	60.00	25.00	7.00	62.34	2.65

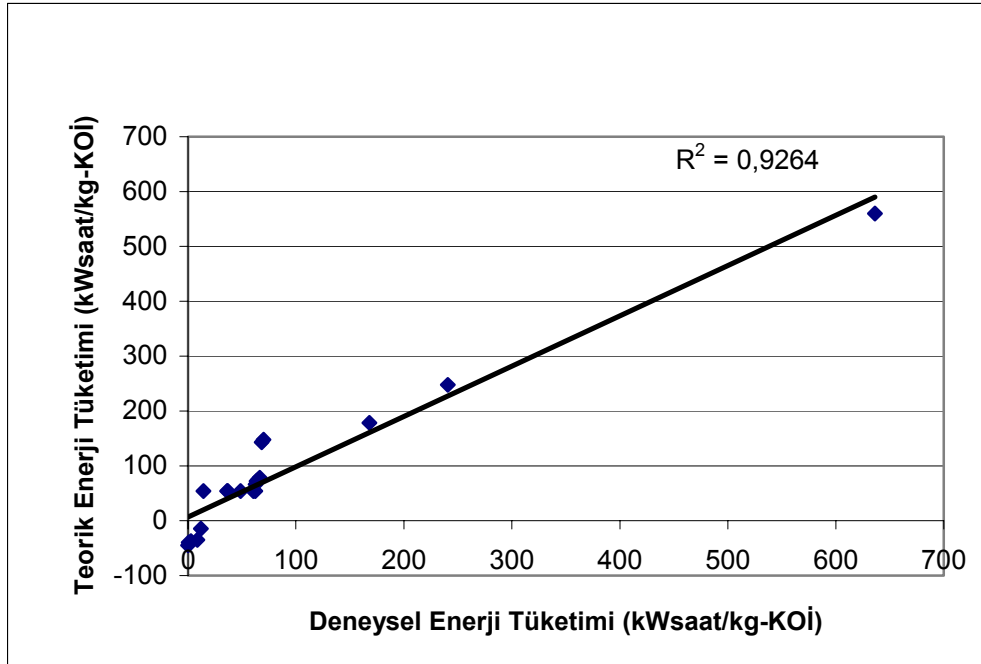
Çizelge 4.7. Giderilen KOİ ye göre harcanan enerji değerleri (25<sup>0</sup>C)

$$\begin{aligned} \text{Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaaat/kg-KOİ)} = & + 22.36001 - 3.57060 * KY + \\ & 1.66226 * ED + 13.61493 * PF + 0.042875 * KY^2 - 0.00720073 * ED^2 + 0.014782 * \\ & PF^2 - 0.050566 * KY * ED - 0.24527 * KY * PF + 0.78397 * ED * PF \end{aligned} \quad (4-5)$$

Yaklaşım fonksiyonunun çalışmasını sınamak amacıyla deneysel sonuçlar ile yaklaşım fonksiyonunu ürettiği sonuçlar Çizelge 4.8. de sunulmuş ve Şekil 4.21. de karşılaştırılmıştır.

Deneyisel Enerji Tüketimi (Harcanan Enerji/Giderilen KOİ) (kWsaat/kg-KOİ)	Teorik Enerji Tüketimi (Harcanan Enerji/Giderilen KOİ) (kWh/kg-KOİ)
0	-44,5113
0,48	-39,2653
2,64	-37,0409
8,71	-34,7679
12	-14,4239
14,12	53,89018
36,08	53,89018
36,72	53,89018
48,56	53,89018
60,4	53,89018
62,34	53,89018
62,48	66,22273
63,42	72,28207
64,92	74,74107
66,5	78,51807
68,16	143,2907
69,94	147,7847
168,06	178,7567
240,56	247,8941
636,4	559,6681

Çizelge 4.8. Giderilen KOİ başına harcanan enerjinin deneysel sonuçları ile programın önerdiği yaklaşım fonksiyonuna ait sonuçlar (25<sup>0</sup>C)



Şekil 4.22 Harcanan enerji/giderilen KOİ değerlerinde yaklaşım fonksiyonunun ürettiği sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırılması (25<sup>0</sup>C)

Şekil 4.22 de elde edilen kararlılık indeksi  $R^2 = 0.9264$ 'tir. Düşük enerji kullanımı değerlerinde negatif önermelerde bulunan fonksiyon yüksek değerlerde daha verimli tahminler yürütmektedir.

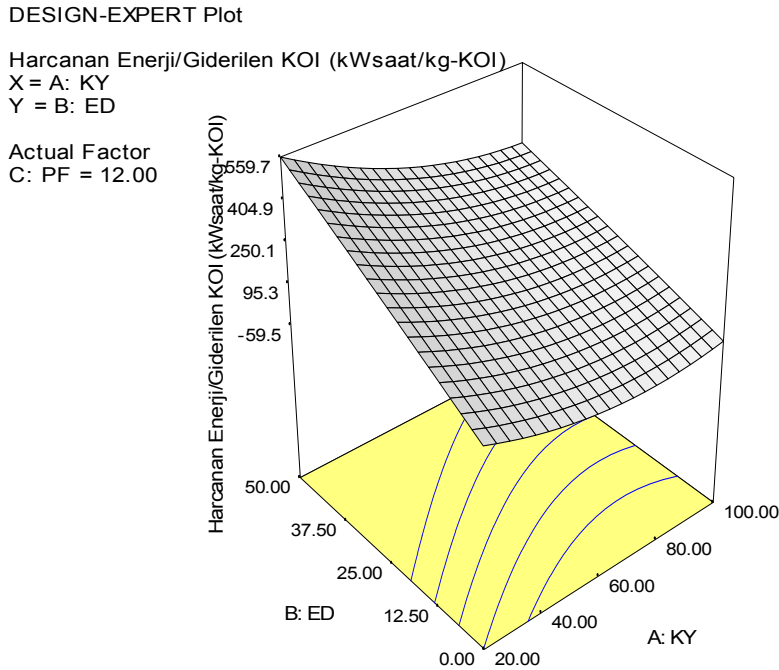
Verimliliğini sınanan yaklaşım fonksiyonu kullanılarak optimum koşullar farklı öncelikler için saptanmış ve Çizelge 4.9. da verilmiştir

No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaat/kg-KOİ)	% KOİ giderimi	KOİ giderimi ilk hızı (mgKOİ/Ldak)	Geçen Akım (A)	Tercih oranı
1	100	23.82	10.02	88.3681	40.16	7.94	4.38	1
(25°C, aralıkta elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, maksimum potansiyel farkı, minimum harcanan enerji/giderilen KOİ esas alınarak)								
No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaat/kg-KOİ)	% KOİ giderimi	KOİ giderimi ilk hızı (mgKOİ/Ldak)	Geçen Akım (A)	Tercih oranı
2	100	0.00	8.63	1.0285	17.79	1.49	0.19	0.9999
(25°C, minimum elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, aralıkta potansiyel farkı, minimum harcanan enerji/giderilen KOİ esas alınarak)								
No	KY (%)	ED (g/L)	PF (V)	Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaat/kg-KOİ)	% KOİ giderimi	KOİ giderimi ilk hızı (mgKOİ/Ldak)	Geçen Akım (A)	Tercih oranı
3	100	24.73	2.00	22.7102	20.15	2.87	1.94	0.9999
(25°C, aralıkta elektrolit derişimi, maksimum kirlilik yükü, minimum potansiyel farkı, minimum harcanan enerji/giderilen KOİ esas alınarak)								

Çizelge 4.9. Farklı önceliklerle Design-Expert 6.0 programı tarafından önerilen optimum koşullar

Çizelge 4.9. daki optimizasyon koşullarında öncelikle göze çarpan sonuç, programın potansiyel farkını sürekli düşürmeyi hedeflediğidir. Daha önce yapılan optimizasyonda potansiyel farkı aralıkta maksimum değeri alırken elektrolit derişimi minimize edilmişti. Elektrik enerjisi ve elektrolit derişimi maliyetleri göz önüne alınarak iki optimizasyon birleştirilerek çok daha verimli sonuçlara gidilebilir. Çizelge 4.9 da verilen 2 nolu değer en düşük harcanan enerji/KOİ giderimi ile bir yanılığ yaratılabilir. Harcanan enerji/giderilen KOİ değerinin tek başına düşük bulunması önemli değildir, bunu belirli bir verimle yüksek % KOİ giderimi koşullarında bulmak önemlidir. 2 nolu değerdeki harcanan enerji/giderilen KOİ çok az olmasına karşın beklenen artım veriminin % 17.79 olması ikili yaklaşım fonksiyonunun düşük enerji değerlerinde çok fazla hata üretmesinden kaynaklanmaktadır. KOİ giderimi ilk hızından da anlaşılacağı gibi ve deneysel sonuçlar analiz edildiğinde gerçek artım veriminin % 3'ü aşmayacağı görülmektedir (Çizelge 4.3, deney no 6'da aynı koşullar altında ve daha yüksek potansiyel farkında deneysel artım verimi % 2.8 olarak gerçekleşmiştir).

