

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGULASYON VE
KİMYASAL KOAGULASYON İLE ARITIMI

Şermin DELİPINAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGULASYON VE
KİMYASAL KOAGULASYON İLE ARITIMI

Şermin DELİPINAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE
2007

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
--	---

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/01/2007 tarih ve 2007/01 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/07 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Şermin DELİPINAR 'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof.Dr. Anatoli DIMOGLU

ÜYE

: Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Maya Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı

YAZAR ADI : Şermin DELİPİNAR

Türkiye'nin önemli endüstrilerinden biri olan maya endüstrisi atıksuları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), toplam organik karbon (TOC), koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşik gibi çok çeşitli kirlilikler içermektedir. Bu çalışmanın amacı, biyolojik olarak anaerobik ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon arıtım teknolojileri uygulanarak COD, TOC, renk ve türbidite gideriminin araştırılmasıdır.

Çalışmanın ilk bölümünde, elektrokoagülasyon metodu ile COD, TOC ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. COD, TOC ve türbidite giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu ve zaman parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, elektrokoagülasyon ile %66,4 COD; %40,81 TOC; %86,51 türbidite giderimleri sağlayan optimum şartlar; 100 A/m² akım yoğunluğu, 40 dakikalık deney süresi ve pH:6,5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun COD giderme kapasitesi incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, maya endüstrisi atıksularından COD, TOC, türbidite giderimi amacıyla kimyasal koagülasyon prosesleri uygulanmıştır. Koagülan olarak, Al₂(SO₄)₃.18H₂O; AlCl₃.6H₂O, Fe₂(SO₄)₃.7H₂O ve FeCl₃.6H₂O kimyasalları kullanılmış olup farklı başlangıç pH ve farklı dozaj değerleri için optimum çalışma şartları tesbit edilmiştir. En yüksek COD gideriminin %86,16 değeri ile Fe₂(SO₄)₃.7H₂O koagülanının pH:6 ve 3 g/l dozaj değerlerinde olduğu gözlenmiştir. TOC ve türbidite gideriminde ise en yüksek verime, AlCl₃.6H₂O koagülanının pH:5 ve 2 g/l dozaj değerlerinde ulaşılmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE : Treatment of Yeast Industry Effluents by

Electrocoagulation and Chemical Coagulation

WRITER NAME: Şermin DELİPINAR

Baker's yeast industry is an important industry in Turkey. This industry's effluents contain various pollutants, such as high chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), dark color, turbidity and non-biodegradable organic compounds etc. The aim of this study was to investigate the residual COD, TOC and turbidity removal of anaerobically biological pre-treated baker's yeast industry effluents by using electrocoagulation and chemical coagulation treatment technologies.

In the first section of the experimental studies, the removal of COD, TOC and turbidity in the above mentioned waste water by using electrocoagulation process. With this aim, an electrochemical reactor including monopolar aluminium electrodes in parallel connections was designed. Under the different values of pH, current density and time, the removal efficiency of COD, TOC and turbidity of anaerobic effluents were investigated. Optimum conditions on the removal efficiencies of above mentioned parameters were determined as current density: 100 A/m^2 , experiment time: 40 minutes and pH:6,5. Furthermore, energy consumption and dissolved electrode's COD removal capacity were calculated and evaluated.

In the second part of this study, chemical coagulation processes were applied to biologically pre-treated- anaerobic effluents for the aim of removal of COD, TOC and turbidity. Four types of coagulants called $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used and optimum conditions were designated for various beginning pH values and different dosage values. It was found that the highest COD removal value, 86,16 %, was obtained with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at pH:6 and 3 g/l. The highest removal efficiency values of TOC and turbidity, were determined as 57,96 % and 86,02 % respectively, with using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as coagulants at pH:5 and 2 g/l as dosage value.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA ‘ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşleriyle yardımcı olan ve bu çalışmaların olgunlaşmasında büyük katkısı olan Sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU ‘na;

Her konuda bilgilerinden yararlandığım Değerli Bölüm Hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamı, desteklerini ve güvenlerini sürekli hissettiğim sevgili eşim ve oğluma ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. MAYA ENDÜSTRİSİ VE ATIKSU ARITIM TEKNOLOJİLERİ	4
2.1. Maya Üretimi	4
2.1.1. Maya Üretim Prosesi	4
2.1.2. Kullanılan Hammadde ve Ürünler	5
2.1.3. Maya Üretim Prosesleri	6
2.2. Maya Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	7
2.2.1. Maya Üretiminde Su Kullanımı	7
2.2.2. Temel Kirletici Parametreler ve Maya Atıksularının Özellikleri	8
2.2.3. Maya Atıksuları Deşarj Limitleri	9
2.2.4. Maya Atıksularının Arıtım Teknolojileri	10

3.	ELEKTROKOAGULASYON- VE KİMYASAL KOAGULASYON	13
3.1.	Elektrokimyasal Proseste Önemli Olan Bazı Tanımlar	13
3.1.1.	Faraday Kanunu ve Akım Verimliliği	15
3.2.	Elektrokoagülasyon Teorisi	17
3.3.	Elektrokoagülasyonda Kullanılan Elektrod Bağlantı Tipleri	21
3.4.	Elektrokoagülasyonun Avantaj ve Dezavantajları	24
3.4.1.	Elektrokoagülasyonun Avantajları	24
3.4.2.	Elektrokoagülasyonun Dezavantajları	25
3.5.	Elektrokimyasal Atıksu arıtım Prosesleri	26
3.6.	Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları	26
3.7.	Kimyasal Koagülasyon Prosesi ve Uygulamaları.	39
3.7.1.	Koagülan Özellikleri	41
3.7.2.	Koagülan Yardımcıları	43
4.	MATERYAL VE METOD	45
4.1.	Materyal	45
4.2.	EC Deney Düzeneği ve EC Deneyleri	45
4.3.	CC Deneyleri	47
4.4.	DeneySEL İşlem	47
4.5.	Analitik Metod	48
4.5.1	Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler	49
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	51
5.1.	Maya Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu (EC)	51
5.1.1.	EC Üzerine ‘pH ‘ Etkisi	51
5.1.2.	EC Üzerine ‘Akım Yoğunluğu’ Etkisi	56
5.1.3.	EC Üzerine ‘Zaman’ Etkisi	59
5.1.4.	EC ‘de Çamur Oluşumu	61
5.2.	Maya Atıksuyunun Kimyasal Koagülasyonu (CC)	62
5.2.1.	CC Üzerine ‘pH’ Etkisi	62
5.2.2.	CC Üzerine ‘Koagülan Dozajı’ Etkisi	66
5.2.3.	CC ‘de Çamur Oluşumu	69
5.3.	Ekonomik Değerlendirme	69

5.3.1. EC'nin Maliyet Değerlendirmesi	70
5.3.1.1. pH'nın, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi	70
5.3.1.2. Akım Yoğunluğunun, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi	71
5.3.1.3. Zaman Parametresinin, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi	72
5.3.2. CC'nin Maliyet Değerlendirmesi	73
5.3.2.1. pH'nın, Koagülan Tüketim Maliyetleri Üzerine Etkisi	73
5.3.2.2. Koagülan Dozajının, Koagülan Tüketim Maliyetleri Üzerine Etkisi	75
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

		<u>Birim</u>
A	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
AC	Alternatif akım	[Amper]
AKM	Askıda katı madde	[mg/l]
BOD ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı	[mg/l]
CE	Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi	[-]
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı	[mg/l]
COD ₀	Başlangıç COD değeri	[mg/l]
dk.	dakika	[dk]
DC	Direkt akım	[Amper]
DO	Çözülmüş Oksijen	[mg/l]
E	Akım verimi	[-]
<i>E</i>	Elektrik enerjisi	[Wh]
EC	Elektrokoagülasyon prosesi	[-]
EF	Elektroflotasyon prosesi	[-]
EO	Elektrooksidasyon prosesi	[-]
F	Faraday sabiti ve 96485 C/mol	[C/mol]
I	Akım şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
J	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
m	Teorik olarak çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _T	Toplam çözünen alüminyum miktarı	[g]
MA	Molekül ağırlığı	[g]
n	Çözünen metalin iyon yükü	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
pH _b	Atıksuyun başlangıç pH değeri	[-]
pH _s	Atıksuyun deney sonu pH değeri	[-]

q	Akımın miktarı (yük)	C
q _p	Oluşan ürünün harcadığı yük	C
q _T	Toplam harcanan yük değeri	C
R _{COD}	COD giderme verimi	[-]
R _{TOC}	Toplam Organik Karbon giderme verimi	[-]
R _{TURB}	Türbidite giderme verimi	[-]
SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği	[-]
SS	Suspanse katılar	[mg/l]
T	Sıcaklık	[°C, °K]
t	Zaman	[sn, dak., h]
TOC	Toplam organik karbon	[mg/l]
TOC ₀	Başlangıç TOC değeri	[mg/l]
TURB	Türbidite	NTU
TURB ₀	Başlangıç türbidite değeri	NTU
V	Volt	[Volt]
v	Elektrolit hacmi	[ml, m ³]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Maya Üretimi için Tipik Proses Akış Diyagramı	5
3.1. Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü	14
3.2. Elektrokoagülasyon Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyon Basamakları	14
3.3. Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	18
3.4. EC’de Oluşacak Polimerik Al Türleri	19
3.5. Paralel Bağlı Monopolar EC Reaktörü	22
3.6. Seri Bağlı Monopolar EC Reaktörü	23
3.7. Paralel Bağlı Bipolar EC Reaktörü	24
3.8. Koagülasyon mekanizması	41
3.9. Alüminyum Hidroksit için Zeta Potansiyeli-pH ilişkisi	42
4.1. Deney Düzenekinin Şematik Diyagramı	46
4.2. Deney Düzenekinin Görünüşü	46
4.3. Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	48
5.1. EC’de Başlangıç pH’nın COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)leri Üzerinde Etkisi	53
5.2. EC’de Akım Yoğunluğunun COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)leri Üzerinde Etkisi	56
5.3. EC’de Zaman Faktörünün COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)leri Üzerinde Etkisi	59
5.4. EC’de başlangıç pH’sının Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi	61
5.5. EC’de Akım Yoğunluğunun Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi	61
5.6. EC’de Zaman Faktörünün Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi	62
5.7. CC’de COD Giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi	63
5.8. CC’de TOC Giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi	64
5.9. CC’de Türbidite Giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi	64
5.10. CC’de COD Giderimi(%) Üzerinde Koagülan Dozajı Etkisi	66
5.11. CC’de TOC Giderimi(%) Üzerinde Koagülan Dozajı Etkisi	67
5.12. CC’de Türbidite Giderimi(%) Üzerinde Koagülan Dozajı Etkisi	67

5.13. CC'de başlangıç pH'nın Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi	69
5.14. CC'de Koagülan Dozajının Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi	69
5.15. EC'de Başlangıç pH'nın Elektrot, Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi	71
5.16. EC'de Akım Yoğunluğu'nun Elektrot, Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi	72
5.17. EC'de Zaman parametresinin Elektrot, Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi	73
5.18. CC'de pH'nın Koagülan Tüketim Maliyetleri(\$ koagülan/m ³) Üzerinde Etkisi	74
5.19. CC'de pH'nın Koagülan Tüketim Maliyetleri(\$ koagülan/kg COD) Üzerinde Etkisi	74
5.20. CC'de Koagülan Dozajının, Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/m ³) Üzerinde Etkisi	75
5.21. CC'de Koagülan Dozajının Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/kg COD) üzerinde Etkisi	76
5.22. EC ve CC'de Çamur Oluşumu (kg/m ³) Üzerinde pH Etkisinin Karşılaştırılması	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler	8
2.2. Anaerobik girişi, çıkışı ve aerobik çıkışı maya atıksuyu özellikleri	8
2.3. Yüksek Dirençli Maya Endüstrisi Proses Çıkışı Atıksuyu Karakterizasyonu	9
2.4. Gıda Sanayii-Maya Üretim Atıksuları Deşarj Limitleri	9
3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	14
3.2. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksil Kompleks Türleri (25°C)	18
3.3. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	38
3.4. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	39
3.5. Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı	39
3.6. Kimyasal Koagülan Uygulamaları	44
4.1. Maya Üretim Tesisi Anaerobik Arıtım Sonrası Çıkış Atıksuyunun Özellikleri	45
5.1. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine Başlangıç pH Etkisi	55
5.2. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine Akım Yoğunluğu Etkisi	58
5.3. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine Zaman Etkisi	60
5.4. Maya Endüstrisi Atıksularının CC Üzerine pH Etkisi	65
5.5. Maya Endüstrisi Atıksularının CC Üzerine Koagülan Dozajı Etkisi	68
5.6. Maliyet Hesaplarında Kullanılan Ekonomik Parametreler	70
5.7. Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyonun Teknik ve Ekonomik Özelliklerinin Karşılaştırılması	78

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyada ve ülkemizde nüfusun hızla artması gıda maddelerine olan ihtiyaç ve talebin de aynı nispette artmasını beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla insanların beslenmesinde ekmek, et, süt, yumurta gibi ürünlerin üretiminin artırılması büyük önem kazanmaktadır. Bunun sonucunda da, mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımı artmaktadır. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına geri verilmektedir.

BM istatistik verilerine göre, dünya nüfusunun 9,3 milyara ulaşması beklenen 2050 yılına gelindiğinde iklim değişiklikleri nedeniyle 60 ülkedeki 7 milyar kişi su kıtlığı ile karşı karşıya gelecektir. Son yüzyılda dünya nüfusu iki kat, su tüketimi ise 6 kat artmıştır. Bu rakamlar “temiz su” yun önümüzdeki yıllarda dünyanın gündemini meşgul edecek en önemli meselelerden birisi olduğunu göstermektedir.

Gelişmekte olan ülkelerde atık suların ancak %5’ inin arıtılabilmesi, geri kalan endüstriyel ve evsel atıkların çevreye, özellikle de akarsulara ve yer altı suyuna denetimsiz olarak verilmesi ise başlı başına bir sorundur. Dünya nüfusunun üçte birinin, 2,4 milyar insanın, su arıtma tesisleri yoktur. Kalkınmakta olan ülkelerde sanayi atıklarının yüzde 70 ’i kanalizasyonun yüzde 90 ’ı doğrudan su kaynaklarına bırakılmaktadır. Ortalama iki milyon ton atığın her gün nehirlere, göllere ve derelere karıştığı, bir litre atık suyun ortalama 8 litre temiz suyu kirlettiği, dünyada ortalama 12000 km³ kirlenmiş suyun var olduğu, bunun da dünyadaki en büyük 10 nehir havzasının alanı kadar yer kapladığı, kirlenme engellenemezse 2050 yılına kadar bu kirliliğin 18000 km³ ’lük temiz suyun kaybedilmesine neden olacağı bilim adamlarınca tespit edilmiştir.

Ülkemizde, 2003 yılı başı itibariyle çeşitli amaçlara yönelik su tüketimi 6,2 km³ ’ü yeraltı suyundan, 33,9 km³ ’ü ise yüzey suyundan olmak üzere toplam 40,1 km³ ’e ulaşmıştır. Bu suyun 29,6 (% 74) km³ ’ü sulama; 6,2 (% 15) km³ ’ü içme-kullanma suyu, 4,3 (%11) km³ ’ü ise endüstri suyu ihtiyaçlarının karşılanmasında

kullanılmaktadır. Kullanılmakta olan bu suyun $6,2 \text{ km}^3$ 'ü yeraltı suyundan temin edilmekte ve bunun $2,1 \text{ km}^3$ 'ü sulamada, $2,0 \text{ km}^3$ 'ü içme-kullanma suyunda ve $2,1 \text{ km}^3$ 'ü ise sanayi maksatlı kullanımlarda tüketilmektedir.

Bu bilgiler ışığında, endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerinin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Türkiye 'de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu 'nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur.

Türkiye'de biyoteknoloji alanının önemli bir dalı olan Maya Endüstrisi toplam endüstriyel üretimin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Yüksek su tüketiminin yanı sıra atıksuyun yüksek organik içerikli ve dirençli karakteri sebebi ile arıtım teknolojilerinin uygulanabilirliği ve verimliliği çok önemlidir. Özellikle yapısında yüksek organik madde olmasından dolayı, bu türden atıklar doğrudan çevreye verildiğinde kolayca fakültatif aerobik ve anaerobik fermantasyona yol açmakta, yoğun bir kötü kokunun yanı sıra her türlü hastalık ve zararlılara da kaynak oluşturabilmektedir.

Bu endüstrinin atıksularının anaerobik-aerobik arıtma kombinasyonu sonrasında proses suyundaki COD giderimi büyük ölçüde sağlanmış olsa bile atıksudaki renk ve koku (bozuk yumurta ve lağım kokusuna benzeyen spesifik bir koku) giderilmiş olmamaktadır. Bu koyu renk, maya üretiminin hammaddesi olan melastan kaynaklanmaktadır. Yeterli renk ve koku giderimi sağlanamadığı durumlarda, maya atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik

görünümü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkanlarını da kısıtlamaktadır.

Maya Endüstrisi'ndeki çıkış proses atıksuları evsel atıksuları karakterinde olmakla birlikte yüksek organik yüke sahip olduğundan biyolojik arıtma (anaerobik-aerobik) teknolojileri ile arıtılmaktadır. Bu atıksular, nitrifikasyon ve denitrifikasyona tabi tutulmaktadır.

Literatürde maya atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda bir çok yöntem geliştirilmiştir. Daha önce denenmiş olan biyolojik-mekanik arıtma, biyolojik-kimyasal proseslerin kombinasyonu, kimyasal çöktürme, membran prosesler, Fenton oksidasyonu vb. gibi proseslere alternatif olarak elektrokimyasal yöntemlerin uygulamaları da araştırılmaktadır.

1.2 Çalışmanın amaç ve kapsamı

Bu çalışmada, maya endüstrisi proses suyunun anaerobik arıtım çıkış atıksularının elektrokimyasal metodlardan biri olan elektrokoagülasyon (EC) ve kimyasal koagülasyon (CC) ile arıtılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, bu atıksulardan Kimyasal Oksijen İhtiyacı(COD), Toplam Organik Karbon (TOC) ve Türbidite giderimi üzerine; Alüminyum elektrot kullanılan EC prosesi ile pH, akım yoğunluğu ve zaman parametrelerinin etkisi, CC işlemleri ile de pH ve koagülan dozajı parametrelerinin etkisi incelenmiş ve teknik bir değerlendirme yapılmıştır.

Ayrıca, EC prosesinde akım yoğunluğu, elektrik, elektrot tüketim ve maliyet değerleri ile CC'de koagülan tüketimleri ve maliyetleri hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, COD, TOC ve türbidite giderim verimleri ile EC ve CC parametreleri arasındaki ilişkiler ortaya konulmuştur.

2. MAYA ENDÜSTRİSİ VE ATIKSU ARITIM TEKNOLOJİLERİ

2.1. Maya Üretimi

Ekmek Mayası üretimi; Türkiye’de ve Dünya’da önemli bir yere sahiptir. Ekmeğin tarihi 8 bin yıl öncesinden; insanların hububatı taşlar arasında kırıp ufaladığı, sonra da bunlara su katıp elde ettiği hamuru yassı bir kaya üzerine yayarak ateşte pişirdiği günlere kadar uzanmaktadır (www.mauri.com.tr).

1835’te Caignard de Latour, Scwann ve Kutsing gibi bilim adamları tomurcuklanma yoluyla yeniden üretilebildiğini gördükleri mayanın canlı bir organizma olduğu sonucuna vardılar. 1838’de bira mayasına Meyer tarafından ‘*Saccharomyces cerevisia*’ adı verildi (www.mauri.com.tr).

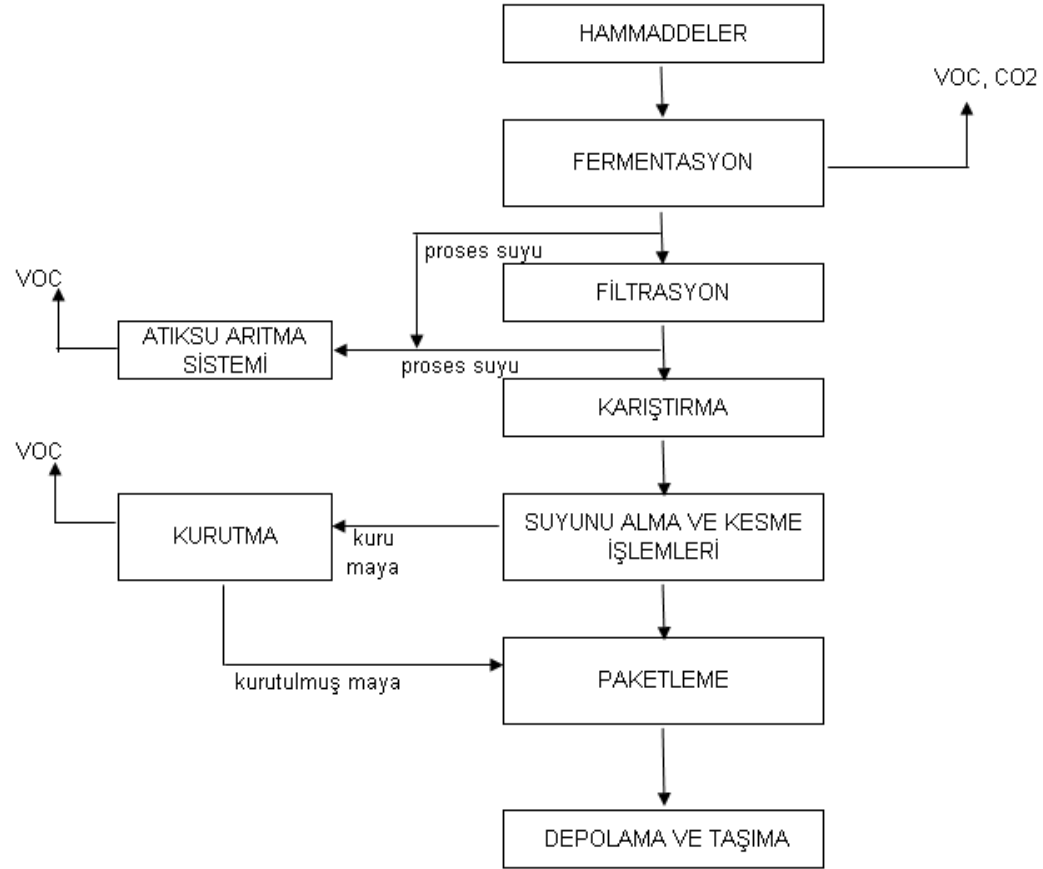
1859’da ünlü Fransız bilim adamı Louis Pasteur fermantasyona yol açan organizmanın maya olduğunu ortaya çıkarmıştır (www.mauri.com.tr). Endüstriyel maya üretimi ise yine 19.yüzyılda Avusturya’da başlamış ve o günden bu yana teknolojiye çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir (www.pakmaya.com.tr).