Harcanan Enerji/Giderilen KOİ nin potansiyel farkı, kirlilik yükü ve elektrolit derişimine bağlı çoklu etkileri ilk belirlenen optimum koşullarda (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü, 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı) incelenmiştir. Buna ait grafikler Şekil 4.23., 4.24. ve 4.25. de verilmiştir.

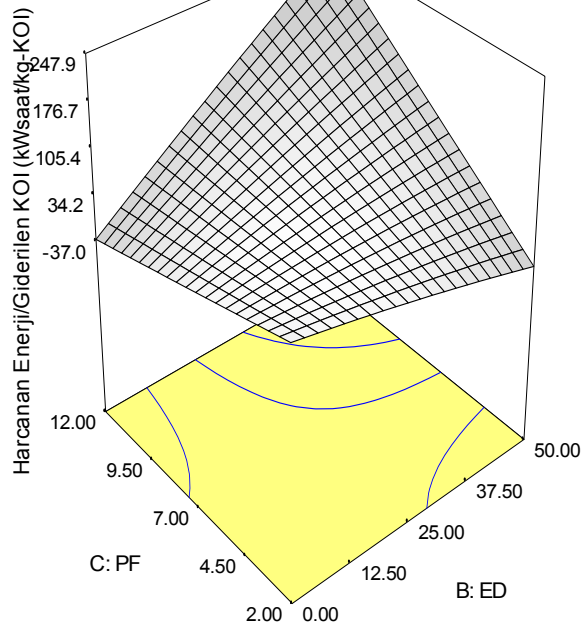


Şekil 4.23 Kirlilik yükü ve elektrolit derişiminin giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25<sup>0</sup>C, 12 V potansiyel farkı)

DESIGN-EXPERT Plot

Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaat/kg-KOİ)  
X = B: ED  
Y = C: PF

Actual Factor  
A: KY = 100.00

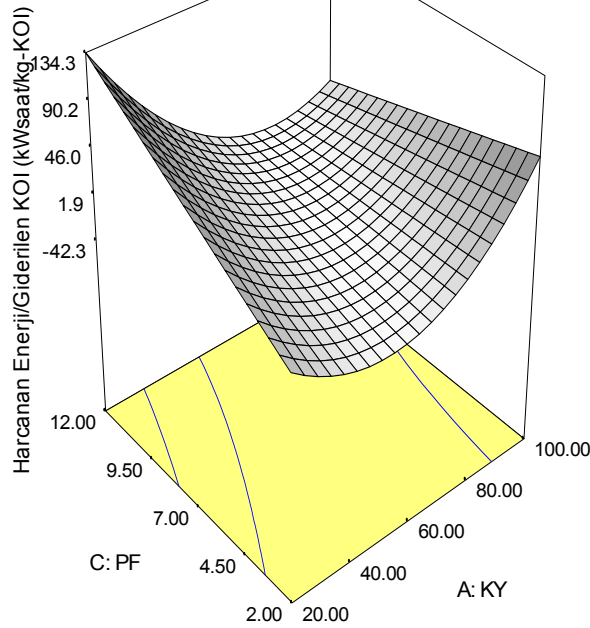


Şekil 4.24. Potansiyel farkı ve elektrolit derişiminin giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü)

DESIGN-EXPERT Plot

Harcanan Enerji/Giderilen KOİ (kWsaat/kg-KOİ)  
X = A: KY  
Y = C: PF

Actual Factor  
B: ED = 5.95



Şekil 4.25. Kirlilik yükü ve potansiyel farkının giderilen KOİ başına harcanan enerji değerlerine etkisi (25<sup>0</sup>C, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

Şekil 4.23., 4.24. ve 4.25. de giderilen KOİ başına harcanan enerjinin üzerinde bağımlı değişkenlerin çoklu etkileri verilmiştir. Şekil 4.23 de elektrolit derişiminin artırılmasıyla artan akımın, harcanan elektrik enerjisini ciddi ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir, ve harcanan enerji/giderilen KOİ değeri doğrusal olarak yükselmiştir. Kirlilik yükünün artmasıyla özgül enerji giderimi önce azalmış daha sonra yine artmıştır. Bunun temel sebebi KOİ giderimini olumsuz yönde etkileyen kütle aktarımı kısıtlamasının yüksek kirlilik koşullarında artan etkisidir.

Şekil 4.24 de artan potansiyel farkı düşük elektrolit derişimi koşullarında yüksek akıma neden olmadığı için aynı anda KOİ gideriminde daha etkin bir rol almış ve harcanan enerji/giderilen KOİ değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Yüksek elektrolit derişimi koşullarında artan potansiyel farkı geçen akımı yükseltmiştir, ancak artan akım harcanan enerji/giderilen KOİ değerinde artışa da neden olmuştur. Bu artışın bir diğer nedeni de elektrik enerjisinin yüksek potansiyel, yüksek akım koşullarında doğrudan ısı enerjisine dönüşerek KOİ gideriminde kullanılamamasıdır.

Şekil 4.25 de düşük kirlilik yükü koşullarında potansiyel farkının artması harcanan enerji/giderilen KOİ değerini yükselttiği görülmektedir. Bunun temel sebebi % 20 kirlilik yükü koşullarında KOİ gideriminin düşük atık miktarı ile sınırlanmasıdır, aynı zamanda iletken mineral ve organik asitlerin miktarının azalması da geçen akımın düşük değerlerde kalmasına ve reaksiyonların yavaş yürümesine neden olmuştur. Kirlilik yükünün yükselmesiyle beraber artan potansiyel farkı koşullarında harcanan enerji/giderilen KOİ değerlerinde bir düşme gözlemlenmiştir, bunun temel sebebi iletkenliğin artmasının yanısıra, enerjinin artan kirlilik yükünün parçalanmasına harcanmasıdır.

#### **4.12. Reaksiyon Kinetiğinin ve Derecesinin Belirlenmesi**

Kirlilik yükü % 10-100 arasında (10, 20, 40, 60, 80 ve 100) değiştirilerek sabit 25 °C, 12 volt potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi optimum koşullarında yürütülen deneylerden reaksiyon derecesinin hesaplanması amaçlanmıştır. Çizelge 4.10 da % kirlilik yükü değerlerine karşılık arıtım verimleri sunulmuştur.

% Kirlilik Yüğü	% KOİ Giderimi
10	4.68
20	12.82
40	14.45
60	18.34
80	19.73
100	23.64

Çizelge 4.10. Optimum koşullarda gerçekleştirilen konsantrasyon deneylerindeki % KOİ giderimleri. (25°C, 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı)

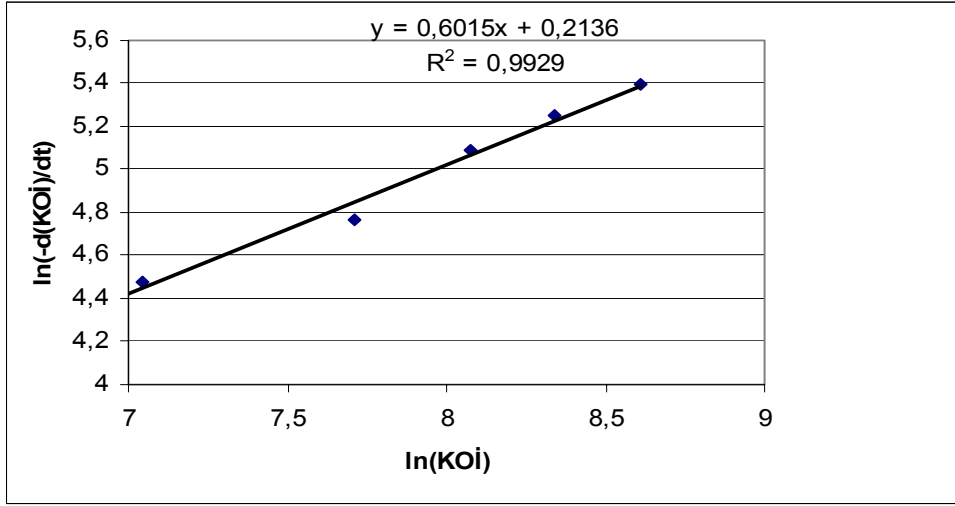
Elektrokimyasal proseslerde çok miktarda ve karmaşık reaksiyonlar zinciri ve mekanizmaların varlığı sebebiyle, reaksiyon kinetiğı KOİ giderim ilk hızı temelinde ifade edilmiştir.

$$-\frac{d[KOİ]}{dt} = k \cdot [KOİ]^n \quad (4-6)$$

Eşitlik 4-6'nın her iki tarafının logaritmasının alınması ile:

$$\ln(-d(KOİ)/dt) = \ln k + n \cdot \ln (KOİ) \quad (4-7)$$

Reaksiyon derecesi n ve reaksiyon hız sabitinin logaritmik değeri (ln k) Şekil 4.26'daki ln(-d(KOİ)/dt) karşılık ln (KOİ) grafiğindeki sırasıyla eğim ve kesim noktalarından elde edilir. Bu grafik ve denklemini Şekil 4.26'da sunulmuştur:



Şekil 4.26.  $\ln(-d(KOİ)/dt)$  değerlerinin  $\ln(KOİ)$  değerlerine karşı grafiği (25<sup>0</sup>C, 5.95 g/L elektrolit derişimi, 12 V potansiyel farkı)

Şekil 4.26. da  $n \cong 0,60$ , ve  $k(25^0C) = 1,238 \text{ mg}^{0,60} / \text{L}^{0,60}\text{-dak}$  olarak bulunmuştur.