Genel olarak toplam üretimin yaklaşık %85’i yaş (krem) maya ve %15’i kuru mayadır. Yaş ve kuru maya benzer yollarla üretilir, ancak kuru maya farklı maya soyundan geliştirilir ve proses sonrasında kurutulur. Aktif ve instant olmak üzere iki çeşit kuru maya üretilir. Bu iki çeşit kuru maya arasındaki ana fark; aktif kuru maya ılık suda çözünürken instant kuru mayanın çözünmemesidir (Safriet, 1994).

2.1.1 Maya Üretim Prosesi

Şekil 2.1’de ekmek mayası üretiminin akış diyagramında görüleceği gibi, üretimin 1. aşaması saf maya kültüründen (aşı) bir dizi fermenter içinde maya üretilmesidir. Maya, mayayı konsantre etmek için kullanılan sentrifüjleme ile son fermenterde (ticari fermantasyon aşaması) biriken maya toplanır. Bu toplama işlemi

merkezkaç ayırıştırıcılarda yapılarak maya hücrelerinin defalarca suyla yıkanması suretiyle krem renginde ‘Sıvı Maya’ elde edilir. Aktivitesini ve dayanıklılığını korumak için sıvı maya paslanmaz çelikten tanklarda 0-4 derecede depolanır. Sıvı maya vakum filtrelelere aktararak suyu alınıp bıçaklar yardımıyla filtrelerden kazınır. Karıştırıcılar ile ufalanmış granül halde ambalajlarda paketlenir. 0-4 derecede temiz ve hava sirkülasyonu iyi olan odalarda depolanır (Safriet, 1994).



Şekil.2.1. Maya üretimi için tipik proses akış diyagramı

2.1.2. Kullanılan Hammadde ve Ürünler

Ekmek mayası üretiminde saf maya kültürü ve melas hammadde olarak kullanılır. Yaş mayanın üretiminde kullanılan maya türü, ‘*Saccharomyces cerevisiae*’ türü ve bu mayanın stoplazmik membranının yaklaşık %49’u protein, %45’i yağdır.

Maya üzerinde bulunan gözeneklerin büyüklüğü 0,42 nm.dir (Kutay, 2001). Diğer maya türleri, kuru maya üretimi için gereklidir. Şeker kamışı ve şeker pancarı melasları, maya büyümesi için temel karbon kaynağıdır. Melas; içinden ekonomik olarak daha fazla şeker alınamayan şeker fabrikalarının yan ürünü olup, kristalizasyon aşamasından sonra elde edilen koyu kahve renkli bir sıvıdır. Melas, %45-55 oranında fermente edilebilir şeker (sukroz, glukoz ve fruktoz formlarında) içerir. Genellikle, pancar ve kamış melasları karıştırıldıktan sonra fermentasyonda kullanılır. Önce melaslar karıştırılır ve pH: 4,5-5 arasına ayarlanır, çünkü çözeltinin alkalileşmesi durumunda bakteri oluşabilir.maya büyümesi ile aynı şartlar altında bakter büyümeside olabileceğinden pH izlenmesi çok önemlidir. Melas karışımından çamurlar giderilir ve yüksek basınçlı buhar ile sterilize edilir. Sterilizasyon sonrasında, su ile seyreltilir ve fermentasyonda kullanılana kadar tanklarda depolanır.

Maya üretiminde çeşitli besi maddeleri ve vitaminleri de kullanılır. Bu maddeler; azot, potasyum, magnezyum ve kalsiyum ile eser miktarda demir, çinko, bakır, manganez ve molibdenyum içerir. Normalde, azot amonyum tuzları, sulu ve susuz amonyak ile sağlanır. Fosfatlar ve magnezyum, fosforik asit veya fosfat tuzları ve magnezyum tuzları şeklinde ilave edilir. Bakteri gelişimi için vitaminler de gereklidir.

2.1.3. Maya Üretim prosesleri

Fermentasyon

Maya hücreleri, bir dizi fermentasyon tankları içinde geliştirilirler. Maya fermentasyon tankları, aerobik şartlar altında (serbest oksijen veya aşırı hava ortamı) işletilirler, çünkü anaerobik (oksijensiz) şartlarda, fermente olabilen şekerler, etanol ve karbondioksit oluşumunda tükenirler ki, bu da maya üretim verimini düşürür (Safriet, 1994).

Maya büyümesinin ilk aşaması, laboratuvar şartlarında çoğaltılarak hazırlanır. Maya 2-4 gün içinde büyür. Bu saf kültür fermentasyonu olup kesikli

fermantasyonlardır ve burada 13-24 saat içinde maya gelişimi oluşur. Tipik olarak bu aşamada 2 fermentör ünitesi kullanılır (Safriet, 1994).

Saf kültür, fermentasyonunu takiben, maya karışımı orta fermentere transfer edilir. Sonraki aşama, stok fermentasyondur, ve transfer sırasında iyi havalandırma olmalıdır. Bu aşamada, maya sentrifüj ile sıvı kısmından ayrılır ve sonraki step için koyu maya üretilir. Son fermentere alınan tohum mayaya, kontrollü biçimde melas şurubu ve besleyiciler ilave edilir. Aynı anda fermentöre yüksek dozda steril hava tedariki ile hücre sayısının hızla artmasını sağlayacak gerekli oksijen verilir. Bu son aşama, 11- 15 saat sürer. Tüm gerekli melaslar fermentöre girdikten sonra, ilaveten 0,5-1,5 saat daha havalandırma yapılır ve stabil hale getirilen maya soğutucularda depolanır (Safriet,1994).

Fermentasyonun ana aşamalarındaki maya büyümesi, herbir aşamada artarak gelişir. Tipik olarak maya büyümesi, orta fermentörde 120 kg iken, stok fermentörde 420 kg, ve en son (ticari) fermentörde 15,000 -100,000 kg olabilmektedir. Bu ana fermentasyon aşamaları üreticiden üreticiye değişmektedir (Safriet, 1994).

2.2. Maya Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Teknolojileri

2.2.1. Maya Üretiminde Su Kullanımı

Maya endüstrisi üretiminde önemli ölçüde ve yüksek kalitede su kullanılmaktadır:

- Hammadde olan melasın temizlenmesi ve sterilize edilmesinde
- Fermentasyon prosesinin her aşamasında ve sonrasında,
- Filtreleme, karıştırma, ekstrüzyon ve kesme aşamalarında,
- Üretim alanlarının ve donanımın temizliğinde kullanılmaktadır.

Genel olarak, yaklaşık 3000 m³/gün atıksu sirkülasyonu olmaktadır.

2.2.2 Temel Kirletici Parametreler ve Maya Atıksularının Özellikleri

Maya endüstrisinde temel kirletici parametreler; COD, BOD, AKM, türbidite, yağ ve gres, toplam azot, toplam fosfordur. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Tablo 2.1. 'de verilmiştir (Tünay,1996).

Tablo 2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler

<i>Fiziksel parametreler</i>	<i>Kimyasal parametreler</i>	<i>Biyolojik parametreler</i>	<i>Deşarj bilgileri</i>
•Renk	•pH	•BOD ₅	•Ortalama günlük akış oranı
•Koku	•COD	•Patojenik mikroorganizmalar	•Sürekli maksimum akış oranı
•Radyoaktivite	•TOC	•Toksosite	•Akış değişimin maksimum oranı
•Sıcaklık	•İnorganik bileşenler		
•AKM	•Klor ihtiyacı		
•DO	•Yağ ve hidrokarbonlar		
•Köpük	•Fenol		
•Korozyon	•Toplam çözünmüş tuzlar		
•Bulanıklık	•Sülfatlar		
	•Azot ve fosfor		
	•Sertlik		
	•Klor iyonu		

Ekmek Mayası endüstrisinin çıkışları, çeşitli kirleticiler içerir. Operasyonel datalar, Tablo 2.2'de verilmiştir. Renk değeri ölçülmemekle beraber, çıkış suyu her zaman çok koyu bir renktedir (Pala *et al.*, 2005).

Tablo 2.2 Anaerobik girişi, çıkışı ve aerobik çıkışı maya atıksuyu özellikleri

Parametreler	Maya Atıksuyu Özellikleri		
	Proses Çıkış Suları (Anaerobik girişi)	Anaerobik Çıkışı (Aerobik Girişi)	Aerobik Çıkışı
pH	5,9 - 6,12	7,6 – 8	7,6 - 8
COD (mg/l)	20100 - 22122	3746 – 4400	601 - 899
BOD (mg/l)	14120 - 15420	2250 – 3004	90 -148
Yağ ve Gres (mg/l)	9 - 10	9 – 10	9 - 10

Maya endüstrisi atıksuları kolaylıkla asitlendirilemeyen yüksek konsantrasyonlu organik maddeler içermektedir. Tablo 2.3’de yüksek dirençli proses suyunun karakteristik değerleri verilmiştir (Deveci *et al.*, 2000).

Tablo 2.3. Yüksek dirençli maya endüstrisi proses çıkışı atıksuyu karakterizasyonu

Parametreler	Değer aralıkları
pH	5-6
Sıcaklık (°C)	20-28
COD (mg/l)	10000- 30000 (ort.20000)
BOD ₅ (mg/l)	7000-21000 (ort.20000)
Süspanse Katılar (mg/l)	50-1200
Sülfatlar (mg/l)	1300-2700
Toplam Azot (mg/l)	250-1200
Toplam Fosfor (mg/l)	27
Su Akış Hızı (m ³ /ton)	7,8

2.2.3 Maya Atıksuları Deşarj Limitleri

Maya Endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ’nde Maya atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOD₅, COD, toplam AKM, yağ ve gres parametreleridir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ’nde sektör bazında çeşitli maya endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.2 ’de verilmiştir. Bu Yönetmelik, 4 Eylül 1988 tarihli ve 19919 sayılı Resmî Gazete’de yayınlanmıştır (SKKY, 1988).

Tablo 2.4. Gıda Sanayii-Maya Üretim Atıksuları Deşarj Limitleri

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit numune (24 saatlik)
BOD ₅	(mg/l)	300	250
COD	(mg/l)	1200	1000
AKM	(mg/l)	200	100
Yağ-gres	(mg/l)	60	30
pH		6-9	6-9

2.2.4. Maya Atıksularının Arıtım Teknolojileri

Türkiye'nin önemli endüstrilerinden biri olan maya endüstrisi atıksuları, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), toplam kjeldehl azotu (TKN), koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşiklerle karakterize edilen çok çeşitli kirlilikler içerdiğinden biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bilindiği gibi, biyolojik arıtma yöntemleri, atıksulardaki organik bileşikleri elimine etmek için uygulanan en yaygın yöntemlerdir. Ancak, bu biyolojik arıtma yöntemleri atıksulardaki refraktör organiklerin ve rengin giderilmesinde yeterli olmayabilmektedir. Bu nedenle atıksulardaki refraktör organiklerin gideriminde deşarj kriterlerini sağlamak için bu yöntemlerin geliştirilmesi veya farklı yöntemlerin araştırmaları yapılmaktadır.

Yüksek konsantrasyonlu organik maddeler içeren maya fermentasyonu atıksuları kolaylıkla arıtılamamaktadır. Etkili bir arıtım için iki aşamalı (anaerobik-aerobik) arıtım sistemi kullanılmaktadır. COD gideriminin büyük bir kısmı anaerobik işlem sonunda giderilmektedir. Bu arıtmanın etkililiği için matematik model kurulmaya çalışılmıştır (Deveci, 2000).

Çok dirençli bir atıksu olan maya üretimi atıksudaki COD giderimi için modifiye edilmiş dönel biyolojik kontaktörlerin uygulanabilirliği üzerinde yapılan araştırmaya göre sistem, yüksek arıtım verimine ulaşmış olup COD giderim verimi %94,9 (COD: 472 mg/l ve yüzey hidrolik yükü: 6 l/m²) değeri elde edilmiştir. Yüzey hidrolik yükü: 11,9 l/m² olduğunda ise COD giderim verimi %58,6' ya düşmektedir (Nahid *et al.*, 2001).

Biyolojik olarak önarıtıma tabi tutulmuş maya endüstrisi çıkış suyundaki renk ve COD giderimi için Fenton ayırıcı ile kimyasal oksidasyonun etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmaya göre, COD ve renk giderim verimliliği, sırasıyla, yaklaşık %86 ve %92 olarak 30 dakikalık reaksiyon süresi için tesbit edilmiştir. Ayrıca, Fenton oksidasyon prosesi ile maya atıksuyundaki çözünmüş ve mikrobiyal olarak çözünmeyen (inert halde) COD içeren organiklerin pek çoğunu giderme yeterliliğine sahip olduğu raporlanmıştır (Altınbaş *et al.*, 2002).

Bir başka çalışmada, biyolojik olarak anaerobik-aerobik ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularında kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon metotları uygulanarak COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve spektral absorbans giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada ilk bölümde, maya endüstrisi atıksularından COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve absorbans giderimi amacıyla uygulanan kimyasal oksidasyon prosesleri hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton ($H_2O_2+Fe_2(SO_4)_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) oksidasyonu ile yürütülmüştür. H_2O_2 oksidasyonunda optimum doz 1000 mg/l, optimum pH:3, optimum reaksiyon zamanı 30 dakika bulunmuştur. Tanımlanan optimum koşullarda maksimum COD giderimi %58, maximum renk giderimi %51, maximum TOC giderimi %50, maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %59 olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyonunda, 1200 mg/l Fe^{+2} , 1000 mg/l H_2O_2 ilavesinde, pH:4'de, ve 30 dakikada reaksiyon süresinde, maksimum COD giderimi %88, maximum renk giderimi %99, maximum TOC giderimi %90 maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %94 olarak bulunmuştur. $KMnO_4$ oksidasyonu çalışmalarında, optimum doz 700 mg/l, optimum pH:8, optimum reaksiyon süresi 60 dakika bulunmuştur. Tanımlanan optimum koşullarda maksimum COD giderimi %65, maximum renk giderimi %79, maximum TOC giderimi %64, maximum aromatik bileşiklerin giderimi UV_{254} de %71 olarak bulunmuştur (Erden, 2003).

Aynı çalışmada, biyolojik olarak ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularına adsorpsiyon prosesi uygulanarak; COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve değişik dalga boylarında absorbans giderimleri araştırılmıştır. Çalışmada sorbent olarak linyit kömürü, mangal kömürü, zeolit, toz aktif karbon (pürolit), perlit, uçucu kül, mısır koçanı, toz aktif karbon (410 S/PW), yağı alınmış pirinadan elde edilen toz aktif karbon, magnetit, odun külü ve kaolin kullanılmıştır. Farklı dozajlarda uygulanmış sorbentlerin her dozu için COD, renk, TOC, aromatik bileşikler ve değişik dalga boylarında absorbans giderimleri belirlenmiştir. Giderme verimleri göz önüne alınarak biyolojik olarak ön arıtılmış maya endüstrisi atıksuyu için en uygun sorbentler toz aktif karbon (410 S/PW) ve pürolit olarak bulunmuştur. Her iki sorbent için de optimum doz 10g/l olarak tanımlanmıştır. Toz aktif karbonun bu dozunda, %88 COD, %100 renk, %92 TOC, %99 aromatik bileşiklerin giderme verimine ulaşılmıştır. Pürolitin aynı dozu kullanıldığında ise COD, renk, TOC ve aromatik bileşiklerin giderme verimi sırasıyla %78, %100, %83 ve %97 olarak

bulunmuştur. Sorbentlerin adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermi kullanılmıştır (Erden, 2003).

Maya endüstrisi proses çıkış suyundan renk giderimi sağlamak amacı ile membran bazlı arıtım sistemleri-mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile çalışılmıştır. Ayrıca optik yoğunluk, renk ve COD giderimi üzerinde ön arıtım metotlarından koagülasyon ve kaba filtrasyonun etkileri de incelenmiştir. Bu araştırma çalışmaları neticesinde, 4000 mg/l giriş COD, 11000 Pt-CO renk değerinde ve 2,39 optik yoğunluk değerine sahip maya endüstrisi atıksuyunun mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon membran kombinasyonu ile başarılı olarak arıtıldığı görülmüştür. COD, renk ve optik yoğunluk giderim değerleri, sırası ile, %72, %89 ve %94 olarak tesbit edilmiştir. Permeatın renksiz olduğu görülmüştür. Spesifik olan bu suda koagülasyon ve klasik filtrelemenin, önarıtım aşaması olarak etkili olmadığı tesbit edilmiştir (Mutlu *et al.*, 2001).

3. ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON

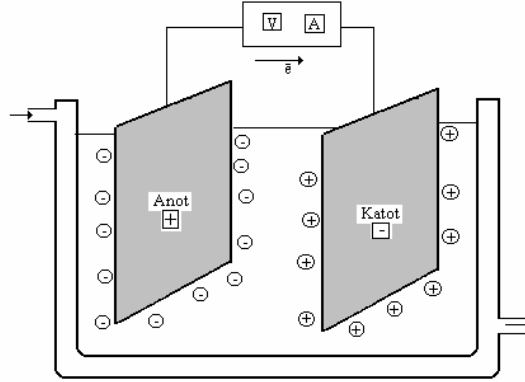
Günümüzde en fazla kirliliğe maruz kalan hayatın temel bileşenlerinden biri de sudur. Sanayileşme ile atıksu oluşumu ve çeşitliliği artmıştır. Özellikle son yıllarda hızla gelişen maya sanayisi de bunlardan biridir. Alıcı su ortamlarındaki flora ve fauna üzerinde olumsuz etkilere neden olan çok fazla miktarda, kötü kokulu ve yüksek organik yüke sahip bu atıksuların arıtımının yapılarak deşarjı öngörülmektedir. Maya endüstrisi atıksularının arıtımı üzerine birçok arıtım prosesi geliştirilmiştir. Bu atıksuların arıtımında genellikle biyolojik-mekanik arıtım prosesleri uygulanmaktadır. Mikroorganizmalar üzerine toksisite, arıtım proses kontrolü, çamur miktarı, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, verim düşüklüğü, arıtım tesis alanı büyüklüğü gibi birçok sınırlandırıcı dezavantaj mevcuttur. Bundan dolayıdır ki, sözkonusu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı gereken arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Alıcı ortam deşarj standartlarının sıkılaştırılması daha etkili ve giderim verimi yüksek “*ileri atıksu arıtım proseslerinin*” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. İleri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri” olarak göze çarpmaktadır.

Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokoagülasyon öncesinde elektrokimyasal proseslerin temel prensipleri ve diğer elektrokimyasal prosesler de kısaca açıklanmıştır. Bu araştırmanın kapsamında yer alan kimyasal koagülasyon proseslerine de değinilmiştir.

3.1. Elektrokimyasal Proseste Önemli Olan Bazı Tanımlar

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Pletcher *et al.*,1990). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1’de,

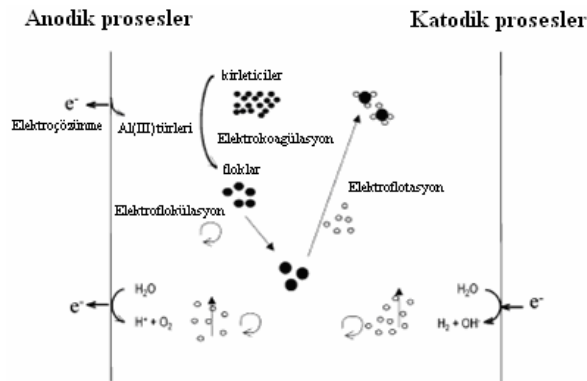
anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Şekil 3.2 ve Tablo 3.1 'de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücresinin Şematik Görünüşü

Tablo 3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme •Anodik çözünme: ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ •Ortamda klor var ise: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme •Katodik birikme: ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Gazın indirgenmesi: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyon basamakları

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Rajeshwar *et al.*, 1994).

- **Çok Yönlülük:** Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak, birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.
- **Enerji verimliliği:** Elektrokimyasal prosesler, klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece enerji, klasik sistemlere göre daha az tüketilmiş olacaktır.
- **Otomasyona uyma kabiliyeti:** Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliktedir.
- **Çevre uyumu:** Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrot olup, temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin bir çoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.
- **Maliyet tesirliliği:** Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verim İlişkisi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki;

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Scott, 1995);

$$m = \frac{q}{n.F} = \frac{I.t}{n.F} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n: çözünen metalin tesir değeri, F: Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir.

Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değeri de kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı prosesi şekilde tanımlanır:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$CE = \frac{m_{act} . n . F}{q} \quad (3.5)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak:

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir.

3.2. Elektrokoagülasyon Teorisi

Kimyasal koagülasyon(CC), kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagülasyon kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesiyle gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak; Elektrokoagülasyon'da (EC) koagülan, uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşur. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur (Mollah *et al.*, 2001).

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Proseste genellikle EC (elektrokoagülasyon), EF (elektroflotasyon) ve EO (elektrooksidasyon) olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Mollah *et al.*, 2001). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle art arta üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir;

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır;

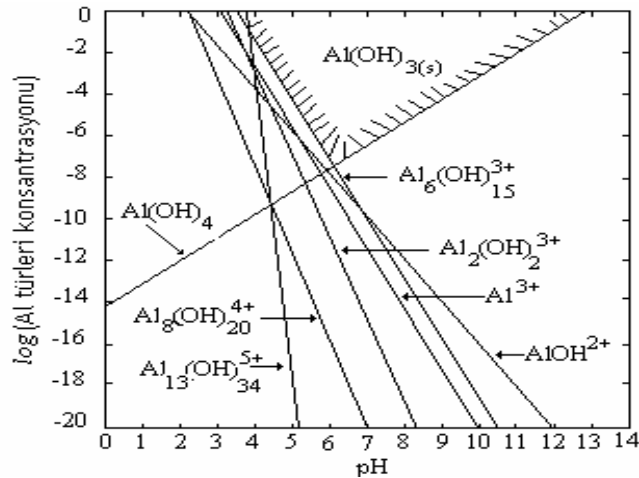
- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.

- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

EC'nin mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC'de alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Mollah *et al.*, 2001). EC'de çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 3.2 ve Şekil 3.3 'de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözülmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield *et al.*, 1982).

Tablo.3.2. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksil Kompleks Türleri (25°C)

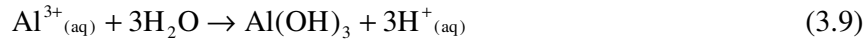
Reaksiyon	$\log K$
1. $Al^{3+} \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.02
2. $2Al^{3+} \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6.27
3. $6Al^{3+} \rightleftharpoons Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47.00
4. $8Al^{3+} \rightleftharpoons Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	-68.70
5. $13Al^{3+} \rightleftharpoons Al_{13}(OH)_{34}^{5+} + 34H^+$	-97.39
6. $Al^{3+} \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23.57
7. $Al(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$	-32.34



Şekil 3.3. Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi.

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek molekülli Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler.

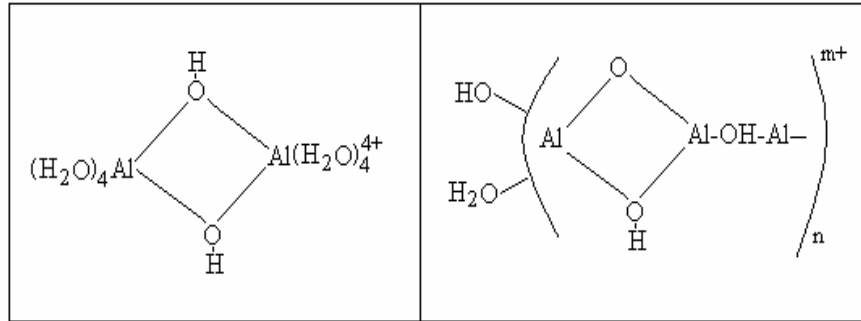
Anotta:



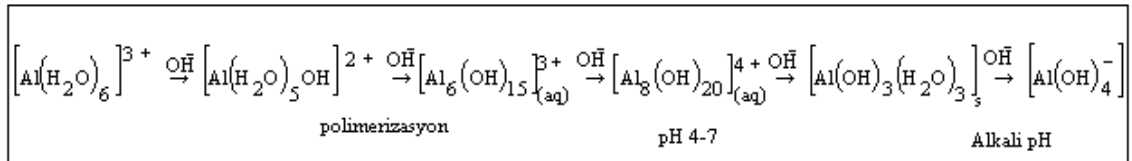
Katotta:



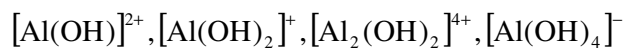
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.4 'de gösterilmiştir.



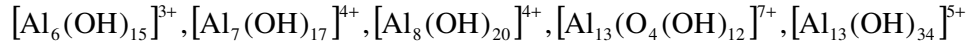
Şekil 3.4 EC'de Oluşacak Polimerik Al Türleri.



Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} sn. dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 sn. Al_{13} polimerik türlerin oluşumu dakikalar sonunda olmaktadır. $Al(OH)_{3(s)}$ amorfün çökmesi 1 sn. bazen yıllarca sürebilmektedir, $Al(OH)_{3(s)}$ kristalin çökmesi aylar veya yıllarca sürebilmektedir (Rebhun *et al.*, 1993).

Elektrokoagülasyon işleminin net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. EC 'daki voltaj aralığı, temel elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamaktadır. Temel elektrokimyasal çalışmalarda sınırlayıcı tabaka tepkisinden etkilenmenin yanı sıra, reaksiyonlar için 10-60V arası bir voltaj gerekmektedir. EC verimi için gerekli aşırı gerilim (üst potansiyel) η_n , üç unsura bağlıdır (Mollah *et al.*, 2001):

$$\eta_n = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (3.12)$$

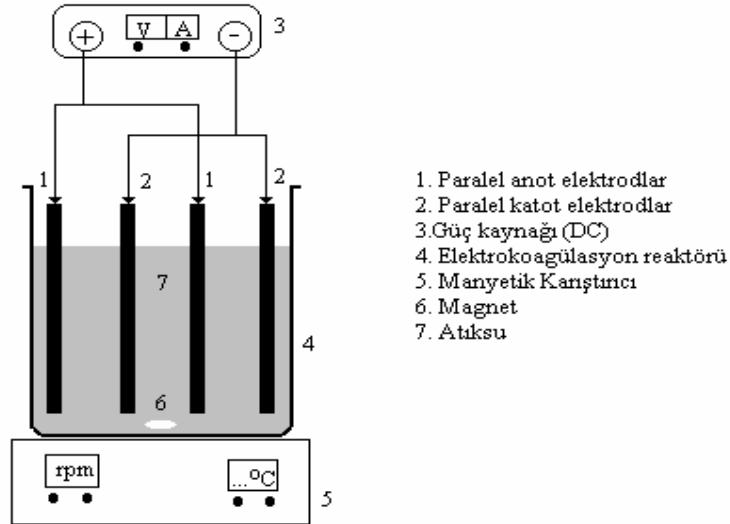
Bu eşitlikte; η_k : kinetik üst potansiyeldir ki bazı ilave bilgiler ile hesaplanabilir (mesela; gaz genleşmesi), η_m : kütle transfer üst potansiyeli, ve η_{IR} : IR elektrot çökeltilerinden ve çözeltiden dolayı düşer. Çözeltide η_{IR} şunlara bağlıdır.

$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot K} \quad (3.13)$$

burada I: akım (Amper), d: elektrotlar arası mesafe, A: aktif elektrot yüzey alanı, K: özgül iletkenliktir (10^3 mS/m). d azaltılarak, A ve K artırılır; akım direnç çarpımı diğer bir ifade ile voltaj $V = I \times R$ düşünülebilir. Sulu çözeltilerdeki bazı kimyasal ve fiziksel türlerin için bu durum ispatlanmıştır. Çözelti ve ilgili ara yüzey reaksiyonları üzerine elektrik alan gradyanı etkileri ayrıntılı bir şekilde çalışılması gerekir. Çözelti faz ve ara yüzey reaksiyonları üzerine pH ve elektrokimyasal potansiyelin etkileri incelenmelidir. Ayrıca, elektrotlar üzerindeki çökeltinin açıklanma gereklidir. Deneysel ve modelleme çalışmaları ile sabit ve denge durum sonuçları ortaya konulmalıdır. Ortamda oluşacak olası reaksiyonların kinetiği diğer proses parametreleri ile ilişkilendirilmelidir.

3.3. Elektrokoagülasyonda Kullanılan Elektrot Bağlantı Tipleri

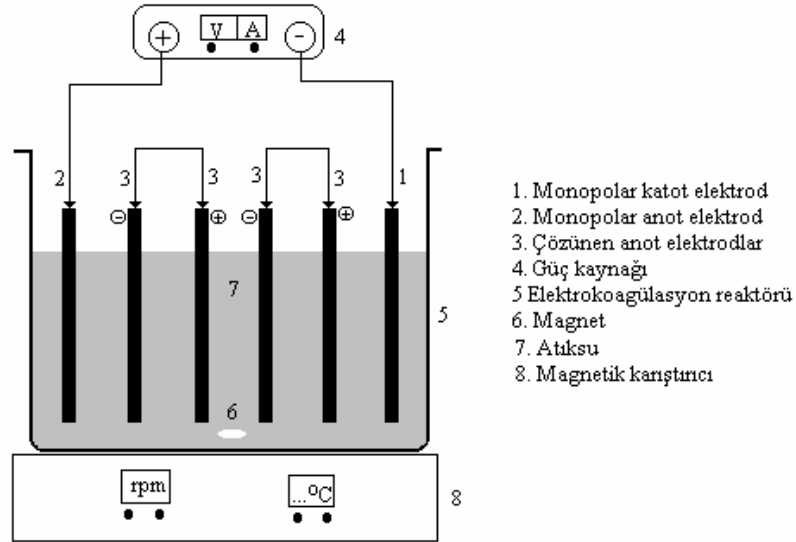
En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katotdan ibaret paralel bağlı bir monopolar EC reaktörü Şekil 3.5 'de görülmektedir.



Şekil.3.5. Paralel Bağlı Monopolar EC Reaktörü.

Şekilden de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar 'tükenen elektrotlar' olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonunu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.6 'da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır.



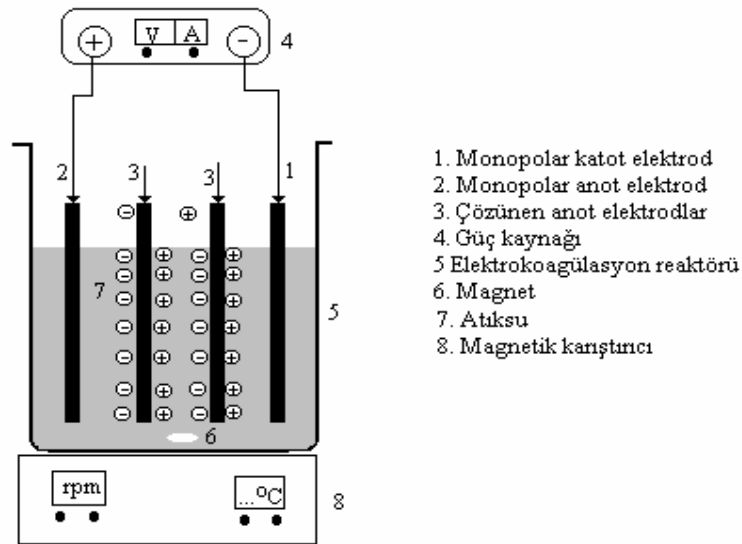
Şekil. 3.6. Seri Bağlı Monopolar EC Reaktörü.

Seri bağlı EC'de ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.7). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır.

Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir.

Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'de anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.



Şekil.3.7 Paralel Bağlı Bipolar EC Reaktörü

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay EC 'de verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Ancak bir çok elektrokoagülasyon işleminde alternatif akım tercih edilmektedir (Scott, 1995; Mollah *et al.*, 2001).

3.4. Elektrokoagülasyonun Avantaj ve Dezavantajları

3.4.1. Elektrokoagülasyonun Avantajları

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
- EC prosesleri, en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- EC’de, kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, böylece daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- EC hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.

- EC prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

3.4.2. Elektrokoagülasyonun Dezavantajları

- Çözünen ‘harcanan elektrot’ ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

3.5. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlanmaktadır.

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. EO ve EF proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır. Ortam özelliklerinin oldukça önemli olduğu ortamda elektrotlardan çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. EF’de ise, oksidasyondan ziyade çıkan

gazlar yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC’de, ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de olsa elektrooksidasyonu gerçekleşmektedir. EC’nin diğer proseslerden farkı; ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olaylarının birlikte olabilmesidir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

3.6. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889’da İngiltere’de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD’de 1909’da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946’da ABD’de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidroliz ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956’da İngiltere’de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. CC prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972’de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC’de daha hızlı yoğun bir flokleşme gözlenmektedir. EC’deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980’de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin

oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC’de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980’li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993).

20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

EC’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir.

EC ile Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boya ları, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk

giderimi başlangıç pH değeri 3-9, karıştırma hızı 200 rpm 'de gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Do *et al.*, 1994). Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artışına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülmüştür. Dispers boya konsantrasyonu artışı ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Do *et al.*, 1994).

Boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile EC prosesi üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH 5-10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg/l 'lik polialüminyum klorür 'ün (PAC) arıtma verimini önemli derecede arttırdığı ve enerji tüketimini %30 azalttığı tespit edilmiştir. 92,5 A/m² akım yoğunluğunda %51 civarında COD giderimi gerçekleştirilmiştir (Lin and Peng, 1994).

Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro kolloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, COD, toplam organik karbon, askıda madde ve ağır metallerin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Romanov *et al.*, 2000). Diğer atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum Bölüm 3.4'te belirtilmiştir.

Katot olarak bakır plaka ve anot olarak ise alüminyum veya demir plaka kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemi ile çöp sahası sızıntı suları arıtılmıştır (Tsai *et al.*, 1997). Çöp sahası sızıntı suları pH: 8,2-8,5, COD: 1127-7200 mg/l, TOC: 293-2250 mg/l ve iletkenlik: 18600-26000 μ ohm/cm olup %30-50 arası bir COD giderimi elde edilmiştir.

Yüksek COD: 292-4240 mg/l, BOD₅: 58-2240 mg/l, SS: 13,2-1320 mg/l, yağ ve gres: 52,6-2100 mg/l içeriğine sahip lokanta (restaurant) atıksuları EC prosesi ile

demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak başarılı bir şekilde arıtılmıştır (Chen *et al.*, 2000). EC işletme parametreleri; atıksu akış hızı: 9 l/saat, akım: 0,1-0,6A, Faraday: 1,67-9,95 F/m³, elektrotlar arası voltaj: 3,95-15,5V, enerji gereksinimi: 0,53-3,08 kWh/m³ ve elektrot tüketimi: 17,7-106,4 g/m³ seçilmiş olup; lokanta atık su çıkış değerleri pH: 7,76-8,66, COD: 139-2420 mg/l, BOD₅: 54,02-1520 mg/l, yağ ve gres: 0,28-8,4 mg/l, SS: 4,2-13,2 mg/l ve iletkenlik: 223-712 µs/cm şeklinde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak yağ ve gres, SS, COD ve BOD₅ için giderim veriminin sırasıyla %94,4-99,9, %84,1-99, %68-94,5 ve %59,3-93,4 olduğu görülmüştür. Demir ve alüminyum elektrotlar ile aynı giderme sonuçları elde edilmiştir. Oluşan yağ arıtma çamuru miktarı arıtılan atıksu hacminin %1,93 olup, 105°C 'de 10 saat kurutulduktan sonra 550°C 'de 1 saat yakıldıktan sonra çamur miktarı, 0,108 kg/m³ atıksu hesaplanmıştır. Lokanta atıksu özelliklerine bağlı olarak optimum Faraday: 1,67-9,95 F/m³ ve akım yoğunluğu 30-80 A/m² tespit edilmiştir. Alüminyum elektrot tüketimi ve enerji ihtiyacı sırasıyla 17,7-106,4 g/m³ ve <1,5 kWh/m³ hesaplanmıştır.

Yukarıdaki çalışmada özellikleri verilen lokanta atıksuları, diğer bir çalışmada EC ve EF sistemi ile arıtılmıştır. EC sisteminde 55x100x3 mm boyutlarında ve etkili yüzey alanı 50 cm² olan alüminyum elektrotlar, EF sisteminde ise Ti/IrO₂TaO₅ (45x50x1,6 mm boyutlarda) anot ve aynı boyutlarda paslanmaz çelik (2 mm kalınlık) katot elektrot olarak kullanılmıştır (Chen *et al.*, 2000). EC ve EF birlikte kullanıldığı proseste lokanta atıksularının arıtımında Faraday çok etkili bir parametre olduğu, diğer parametrelerin çok fazla etkili olmadığı görülmüştür. Yağ ve gres, COD ve SS giderimi sırasıyla %99, %88 ve %98 gerçekleşmiştir. Atıksu kalış süresi <4.5 dakika, kuru çamur miktarı 0,20-0,37 kg/kg giderilen COD, enerji tüketimi 0,5 kWh/m³ atıksu bulunmuştur.

Toplam etkili yüzey alanı 148,5 cm² sahip üç çift demir elektrotlar kullanılarak COD: 80-190 mg/l, SS: 45-85 mg/l, türbidite: 7,5-18,5 NTU, iletkenlik: 1150-1750, sertlik:165-185 mg/l CaCO₃, alkalinite: 350-460 mg/l içeriğine sahip büyük bir kimyasal fiber tesisi atık suları arıtılmıştır (Lin and Lin, 1998). EC ile COD giderimi %70-85 arasında aynı atıksu kimyasal koagülasyon ile %20-30 arası COD giderimi gerçekleşmiştir. EC proses çıkış atıksuyunun iletkenlik değeri ve

konsantrasyonu bir miktar artmıştır. EC proses çıkış suları iyon değiştirici sistem kullanılarak deşarj standartları sağlanmıştır.

Acilan Blau tekstil boyası bipolar çelik Raching halkaları ve çözünür demir elektrotlar kullanılarak giderilmiştir (Öğütveren *et al.*, 1992). En iyi giderme verimi pH: 8,01’de %85-95 elde edilmiştir. NaCl destek elektrolitin giderme verimini % 90 üzerine çıkardığı tespit edilmiştir. %95’ lik boya giderimi 1,30 V için, 6,95 kWh/m³ enerji tüketimi hesaplanmıştır. 5 dakikalık EC süresinde %98 giderim verimi elde edilmiştir.

Eloktrooksidasyon ve elektrokoagülasyon ile sulu çözeltilerden nitrat iyonları giderilmiştir (Koparal and Öğütveren, 2002). Elektrooksidasyon için en uygun pH aralığı 5-7, EC için ise pH: 9-11 olduğu görülmüştür. Elektroksidasyon ve EC için enerji tüketimi sırasıyla 1×10^{-3} kWh/g ve $0,5 \times 10^{-4}$ kWh/g hesaplanmıştır. Eloktrooksidasyonda nitrat iyonları N₂ şeklinde giderilirken, EC ise Fe(OH)₃ tarafından absorbe edildiği ifade edilmiştir.

Bazı fenolik bileşikler EC ile (aluminyum plaka:30x10x0.05 cm boyutlarında elektrotlar) çöktürülerek geri kazanılmıştır (Phutdhawong *et al.*, 2000). Bu çalışmada fenolik bileşiklerin EC şartları altında oksidasyona uğramadığı, oluşan çözünmeyen Al(OH)₃ partikülleri ile aluminyum tri fenolat (Al(OAr)₃) çökeltileri oluşturduğu ifade edilmiştir.

Çok küçük dispers lateks partiküller FeCl₃ ve FeSO₄ doğrudan sisteme ilave edilerek CC ve EC ile giderilerek optimum şartlar bulunmuştur (Larue *et al.*, 2003). Oluşan çamurun özellikleri, filtre edilebilirliği ve kek dirençleri hesaplanmıştır.

EC ile fosfat gideriminin çok etkili olduğu bulunmuştur (Dobolyi, 1978). Aluminyum koagülasyonu ile fosfor gideriminden daha etkili bir giderim elde edilmiş olup bunun sebebinin EC ile oluşan komplekslerin daha etkili fosfat giderimi sağladığı ifade edilmiştir.

Bipolar Al elektrotlar kullanılarak Kuzey Afrika Sahra sularından flor giderimi gerçekleştirilmiştir (Mameri *et al.*,1998). EC üzerine pH, elektrotlar arası

mesafe flor konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Oluşan Al^{+3} iyonları Na_3AlF_6 çözünmeyen bileşiği şekline dönüşmektedir. EC sonunda flor konsantrasyonu 0,5 mg/l 'ye düşmüştür. Bir diğer çalışmada Cezayir 'de Dedila şehir suyundan alüminyum elektrotlar kullanılarak EC ile flor giderilmiştir (Mamari *et al.*, 2001). Deneyler bipolar aktif elektrot yüzey alanı 1,6 m² sürekli ve kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Flor konsantrasyonu 3 mg/l'den 0.8 mg/l'ye düşürülmüştür. 1000 m³ suyu arıtmak için 40 kg Al tüketilmiştir. EC ve EF sistemi birlikte kullanılarak 15 mg/l flor konsantrasyonuna sahip atıksu; pH 6 'da, 4.97 F/m³ 20 dak. süre sonunda 2 mg/l'ye düşürülmüştür (Shen, 2003). EC 'de, 55x100x3 mm ve etkili yüzey alanı 50 cm² olan bipolar bağlı alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. pH: 4'ün üzerinde flor giderimi etkili, pH: 6'nın ise optimum olduğu ifade edilmiştir. Brom, sülfat, fosfat, klorür anyonların ve Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} katyonlarının flor gidermede etkili olduğu görülmüştür.

Endüstriyel atıksulardan arsenik giderimi, 0,5 ve 1,25 A/dm² akım yoğunluklarında 25-100 ppm arsenik konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir (Balasubramanian, et al., 2001). Demir elektrotların kullanıldığı EC sisteminde asidik şartlarda $FeAsO_4$ oluştuğu yaklaşık 6 saatte giderme verimi % 95 'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Kil içeren çözeltilerden kil partiküllerinin giderimi, 7,1 litrelik bir reaktörde, 0,25-2 akım ve kirletici yükü 0,1-1,7 g/l yapılmıştır (Holt *et al.*, 2002). Kesikli bir elektrokoagülasyon reaktörün matematiksel olarak analizi gerçekleşmiştir. Al elektrotların kullanıldığı sistemde 0,25 A giderme verimi %86, 2 A ise %40 düzeyde, flotasyon ve koagülasyonun bir arada aynı sistemde gerçekleştiği belirtilmiştir. Giderme kinetiklerine birinci dereceden olduğu, ancak bir lag fazının olduğu bu durumda EC 'nın iki aşamalı bir kinetik model yaklaşımı sergilediği görülmüştür.

COD: 900 mg/l ve SS: 340mg/l olan bir şehir atıksuyu EC ve EF sistemi birlikte kullanıldığı akış hızı 1 m³/saat olacak şekilde arıtılmıştır (Pouet and Grasmick, 1995). EC 'de 21 adet elektrot ve yüzey alanı 0,15 m² olup, sistem 0-40 V ve 0-40 A işletilmiştir. COD, SS ve türbidite giderim verimleri sırasıyla %75, %85 ve %90 olarak bulunmuştur.

İçme suyu olarak kullanılan Norveç Oslo 'da bulunan göl suları, 10 l/dk.ve 40x30x0,3 cm dört alüminyum elektrot içeren bir pilot sistem ile arıtılmıştır (Vik *et al.*, 1984). Klasik koagülasyon ve EC'den 6 mg Al/l kullanılmakta olup, EC'de pH ayarlamasına gerek yoktur. En iyi giderim sorunları pH: 6'da gerçekleşmiştir. Ayrıca sülfat, iletkenlik konsantrasyonunun EC'de artması gibi bir durumda olmadığı belirtilmiştir.