Literatürde yapılan araştırmada meyvesuyu atıksuyunun elektrokimyasal parçalanmasına ait değerlerin elde edildiği bir çalışmaya rastlanmamış ve karşılaştırma olanağı bulunamamıştır. Ancak su bazlı boya sanayi atıksuyu, endüstriyel tekstil atıksuyunun ve peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonuna ait veriler literatürde mevcuttur.

Su bazlı boya sanayi atıksuyunun arıtım reaksiyonunun derecesi 1 ve reaksiyon hız sabiti  $7.5826 \cdot 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003)

Endüstriyel tekstil atıksuyunun arıtım reaksiyonunun derecesi 0.5 ve reaksiyon hız sabiti  $1.78265 \text{ mg}^{0.5}/\text{L}^{0.5}\text{-dak}$  olarak hesaplanmıştır (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003).

Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonunun derecesi 0.6 ve reaksiyon hız sabiti  $2.51658 \text{ mg}^{0.5}/\text{L}^{0.5}\text{-saat}$  olarak hesaplanmıştır (Güven ve Tanyolaç, 2005).

Farklı endüstriyel atıksuların arıtımında daha önce tespit edilmiş reaksiyon derecesine ve hız sabitlerine yakın bir sonuç meyvesuyu sanayi atıksularının elektrokimyasal arıtımında da bulunmuştur.

#### 4.13 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi ve Arrhenius Eşitliğinin Sabitlerinin Belirlenmesi

Reaksiyon sıcaklığının etkilerini araştırmak ve Arrhenius eşitliği içerisinde yer alan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değerlerinin tesbiti için 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C sıcaklıklarında optimum koşullarda (% 100 kirlilik yükü, 12 V potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi) deneyler gerçekleştirilmiştir. 8 saat sonunda gerçekleştirilen deneylerin % KOİ giderimleri, bu deneyler sonucunda Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k) ve kararlılık indeksleri (R<sup>2</sup>) Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

Sıcaklık (°C)	% KOİ Giderimi	k (mg <sup>0,60</sup> / L <sup>0,60</sup> -dak)	R <sup>2</sup>
25	23.64	1.238	1
30	25.8	1.303	0.998
35	26.87	1.379	1
40	28.65	1.465	0.999
45	30.8	1.617	0.998

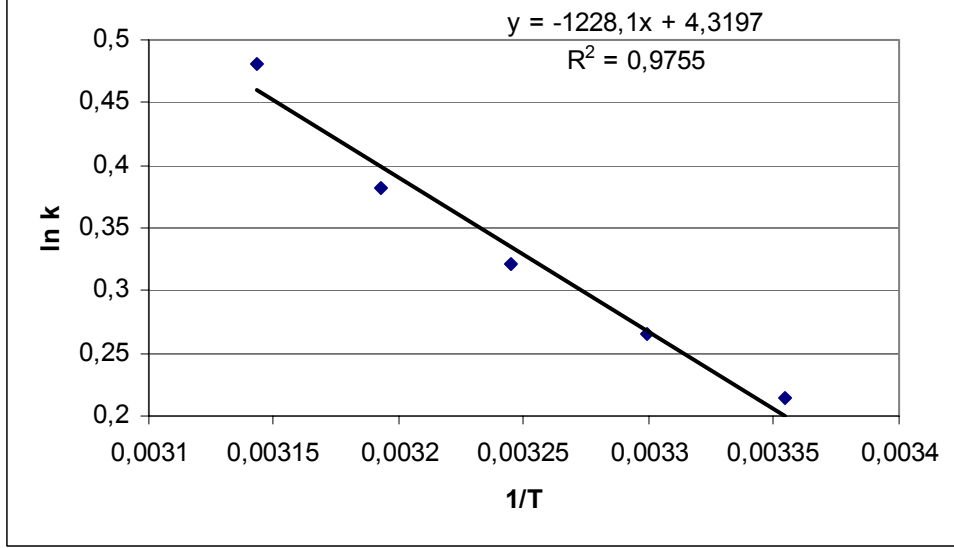
Çizelge 4.11. Optimum koşullarda gerçekleştirilen sıcaklık deneylerindeki artırım verimleri, k ve R<sup>2</sup> değerleri (% 100 kirlilik yükü, 12 V potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi)

Sıcaklığın artmasıyla birlikte artırım verimleri ve reaksiyon hız sabitleri artmıştır. Çizelge 4.11. de hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius eşitliği (Eşitlik 4-10) ile ifade edilebilir.

$$k = A * \exp (-E_a/RT) \quad (4-10)$$

$$\ln (k) = \ln (A) - E_a/RT \quad (4-11)$$

Buna göre Şekil 4.27’de çizilen  $\ln(k)$ 'ya karşılık  $(1/T)$  grafiğinin eğimi  $-E_a/R$ 'yi kesim noktası da  $\ln(A)$  değerini vermektedir. hesaplamalar sonunda  $E_a = 10.083$  kJ/mol ve  $A = 75.166 \text{ mg}^{0.60} / \text{L}^{0.60}$ -dak olarak bulunmuştur.



Şekil 4.27.  $\ln k$  değerlerinin  $1/T$ 'ye karşı grafiği (% 100 kirlilik yükü, 12 V potansiyel farkı, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

Su bazlı boya sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonunda: aktivasyon enerjisi 20.3 kJ/mol, Arrhenius sabiti  $35.1913 \text{ dak}^{-1}$  olarak elde edilmiştir (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003).

Endüstriyel tekstil atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonunda: aktivasyon enerjisi 17.7 kJ/mol, Arrhenius sabiti  $1434.397 \text{ mg}^{0.5}/\text{L}^{0.5}$ -dak olarak bulunmuştur (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003).

Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonunun kinetik parametreleri: aktivasyon enerjisi 41.6 kJ/mol, Arrhenius sabiti  $44456 \text{ mg}^{0.5}/\text{L}^{0.5}$ -saat olarak hesaplanmıştır (Güven ve Tanyolaç, 2003).

Reaksiyonlarda eşik değeri olarak da tanımlanan aktivasyon enerjisi, reaksiyonların başlaması için aşılması gerekli bir değerdir (Solomons, 2001). Bu nedenle, aktivasyon enerjisinin yükselmesi, reaksiyonun zorlaşması anlamına gelmektedir. Ayrıca yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinde reaksiyon sıcaklığa karşı daha duyarlı

hale gelmektedir (Fogler, 1999). Meyvesuyu sanayi atıksularının elektrokimyasal arıtım reaksiyonunun daha önce yapılmış farklı endüstriyel atıksu çalışmalarında bulunan aktivasyon enerjilerinden daha düşük bir değere sahip olması elektrokimyasal arıtım yönteminin meyvesuyu sanayi atıksularına uygulanmasının başka bir avantajı olarak değerlendirilmektedir.

## 5. SONUÇLAR

Meyvesuyu sanayi atıksularının elektrokimyasal olarak arıtılmasının araştırılması bu tezin ana hedefini oluşturmaktadır. Uygun elektrolit ve elektrodun belirlenmesi aşamasındaki ön deneylerde dahi meyvesuyu sanayi atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle verimli bir şekilde arıtılabildiği gösterilmiştir. Ön deneyler sonucunda kullanılan karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotların tamamının meyvesuyu atıksuyunun arıtılmasında işlevli olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak KOİ giderimi diğer sınıanan sanayi tipi elektrotlara göre daha yüksek olan demir elektrot deneyler aşamasında kullanılacak elektrot olarak belirlenmiştir.

Atıksu, öncelikle KOİ olmak üzere bulanıklık ve pH değerleri esas alınarak DİMES fabrikasından temin edilen orijinal atıksuyunun karakterizasyona uygun olarak piyasada satılan DİMES kayısı sularının saf su ile seyreltilmesi ile simüle edilmiştir.

Yüzey-cevap istatistiksel yöntemini kullanan Design-Expert 6.0 bilgisayar programı aracılığıyla optimizasyon için 20 deneylik merkezi bir set planlanmış ve bu deneyler sonucunda optimum koşullar, ve ayrıca maksimum arıtım verimleri tesbit edilmiştir. Buna göre optimum koşullar 25<sup>0</sup>C'de % 100 kirlilik yükü (orijinal atıksu kirliliği), 12 V potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda teorik arıtım verimi %28.578, pratik olarak ise % 25.43 olarak gerçekleşmektedir. Deneyler esnasında ulaşılan en yüksek arıtım verimi ise % 64.50 dir (25<sup>0</sup>C, % 100 kirlilik yükü,12 V potansiyel farkı ve 50 g/L elektrolit derişimi).

Design-Expert 6.0 programı yardımıyla deneylerdeki bağımsız değişkenler olan kirlilik yükü, elektrolit derişimi ve potansiyel farkın % KOİ giderimi ve KOİ giderimi ilk hızı üzerindeki tek ve çoklu etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada optimum reaksiyon koşullarındaki (25°C'de % 100 kirlilik yükü (orijinal atıksu kirliliği), 12 V potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi) sistemin enerji giderimi deneysel olarak 33.64 kWsaat/kgKOİ<sub>giderim</sub> olarak hesaplanmıştır.

%10 - % 100 arası 6 farklı kirlilik yükü konsantrasyon değeriyle yapılan deneyler ile, reaksiyon derecesinin (n) 0,60 ve 25°C'de reaksiyon hız sabitinin (k) 1,238 mg<sup>0,60</sup> / L<sup>0,60</sup>-dak olduğu belirlenmiştir.

25°C - 45°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deneyler ile elektrokimyasal reaksiyonun Arrhenius eşitliğine uyumlu olduğu saptanmış ve parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre; aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 10,083 kJ/mol ve Arrhenius sabiti (A) 75,166 mg<sup>0,60</sup> / L<sup>0,60</sup>-dak olarak belirlenmiştir.

Çalışma bu konuda literatürde yapılan ilk çalışmadır. Bu nedenle yukarıdaki değerleri karşılaştırma olanağı bulunamamasına karşın, bu değerlerin ilk kez literatüre bu çalışma ile kazandırılması da önemli bir noktadır.

21. yüzyılın belki de en fazla üzerinde durulacak konusu olan çevre kirliliğiyle mücadele kapsamında alternatif bir yöntem olarak hem bilimsel çevrelerde, hem de günlük yaşamda her geçen gün daha fazla ağırlık kazanan elektrokimyasal arıtım metodunun, meyvesuyu sanayi kolunda uygulanabilir olduğu ilk kez bu tez kapsamında ortaya konmuştur.

Meyvesuyu sanayi atıksularında başarılı bir yöntem olduğu kanıtlanan elektrokimyasal arıtım metodu, bira, konserve, salça vb benzeri alanların atıksu arıtmalarında da yüksek verimde çalışacağı düşünülmektedir.

Maliyet olarak uygulanan elektrik enerjisi, elektrolit derişimi hesaba katılarak farklı ve yeni optimizasyonlara gidilebilir veya daha yüksek verim için farklı elektrot malzemeleri ve en önemlisi farklı reaktörler de denenebilir. Özellikle boru tipi bir reaktörde arıtım veriminin deşarj standartlarını yakalayacak ölçüde yükselmesi mümkün gözükmemektedir.

## KAYNAKLAR

- Abuzaid N.S., Al – Hamouz Z., Bukhari A.A. and Essa M.H., 1999, Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes, *Water Air Soil Pollut.*, 109, 429 – 442
- Al-Lahham O., El Assi N. M. and Fayyad M., 2003, Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit, *Environmental Engineering*, 72, p69.
- Allison R.P., 1995, Electrodialysis reversal in water reuse applications, *Desalination*, 103, 11
- Alvarez-Gallegos A. and Pletcher D., 1999, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part II: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents, *Electrochimica Acta*, 44, 2483-2492.
- Aoun S., Bang G.S., Koga T., Nonaka Y., Sotomura T. and Taniguchi I., 2003, Electrocatalytic oxidation of sugars on silver – UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions, *Electrochemistry Communications*, 5, 317 – 320
- Azzam M.O., Tahboub Y. And Al – Tarazi M., 1999, Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4 – Cl phenol solutions, *Trans. ChemE B.*, 77, 219 – 226.
- Awad Y. M. and Abuzaid N. S., 1997, Electrochemical treatment of phenolic wastewater: Efficiency, design considerations and economic evaluation, *Journal of Environmental Science and Health*, A32, 1393-1414.
- Balasubramanian N and Madhavan K, 2001, Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation *Chemical Engineering Technology*, 24:(5), 519-521.
- Bard A.J. ve Faulkner L.R., 2001, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons, 2<sup>nd</sup> ed., USA.

- Becerra. M. and Siso, M. I. G., 1996, Yeast  $\beta$ -galactosidase in solid state Fermentations, *Enzyme Microb. Technol.*, 19, 39-44.
- Bejankiwar RS, 2002, Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Water Research*, 36(17), 4386 – 4390.
- Bockris J.O'M. and Kim J., 1997, Electrochemical treatment of low level nuclear wastes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634.
- Bockris J.O'M. and Nagy Z., 1974, *Electrochemistry for Ecologist*, Plenum Press, New York, 105 – 115.
- Bockris J.O'M., 1972, *Electrochemistry for Cleaner Environments*, Plenum Press, New York, 106 – 122.
- Bond A.M., 1997, The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached to a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution, *J. Chem. Soc.*, 2, 1735
- Boscoletto A. B., Gottardi F., Milan L., Pannocchia P., Tartari V., Tavan M., Amadelli R., Battisti A., Barbieri A., Patracchini D. and Battaglin G., 1994, Electrochemical treatment of bisphenol-A containing wastewaters, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1052-1058.
- Boudenne J.L. and Cerclier O., 1999, Performance of carbon blackslurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation, *Water Res.*, 33, 494 – 504.
- Brillas E., Sauleda R., Casado J., 1998a, Degradation of 4 – chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi – coagulation processes, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 759 – 765.
- Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral F., Domenech X. and Casado J., 1998b, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro – Fenton and photoelectro – Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 31–42.

- Brillas E., Sauleda R. and Casado J., 1997, Peroxi – coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2374 – 2379.
- Brillas E., Mur E. and Casado J., 1996, Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon – PTFE O<sub>2</sub> – fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L49 – L53.
- Brillas E., Bastida R.M. and Llosa E., 1995, Electrochemical destruction of aniline and 4 – chloroaniline for wastewater treatment using a carbon – PTFE O<sub>2</sub> – fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1733 – 1741.
- Canizares P, Martinez F, Garcia-Gomez J, 2002, Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes *Journal of Applied Electrochemistry* 32:(11), 1241-1246.
- Chen G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38, 11 – 41
- Chen G., Betterton E. A. and Arnold R. G., 1999, Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 961-970.
- Chen X., Chen G. and Yue P.L, 2000, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 19, 66
- Chiang L. C., Chang J. E., and Tseng S. C., 1997, Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 123-130.
- Chiang L.C., Chang J.E. and Wen T.C., 1995a, Electrochemical oxidation process for the treatment of coke – plant wastewater, *J. Environ. Sci. Health A.*, 753 – 771
- Chiang L.C., Chang J.E. and Wen T.C., 1995b, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, 29, 671 – 678.

- Coeuret F. and Storck A., 1981, *Industrie Chimique et Electricite*, 11,762
- Comninellis C., 1994, Electrocatalysis in the electrochemical conversion / combustion of organic pollutants for wastewater treatment, *Electrochim. Acta*, 39, 1857 – 1862.
- Comninellis C., 2004, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*,
- Comninellis C. and Pulgarin C., 1993, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 108.
- Dairy Processing Handbook, 1995, Tetra Pak Processing Systems AB, S-221, 86, Lund, Sweden, 387p.
- Design-Expert<sup>®</sup> User's Guide, 2001, Section 6, Response Surface Optimization Tutorial
- Do J.S. and Yeh W.C., 1998, In situ paired electrooxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite ion, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (7), 703 – 710.
- Doğan D., 2002, *Tekstil Fabrikası Atıksularında ve Bazı Tekstil Boyalarında Elektrokimyasal Yöntemlerle Renk Giderimi ve Elektromediasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 72s.
- Draper, N.R., John, J.A., 1988, Response-surface designs for quantitative and qualitative variables, *Technometrics*, 30, 423-428.
- Dziewinski J., Marczak S. and Smith W., 1996, Electrochemical destruction of mixed wastes, *Chemtech*, 4, 30-33.
- Feng C., Suzuki K., Zhao S., Suguira N., Shimada S. and Maekawa T., 2003, Water disinfection by electrochemical treatment, Project for Water Environment Renovation of Lake Kasumigaura.