Değişik gıda ve balık proses atık sularından organik madde giderimi çözünür BOD azaltmak için EC sistemi kullanılmıştır (Beck *et al.*, 1974; Park *et al.*, 2001). Özellikle kahverengi kalamar atık sularının EC ile arıtımında BOD gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yengeç proses atıksularında ise BOD giderimi %21-33 olmuştur. Bu atıksuların arıtımında EC sisteminin etkili olmadığı ifade edilmiştir. İlk yatırım ve işletme maliyetlerinin sırasıyla 140000 \$ ve 40000 \$ hesaplanmıştır. EC 'nın BOD gideriminde etkili olmadığı, sistemin etkinliğinin artırılması için çok uzun süreye ihtiyaç olduğu vurgulanmıştır.

EC prosesinin daha iyi anlaşılması amacıyla voltaj ve diğer parametreler arasındaki ilişki araştırılmıştır (Chen *et al.*, 2002). Model sabitleri tespit edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar; su pH 'sı ve akış hızının geniş bir ölçekte EC voltajı üzerine çok az etkisinin olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan elektrotlar arası mesafe, iletkenlik, akım yoğunluğu ve elektrot yüzeyinin durumuna birinci derecede bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Demir elektrotlar kullanılarak EC ve FeCl₃, FeSO₄ demir tuzları ile kimyasal dozlama yapılarak sulu çözeltilerden kaolin partikülleri giderilmiştir (Larue and Vorobiev, 2003). pH: 5-6 arasında giderme verimi maximum olmaktadır. Floklaşma olayı detaylı bir şekilde incelenerek partiküllerinin çökmesi izlenmiştir.

Anyonik, katyonik ve noniyonik flokülantlar ilave edilerek aktif çamur atıksularının ileri EC sistemi ile arıtımı sağlanmıştır (Chen *et al.*, 2002). Monosodyum glutamate fermentasyon atıksularından renk ve organik bileşenlerin gideriminde elektroflotasyon ve elektrolitik çöktürmenin birlikte etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca oluşan çamurun çökebilirlik ve susuzlaştırılması incelenmiş olup %15-20 demir hidroksil içerdiği tespit edilmiştir. Anyonik flokülantların

diğerlerinden çok daha iyi ve optimum polimer dozunun 4-10 mg/g Fe çamur (200 rpm 'de) olduğu saptanmıştır. Ayrıca çamur şartlandırma prosesinde polimer bağlama ve yük n trolizasyonunda belirtilmiştir.

Demir elektrotlar kullanılarak (toplam aktif yüzey alanı: 324 cm²) tekstil atık sularının EC ile arıtımı gerçekleştirilmiştir (Lin and Peng, 1994). 1000 cm³ bir reaktörde, akış hızı 0,75 l/dak. olacak şekilde EC  zerine iletkenlik, pH, enerji gereksinimi ve poli elektrolit ilave etkileri (polialuminyum klorür, PAC)  alışılmıştır. Optimum şartlar; zaman: 10 dakika, iletkenlik: 1000 mmho/cm, pH: 6 olarak belirlenmiştir. 40 mg/l PAC ilavesi COD değeri 800-1600 mg/l arasında değişmekte olup, giderme verimi %70 civarındadır. SS ise 200 mg/l 'nin altına d ş r lm ştir.

EC ile Orange II tekstil boyasının giderimi üzerine pH, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametre etkileri araştırılmıştır (Daneshvar *et al.*, 2003). Renk ve COD gideriminde sırasıyla %98 ve %84 bir verim elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında <200 ppm boya konsantrasyonu ve 34.62 A/m² akım yoğunluğunda bulunmuştur. Nötr pH aralığında 6-8 giderme veriminin en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

Acid Orange II tekstil boyası elektrokoagulasyon ve elektrooksidasyon prosesi ile giderilmiştir (Xiong *et al.*, 2001). EC verimi üzerine arıtım süresi, iletkenlik, hava akış hızı ve voltaj etkileri incelenmiştir. COD ve renk giderimi %99 ve %87 olarak gerçekleşmiştir. Bu verim Fe²⁺/boya mol oranı: 0,5; 30 dakika süre; voltaj 20 V ve hava akış hızı 0,1 m³/saat elde edilmiştir.

Kil partiküllerinin EC ile gideriminde karıştırma hızı, akım yoğunluğu, elektrotların sayısı ve aralarındaki mesafe, çözeltideki tuz konsantrasyon etkileri optimize edilmiştir (Donini *et al.*, 1992).

Polimer ilaveli EC sistemi ile tekstil atık sularının arıtımında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir (Furr, 1992). Diğer bir çalışmada ise tekstil atık sularından COD ve renk gideriminde EC etkili olduğu ve düşük enerji giderimlerinde yüksek giderme verimlerine ulaşıldığı vurgulanmıştır (Zhu *et al.*, 1991).

İçme sularının arıtımında etkili yeni bir proses olarak tanımlanan EC ile ayrıca maden ve çöp sızıntı atık suları da arıtılmıştır. E-coli gideriminin oldukça iyi olduğu ifade edilmiştir. Maden sızıntı sularından kobalt 9,95 mg/l 'den 0,006 mg/l'ye düşürülmüştür. Ayrıca sızıntı sularından ise demir 130 mg/l 'den 0,015 mg/l 'ye indirilmiştir. Atık su akış hızı 225000 ml/dak. 'dır. Bu proses işletme maliyeti açısından da tartışılmıştır (Mills, 2000).

Hafif tuzlu ve acı suların EC metodu ile arıtımı ve sistemin ekonomik özelliklerinin iyileştirilmesi yapılmıştır (Sanfan, 1991). Demir elektrotların kullanıldığı sistemden en iyi sonuçlar elde edilmiştir. %75 sertlik giderilmiştir. Demir elektrotun alüminyum elektrotdan %60 daha maliyet açısından uygun olduğu ifade edilmiştir. Optimum akım yoğunluğunda sistemin ekonomikliği tartışılmıştır (Sanfan and Qinlai, 1987).

Kimyasal koagülasyon ve EC arasında, karşılaştırma amacıyla yapılan bir çalışmada farklı pH 'larda farklı alüminyum miktarlarında türbidite giderimi gerçekleştirilmiştir (Han *et al.*, 2002). Partikül özelliklerini anlamak amacıyla zeta potansiyelleri analiz edilmiştir. Sonuç olarak EC 'nın kimyasal koagülasyona göre türbidite gideriminde çok etkili olduğu bulunmuştur.

Endüstriyel yumurta proses atık sularının kimyasal koagülasyon ve EC ile arıtımı gerçekleştirilmiştir (Xu *et al.*, 2002). COD, türbidite ve toplam süspanse katı giderimi sırasıyla %90, %97 ve %95 olmuştur. Bir milyon galon atıksu başına koagülasyon, ultrafiltrasyon ve EC maliyetleri 22.000 \$, 17.700 \$ ve 30.000 \$ olarak hesaplanmıştır.

EC sistemleri üzerine alınan ilk patent çalışmasında, anot ve katot geometrileri (plakalar, çubuk, tüp, elek, bilye ve akışkan yatak küre şeklinde) gözönüne alınmıştır (Dietrich, 1906).

Ozonlama ne elektrokoagülasyon (demir ve alüminyum elektrotlar, atıksu akış hızı 2 m³/saat, 40-60 A) ile tekstil atıksularının arıtımı yapılmıştır (Ciardelli and Rabieri, 2001). Ozonlama ile %95-99 renk ve %60 (75-120 mg/l) COD giderim

edilirken, EC ile ise renk % 80-100 ve COD %70-80 giderim değerlerine ulaşılmıştır. EC prosesi çıkış suyu COD değeri 123 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Bipolar bağlı alüminyum elektrotlar kullanılarak EC-EF sistemi ile 0,3-15 g/l TOC içeriğine sahip bir atıksu arıtılmıştır (Cames *et al.*, 2001). Akış hızı, akım yoğunluğu gibi işletme parametre etkilerinin EC verimi üzerinde çok az etki ettiği saptanmıştır. SS ve yağ içeriğine sahip atıksuların arıtımında ümit verici sonuçların elde edildiği vurgulanmıştır.

EC ile reaktif tekstil boyası (Remazol Red RB 133) çözeltilerinden renk giderimi (Can *et al.*, 2002) ve tekstil atıksularından COD ve türbidite giderimi araştırılmıştır (Koby *et al.*, 2003). Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Renk giderimi, COD ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun renk giderme kapasitesi ve çözünmüş alüminyumun COD giderme kapasitesi incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin giderimin de iki asıl etkileşme mekanizması mümkündür; pH: 4,0-6,5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması, pH > 6,5 aralığında, ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin boyayı adsorbladığı ifade edilmiştir. Tekstil atıksularının EC'nin renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu, ancak tekstil atıksularından COD gideriminde ise aynı düzeyde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da Al türlerinin çözünmüş COD gidermede kısmen etkili olduğunu göstermektedir (Can, 2002). Ayrıca sabit karbon kolon yatağında farklı yüksekliklerde ve farklı akış hızlarında breakthrough eğrileri elde edilmiş, karbon tükenme noktaları belirlenmiş, deşarj standartlarını aşmayacak şekilde COD konsantrasyonunun hangi aşamada sağlanacağı yapılmıştır (Sözbir, 2002).

Bir diğer çalışmada, EC ile reaktif tekstil boyası çözeltilerinden (Levafix Orange E3 GA) boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman,

konsantrasyon , polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi ve çözünmüş elektrodun giderme kapasiteleri incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin gideriminde pH: 4,0-6,5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması ve pH > 6,5 aralığında $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin adsorpsiyon mekanizması etkili olmaktadır. Demir elektrotların kullanıldığı deneylerde flok oluşumunda ve boyarmaddeyi absorbe etmekte etkili olan tür $Fe(OH)_3$ olup, pH: 8-8,5 aralığında iyi giderme verimlerinin elde edildiği bilinmektedir. Çalışmada da bu aralıkta yüksek türbidite giderimi görülmüştür. Ayrıca boya giderimi için harcanan enerjinin azaldığı ve çözünen elektrotun giderme kapasitesinin de arttığı izlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonun boya, renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Özellikle demir elektrot kullanıldığında alüminyuma göre 4 kat yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ve daha kısa deney sürelerinde aynı verimlere ulaşmak mümkün olmuştur (Uygun, 2003).

Tuzlu suların EC ile arıtma üzerine pH, başlangıç fenol konsantrasyonu, tuzluluk, akım yoğunluğu, sıcaklık ve H_2O_2 ilavesi etkileri incelenmiştir (Lin *et al.*, 1998). %3.5 w/w tuzluluğa sahip suların arıtımında EC nin oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi COD giderimi pH=3 dolayında gerçekleşmiştir. 60 mg/l H_2O_2 derişiminde 2,5A %1 'lik tuzlulukta %70 COD giderimi elde edilmiştir.

Bu patent çalışmasında kırsal bölgelerdeki sulardan patojen mikroorganizmaların ve içme sularından ağır metallerin giderimi, gıda sanayi yıkama sularından kirleticilerin bertarafında uygulama potansiyelinden söz edilmiştir. Powel Su Sistemleri Şirketi tarafından EC ile kirleticilerin giderme hızlarının artmasında önemli bir adım atmış, işletme ve ilk yatırım maliyetlerinin çok düşük olduğu ifade edilmiştir (PWS: Powel Water System, 2003). Bu şirket elektrik maliyeti elektrotların değiştirme maliyeti, pompa bakım-onarımı ve işçilik maliyetinin bazı atıksuların arıtımı için 1 \$/galon atıksu altında olduğunu belirtmiştir.

EC mekanizması, CC mekanizmasına benzemektedir. CC'de olduğu gibi yüzey yüklerinin nötralizasyonundan katyonik türler sorumludur. Fakat EC'de oluşan flokların özellikleri, kimyasal koagülasyon ile oluşan floklardan daha farklıdır.

EC’de oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir, yani daha az su içerirler. Floklar daha düşük dirence sahip olacağından çok daha kolay filtre edilebilirler (Woytowich, 1993).

EC ile sintine sularından ağır metallerin arıtım maliyetinin %90 daha az olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca EC ile sudaki kirleticilerin %98 ‘nin giderildiği belirtilmiştir (Powell Water systems, 2003). Kanalizasyon atıksularından 110×10^6 bakteri/ml den 2700 bakteri/ml ‘ye; gıda prosesleri, buhar temizleme işlemlerinden yağ %99; çözünmüş silika, killer, karbon siyahı ve diğer süspanse katıların (SS) %98; arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, nikel ve çinko gibi ağır metallerin %95-98 oranında başarılı bir şekilde giderilebildiği ifade edilmiştir. Kentsel kanalizasyon atıksularının arıtım maliyeti 0,24 \$/1000 galon; yanmış yağ, kir ve ağır metaller içeren buhar temizleme atık sularının arıtım maliyeti ise 0.05 \$/galon’dur. Ayrıca bu sistemlerin yatırım maliyetinin amortismanı 1 yılın altındadır.

EC prosesi suyun pH, atıksu akış hızı, voltaj, amper, elektrot materyali (demir, alüminyum, titanyum, grafit gibi) ve elektrotlar arası mesafe ile optimize edilir. Bu teknoloji özellikle yağ, metaller ve bakteri içeren atıksuların arıtımında çok etkilidir. Sıcaklık ve basınç gibi değişkenler ise proses üzerinde daha az etkiye sahiptir. Bu etkileri anlamak için yukarıda bahsedilen parametreleri özellikleri belli spesifik bir atık suya uygulamak gereklidir.

Bir atıksudan nikel 25 mg/l ‘den <2,38 mg/l ‘ye; Cr 210 mg/l ‘den <1,71 mg/l ‘ye ve akış hızı 100 galon/dak. ‘da arıtılmıştır. Bu atıksuyun işletme maliyeti, CC ve EC için sırasıyla 14,18 \$/1000galon (425400 \$/yıl), 1,69 \$/1000 galon (50700 \$/yıl) olduğu ifade edilmiştir. Bu fiyatlar işçilik, çamur nakliyatı ve depolama maliyetlerini içermemektedir. Buradan EC ‘nin CC’ye göre çok daha az işletme maliyetine (CC’ye göre 374,700 \$/yıl bir kazanç söz konusudur) sahip olduğu görülebilir (PWS, 2003). Alüminyum ile atıksu arıtımı EC ile karıştırıldığında hacimsel olarak EC ‘de %83 daha az çamur ortaya çıkar ve bunun filtrasyon hızının %76 daha iyi olduğu ifade edilmektedir (PWS, 2003).

Tablo 3.3. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
BOD (mg/l)	79-3345	0-510	84-99
TSS (mg/l)	12-16500	6-165	99
Bakteri (cfu)	110.000.000	2700	99
Uçucu katılar	12.300	126	99

Tablo 3.4. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
COD (mg/l)	490	26	94.7
Toplam katı (mg/l)	602	401	43.4
Süspanse katı (mg/l)	73	7	90.4
Çökebilir katı (mg/l)	21	5	76.2
Toplam sertlik (mg/l CaCO ₃)	127	11	91.3
Alkalinite	267	11	95.8
pH	6.88	7.02	-
BOD	220	9	95.9
Koliform	318.000/ml	0	99
Fosfatlar	38	0	99

Tablo 3.5. Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı

Element	Giriş (ppm)	EC Çıkışı (ppm)	Giderim (%)
Cd	31.0	0.34	98.90
CN	25.1	0.98	96.10
Cr	210	0.0216	99.99
Cu	287	0.48	99.80
Pb	24.0	0.010	99.95
Ni	25	0.0731	99.97
Zn	221.00	0.14	99.90

3.7. Kimyasal Koagülasyon Prosesi ve Uygulamaları

Kimyasal koagülasyon (CC), kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerin sağlanması olayıdır. Bu amaçla, uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektiksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azalması ile sağlanır (Eckenfelder, 1989).

Koagülasyon, askıda ve kolloid formdaki atık maddelerin giderilmesinde kullanılır. 1 nm (10^{-7} cm) - 0.1 nm (10^{-8} cm) boyuttaki parçacıklar kolloid olarak tanımlanırlar. Bu partiküller kendiliklerinden çökelmezler ve klasik fiziksel arıtma yöntemleriyle giderilemezler.

Atıksudaki kolloidler hidrofobik veya hidrofilik olabilirler. Hidrofobik kolloidler (çamur, vs.) sıvı ortama bir yakınlık göstermezler ve elektrolit ortamda kararsızdırlar. Bunlar kolayca koagüle olabilirler. Proteinler gibi hidrofilik kolloidler ise suya yakınlık gösterirler. Absorbe olan su flokülasyonu geciktirir ve bu yüzden etkin bir koagülasyon için özel işlem gerektirir.

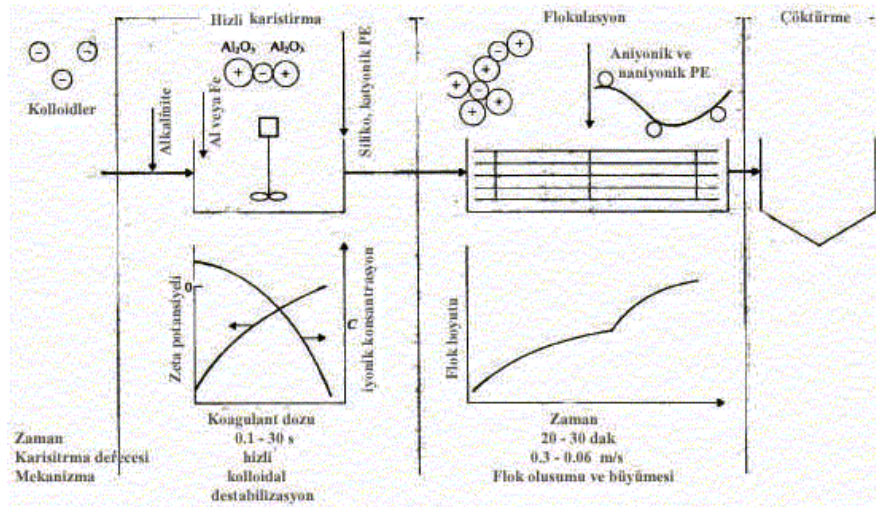
Kolloid maddeler elektriksel özelliğe haizdirler. Bu özellikleri itici güç oluşturarak bir araya toplanmayı ve çökmeyi engeller. Kolloid maddelerin kararlılığı itici elektrostatik güçlere, hidrofilik kolloidler durumunda ise koagülasyonu engelleyen su tabakasında çözünmeye bağlıdır.

Kolloid maddelerin kararlılığı önemli ölçüde elektrostatik yüke bağlı olduğundan flokülasyon ve koagülasyon sağlamak için bu yükün nötralizasyonu gerekir. Zeta potansiyeli, elektrostatik yükün büyüklüğü dolayısı ile stabilizasyonun derecesi ile ilgilidir. Kolloid bir çözeltide stabilizasyonun bozulması dolayısı ile

çökmenin sağlanması için zeta potansiyelinin düşürülmesi gerekir. Endüstriyel atıksuların çoğunda kolloid maddeler negatif yüklü olduğundan atıksuya yüksek değerlikli katyon ilavesi ile zeta potansiyeli düşürülür. Arsenik oksidin çöktürülmesinde katyon değerliğinin çöktürme gücüne etkisi aşağıdaki durumda gerçekleşir.

$$\text{Na}^+ : \text{Mg}^{+2} : \text{Al}^{+3} = 1 : 63 : 570 \quad (3.14)$$

Optimum koagülasyon zeta potansiyeli sıfır olduğunda ortaya çıkar, Bu izoelektrik noktası olarak adlandırılır. Etkin bir koagülasyon ± 0.5 mV zeta potansiyeli aralığının üstünde oluşur. Koagülasyon prosesi mekanizması Şekil 3.8’de verilmiştir (Eckenfelder, 1989).



Şekil 3.8. Koagülasyon mekanizması

3.7.1. Koagulan Özellikleri

Atıksu arıtma uygulamalarında en çok kullanılan koagulan alüminyum sülfattır (Alum - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Alkalinite bulunan bir ortamda suya alum ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon olur:



Alüminyum hidroksit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formunda olup amfoterik yapıdadır. Yani asit ya da baz gibi davranır. Asidik şartlarda:

$$[\text{Al}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 1.9 \times 10^{-33} \quad (3.16)$$

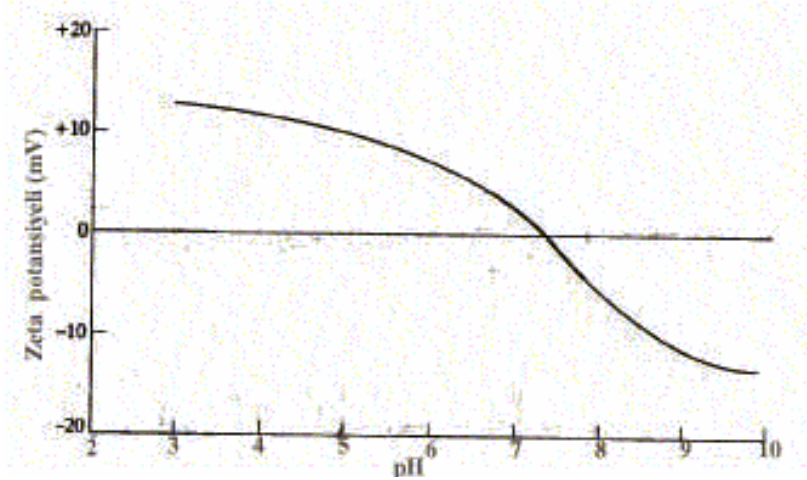
pH 4 de çözeltide 51.3 mg/l Al^{+3} mevcuttur. Alkali şartlarda ise susuz alüminyum oksit çözünür:



$$[\text{AlO}_2^-][\text{H}^+] = 4 \times 10^{-13} \quad (3.18)$$

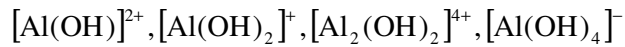
pH: 9,0 da çözeltide 10.8 mg/l alüminyum vardır. Alum flokları pH: 7,0 de çok az çözünür. pH: 7,6 nın altında flok yükü pozitif, pH: 8,2 nin üstünde ise negatiftir. Bu limitler arasında flok yükü karışıktır. Bu ilişki zeta potansiyeline bağlı olarak Şekil 3.9'da verilmiştir.

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı elektrokoagülasyon bölümünde belirtildiği gibidir.