- Feng C., Sugiura N. and Maekawa T, 2004, Performance of two new electrochemical treatment systems for wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic / Hazardous Sunbstances & Environmental Engineering*, 39(9), 2533 – 2543.
- Feng H.E. and Le – cheng LEI, 2004, Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo – fenton process, *Journal of Zhejiang University Sciemce*, 5(2), 198 – 205.
- Fogler H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Inc., USA, 1992, Chaps. 13-14.
- Garcia E. M., Cabrera C., Sanchez J., Lorenzo M. L. and Lopez M. C., 1999, Chromium levels in potable water, fruit-juices and soft dirnk water: influence on dietary intake, *Journal of Food Science*, 37, 169.
- Gattrell M. and Kirk D.W., 1990, The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode, *Can. J. Chem. Eng.*, 68, 997 – 1003.
- Gemeay A H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G. and Zaki A. B., 2003, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 109-120.
- Gönen N., 1991, Sudaki Boyarmaddelerin ve Ağır Metallerin Elektrokimyasal Yöntemle Giderilmesi Çözünen Anot ile Elektrokoagülasyon, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 76s.
- Güven G., 2004, Peyniraltı Atıksuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 128s.
- Güven G., Perendeci A., and Tanyolaç A., 2004a, Electrochemical treatment of whey wastewater, *Proc. of the 55<sup>th</sup> Annual Meeting of International Electrochemistry Society*, p:355, Thessaloniki, Greece.
- Güven G., Perendeci A. ve Tanyolaç A., 2004b, Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılmasında reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi, 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, İzmir.

- Güven G., Perendeci A., Aktaş N. ve Tanyolaç A., 2004c, Peyniraltı atıksuyununun elektrokimyasal olarak arıtılmasında işletim parametrelerinin etkileri, 18. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, s: 816, Kars.
- Hearst J. and Ifft J. B., 1976, Contemporary Chemistry: Oxidation-Reduction Reactions, W. H. Freeman and Company, San Fransisco, p: 551-573.
- Heitz E. and Kreysa G., 1986, Principles of electrochemical engineering, Extended Version of a DECHEMA Experimental Course, Waheim, 295p.
- Hernlem B.J. and Tsai S., 2000, Chlorine generation and disinfection by electroflotation, Journal of Food Science, 65:5, 834
- Hobman, P. G. ,1984, Review of processes and products for utilization of lactose in deproteinated milk serum, J. Dairy Sci., 67, 2630-2635.
- Holt P., Barton G., and Mitchell C.,1999, Electrocoagulation as a wastewater treatment, Environmental Engineering, 24, 23-26.
- Hwang, S. and Hansen, C.L., 1997, Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids, Biotechnol. Bioeng., 54, 451-460.
- Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karvouni G., 1997, Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, Bioresource Technology, 61, 163-170.
- Jüttner K., Galla U. and Schmider H., 2000, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, Electrochimica Acta, 45, 2575 – 2594.
- Koparal A.S., 1991, Sudaki Boyarmaddelerin Bir Elektrokimyasal Reaktörde Renklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 160s.
- Koren J.P.F. and Syversen U.,1995, State – of – the – Art Electroflocculation, Filtration and Seperation, 32:2, 154.

- Korenaga T., Takahasi T., Meriwake T. and Sanuki S., 1990, Water quality monitoring system using a flow – through sensing device, Instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system, Advances in water pollution control 10, Ed. Briggs R., Pergamon Press, London, 625 – 631,
- Koryta J. Ve Dvorak J., 1987, Principles of Electrochemistry, John Wiley&Sons, 1<sup>st</sup> ed., USA.
- Köleli F., 1996, Elektrokimya, Saray Bilimsel Yayıncılık, İzmir.
- Körbahti B. K. and Tanyolaç A., 2003a, Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor, Water Research, 37, 1505-1514.
- Körbahti B. K. and Tanyolaç A., 2003b, Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, Chemical Engineering Communications, 190, 5-8, 749-762.
- Körbahti B.K., 2003c, Boya Endüstrisi Su Bazlı Boya Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması İçin Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi, 2003, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 189s.
- Körbahti B. K., Salih B. and Tanyolaç A., 2002, Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 70-76.
- Körbahti B. K., 1999, Fenollü Atıksuların Boru Tipi Reaktörde Elektrokimyasal Olarak Sürekli Arıtılması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 74s.
- Kuhn A.T., 1971, Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluents streams – a literature review, J. Appl. Chem. Biotechnol., 21, 29 – 34.
- Kumbasar R.A., 1997, Atıksulardan Ağır Metallerin Elektrokimyasal Metotla Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü, Sakarya, 90s.

Lin S.H. and Chen M.L., 1997, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research*, 31:4, 868

Lin S.H. and Wu C.L., 1997, Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in sea water, *J. Environ. Sci. Health A.*, 32, 2125 – 2138.

Longhi P., Vodopivec B. and Fiori G., 2001, Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Annali Di Chimica*, 91(3-4), 169 – 174.

Matsue T., Fujihira M. and Osa T., 1981, Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radical, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2565 – 2569.

Metcalf and Eddy, Inc., 1991, *Wastewater Engineering*, Tchobanoglous G., Burton F. L., (eds), McGraw-Hill, Inc., Singapore.

Mollah Y.M.A., Schennach R., Parga J.R. and Cocke D.L., 2001, Electrocoagulation (EC) – science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B:84, 32 – 34.

Montgomery D. C., 1996, *Design and analysis of experiments*, John Wiley&Sons, 4<sup>th</sup> ed., USA.

Mortimer C. E., 1990, *Modern Üniversite Kimyası: Elektrokimya*, (çev: T. Altınata), Çağlayan Basımevi, Cilt: I, İstanbul, s: 405-417.

Moufida M. and Marzouk B., 2003, Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot and bitter orange, *Journal of Food Science*, 54, 622.

Murphy O.J., Hitchens G.D., Kaba L., Verostko C.E., 1992, Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment, *Water Res.*, 26, 443 – 451.

Myers R. H. and Montgomery D. C., 2002, *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*, John Wiley&Sons, 2<sup>nd</sup> ed., USA.

Myers R. H., 1971, *Response Surface Methodology*, Allyn and Bacon, Boston.

- Naumczyk J., Szpyrkowicz L. And Grandi F.Z., 1996, Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Sci. Technol.*, 34 (11), 17 – 24.
- Newman S. and Tiedeman W., 1978, *Adv. Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 11, 353.
- Noel I.M., Lebrun R. and Bouchard C.R., 2000, Electro – nanofiltration of a textile direct dye solution, *Desalination*, 129, 126.
- Oestfold Research Foundation, 1996, Electroflocculation: Removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil – in – water emulsions, *Filtration and Seperation*, 33:4, 295 – 297.
- Ouattara L., Duo I., Diaco T., Ivandini A., Honda K., Rao T., Fujishima A. and Comninellis Ch., 2004, Electrochemical oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on BDD electrodes: Application to wastewater treatment, *New Diamond and Ffrontier Carbon Technology*, 13(2), 97 – 108.
- Öğütveren Ü. B., Törü E. and Koparal S., 1999, Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, *Water Research*, 33, 8, 1851-1856.
- Öğütveren Ü.B., Koparal A.S. and Özel E., 1997, The removal of copper ions from wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, A32:3, 750.
- Öğütveren Ü.B., 1991, *Elektrokimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Öztabak S., 1987, Kobalt (III) asetatın iki kutuplu damlamalı reaktörde elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve prosesin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 172s.
- Paguay E., Clarinval A.M. and Delvaux A., 2001, Applications of electrodialysis for acid pickling wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 79, 197 – 198.

- Panizza M., Duo I., Michaud P.A., Cerisola G., Comninellis Ch., 2000, Electrochemical generation of silver(II) at boron – doped diamond electrodes, *Electrochem. Solid State Lett.*, 3(12), 550 – 551.
- Polcaro A.M. and Palmas S., 1997, Electrochemical oxidation of chlorophenols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1791 – 1798.
- Poon C.P.C., 1997, Electroflotation for ground water decontamination, *Journal of Hazardous Materials*, 55, 60
- Pouet M.E. and Grasmick A., 1994, *Filtration Separation*, 31, 269
- Prousek J., 1996, Advanced oxidation processes for water treatment, *Chemical processes. Chem. Listy.*, 90(4), 229 – 237.
- Pulgarin C., Adler N., Péringer P. and Comninellis C., 1994, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research*, 28, 887-893.
- Rajalo G. and Petrovskaya T., 1996, Selective electrochemical oxidation of sulphides in tannery wastewater, *Environ. Technol.*, 17, 605 – 612.
- Rajeshwar K., Ibaner G.J. and Swain G.M, 1994, Electrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochemistry*, 24, 1077 – 1091.
- Rajkumar D., Palanivelu K., 2004, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 123 – 129.
- Rana P., Mohan N. and Rajagopal C., 2004, Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Research*, 38, 2811 – 2820.
- Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N. and Szpyrkowicz L., 2001, Electrochemical oxidation of tannery, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1124 – 1131.
- Resmi Gazete, 12 Mart 1989, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği İdari Usüller Tebliği, Sayı: 20106
- Resmi Gazete, 12 Mart 1989, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Suda Tehlikeli ve

Zararlı Maddeler Tebliği, Sayı:20106

Resmi Gazete, 4 Eylül 1988, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı: 19919

Resmi Gazete, 13 Mart 1984, Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, Sayı: 18340

Resmi Gazete, 11 Ağustos 1983, Çevre Kanunu, No: 2872, Sayı: 18132

Resmi Gazete, 4 Nisan 1971, Su Ürünleri Kanunu, No: 1380, Sayı: 13799

Solomons, 1996, Organic Chemistry, John Wiley&Sons,6<sup>th</sup> ed., USA.