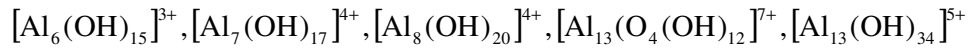


Şekil 3.9. Alüminyum Hidroksit için Zeta Potansiyeli-pH İlişkisi

Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} sn. dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 sn. Al_{13} polimerik türlerin oluşumu dakikalar sonunda olmaktadır. $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ amorfün çökmesi 1 saniye ile yıllarca sürebilmektedir, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ kristalin çökmesi aylar–yıllarca sürebilmektedir.

Demir tuzları da yaygın olarak kullanılan bir koagülanttır. pH: 3-13 aralığında çözünmeyen sulu demir oksit oluşur:



Asidik pH'da flok yükü pozitif alkali pH'da negatif, pH: 6,5-8,0 aralığında ise karışık yüklüdür. Ortamda anyonların bulunması flokülasyon derecesini etkiler.

Sülfat iyonu asit aralığında flokülasyon yükseltir, alkali aralığında ise düşürür. Klorür iyonu hem asit hem bazik pH da biraz yükseltir. Kireç gerçek bir koagülant değildir ancak bikarbonat alkalinitesiyle birleşerek kalsiyum karbonat, ortofosfat ile birleşerek kalsiyum hidroksiapatit oluşturur. Magnezyum hidroksit yüksek pH seviyelerinde çöker. İyi ayırma için ortamda bir miktar jelimsi $Mg(OH)_2$ olması gerekir, ancak bu durumda oluşan çamurun susuzlaştırılması zorlaşır. Kireç çamuru genellikle sıkıştırılabilir, susuzlaştırılabilir ve tekrar kullanım için kalsiyum karbonatı kirece dönüştürmek üzere kalsinleştirilir.

3.7.2. Koagülan Yardımcıları

Bazı kimyasalların ilavesi ile daha büyük hızla çöken flok oluşumu ile koagülasyon hızlanır. Aktifleştirilmiş silika çok ince alüminyum hidrat parçacıklarını birbirine bağlayan kısa zincirli bir polimerdir. Silika yüksek dozlarda, elektronegatif özelliğinden dolayı flok oluşumunu engeller. En uygun doz 5-10 mg/l dir.

Polielektrolitler yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. İçerdikleri adsorplanabilen gruplardan dolayı partiküller veya yüklü floklar arasında köprü oluştururlar. Alum veya demir klorür ile birlikte düşük dozlarda (1-5 mg/l) polielektrolit ilavesi ile büyük floklar (0,3 – 1 mm) oluşur. Polielektrolitler pH'dan etkilenmeksizin koloidin etkin yükünü azaltarak koagülasyonu sağlarlar. Üç tip polielektrolit vardır: katyonik polielektrolitler, negatif kolloid veya flokları adsorblar; anyonik polielektrolitler, kolloid parçacıklarda anyonik gruplarla yer değiştirerek kolloid ve polimer arasında hidrojen bağına izin verir; iyonik olmayan (naniyonik) polimerler ise katı yüzeyleri ile polimerdeki polar gruplar arasında hidrojen bağı ile parçacıkları adsorblayarak floklaşmalarını sağlar. Koagülanların genel uygulamaları Tablo 3.6 da verilmiştir.

Koagülasyonda kompleks reaksiyonlar söz konusu olduğundan optimum pH dozu ve koagülan dozajını tespit etmek için laboratuvar çalışmaları yapılmalıdır. Bu çalışmalar; jar test ve zeta potansiyeli kontrolü ile gerçekleştirilir.

Tablo 3.6. Kimyasal Koagülan Uygulamaları

Kimyasal proses	Dozaj mg/l	pH	Açıklama
Kireç	150-500	9-11	Kolloid koagülasyonu ve P giderimi. Düşük alkalinite, yüksek ve değişken Temel reaksiyonlar: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca (HCO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCO}_3 + \text{Ca (OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$
Alum	75-250	4,5-7	Kolloid koagülasyonu ve P giderimi. Yüksek alkalinite, Düşük ve kararlı Temel reaksiyonlar: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
FeCl_3 , FeCl_2	35-150	4-7	Kolloid koagülasyonu ve P giderimi.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70-200	4-7	Yüksek alkalinite, düşük ve kararlı Fosfat çıkış suyu, bir miktar demirin olmasına izin veriliyorsa veya kontrol edilebiliyorsa. Ekonomik atık demir kaynağı varsa (çelik end.). Temel reaksiyonlar: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe (OH)}_3 + 3\text{HCl}$
Katyonik Polimer	2-5	Fark yok	Kolloid koagülasyonu veya metalle birlikte koagülasyon yardımcısı olarak. İnert kimyasal birikimi istenmediğinde,
Anyonik ve bazı iyonik olmayan polimerler	0.25-1	Fark yok	Flokülasyon ve çöktürme hızını arttırmak için yardımcı olarak ve filtrasyon için flokları güçlendirmek için.
Ağartıcılar ve kil	3-20	Fark yok	Çok seyreltik koloidal karışımları bağlaştırmak için.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

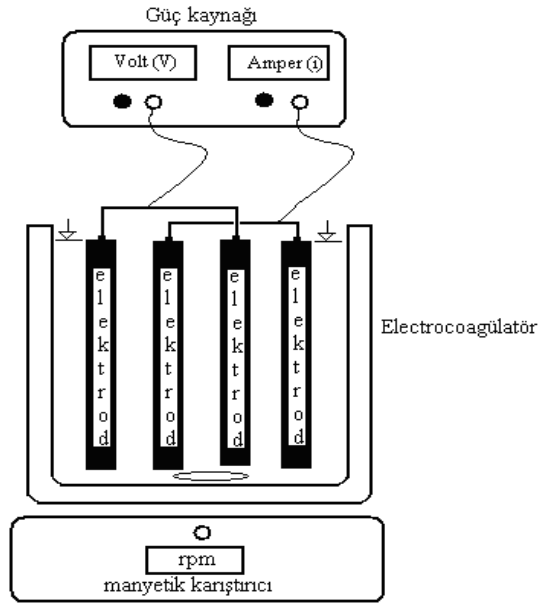
Çalışmalarda kullanılan maya üretim proses atıksuları, günde ortalama 3000-4000 m³ atıksu debisine sahip bir maya üretim işletmesinin arıtma tesisinin anaerobik arıtım çıkışından temin edilmiş olup, bileşimi Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Maya Üretim Tesis Anaerobik Arıtma Sonrası Çıkış Atıksuyunun Özellikleri

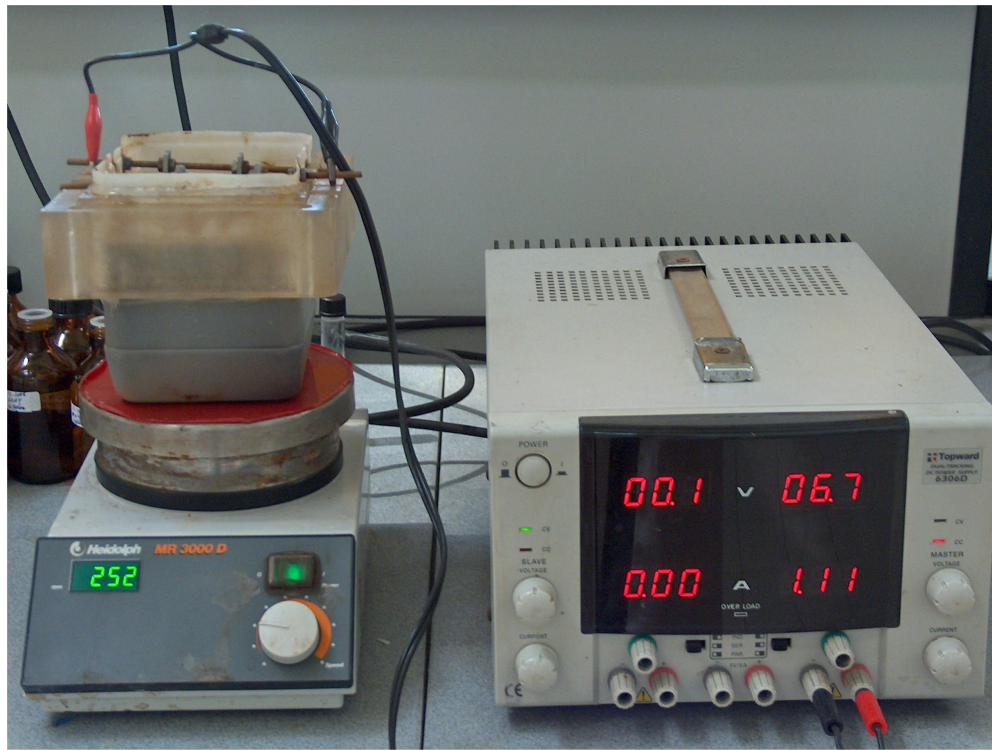
Parametre	Değeri
pH	7,8
İletkenlik (mS/cm)	19,21
COD (mg/l)	2484,4
TOC (mg/l)	1061
Türbidite (NTU)	2075
AKM (mg/l)	503,0

4.2. EC Deneyi Düzeneği ve EC Deneyleri

Elektrokoagülasyon (EC) deneyleri Şekil 4.1 ve 4.2’de görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (Topward DC power supply, 0-30 V ve 0-6A) ile sağlanmıştır. Karıştırma manyetik bir karıştırıcı ile sağlanmıştır (VWR 205 Auto Stirrer). EC deneylerinde kullanılan 110 x 110 x 100 mm boyutlarındaki reaktor çift cidarlı olup, plexiglass’tan yapılmıştır. Reaktörde her bir deneyde 800 ml atıksu kullanılmıştır. Reaktörde monopolar paralel bağlı şekilde 4 elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batırılmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 45x53x3 mm boyutlarında, 143 cm² aktif yüzey alanına sahip Alüminyum plakalar kullanılmıştır. Kullanılan alüminyum plakalar, Al: %99,53; Si: %0,12; Fe: %0,25 içeriğine sahiptirler.



Şekil 4.1. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneği Şematik Görünüşü



Şekil 4.2. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneği Görünüşü

4.3. CC Deneyleri

CC deneylerinde; maya endüstrisi atıksu arıtma tesisi anaerobik arıtma çıkışı atıksularının kimyasal koagülasyonu üzerine koagülan dozajının etkisi ve pH'nın etkisi araştırılmıştır. CC'de Al ve Fe tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlar; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck marka)'dır. Her bir koagülan tuz için kimyasal koagülasyon deneylerinde 100 ml atıksuyu alınarak üzerine koagülan ilave edilerek pH ayarlaması yapılmış ve daha sonra 1-3 dakika hızlı karıştırma 20 dakika yavaş karıştırma ve 1 saat çökme sürelerinde sonra filtre kağıtından süzülen numunelerde gerekli analizler yapılmıştır. Buradan elde edilen veriler değerlendirilerek optimum pH 'lar tespit edilmiştir. Aynı şekilde optimum pH 'larda farklı koagülan dozajlarında deneyler yapılarak optimum koagülan dozajı belirlenmiştir.

4.4. Deneysel İşlem

Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. EC için her bir deneyde elektrotlar, elektrokoagülasyon reaktörüne yerleştirildikten sonra hücreye 800 ml atıksu konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra elektrokoagülasyon işlemine başlanmıştır.

EC işleminden sonra çözelti filtre edilmiş ve analizleri yapılmıştır. Her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 ml HCl Çözeltisi (35 %) ve 200 ml hekzametilentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) sulu çözeltisinin (2.80 %) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisine (Do and Chen, 1994) daldırılarak 1 dakika bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar kurutulup tekrar tartılarak bir sonraki deneye başlanılmıştır.

pH ayarlaması için 0,1 N H_2SO_4 ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir.

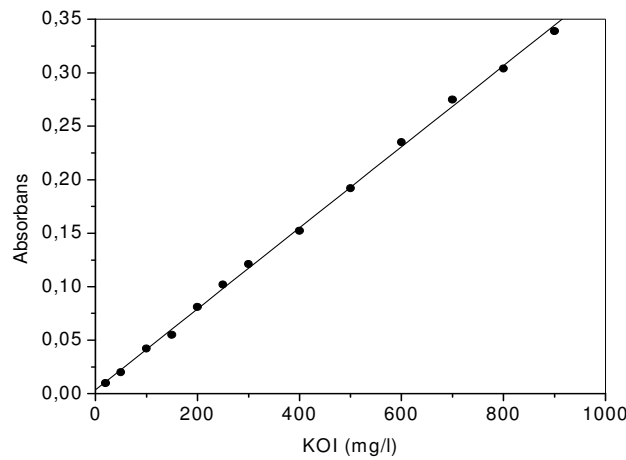
EC işlemi sonunda oluşan çamur yaş ve kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir. EC sonunda tüm çözelti ve çamur karışımı oda sıcaklığında kaba filtre kağıdından

süzülerek ağırlığı hesaplanmıştır. Daha sonra etüvde 105°C 'de 2 gün bekletildikten ve sabit tartıma geldikten sonra çamur miktarları belirlenmiştir.

4.5. Analitik Metot

Çalışmalarda kullanılan maya atıksuyunun, deney öncesi ve sonrasında pH, iletkenlik, COD, TOC, Türbidite, AKM ölçümleri yapılmıştır. Bu analizler “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” göre yapılmıştır. COD absorbans değerleri ve türbidite ölçümleri, Shimadzu Marka UV-60 Model Fotometre’de yapılmıştır. COD absorbans ölçümü öncesinde WTW marka CR3000 model Termoreaktör kullanılmıştır. pH ölçümleri, Mettler Toledo marka MP 220 Model pH-metre ile, iletkenlik ölçümleri ise Lutran Marka CD 4303 model el tipi iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür. TOC ölçümleri, Teledyne Tekmar marka Apollo 9000 Combustion model cihaz ile ölçülmüştür.

COD ölçümleri, Standart Metotlarda ifade edilen “closed reflux” kolorimetrik metoda göre yapılmış olup hazırlanan potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden(20-900 mg O₂/l COD) bir standart eğri hazırlanmış olup Şekil 4.3.de verilmiştir.



Şekil 4.3. Absorbans-COD Kalibrasyon Eğrisi ($Abs = 0.0095 + 0,0004COD$)

4.5.1. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler:

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.1)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu, mA/cm², I: Akım şiddeti, mAmpere, A: Aktif anot yüzey alanı, cm² ‘dir.

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizin faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.2)$$

Burada; I: Akım şiddeti, Amper, t: Zaman, sn. n: İyon yükü (alüminyum için 3+) , F: Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹) olarak tanımlanır.

Buradan anot elektrottaki teorik çözünme miktarı, M_{ATe} (g) hesaplanır

$$M_{ATe} = m \cdot (MA) \quad (4.3)$$

MA: Molekül ağırlığı (alüminyum için 26.982 g) ‘dır.

$$E = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; E: Akım verimi, M_A: Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g) ‘dır.

Toplam çözünen alüminyum miktarı (M_T): Toplam çözünen Al miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte; M_K: pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) ‘dır.

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden hesaplırsak,

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.6)$$

Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh) , V: volt, I: akım şiddeti (A), t. zaman (saat) ‘dir.

Faraday/m³ : Faradayaşğıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$(\text{Faraday} / \text{m}^3) = \frac{I \cdot t}{F \cdot v} \quad (4.7)$$

Burada, I: akım şiddeti, Amper, t: Zaman, sn., v: Elektrolit hacmi, m³

Bu çalışmada grafiklerin ve korrelasyonlarda Excel programları kullanılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, maya endüstrisinin biyolojik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş olan anaerobik çıkışı atıksuyuna elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon arıtım teknolojileri uygulanarak COD, TOC, türbidite giderimleri araştırılmış, teknik ve ekonomik değerlendirmesi yapılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde, biyolojik olarak –sadece anaerobik arıtım yapılmış- önarıtılmış maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon (EC) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, *monopolar paralel bağlı* sistemde *alüminyum elektrotlar* kullanılarak COD, TOC ve türbidite giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu ve zaman parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca elektrot ve enerji tüketim değerleri de hesaplanmış ve EC ile maya sanayi atıksularının arıtım maliyetleri irdelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, aynı atıksuyun CC ile COD, TOC ve türbidite giderimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Koagülan olarak, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları kullanılmış olup, farklı pH ve koagülan dozaj değerlerinde yürütülen çalışmalarda optimum pH ve koagülan dozaj değerleri tesbit edilmiştir.

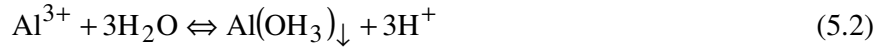
5.1. Maya Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu (EC)

5.1.1. EC Üzerine ‘Başlangıç pH’ Etkisi

Elektrokoagülasyonda en önemli proses parametrelerinden biri, pH’dır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, atıksu pH’sına bağlı olarak elektrolitik olarak çözünen metal iyonları (Al^{+3} , Fe^{+2} gibi) farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksit türleri oluştururlar (Mollah, 2001). Bu durum, Tablo 3.2 ve Şekil 3.3’de görülmektedir.

Alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde pH dengesi değişimi anot ve katotta meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile kontrol edilmektedir.

Anotta, alüminyum yükseltgenirken katotta ise su indirgenmektedir.



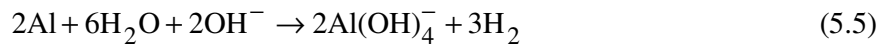
- Katotta suyun indirgenmesi sonrası hidrojen oluşumu ve hidroksit birikmesi sonucu pH artmaktadır (5.3 eşitliği)

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ çok yüksek pH 'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH'sını düşürmektedir (Can *et al.*, 2003).



Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon deneylerinde düşük pH değerlerine sahip çözeltilerin pH'ları bir süre sonra 9 civarına artmakta (5.3), bu değer üstüne çıkamamaktadır. pH: 9 'un üzerindeki çözeltilerde ise deneyden bir süre sonra (5.4) reaksiyonu gereği pH: 9 değerinde ortam dengelenmektedir.

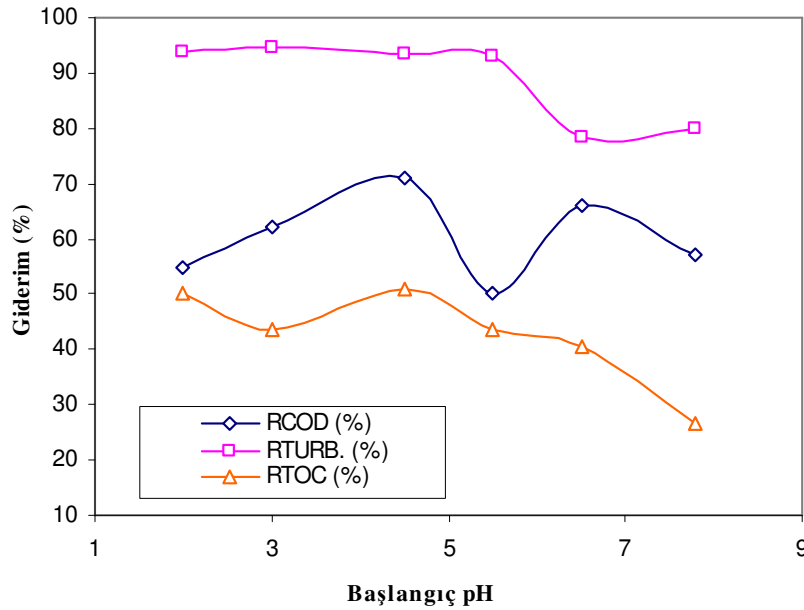
Alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde anot elektrotta ki elektrokimyasal çözünmenin dışında, elektrotlara özellikle katoda H_2 çıkışı sırasında üretilen OH^- iyonlarının kimyasal atakları sonucu elektrotlarda kimyasal çözünme meydana gelmektedir (Chen, 2000).



Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle üretilen alüminyum iyonları, pH'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur (Can, 2002). Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma

eğilimindedirler. Bir çok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır. En çok bilinen monomerik türler; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dir (Rebhun et al,1993). Değişik türlerin oluşma oranları renk giderme prosesinde önemli bir rol oynar. Boya molekülleri ve hidroliz ürünleri arasında, mevcut iyon çeşidine ve ortamın pH 'sına bağlı olarak bunların oranları arasında aynı zamanda birkaç etkileşme mekanizması mümkündür. Son yıllarda var olduğu düşünülen asıl etkileşme mekanizması farklı pH aralıkları için çökelme ve adsorbsiyon olduğu ifade edilmektedir. Düşük pH aralığında flokülasyonla çökelme, $\text{pH} > 6.5$ olduğu aralıklarda adsorbsiyonla renk giderimi gerçekleşir (Rebhun et al,1993, EPA,1993).

Bu çalışmada, EC üzerinde başlangıç pH etkisini belirlemek için suyun yüksek organik yükü ve arıtıma karşı dirençli karakteri gözönüne alınarak 80 A/m^2 akım yoğunluğu ve 60 dakika işlem süresi sabit şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Monopolar – paralel bağlı Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC'de yapılan ölçümler ve hesaplamalar, Şekil 5.1 ve Tablo 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. EC 'de Başlangıç pH'nın COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)leri Üzerinde Etkisi

COD, TOC ve türbidite giderimlerinin pH değişimine kuvvetle bağlı olduğu yukarıdaki şekilden görülmektedir. Şekil 5.1.'deki grafiğe göre; COD giderme verimi, atıksu pH'sının 4,5 olduğu durumda %71,06 'ile en iyi, pH: 6,5 ile ikinci yüksek değeri sağlamaktadır. Türbidite giderimi ise $pH < 6,5$ durumunda daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmektedir. Optimum pH değeri, -atıksuyun orjinal pH değerine (7,8), yakın olması ve işletme şartlarında bu pH'ya ayarlama kolaylığı ve maliyeti gözönünde tutularak- pH: 6,5 olarak kabul edilmiştir. Başlangıç pH'sının deney süresince arttığı gözlenmiştir.

Tablo 5.1. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine *Başlangıç pH* Etkisi

Parametre	Başlangıç pH					
	2	3	4,5	5,5	6,5	7,8
Ölçülen pH _b	2,07	3,05	4,51	5,52	6,50	7,82
Ölçülen pH _s	4,40	5,97	6,16	7,34	7,46	8,72
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	80	80	80	80	80	80
Akım (A)	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
Voltaj (V)	5,6	5,4	5,1	5,3	4,9	5,2
Karıştırma Devri (rpm)	250	250	250	250	250	250
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	19,21	19,21	19,21	19,21	19,21	19,21
İletkenlik (mS/cm)	19,90	19,85	19,37	18,04	17,60	15,95
Başlangıç COD (mg/l)	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4
COD (mg/l)	1125,0	937,5	719,0	1234,4	843,8	1062,5
R _{COD} (%)	54,72	62,26	71,06	50,31	66,04	57,23
Başlangıç Türbidite (NTU)	2075	2075	2075	2075	2075	2075
Türbidite (NTU)	131	115	134	148	450	420
R _{TURB.} (%)	93,69	94,46	93,54	92,87	78,31	79,76
Başlangıç TOC (mg/l)	1061	1061	1061	1061	1061	1061
TOC (mg/l)	527,2	596,9	520,8	597,6	631,4	778,0
R _{TOC} (%)	50,32	43,74	50,92	43,67	40,49	26,67
COD/TOC oranı	2,13	1,57	1,38	2,07	1,34	1,37
Anodik Çözünme (g)	0,4677	0,4147	0,3247	0,3889	0,4662	0,4154
Katodik Çözünme (g)	0,0332	0,0501	0,0629	0,0225	0,0301	0,0330
Toplam Çözünme (g)	0,5009	0,4648	0,3876	0,4114	0,4963	0,4484
Akım Verimliliği (%)	122,26	108,40	84,88	101,66	121,86	108,58
Harcanan Al (kg) /m ³ atıksu	0,63	0,58	0,48	0,51	0,62	0,56
Toplam Çözünme (kg çöz./kg COD)	0,368	0,300	0,220	0,329	0,303	0,315
Enerji Tüketimi (Wh)	6,38	6,16	5,81	6,04	5,59	5,93
kg COD başına tüketilen kWh	4,70	3,98	3,29	4,83	3,40	4,17
Faraday, (F/m ³)	53,17	53,17	53,17	53,17	53,17	53,17
Elektrot Maliyeti (\$/m ³)	1,127	1,046	0,872	0,926	1,117	1,009
Enerji Maliyeti (\$/m ³)	0,479	0,462	0,436	0,453	0,419	0,445
Elektrot Maliyeti (\$/kg COD)	0,663	0,541	0,395	0,592	0,545	0,568
Enerji Maliyeti (\$/kg COD)	0,282	0,239	0,198	0,290	0,204	0,250
Toplam İşletim Maliyeti (\$/m ³)	1,606	1,508	1,308	1,379	1,536	1,454
Toplam İşletim Maliyeti (\$/kg COD)	0,945	0,780	0,593	0,882	0,749	0,818
EC -Çamur Oluşumu (kg/m ³)	3,902	5,058	4,587	4,490	4,923	4,512

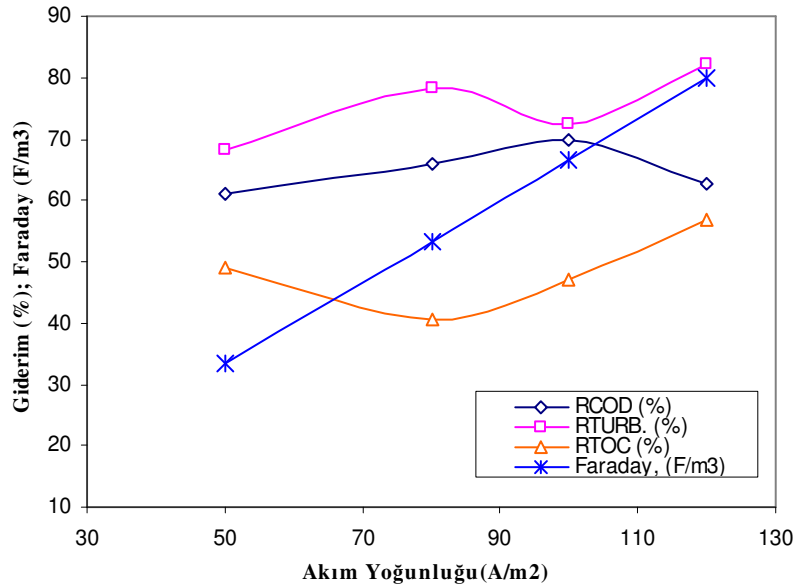
Deney Sabit Şartları; Akım Yoğunluğu=80 A/m²; t=60 dk; 250 rpm

5.1.2. EC Üzerine ‘Akım Yoğunluğu’ Etkisi

EC prosesinde atıksu içerisinde iyon hareketleri söz konusu olduğundan akım, dolayısı ile de akım yoğunluğu önemlidir.

EC prosesi kirleticilerin gideriminde, prensip olarak konvansiyonel kimyasal koagülasyona dayandığından COD ve türbidite giderimlerinde etkili olan hidroksil türlerinin ortamdaki çeşitliliği ve miktarı önemlidir. COD ve türbidite gideriminde etkili olan başlıca tür $Al(OH)_3$ olduğundan akım yoğunluğunun etkisi sonucu oluşan elektrot çözünmeleri takip edilmiştir.

COD, TOC ve türbidite giderim verimleri üzerinde akım yoğunluğunun etkisi 50-120 A/m^2 arasında incelenmiştir. pH:6,5; deney süresi, 60 dk ve karıştırma hızı, 250 rpm sabit şartlarda gerçekleştirilmiş olan deneysel veriler Şekil 5.2. ve Tablo 5.2 de görülmektedir.



Şekil 5.2. EC’de Akım Yoğunluğunun COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)’leri Üzerinde Etkisi

Şekil 5.2’de akım yoğunluğunun % COD, TOC, ve türbidite giderimi üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Ancak, düşük akım yoğunluğu değerlerinde kirlilik parametreleri, özellikle COD, giderimleri düşük kaldığından %69,81 ile en yüksek COD giderimi sağlayan 100 A/m² akım yoğunluğu, yüksek maliyet getirisine rağmen optimum nokta olarak tesbit edilmiştir.

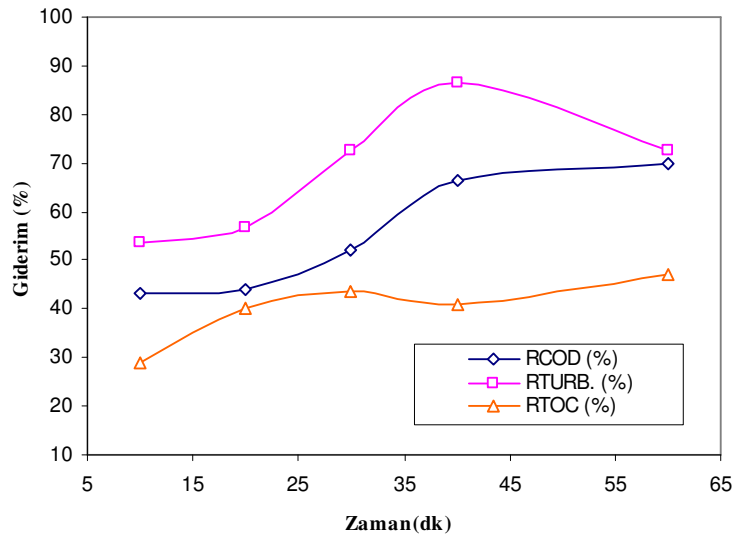
Tablo 5.2. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine *Akım Yoğunluğu* Etkisi

Parametre	Akım Yoğunluğu (A/m ²)			
	50	80	100	120
Ölçülen pH _b	6,51	6,53	6,51	6,52
Ölçülen pH _s	7,19	7,46	7,36	8,4
Akım (A)	0,715	1,14	1,43	1,716
Voltaj (V)	4,3	5,6	6,3	7,1
Karıştırma Devri (rpm)	250	250	250	250
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	19,21	19,21	19,21	19,21
İletkenlik (mS/cm)	16,15	17,60	17,81	18,03
Başlangıç COD (mg/l)	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4
COD (mg/l)	968,8	843,8	750,0	927,1
R _{COD} (%)	61,01	66,04	69,81	62,68
Başlangıç Türbidite (NTU)	2075	2075	2075	2075
Türbidite (NTU)	660	450	570	370
R _{TURB.} (%)	68,19	78,31	72,53	82,17
Başlangıç TOC (mg/l)	1061	1061	1061	1061
TOC (mg/l)	542,2	631,4	561,0	459,7
R _{TOC} (%)	48,90	40,49	47,12	56,67
COD/TOC oranı	1,79	1,34	1,34	2,02
Anodik Çözünme (g)	0,3468	0,4662	0,5551	0,6301
Katodik Çözünme (g)	0,0172	0,0301	0,025	0,007
Toplam Çözünme (g)	0,3640	0,4963	0,5796	0,6367
Akım Verimliliği (%)	144,54	121,86	115,68	109,42
Harcanan Al (kg) /m ³ atıksu	0,46	0,62	0,72	0,80
Toplam Çözünme (kg çöz./kg COD)	0,240	0,303	0,334	0,409
Enerji Tüketimi (Wh)	3,07	6,38	9,01	12,18
kg COD başına tüketilen kWh	2,03	3,89	5,19	7,82
Faraday, (F/m ³)	33,35	53,17	66,69	80,03
Elektrot Maliyeti (\$/m ³)	0,819	1,117	1,304	1,433
Enerji Maliyeti (\$/m ³)	0,231	0,479	0,676	0,914
Elektrot Maliyeti (\$/kg COD)	0,432	0,545	0,602	0,736
Enerji Maliyeti (\$/kg COD)	0,122	0,233	0,312	0,469
Toplam İşletim Maliyeti (\$/m ³)	1,050	1,595	1,980	2,346
Toplam İşletim Maliyeti (\$/kg COD)	0,554	0,778	0,913	1,205
Çamur Oluşumu (kg/m ³)	4,299	4,923	4,127	5,290

Deney Sabit Şartları; pH:6,5; t=60 dk; 250 rpm

5.1.3. EC Üzerine ‘Zaman’ Etkisi

Zaman parametresinin EC üzerine etkisini araştırma çalışması için önceki deney sonuçlarına göre, belirlenmiş olan pH: 6,5 ve Akım Yoğunluğu: 100 A/m² değerleri uygun sabit şartlar olarak kabul edilmiştir. Zaman parametresi, 10-60 dk arasında incelenmiştir. COD, TOC ve türbidite gibi kirlilik parametrelerinin giderilmesinde önemli rol oynayan metal hidroksitlerin oluşması için deney süresi önemlidir. Yeterli deney süresi sağlanmadığı durumlarda çözünmüş elektrot materyali ve oluşturduğu koagulanlar suda filtrelenmesi zor çamur oluşturabilmektedir. Nitekim, 10 dakikalık deney sonrasında oluşan çamurun filtrelenmesinin zor gerçekleştiği gözlenmiştir. Dolayısı ile, gerek oluşan çamurun filtrelenme zorluğu gerekse de % giderim değerlerinin düşüklüğü sebebi ile bu sürenin yeterli olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.3. EC’de Zaman Faktörünün COD, TOC ve Türbidite Giderim (%)leri Üzerinde Etkisi

Genel olarak, Şekil 5.3’de de görüleceği gibi deney süresinin uzamasının % giderim parametreleri üzerinde pozitif bir etkisi vardır. Detaylı ölçümler Tablo 5.3’de gösterilmiştir. 40 dakikalık deney süresi, tüm giderimler gözönünde tutularak optimum değer olarak seçilmiştir.

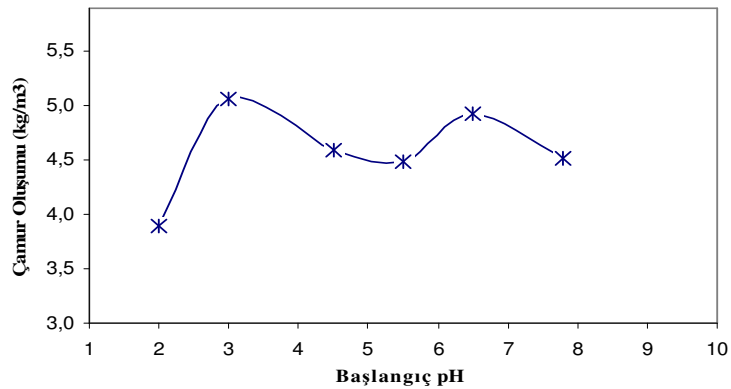
Tablo 5.3. Maya Endüstrisi Atıksularının EC Üzerine Zaman Etkisi

Parametre	Zaman (dk)				
	10	20	30	40	60
Ölçülen pH _b	6,50	6,52	6,51	6,52	6,51
Ölçülen pH _s	8,03	7,22	7,43	7,29	7,36
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	100	100	100	100	100
Akım (A)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
Voltaj (V)	6	6,4	6,2	6,5	6,3
Karıştırma Devri (rpm)	250	250	250	250	250
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	19,21	19,21	19,21	19,21	19,21
İletkenlik (mS/cm)	16,90	16,15	16,96	17,24	17,81
Başlangıç COD (mg/l)	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4	2484,4
COD (mg/l)	1415,0	1395,0	1191,7	835,0	750,0
R _{COD} (%)	43,04	43,85	52,03	66,39	69,81
Başlangıç Türbidite (NTU)	2075	2075	2075	2075	2075
Türbidite (NTU)	960	900	570	280	570
R _{TURB.} (%)	53,73	56,63	72,53	86,51	72,53
Başlangıç TOC (mg/l)	1061	1061	1061	1061	1061
TOC (mg/l)	754,1	633,9	600,4	628,0	561,0
R _{TOC} (%)	28,92	40,26	43,41	40,81	47,12
COD/TOC oranı	1,88	2,20	1,98	1,33	1,34
Anodik Çözünme (g)	0,1944	0,2047	0,2891	0,3766	0,5551
Katodik Çözünme (g)	0,0227	0,0105	0,0134	0,0173	0,025
Toplam Çözünme (g)	0,2171	0,2152	0,3025	0,3939	0,5796
Akım Verimliliği (%)	243,06	127,97	120,49	117,72	115,68
Harcanan Al (kg) /m ³ atıksu	0,27	0,27	0,38	0,49	0,72
Toplam Çözünme (kg çöz./kg COD)	0,203	0,198	0,234	0,239	0,334
Enerji Tüketimi (Wh)	1,43	3,05	4,43	6,20	9,01
kg COD başına tüketilen kWh	1,34	2,80	3,43	3,76	5,19
Faraday, (F/m ³)	11,12	22,23	33,35	44,46	66,69
Elektrot Maliyeti (\$/m ³)	0,488	0,484	0,681	0,886	1,304
Enerji Maliyeti (\$/m ³)	0,107	0,229	0,332	0,465	0,676
Elektrot Maliyeti (\$/kg COD)	0,365	0,356	0,421	0,430	0,602
Enerji Maliyeti (\$/kg COD)	0,080	0,168	0,206	0,225	0,312
Toplam İşletim Maliyeti (\$/m ³)	0,596	0,713	1,013	1,351	1,980
Toplam İşletim Maliyeti (\$/kg COD)	0,446	0,524	0,627	0,655	0,913
Çamur Oluşumu (kg/m ³)	3,265	3,975	4,125	4,658	4,127

Deney Sabit Şartları; Akım Yoğunluğu=100 A/m²; pH:6,5; 250 rpm

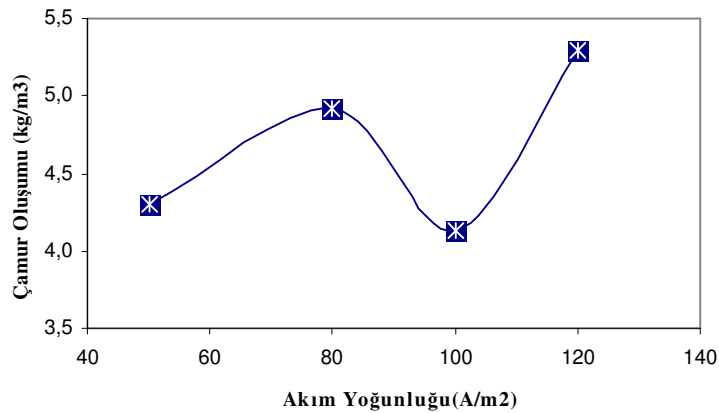
5.1.4. EC ‘de Çamur Oluşumu

pH değişimi ile Al hidroksit türlerinin çeşitliliği ve çökelme miktarlarında değişmektedir. Bölüm 3’te Al ile ilgili özellikler verilmiştir. pH değişiminin çamur oluşumuna etkisi iki şekilde olabilir; filtre edilebilirliği zor olan ya da zor çökme karakteristiğine sahip türlerin oluşması ve bu türler yardımıyla meydana gelen floklar. Başlangıç pH’sındaki değişimin çamur oluşumuna etkisi Şekil 5.4’te görülmektedir.



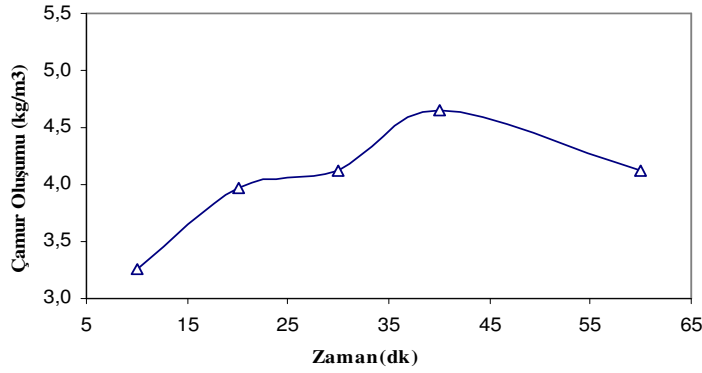
Şekil 5.4. EC’de başlangıç pH’sının Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi

Çamur oluşumu, akım yoğunluğunun artması ile salınım göstermekle birlikte optimum değer olarak kabul edilen 100 A/m^2 ’de çamur oluşumunun en düşük değerinde gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 5.5. EC’de Akım Yoğunluğunun Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi

EC’de deney süresinin 10-40 dakika arasında değişmesi ile çamur oluşumunda artış görülmekte, sürenin 60 dakika’ya çıkması ile çamur oluşumunda azalma meydana gelmektedir. Optimum kabul edilen 40 dakikalık deney süresinde max. çamur oluşumu olmuştur.



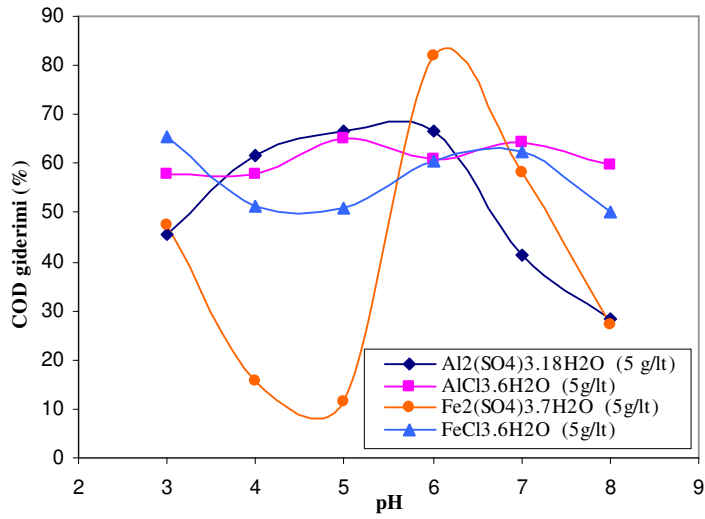
Şekil 5.6. EC’de Zaman Faktörünün Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi

5.2. Maya Atıksuyunun Kimyasal Koagülasyonu (CC)

Maya Endüstrisi Anaerobik çıkışı atıksuyunun arıtılmasında pH ve koagülan dozajı olmak üzere iki değişken üzerinde durulmuştur. 4 çeşit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - koagülan kullanılmıştır. CC prosesinin genel özellikleri Bölüm 3.7’de verilmiştir.

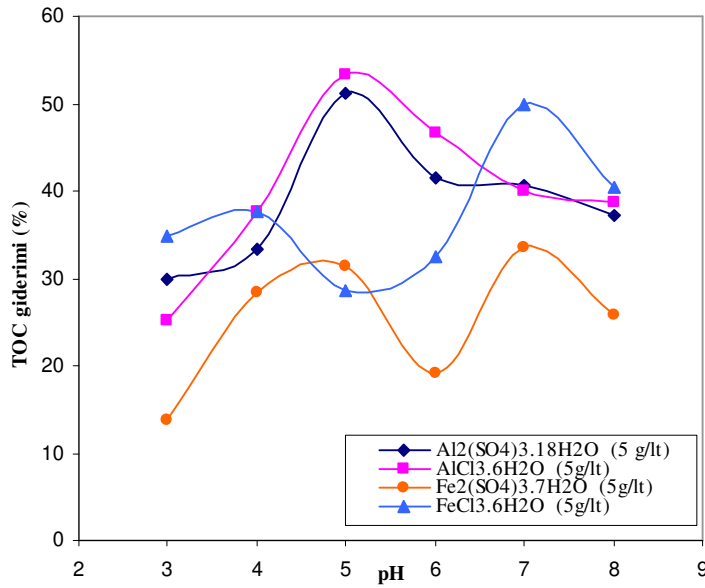
5.2.1. CC Üzerine ‘pH’ Etkisi

Biyolojik –anaerobik olarak ön arıtılmış maya suyundan COD, TOC ve türbidite giderimlerine pH’nın etkisini incelemek için her bir koagülan için 5 g/l değeri sabit dozaj değeri olarak kabul edilmiştir ve pH: 3-8 aralığında deneyler yapılmıştır.

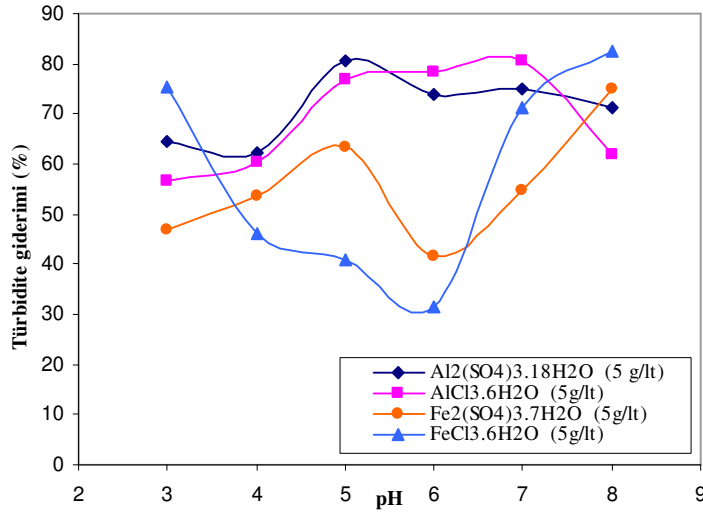


Şekil 5.7. CC’de COD giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi

Maya atıksuyunda, CC ile pH’nın %COD, TOC ve türbidite giderimleri üzerindeki etkisi sırasıyla, Şekil 5.7, 5.8, 5.9 ‘da görülmektedir.