Song S., Williams C. J. and Edyvean R. G. J., 2000, Sedimentation of tannery wastewater, Water Research, 28, 138-153.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C. and Kaul S. N., 2001a, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton Reagent, Water Research, 35, 9, 2129-2136.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Daniele S. and Dante de Faveri M., 2001b, Electrochemical destruction of thiourea dioxide in an undivided parallel plate electrodes batch reactor, Catalysis Today, 66, 519-527.

Szpyrkowicz L., Naumczyk J. and Zilio – Grandi F., 1994, Application of electrochemical process for tannery wastewater treatment, Toxicol. Environ. Chem., 44, 189 – 202.

Tennakoon C. L. K., Bhardwaj R. C. and Bockris J. O'M., 1996, Electrochemical treatment of human wastes in apacked bed reactor, Journal of Applied Electrochemistry, 26, 18-29.

Thevendiraraj S., Kleme J., Paz D., Aso G. and Cardenas G. J., 2002, Water and wastewater minimisation of a citrus plant, Environmental Engineering, 26, p165-179.

TSE, 2000, Su Kalitesi – Kimyasal Oksijen İhtiyacının Tayini, Türk Standardı, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, TS 2789

Tsyganok A. I. and Otsuka K., 1999, Selective dechlorination of chlorinated phenoxy herbicides in aqueous medium by electrocatalytic reduction over palladium-loaded carbon felt, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 15-26.

U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Office of Science and Technology, 2001, *Electrochemical treatment of alkaline nuclear wastes*, 17p.

Vinnig, G.G. and Myers, R.H., 1991, A graphical approach for evaluating response surface designs in terms of the mean squared error of prediction, *Technometrics*, 33, 315-326.

Vlssides A.G. and Israilides C.J., 1998, Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode, *J. Environ. Sci. Health*, 33, 847 – 862.

Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G. and Mourafeti V., 1997, Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 271-278.

Walstra P. and Jenness R., 1984, *Dairy Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, New York, 416p.

Weininger J.L., 1983, *AIChE Symposium Series*, 229, Vol. 79, 179 – 186.

Woytowich D.L., Dalrymple C.W. and Britton M.G., 1993, Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the U.S. Coast Guard in Alaska, *Marine Technology Society Journal*, 27:1, 62

[www.bcm.org.tr/pdf/su\\_kir\\_kont\\_yon.pdf](http://www.bcm.org.tr/pdf/su_kir_kont_yon.pdf)

[www.electropure.com.au/paper.htm](http://www.electropure.com.au/paper.htm)

[www.seamegypt.com/CaseStudies/Food\\_HACCP.PDF](http://www.seamegypt.com/CaseStudies/Food_HACCP.PDF)

[www.vivendiwatersystems.dk/files/518\\_Huber%20brochure%20UK.pdf](http://www.vivendiwatersystems.dk/files/518_Huber%20brochure%20UK.pdf)

[www.waterworks.ca/kerns.html](http://www.waterworks.ca/kerns.html)

Zareie M. H., Körbahti B. K. and Tanyolaç A., 2001, Non-passivating polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl, *Journal of Hazardous Materials*, B87, 199-212.

Zayed, G. and Winter, J., 1998, Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from the dairy industry by denitrification, *Appl. Microbiol. Biotech.*, 49, 469-474.

Zeren A., 1999, *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, İstanbul.

Zhan X. M., Wang J. L. and Wen X. H., 2001, Indirect electrochemical treatment of saline dyestuff wastewater, *Environmental Technology*, 22:(9), 1105-1111.

## **EKLER DİZİNİ**

EK-1. KOİ analizleri

EK-2. % KOİ giderimi ilk hızının hesaplanması

EK-3. % KOİ giderimi istatistiksel verileri (Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

EK-4. KOİ giderimi ilk hızı istatistiksel verileri (Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

EK-5. Harcanan enerji / Giderilen KOİ istatistiksel verileri (Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

## EK-1 KOİ analizlerinin yürütülmesi

Deneyisel çalışmada Palintest marka PL456 kodlu test kitleri kullanılmıştır. PL456 kitleri 500-20000 mg/L aralığında çalışmaktadır. Kitlerin bileşimi yaklaşık %84 sülfürik asit, %1'den daha az gümüş sülfat ve potasyum dikromattan oluşmaktadır. Bilindiği gibi Cl<sup>-</sup> iyonları gümüş iyonları (Ag<sup>+</sup>) ile reaksiyona girerek beyaz renkli AgCl çökeleği oluşturmaktadır. Bu etkiyi önlemek amacıyla PL464 kitlerinde örnek içinde bulunabilecek Cl<sup>-</sup> iyonlarının başlangıç 100 mg/L derişimine kadar etkisini bastırmak için üretici firma çok az miktarda Cıva (II) sülfat kullanmıştır. Ancak reaksiyon ortamında bulunan Cl<sup>-</sup> iyonlarının derişimi 3034-33376 mg/L aralığında olduğundan kimyasal oksijen ihtiyacı analizi öncesi Cl<sup>-</sup> iyonlarını uzaklaştırmak için ön işlem uygulanmıştır.

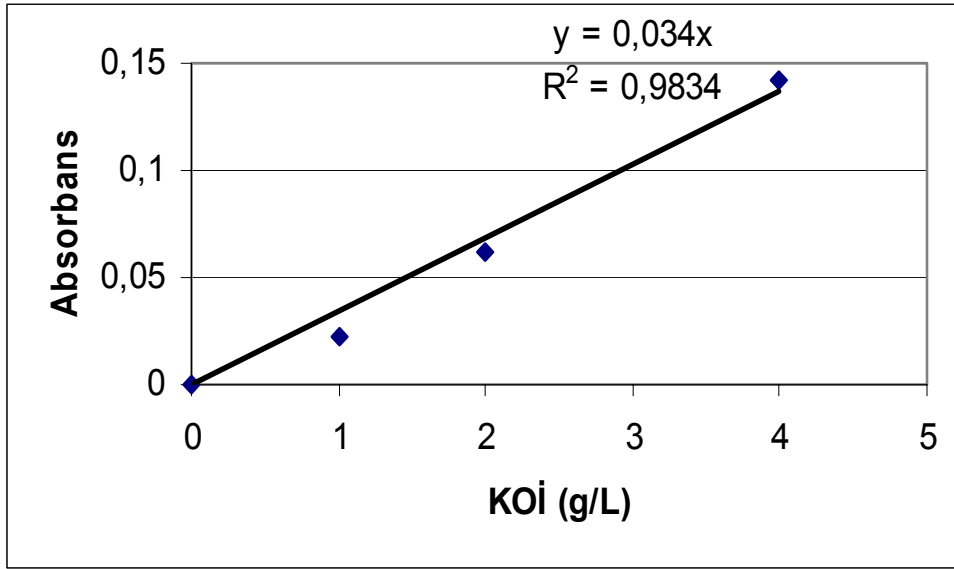
Örnek içinden Cl<sup>-</sup> iyonlarını uzaklaştırmak için öncelikle gerekli miktarda (50 g/L elektrolit derişimi koşullarında 10 ml örnek için 5 ml) 2M AgNO<sub>3</sub> (gümüş nitrat) çözeltisi kullanılarak çöktürülmüş ve 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir.



Ancak AgCl çok iyi bir adsorban olduğundan örnek içinde bulunan ve kirliliğe katkısı bulunan bileşenleri de adsorblayıp kahverenkli çökelek oluşturmaktadır. Eğer bu haliyle analiz yapılırsa yaklaşık %38-40 hatalı sonuçlara ulaşılmaktadır. Bu nedenle sıvı kısım filtrelenerek alınmış ve kalan katı 0.5 mL %95-98 saf sülfürik asitle yıkanarak, iyice karıştırılmış ve 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra sıvı kısım filtrelenerek alındığında kalan çökeleğin renginin beyaz-açık pembe arası olduğu gözlenmiştir. Yıkama işlemi bir kez daha tekrarlanmış ve elde edilen sıvılar birleştirilerek kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için uygun kite eklenip blok ısıtıcıda 150°C'de iki saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Organik maddelerin kuvvetli kimyasal oksidasyon maddeleri yardımı ile oksidasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Şengül ve Türkman, 1998).



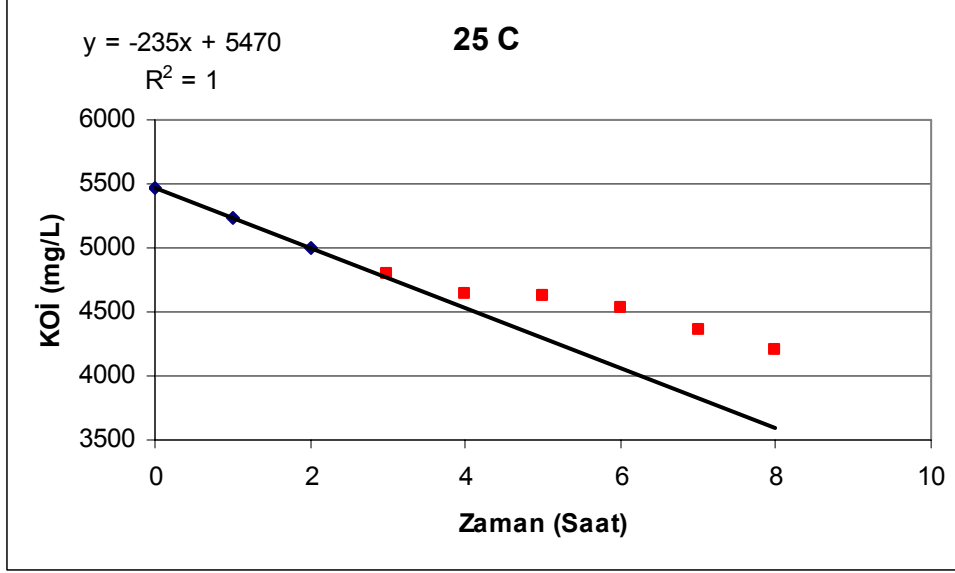
Reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarında (0-9 saat aralığında her saat 1 örnek) reaktörden alınan 10 ml lik örnekler buzdolabında saklanmış ve ertesi gün yukarıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki işlemler sonunda daha önce dalga boyu taraması sonucu belirlenen 605 nm'de spektrofotometrede absorbanı okunmuş ve daha önce hazırlanan kalibrasyon doğrusu kullanılarak her numunenin ayrı ayrı KOİ derişimi belirlenmiş, seyreltme katsayısı ile çarpılarak örneğin kimyasal oksijen ihtiyacı hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusu Şekil Ek-1.1. de verilmiştir.



Şekil EK-1.1. KOİ (g/L) değerlerine karşılık absorbanı değerlerinin kalibrasyon doğrusu

## EK – 2. KOİ giderimi ilk hızının hesaplanması

Şekil EK-2.1 25°C, % 100 kirlilik yükü, 12 volt potansiyel farkı ve 5.95 g/L elektrolit derişimi koşullarında KOİ'nin zamana göre değişimi verilmiştir.



Şekil Ek-2.1. KOİ'nin zamana bağlı değişimi (25°C, % 100 kirlilik yükü, 12 volt potansiyel farkı, 5.95 g/L elektrolit derişimi)

Şekil Ek-2.1. de verilen denklemdeki eğim KOİ gideriminin zamana bağlı değişimini vermektedir. Bu eğim konsantrasyon değişiminin zamana göre türevidir ve bu da KOİ giderimi ilk hızına eşittir. Bu durumda, KOİ gideriminin ilk hızları,  $d(KOI)/dt = 235$  mg/L saat ve  $d(KOI)/dt = 3.92$  mg/L dak olarak bulunmuştur.

### EK-3. % KOİ giderimi istatistiksel verileri

(Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

Response: % KOİ Giderim

#### ANOVA for Response Surface Linear Model Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model significant	4341.71	3	1447.24	12.88	0.0002
A	659.34	1	659.34	5.87	0.0277
B	2627.64	1	2627.64	23.38	0.0002
C	1054.73	1	1054.73	9.38	0.0074
Residual	1798.47	16	112.40		
Lack of Fit significant	1785.38	11	162.31	61.98	0.0001
Pure Error	13.09	5	2.62		
Cor Total	6140.19	19			

The Model F-value of 12.88 implies the model is significant. There is only a 0.02% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 61.98 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	10.60	R-Squared	0.7071
Mean	22.54	Adj R-Squared	0.6522
C.V.	47.04	Pred R-Squared	0.4141
PRESS	3597.53	Adeq Precision	14.595

The "Pred R-Squared" of 0.4141 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.6522 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 14.595 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design

space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	22.54	1	2.37	17.51	27.57	
A-KY	8.12	1	3.35	1.01	15.23	1.00
B-ED	16.21	1	3.35	9.10	23.32	1.00
C-PF	10.27	1	3.35	3.16	17.38	1.00

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned}
 \% \text{ KOİ Giderimi} &= \\
 &+22.54 \\
 &+8.12 \quad * \text{ A} \\
 &+16.21 \quad * \text{ B} \\
 &+10.27 \quad * \text{ C}
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned}
 \% \text{ KOİ Giderimi} &= \\
 &-20.22800 \\
 &+0.20300 \quad * \text{ KY} \\
 &+0.64840 \quad * \text{ ED} \\
 &+2.05400 \quad * \text{ PF}
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics								
Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Student Leverage	Cook's Residual	Outlier Distance	Run t	Order
1	0.000	-12.06	12.06	0.350	1.411	0.268	1.460	15
2	0.60	4.18	-3.58	0.350	-0.419	0.024	-0.408	4
3	5.90	20.36	-14.46	0.350	-1.692	0.385	-1.808	11
4	23.40	36.60	-13.20	0.350	-1.544	0.321	-1.621	9
5	0.40	8.48	-8.08	0.350	-0.945	0.120	-0.942	2
6	2.80	24.72	-21.92	0.350	-2.564	0.885	-3.235	12
7	31.80	40.90	-9.10	0.350	-1.065	0.153	-1.069	10
8	64.50	57.14	7.36	0.350	0.861	0.100	0.854	5
9	13.00	14.42	-1.42	0.150	-0.145	0.001	-0.141	14
10	41.00	30.66	10.34	0.150	1.058	0.049	1.062	3
11	0.20	6.33	-6.13	0.150	-0.627	0.017	-0.615	13
12	40.50	38.75	1.75	0.150	0.179	0.001	0.174	17
13	6.90	12.27	-5.37	0.150	-0.549	0.013	-0.537	8
14	40.00	32.81	7.19	0.150	0.736	0.024	0.725	19
15	27.60	22.54	5.06	0.050	0.490	0.003	0.478	16
16	32.10	22.54	9.56	0.050	0.925	0.011	0.921	1
17	30.20	22.54	7.66	0.050	0.741	0.007	0.730	6
18	31.20	22.54	8.66	0.050	0.838	0.009	0.830	7
19	28.80	22.54	6.26	0.050	0.606	0.005	0.593	20

20      29.90      22.54      7.36 0.050      0.712      0.007      0.701      18

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

#### EK-4. KOİ giderimi ilk hızı istatistiksel verileri

(Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

.Response: KOİ Giderimim ilk hızı.

**ANOVA for Response Surface Quadratic Model**  
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	199.65	9	22.18	10.18	0.0006
Model significant					
A	41.82	1	41.82	19.20	0.0014
B	59.88	1	59.88	27.49	0.0004
C	27.86	1	27.86	12.79	0.0050
A <sup>2</sup>	1.20	1	1.20	0.55	0.4751
B <sup>2</sup>	5.39	1	5.39	2.47	0.1469
C <sup>2</sup>	1.63	1	1.63	0.75	0.4075
AB	22.75	1	22.75	10.44	0.0090
AC	13.97	1	13.97	6.41	0.0298
BC	20.58	1	20.58	9.45	0.0118
Residual	21.78	10	2.18		
Lack of Fit	18.78	5	3.76	6.24	0.0329
Lack of Fit significant					
Pure Error	3.01	5	0.60		
Cor Total	221.43	19			

The Model F-value of 10.18 implies the model is significant. There is only a 0.06% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C, AB, AC, BC are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 6.24 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 3.29% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	1.48	R-Squared	0.9016
Mean	3.20	Adj R-Squared	0.8131
C.V.	46.16	Pred R-Squared	-0.6485
PRESS	365.02	Adeq Precision	14.214

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable.

Your

ratio of 14.214 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design

space.