Şekil 5.8. CC’de TOC Giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi



Şekil 5.9. CC’de Türbidite Giderimi(%) Üzerinde pH Etkisi

Grafikler incelendiğinde, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koagülanının %COD giderim değerlerinin geniş bir aralıkta değiştiği ve max. COD giderimine pH: 6 değerinde ulaştığı, %TOC ve türbidite giderimlerinin ise bu pH değerinde düşük olduğu, pH: 5 veya pH:7 değerlerinde yüksek giderime ulaştığı görülmüştür. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülanı da $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gibi bir giderim trendi göstermekle birlikte yüksek giderimlere pH:7 değerinde ulaşılmıştır. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülanları, birbirlerine benzer giderim trendleri vermekle beraber, özellikle COD giderimi baz alındığında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ için pH:6; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ için ise pH:7 optimum çalışma pH’sı olarak kabul edilmiştir.

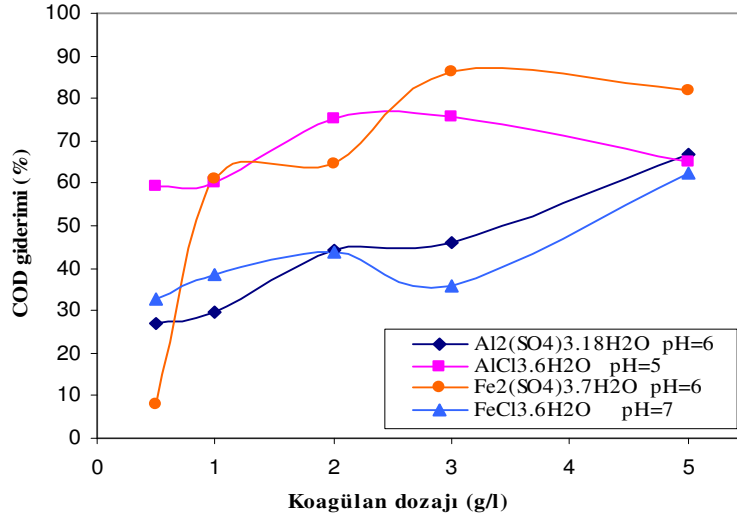
Ölçümlere dair detaylar, Tablo 5.4’de verilmiştir. Kullanılan atıksuyun deney öncesi COD, TOC ve türbidite değerleri; $\text{COD}_o = 2484,4 \text{ mg/l}$; $\text{TOC}_o = 1061 \text{ mg/l}$; $\text{TURB}_o = 2075 \text{ NTU}$.

Tablo 5.4. Maya Endüstrisi Atıksularının CC Üzerine pH Etkisi

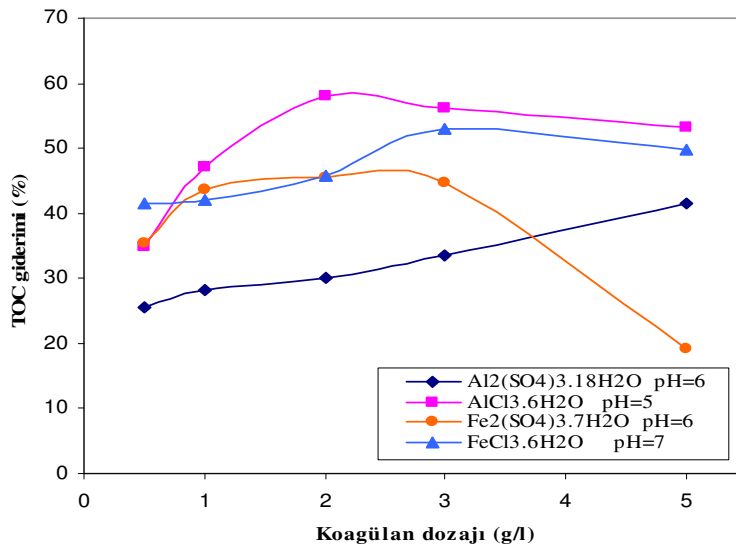
Koagulan	Parametre	pH					
		3	4	5	6	7	8
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (5 g/l)	COD (mg/l)	1350,0	955,0	828,1	825,0	1456,3	1781,3
	R_{COD} (%)	45,66	61,56	66,67	66,79	41,38	28,30
	Türbidite (NTU)	740,0	780,0	400,0	540,0	520,0	600,0
	$R_{TURB.}$ (%)	64,34	62,41	80,72	73,98	74,94	71,08
	TOC (mg/l)	744,8	707,2	518,0	620,4	630,7	665,1
	R_{TOC} (%)	29,81	33,34	51,18	41,53	40,55	37,31
	Maliyet (\$/m ³)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	Maliyet (\$/kg COD)	1,76	1,31	1,21	1,21	1,95	2,84
	Çamur (g/l)	3,407	2,270	4,101	2,73	5,809	4,004
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (5g/l)	COD (mg/l)	1046,9	1052,1	864,6	968,8	885,4	1000,0
	R_{COD} (%)	57,86	57,65	65,20	61,01	64,36	59,75
	Türbidite (NTU)	900,0	820,0	480,0	450,0	400,0	790,0
	$R_{TURB.}$ (%)	56,63	60,48	76,87	78,31	80,72	61,93
	TOC (mg/l)	793,6	661,4	495,8	566,1	636,8	650,6
	R_{TOC} (%)	25,20	37,66	53,27	46,64	39,98	38,68
	Maliyet (\$/m ³)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
	Maliyet (\$/kg COD)	2,78	2,79	2,47	2,64	2,50	2,69
	Çamur (g/l)	1,816	3,387	2,883	2,794	4,649	4,602
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ (5g/l)	COD (mg/l)	1306,3	2093,8	2197,9	447,9	1041,7	1812,5
	R_{COD} (%)	47,42	15,72	11,53	81,97	58,07	27,04
	Türbidite (NTU)	1100,0	960,0	760,0	1210,0	940,0	520,0
	$R_{TURB.}$ (%)	46,99	53,73	63,37	41,69	54,70	74,94
	TOC (mg/l)	916,0	759,7	728,0	857,1	704,9	786,5
	R_{TOC} (%)	13,66	28,39	31,39	19,21	33,56	25,87
	Maliyet (\$/m ³)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	Maliyet (\$/kg COD)	1,70	5,12	6,98	0,98	1,39	2,98
	Çamur (g/l)	1,679	3,169	3,521	5,157	4,664	5,595
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (5g/l)	COD (mg/l)	859,4	1206,3	1218,8	984,4	937,5	1234,4
	R_{COD} (%)	65,41	51,45	50,94	60,38	62,26	50,31
	Türbidite (NTU)	510,0	1120,0	1230,0	1420,0	600,0	360,0
	$R_{TURB.}$ (%)	75,42	46,02	40,72	31,57	71,08	82,65
	TOC (mg/l)	690,2	661,2	757,5	716,7	531,5	631,4
	R_{TOC} (%)	34,94	37,68	28,60	32,45	49,90	40,49
	Maliyet (\$/m ³)	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
	Maliyet (\$/kg COD)	1,05	1,33	1,34	1,13	1,10	1,36
	Çamur (g/l)	2,319	2,552	2,831	3,246	4,299	4,641

5.2.2. CC Üzerine ‘Koagülan Dozajı’ Etkisi

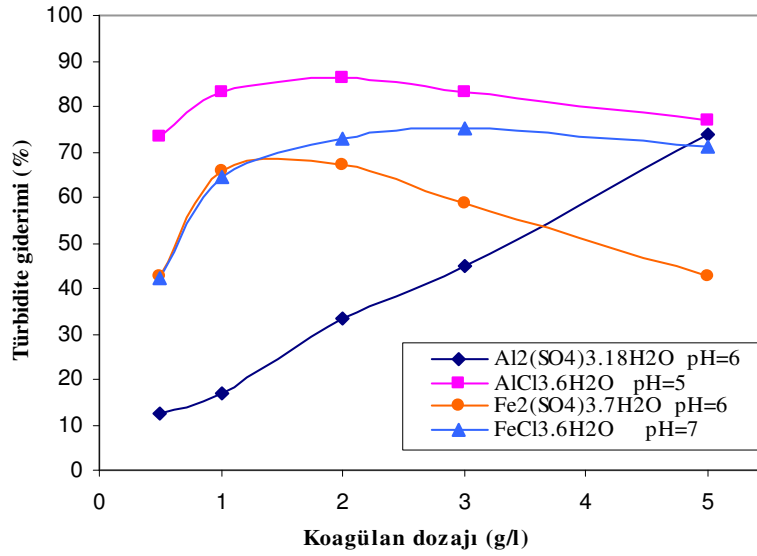
CC prosesinde, anaerobik çıkışı maya endüstrisi atıksuyundangiderim parametreleri üzerinde koagülan dozajının etkisini belirlemek için pH deneylerinde belirlenen optimum pH değerleri baz alınmıştır. CC üzerine koagülan dozajının, %COD, TOC ve türbidite giderimleri sırasıyla, Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12’deki grafiklerde görülmektedir.



Şekil 5.10. CC’de COD giderimi(%) üzerinde koagülan dozajı etkisi



Şekil 5.11. CC’de TOC giderimi(%) Üzerinde Koagülan dozajı etkisi



Şekil 5.12. CC'de Türbidite giderimi(%) Üzerinde Koagulan Dozağı Etkisi

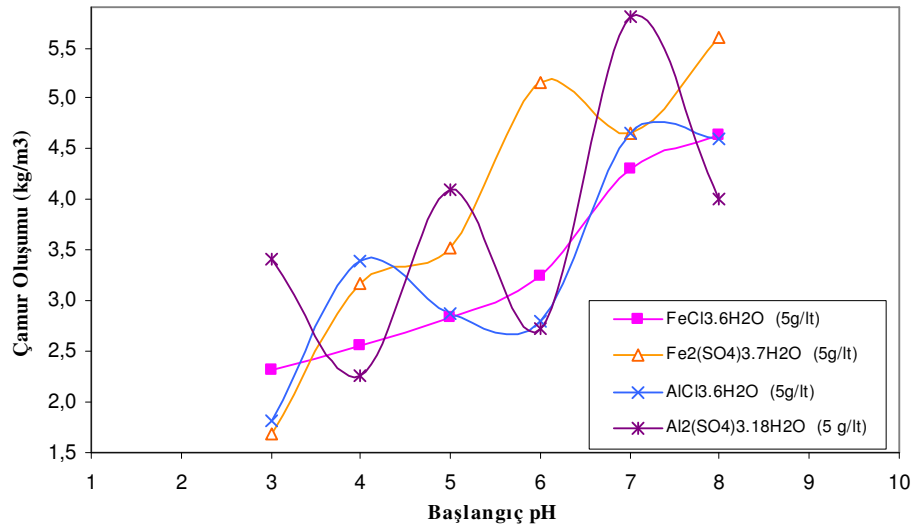
CC 'de pH'nın COD giderimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerin sonuçlarında olduğu gibi, koagulan dozağı değişimin COD gideriminde de en yüksek değerine, yine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koagulanı ile ulaşılmış olup 3g/l dozağı değerinde %86,16 verimi elde edilmiştir. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagulanı ile 2g/l dozağı değerinde, en yüksek %TOC (%57,96) ve türbidite (%86,02) giderim değerleri ile yüksek COD (%75,26) giderimi elde edilmiştir. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagulanları ise 5g/l dozağı değerlerinin altındaki değerlerde, diğer iki koagülana göre düşük COD giderimlerinin gerçekleştiği gözlenmiştir. TOC ve türbidite gidermede ise artan dozağı miktarı ile doğru orantılı olarak etkili olduğu dikkat çekmiştir.

Tablo 5.5'de detaylı ölçümler görülmektedir. Kullanılan atıksuyun deney öncesi COD, TOC ve türbidite değerleri; $\text{COD}_o = 2484,4 \text{ mg/l}$; $\text{TOC}_o = 1061 \text{ mg/l}$; $\text{TURB}_o = 2075 \text{ NTU}$.

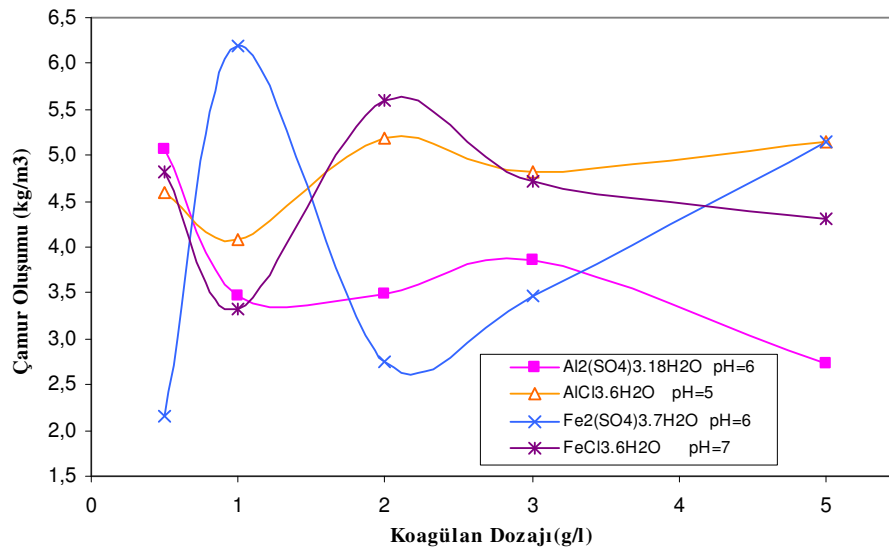
Tablo 5.5. Maya Endüstrisi Atıksularının CC Üzerine *Koagulan Dozajı* Etkisi

Koagulan	Parametre	Koagulan Dozajı (g/l)				
		0,5	1	2	3	5
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O pH=6	COD (mg/l)	1812,5	1750,0	1387,5	1337,5	825,0
	R _{COD} (%)	27,04	29,56	44,15	46,16	66,79
	Türbidite (NTU)	1820	1720	1380	1140	540
	R _{TURB.} (%)	12,29	17,11	33,49	45,06	73,98
	TOC (mg/l)	790,4	761,9	741,1	704,6	620,4
	R _{TOC} (%)	25,50	28,19	30,15	33,59	41,53
	Maliyet (\$/m ³)	0,200	0,400	0,800	1,200	2,000
	Maliyet (\$/kg COD)	0,298	0,545	0,729	1,046	1,205
	Çamur (g/l)	5,068	3,472	3,494	3,850	2,730
AlCl ₃ .6H ₂ O pH=5	COD (mg/l)	1010,4	989,6	614,6	609,4	864,6
	R _{COD} (%)	59,33	60,17	75,26	75,47	65,20
	Türbidite (NTU)	550,0	355,0	290,0	346,7	480,0
	R _{TURB.} (%)	73,49	82,89	86,02	83,29	76,87
	TOC (mg/l)	691,4	560,3	446,1	466,1	495,8
	R _{TOC} (%)	34,84	47,19	57,96	56,07	53,27
	Maliyet (\$/m ³)	0,400	0,800	1,600	2,400	4,000
	Maliyet (\$/kg COD)	0,271	0,535	0,856	1,280	2,469
	Çamur (g/l)	4,604	4,084	5,182	4,816	5,140
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O pH=6	COD (mg/l)	2281,3	968,8	875,0	343,8	447,9
	R _{COD} (%)	8,18	61,01	64,78	86,16	81,97
	Türbidite (NTU)	1190,00	710,00	680,00	860,00	1190,00
	R _{TURB.} (%)	42,65	65,78	67,23	58,55	42,65
	TOC (mg/l)	684,1	598,1	577,6	587,0	857,1
	R _{TOC} (%)	35,52	43,63	45,57	44,68	19,21
	Maliyet (\$/m ³)	0,200	0,400	0,800	1,200	2,000
	Maliyet (\$/kg COD)	0,984	0,264	0,497	0,561	0,982
	Çamur (g/l)	2,156	6,198	2,750	3,459	5,157
FeCl ₃ .6H ₂ O pH=7	COD (mg/l)	1671,9	1531,3	1393,8	1593,8	937,5
	R _{COD} (%)	32,71	38,37	43,90	35,85	62,26
	Türbidite (NTU)	1200	740	560	520	600
	R _{TURB.} (%)	42,17	64,34	73,01	74,94	71,08
	TOC (mg/l)	621,5	613,7	573,9	499,1	531,5
	R _{TOC} (%)	41,42	42,16	45,91	52,96	49,90
	Maliyet (\$/m ³)	0,170	0,340	0,680	1,020	1,700
	Maliyet (\$/kg COD)	0,209	0,357	0,623	1,145	1,099
	Çamur (g/l)	4,814	3,322	5,599	4,720	4,299

5.2.3. CC'de Çamur Oluşumu



Şekil 5.13. CC'de Başlangıç pH'sının Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi



Şekil 5.14. CC'de Koagülan Dozajının Çamur Oluşumu Üzerinde Etkisi

5.3. Ekonomik Değerlendirme

Maliyet hesaplarının içinde elektrik, malzeme(elektrotlar/kimyasallar) çamur nakli gibi direk maliyetlerin yanı sıra güç kaynağı, EC tankı gibi yatırım maliyetleri ile bunlara ait işçilik, bakım ve amortisman gibi dolaylı yatırım maliyetleri de yer

almalıdır. Bu çalışmadaki maliyet hesaplarında ise, dolaylı maliyetler tam olarak bilinemediğinden sadece direk maliyetler gözönüne alınarak ekonomik değerlendirme yapılmıştır.

Maliyet Hesaplamalarında kullanılan parametreler ve fiyatları Tablo 5.6’da görülmektedir.

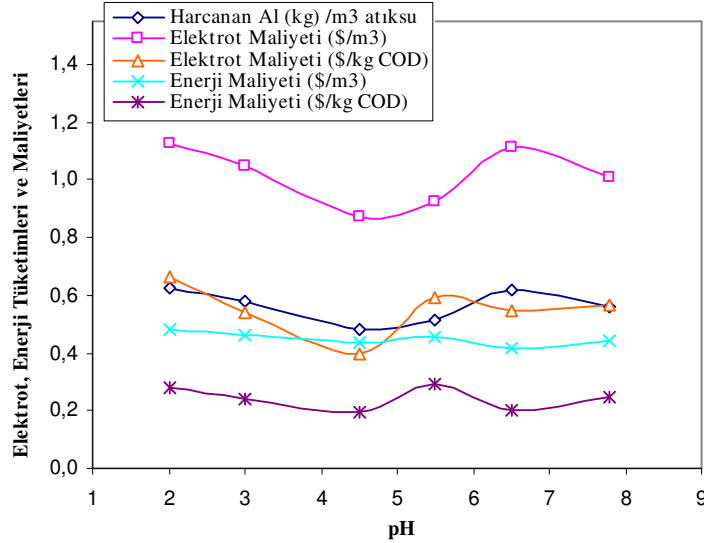
Tablo 5.6. Maliyet Hesaplarında Kullanılan Ekonomik Parametreler

Parametre Adı	Fiyat Değeri
<u>Enerji Maliyeti (\$/kWh)</u>	0,06
<u>Malzeme Maliyeti (\$/kg)</u>	
Alüminyum Elektrot	1,80
<u>Kimyasal Maliyeti (\$/kg)</u>	
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,40
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0,80
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	0,40
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,34

5.3.1. EC ‘nin Maliyet Değerlendirmesi

5.3.1.1. pH’nın, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi

Elektrot tüketimleri ve maliyetleri hesaplanırken Akım Yoğunluğu: 80 A/m²; t: 60 dk; 250 rpm karıştırma hızı ile sabit deney şartları sağlanmış ve pH: 3- 7,8 (atıksuyun orjinal değeri) aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1 ve Şekil 5.15’de detaylı ölçümler görülmektedir.

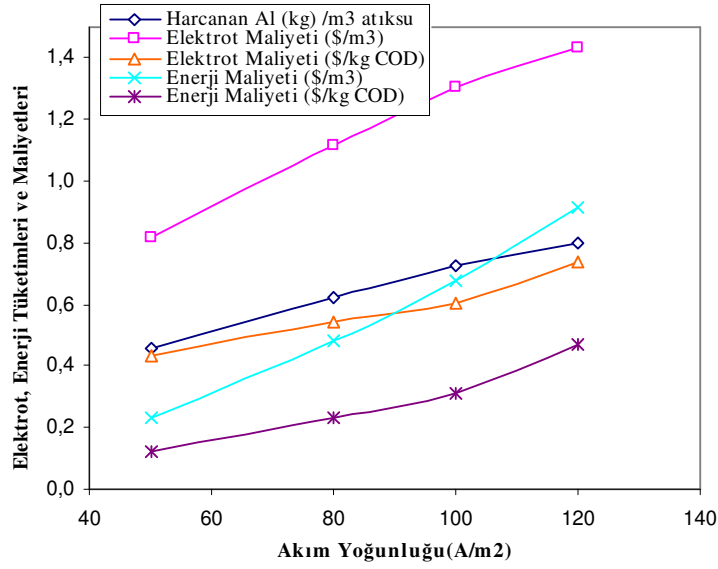


Şekil 5.15. EC’de Başlangıç pH’nın Elektrot, Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi

Teknik olarak optimum pH değeri olarak seçilen pH=6,5 ‘da yüksek miktarda elektrot çözünmesinin bir sonucu olarak 1 m³ anaerobik arıtmadan çıkmış maya suyunun artırılması için gerekli elektrot maliyeti de yüksek çıkmıştır, buna mukabil elektrot maliyeti, giderilen kg COD’ye göre hesaplandığında nisbeten daha düşük bir maliyet değeri elde edilmiştir. Teknik olarak 6,5 pH değerindeki sonuçları veren 4,5 pH değerinde maliyetlerin daha da düştüğü görülmüştür. Dolayısı ile pH: 4,5 değeri de optimum pH değeri olarak seçilebilecek bir alternatiftir. Optimum değer kabul edilen pH: 6,5 değerinde enerji maliyetleri, elektrot maliyetlerine göre nisbeten daha düşüktür.