Factor	Coefficient	DF	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate			Low	High	
Intercept	3.95	1	0.51	2.82	5.08	
A-KY	2.04	1	0.47	1.01	3.08	1.00
B-ED	2.45	1	0.47	1.41	3.49	1.00
C-PF	1.67	1	0.47	0.63	2.71	1.00
A <sup>2</sup>	0.66	1	0.89	-1.32	2.64	1.82
B <sup>2</sup>	-1.40	1	0.89	-3.38	0.58	1.82
C <sup>2</sup>	-0.77	1	0.89	-2.75	1.21	1.82
AB	1.69	1	0.52	0.52	2.85	1.00
AC	1.32	1	0.52	0.16	2.48	1.00
BC	1.60	1	0.52	0.44	2.77	1.00

### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi ilk hızı} &= \\
 &+3.95 \\
 &+2.04 * A \\
 &+2.45 * B \\
 &+1.67 * C \\
 &+0.66 * A^2 \\
 &-1.40 * B^2 \\
 &-0.77 * C^2 \\
 &+1.69 * A * B \\
 &+1.32 * A * C \\
 &+1.60 * B * C
 \end{aligned}$$

### Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi ilk hızı} &= \\
 &+2.22814 \\
 &-0.086809 * KY \\
 &+0.018859 * ED \\
 &+0.047620 * PF \\
 &+4.12784E-004 * KY^2 \\
 &-2.23927E-003 * ED^2 \\
 &-0.030782 * PF^2 \\
 &+1.68625E-003 * KY * ED \\
 &+6.60625E-003 * KY * PF \\
 &+0.012830 * ED * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics			Student Residual	Cook's Residual	Outlier Distance	Run t	Order	
Standard Order	Actual Value	Predicted Value						
1	0.000	0.89	-0.89	0.793	-1.331	0.680	-1.392	15

2	1.000E-002	-1.03	1.04	0.793	1.552	0.924	1.690	4
3	0.94	-0.79	1.73	0.793	2.581	2.555	4.239 *	11
4	2.44	4.03	-1.59	0.793	-2.365	2.145	-3.380	9
5	1.000E-002	-1.62	1.63	0.793	2.426	2.258	3.589 *	2
6	0.050	1.74	-1.69	0.793	-2.520	2.435	-3.957 *	12
7	2.11	3.11	-1.00	0.793	-1.491	0.852	-1.603	10
8	14.15	13.22	0.93	0.793	1.392	0.744	1.471	5
9	1.10	2.57	-1.47	0.491	-1.393	0.187	-1.472	14
10	7.96	6.66	1.30	0.491	1.237	0.148	1.275	3
11	0.020	0.11	-0.085	0.491	-0.081	0.001	-0.077	13
12	4.92	5.00	-0.079	0.491	-0.075	0.001	-0.071	17
13	1.22	1.51	-0.29	0.491	-0.278	0.007	-0.265	8
14	4.98	4.85	0.13	0.491	0.122	0.001	0.116	19
15	2.44	3.95	-1.51	0.118	-1.091	0.016	-1.103	16
16	4.36	3.95	0.41	0.118	0.295	0.001	0.281	1
17	4.48	3.95	0.53	0.118	0.381	0.002	0.364	6
18	4.37	3.95	0.42	0.118	0.302	0.001	0.288	7
19	4.18	3.95	0.23	0.118	0.165	0.000	0.156	20
20	4.21	3.95	0.26	0.118	0.186	0.000	0.177	18

\* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

**EK-5. Harcanan Enerji/Giderilen KOİ istatistiksel verileri**  
**(Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)**

**Response: Harcanan Enerji/Giderilen KOİ**

**ANOVA for Response Surface Quadratic Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares]**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	3.458E+005	9	38417.34	10.65	0.0005
<i>significant</i>					
<i>A</i>	31659.75	1	31659.75	8.77	0.0142
<i>B</i>	88173.98	1	88173.98	24.44	0.0006
<i>C</i>	87469.26	1	87469.26	24.24	0.0006
<i>A</i> <sup>2</sup>	12941.22	1	12941.22	3.59	0.0875
<i>B</i> <sup>2</sup>	55.70	1	55.70	0.015	0.9036
<i>C</i> <sup>2</sup>	0.38	1	0.38	1.041E-004	0.9921
<i>AB</i>	20455.57	1	20455.57	5.67	0.0385
<i>AC</i>	19250.16	1	19250.16	5.33	0.0435
<i>BC</i>	76826.12	1	76826.12	21.29	0.0010
Residual	36082.78	10	3608.28		
<i>Lack of Fit</i>	36059.91	5	7211.98	1576.63	< 0.0001
<i>significant</i>					
<i>Pure Error</i>	22.87	5	4.57		
Cor Total	3.818E+005	19			

The Model F-value of 10.65 implies the model is significant. There is only a 0.05% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C, AB, AC, BC are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 1576.63 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	60.07	R-Squared	0.9055
Mean	86.12	Adj R-Squared	0.8205
C.V.	69.75	Pred R-Squared	-0.3181
PRESS	5.033E+005	Adeq Precision	14.224

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 14.224 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

<b>Factor</b>	<b>Coefficient Estimate</b>	<b>DF</b>	<b>Standard Error</b>	<b>95% CI Low</b>	<b>95% CI High</b>	<b>VIF</b>
Intercept	53.89	1	20.65	7.88	99.90	
A-KY	-56.27	1	19.00	-98.59	-13.94	1.00
B-ED	93.90	1	19.00	51.58	136.23	1.00
C-PF	93.52	1	19.00	51.20	135.85	1.00
A <sup>2</sup>	68.60	1	36.22	-12.11	149.31	1.82
B <sup>2</sup>	-4.50	1	36.22	-85.21	76.21	1.82
C <sup>2</sup>	0.37	1	36.22	-80.34	81.08	1.82
AB	-50.57	1	21.24	-97.89	-3.25	1.00
AC	-49.05	1	21.24	-96.37	-1.73	1.00
BC	98.00	1	21.24	50.68	145.32	1.00

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{Harcanan Energi/Giderilen KOI} = & \\ & +53.89 \\ & -56.27 * A \\ & +93.90 * B \\ & +93.52 * C \\ & +68.60 * A^2 \\ & -4.50 * B^2 \\ & +0.37 * C^2 \\ & -50.57 * A * B \\ & -49.05 * A * C \\ & +98.00 * B * C \end{aligned}$$

#### Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{Harcanan Energi/Giderilen KOI} = & \\ & +22.36001 \\ & -3.57060 * KY \\ & +1.66226 * ED \\ & +13.61493 * PF \\ & +0.042875 * KY^2 \\ & -7.20073E-003 * ED^2 \\ & +0.014782 * PF^2 \\ & -0.050566 * KY * ED \\ & -0.24527 * KY * PF \\ & +0.78397 * ED * PF \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics								
Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Student Leverage	Cook's Residual	Outlier Distance	Run t	Order
1	0.000	-14.42	14.42	0.793	0.528	0.107	0.508	15
2	2.64	72.28	-69.64	0.793	-2.549	2.493	-4.088 *	4
3	36.72	78.52	-41.80	0.793	-1.530	0.898	-1.659	11
4	8.71	-37.04	45.75	0.793	1.675	1.076	1.873	9
5	36.08	74.74	-38.66	0.793	-1.415	0.768	-1.501	2
6	14.12	-34.77	48.89	0.793	1.790	1.228	2.059	12
7	636.40	559.67	76.73	0.793	2.809	3.026	5.801 *	10
8	240.56	247.89	-7.33	0.793	-0.268	0.028	-0.256	5
9	168.06	178.76	-10.70	0.491	-0.250	0.006	-0.238	14
10	48.56	66.22	-17.66	0.491	-0.412	0.016	-0.394	3
11	0.48	-44.51	44.99	0.491	1.050	0.106	1.056	13
12	69.94	143.29	-73.35	0.491	-1.711	0.282	-1.931	17
13	12.00	-39.27	51.27	0.491	1.196	0.138	1.226	8
14	68.16	147.78	-79.62	0.491	-1.858	0.333	-2.178	19
15	63.42	53.89	9.53	0.118	0.169	0.000	0.161	16
16	60.40	53.89	6.51	0.118	0.115	0.000	0.110	1
17	66.50	53.89	12.61	0.118	0.224	0.001	0.213	6
18	62.48	53.89	8.59	0.118	0.152	0.000	0.145	7
19	62.34	53.89	8.45	0.118	0.150	0.000	0.142	20
20	64.92	53.89	11.03	0.118	0.196	0.001	0.186	18

\* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

## KORAY ÖZDEMİR

Hacettepe Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü  
06532 Beytepe Ankara / Türkiye  
e-mail: korayo79@hotmail.com  
Telefon: +90-312-297 74 02 (118) Fax: +90-312-299 2124

### Kişisel Bilgiler

**Doğum Tarihi:** 03.08.1979  
**Doğum Yeri:** Konya  
**Medeni Durumu:** Bekar

### Eğitim

**Yüksek Lisans:** (2003– 2005)  
Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara  
Çalışma Alanı: Elektrokimya Mühendisliği

**Lisans:** (1997 – 2003)  
Kimya Bölümü, Bilkent Üniversitesi, Ankara

**Lise:** (1990 – 1997)  
Bornova Anadolu Lisesi, İzmir

### Lisans – Yüksek Lisans Projeleri:

- Isı Transferi, “ Isı Değiştiricisi Tasarımı“
- Organik Kimya, “Benzen ve Üre Üretimi”
- Elektrokimya, “Metanolla Çalışan Yeni Bir Yakıt Pili Tasarımı”
- Biyoteknoloji, “Biyosümfaktantların Araştırılması”

### İş Deneyimi

**Kimyager, Stajyer:** (Ağustos 2001)  
Kalite Kontrol Departmanı, PETKİM A.Ş., Aliağa/İzmir

## **Bilgisayar Bilgisi**

MS Office pogramları, MatLab, Design Expert 6.0, Internet Applications, Autocad

Dil: Java

## **Yabancı Diller**

İngilizce: Çok İyi

İtalyanca: Orta

Fransızca: Orta