5.3.1.2. Akım Yoğunluğu’nun, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi

Elektrot tüketimleri ve maliyetleri hesaplanırken pH: 6,5; t: 60 dk; 250 rpm karıştırma hızı ile sabit deney şartları sağlanmış ve akım yoğunluğu: 50-120 A/m² aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.2 ve Şekil 5.16’da detaylı ölçümler görülmektedir.

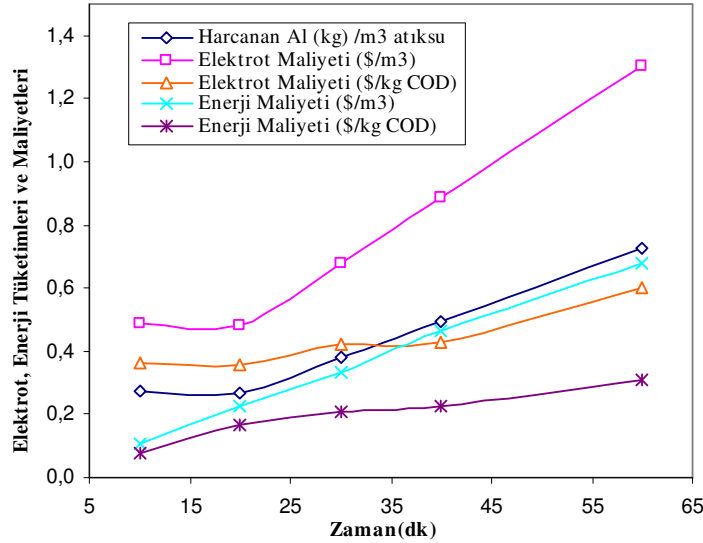


Şekil 5.16. EC’de Akım Yoğunluğu’nun Elektrot, Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi

Grafikten görüldüğü gibi, elektrot sarfiyatları ve dolayısı ile de maliyetleri, artan akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Enerji sarfiyatları da benzer şekilde akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır. Organik yükü aşırı fazla olan maya atıksuyunun artırılabilmesi için yüksek akım yoğunluğunda çalışılması kaçınılmazdır.

5.3.1.3. Zaman Parametresinin, Tüketimler ve İşletim Maliyetleri Üzerine Etkisi

Elektrot tüketimleri ve maliyetleri hesaplanırken akım yoğunluğu: 100 A/m²; pH: 6,5; 250 rpm karıştırma hızı ile sabit deney şartları sağlanmış ve zaman, 10-60 dakika aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.3 ve Şekil 5.17’de detaylı ölçümler görülmektedir.



Şekil 5.17. EC’de Zaman parametresinin Elektrot , Enerji Tüketimleri ve Maliyetler Üzerinde Etkisi

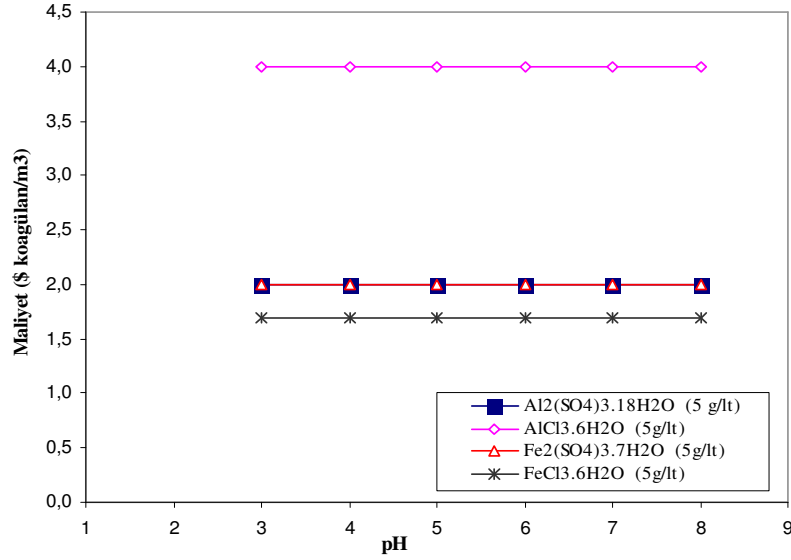
Şekil 5.17’den görüldüğü gibi zaman ile birlikte çözünen elektrot miktarı ve m^3 atıksu başına düşen elektrot maliyeti de artmaktadır. COD verimi, 40 dk için %66,39 iken 30 dk. için %52,03 ‘tür. Buna mukabil, giderilen kg COD başına düşen elektrot maliyetinde 30 dk. ile 40 dk.’nın hemen hemen aynı (sırasıyla 0,421 \$/kg COD; 0,430 \$/kg COD) değerlerde olması ve 40 dk.’lık deneyde, 30 dk.’lık deneye göre yaklaşık %14 daha yüksek verim elde edilmesi nedeni ile 40 dk.’lık sürenin arıtım için gerekli optimum değer olduğuna karar verilmiştir.

Enerji maliyeti de, elektrot maliyetine benzer bir trend göstermekte olup deney süresi uzadıkça artmaktadır..

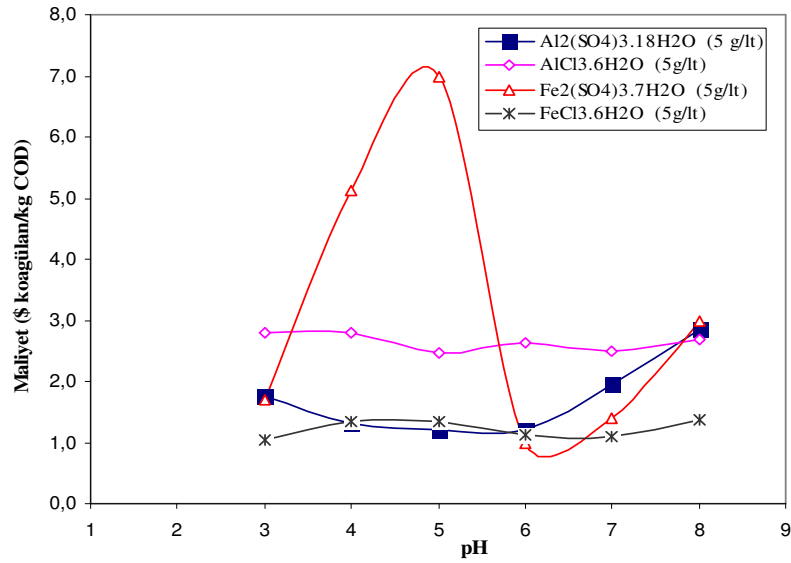
5.3.2. CC ‘nin Maliyet Değerlendirmesi

5.3.2.1. pH’nın, Koagülan Tüketim Maliyetleri Üzerine Etkisi

Tablo 5.6 daki veriler kullanılarak ekli grafikler çizdirilmiştir.



Şekil 5.18. CC'de pH'nın Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/m³) Üzerinde Etkisi



Şekil 5.19. CC'de pH'nın Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/kg COD) Üzerinde Etkisi

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi koagülan dozajı sabit olduğundan, 1 m³ atıksu başına düşen koagülan maliyetleri pH'ya göre değişmemektedir. Ancak, giderilen kg COD başına düşen koagülan maliyeti, pH ve koagülan cinsine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 5.19). $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dışındaki koagülanlar, maliyetlerin

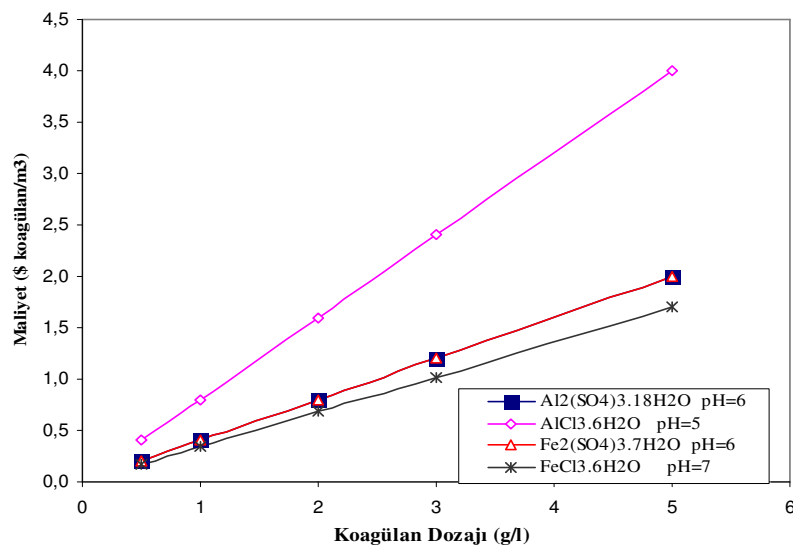
pH'ya göre değişiminde benzer trendler gösterirken $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'deki değişim dikkat çekicidir. Bu koagülan için optimum olarak belirlenen pH: 6 değeri, giderilen kg COD başına min. maliyeti sağlamaktadır.

5.3.2.2 Koagülan Dozajının, Koagülan Tüketim Maliyetleri Üzerine Etkisi

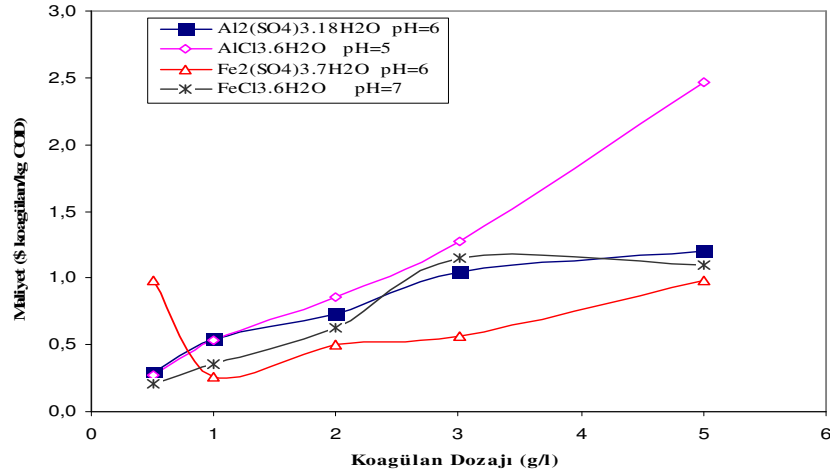
Şekil 5.20 ve 5.21 'de görüldüğü gibi maliyet (\$ koagülan/ m^3), koagülan dozajının artması ile doğru orantılı olarak artmaktadır, maliyet (\$ koagülan/kg COD) de küçük farklılıklar olmakla birlikte dozajla doğru orantılıdır.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koagülanı için 0,5 g/l dozajında çok düşük COD giderimi gerçekleştiği için yaklaşık olarak 5 g/l dozajı ile aynı maliyete sahiptir.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülanı, dozaj artışı ile diğerlerine göre giderilen kg COD başına en yüksek Maliyet (\$ koagülan/kg COD) değerine sahiptir. Maliyet açısından en uygun koagülan, COD giderimin de en yüksek değeri veren $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koagülanıdır.

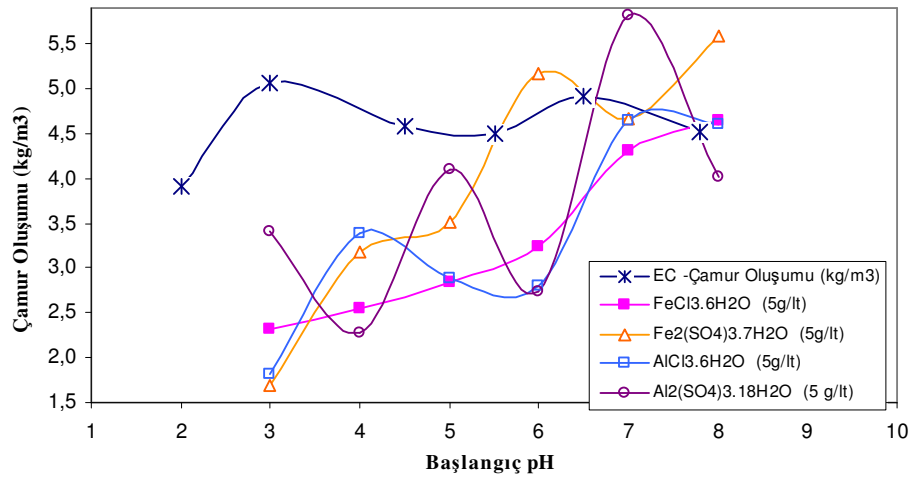


Şekil 5.20. CC'de Koagülan Dozajının, Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/ m^3) Üzerinde Etkisi



Şekil 5.21. CC'de Koagülan Dozajının Koagülan Tüketim Maliyetleri (\$ koagülan/kg COD) üzerinde Etkisi

Şekil 5.22'de maya anaerobik arıtım sonrası çıkış atıksuyunun EC ve CC ile arıtımı sonrasında oluşan çamur miktarları (kg/m^3) karşılaştırılmıştır. Genel trende göre, artan pH ile birlikte çamur oluşumunun da arttığı dikkat çekmektedir. Ayrıca EC sonrası oluşan çamur miktarı değişiminin CC'ye göre daha dar bir aralıkta kaldığı, CC'de oluşan çamur miktarlarının ise pH değişimi ile daha geniş bir aralıkta inişli çıkışlı bir trend gösterdiği gözlenmektedir. Bu durum, pH'daki ufak bir değişikliğin çamur miktarını çok hızlı bir şekilde etkilediği ve işletme şartlarında bunun kontrolüne azami dikkat gösterilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 5.22. EC ve CC'de Çamur Oluşumu (kg/m^3) Üzerinde pH Etkisinin Karşılaştırılması

Tablo.5.7’de elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyonun teknik ve ekonomik özellikleri birarada karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.7. Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyonun Teknik ve Ekonomik Özelliklerinin Birarada Karşılaştırılması

	Elektrokoagülasyon (EC)	Kimyasal Koagülasyon (CC)			
Materyal	Al Elektrot	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Optimum Deney Şartları	AY=100 A/m ² ; pH= 6.5; t= 40dk	pH= 6; Dozaj= 5 g/l	pH= 5; Dozaj= 2 g/l	pH= 6; Dozaj= 3 g/l	pH= 7; Dozaj= 5 g/l
% COD Giderimi	66,39	66,79	75,26	86,16	62,26
% TOC Giderimi	40,81	41,53	57,96	44,68	49,90
% Türbidite Giderimi	86,51	73,98	86,02	58,55	71,08
Çamur Oluşumu (kg/m ³)	4,658	2,73	5,182	3,459	4,299
Materyal/Koagülan Tüketimi (kg/m ³)	0,492	5	2	3	5
Materyal/Koagülan Tüketimi (kg/kg COD)	0,239	3,013	2,674	2,336	3,232
İşletim Maliyeti (Materyal + *Enerji Maliyeti \$ /m ³)	1,351	2,00	1,60	1,20	1,70
İşletim Maliyeti (Materyal + *Enerji Maliyeti \$ /kg COD)	0,655	1,205	0,856	0,561	1,099

* Enerji maliyeti, sadece EC prosesi için geçerlidir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyolojik olarak kısmen ön arıtıma tabii tutulmuş anaerobik çıkışı maya endüstrisi atıksularının EC ve CC ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC ile arıtılabilirliğiniin incelendiği ilk bölümde, başlangıç pH'sının deney sonunda arttığı gözlenmiştir. Optimum pH değerini belirlemek için yapılan çalışmalarda en yüksek COD ve TOC giderimi pH: 4,5 değerinde elde edilmiştir. Ancak prosesin işletme şartlarına kolaylıkla uygulanabilirliği gözönünde bulundurularak, ikinci yüksek COD giderimi sağlanan pH: 6,5 değeri, optimum pH değeri olarak kabul edilmiştir. pH düştükçe, TOC ve türbidite giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlar kullanıldığında pH'yı etkileyen önemli mekanizma; katotta oluşan OH^- iyonları ile pH'ta artışa neden olmaktadır. Böylece reaksiyon süresi boyunca artan bir pH aralığı söz konusu olmaktadır. COD giderme verimi açısından alüminyumun monomerik türlerinin çökelme aralığı pH: 4-5 ve polimerik türlerinin çökelme aralığı pH: 5-6 aralığını kapsayacak pH: 4,5-6,5 aralığının COD giderme verimi açısından en iyi pH aralığı olduğu görülmektedir.

Karıştırma hızının alüminyum hidroksit türlerinin çözelti içinde homojen dispersiyonu, kolloidlerle çarpışma sayısının artması ve oluşan flokların büyümesi açısından önemlidir, yüksek miktardaki karıştırma hızları da flok yapısının bozulup dağılmasına neden olabilmektedir, bu sebeple karıştırma hızı, deneylerde orta değer olan 250 rpm'de sabit tutulmuştur.

Akım yoğunluğu ve EC süresinin giderme verimi üzerine pozitif yönde etkilerinin olduğu, akım yoğunluğu veya zamanı arttırmanın verimi arttırdığı ancak bir noktadan sonra bunun bir dengeye vardığı görülmüştür. Sonuçta bu her iki parametreyle çözünen alüminyum konsantrasyonu kontrol edilmektedir. Bu durum akımın ve zamanın birlikte ifade edildiği tek parametreyi Faraday'ı önemli kılmaktadır. Optimum Faraday belirlenirken düşük akım yoğunluğu ve uzun elektrokoagülasyon süresi seçildiğinde enerji tüketimi azalacağı için işletme maliyetinin düşeceği, bekleme süresi arttığı için ilk yatırım maliyetinin artacağı

gözönünde bulundurulmalıdır. Neticede, optimum akım yoğunluğu 100 A/m^2 ve optimum deney süresi de 40 dakika olarak belirlenmiştir.

CC'nin uygulandığı deney sonuçlarına bakıldığında; optimum pH değerlerinin 5-7 arasında değiştiği- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{pH: } 6$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{pH: } 5$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{pH: } 6$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{pH: } 7$ - olduğu görülmektedir.

Bu dört koagülanın giderim verimleri ve maliyet değerlerine bakıldığında %86,16 ile en yüksek COD giderimini sağlayan ve buna mukabil $1,20 \text{ \$/m}^3$ ve $0,561 \text{ \$/kgCOD}$ değerleri ile en düşük işletim maliyetine sahip $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ optimum koagülan olarak belirlenmiştir. Al tuzları içinde de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün COD (%75) ve TOC (%58 en yüksek) giderimleri ve $0,86 \text{ \$/kg COD}$ maliyet değerleri ile ikinci en iyi koagülan olarak tercih edilebilecektir.

Al elektrot kullanılan EC ile CC'de Al tuzlarından en iyi giderimin sağlandığı $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün optimum şartlarında işletim maliyetleri karşılaştırıldığında EC'nin CC'ye karşı daha avantajlı olduğu ($\text{EC} \rightarrow 1,35 \text{ \$/m}^3$; $0,66 \text{ \$/kg COD}$; $\text{CC} \rightarrow 1,6 \text{ \$/m}^3$; $0,86 \text{ \$/kg COD}$) görülmektedir.

Yine, toplam maliyet açısından Alüminyum elektrot kullanılan EC ile CC'de en yüksek COD gideriminin sağlandığı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koagülanı karşılaştırıldığında başabaş –toplam işletim maliyeti $\text{EC} \rightarrow 1,35 \text{ \$/m}^3$, $0,655 \text{ \$/kgCOD}$; $\text{CC} \rightarrow 1,20 \text{ \$/m}^3$, $0,561 \text{ \$/kgCOD}$ - sayılacak düzeyde EC'nin maliyetinin bir miktar daha yüksek çıktığı görülmektedir. Maliyet açısından durum böyle olsa da EC'nin CC'ye olan işletim kolaylığı, işgücü gereksiniminin minimize olması, otomatize olabılme kolaylığı, temiz bir teknoloji olması vb. gibi teknik üstünlüklerinden ötürü tercih sebebi olmaktadır.

Öneriler:

- EC'nin uygulanmasında Fe eletrot kullanım verimleri, farklı türde elektrotların anot ve katot olarak (demir anot -alüminyum katot, alüminyum anot - demir katot) gibi kullanımı için EC verimi araştırılabilir.

- EC’de farklı elektrot bağlantı sistemleri için (seri bağlı monopolar, paralel bağlı bipolar) için verim araştırılabilir.
- CC ile EC kombine edilerek giderim verimlerindeki durum incelenebilir.
- Suyun karakterinden kaynaklanan çok koyu rengin giderimi için EC ile ileri oksidasyon prosesleri kombinasyonunun giderim verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi önerilebilir.
- Bu çalışmada uygulanan çalışma şartları ile yukarıda önerilen prosesler, biyolojik olarak arıtımı tamamlanmış, yani anaerobik ve aerobik arıtmıdan geçmiş daha düşük COD ve TOC içerikli Maya atıksuyuna uygulanarak verimler incelenebilir.

KAYNAKLAR

Altinbas, M., Aydin, A.F., Sevimli, M.F., & Ozturk, I., Advanced Oxidation of Biologically Pre-Treated Baker's Yeast Industry Effluents for High Recalcitrant COD and Color Removal. *5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems, Istanbul-Turkey*, (2002).

APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American public Health Association, Washington D. C.,(1995)

Aslan, M., Maya sanayi atıksularının aerobik arıtılmasında oksijen tüketimi ve koi giderimi kinetiğinin araştırılması, *Yük. Lis. Tezi*, GYTE Çevre Müh. Gebze, (1996)

Balasubramanian, N., Madhavan, K., Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation., *Chem. Eng. Tech.*, 24, 5, 519-21, (2001)

Beck, E.C.,Giannini A.P. and Ramirez, E.R., Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Food Technol.*, 28, 18-22. (1974).

Benefield, LD., Judkins, JF,Jr, Weand, LB., Proses Chemistry for Water and Wastewater Treatment.,Pretice-Hall, INC.,Englewood Cliffs, New Jersey 07632; (1982)

Cames, M.C., Leclerc, J.P., Valentin, G., Rostan, A., Müller, P. and Lapique F., Treatment of concentrated liquid wastes by electrocoagulation-electroflotation toward a closer understanding of the technique, *Chemie Ingenieur Tech.*, 73, 635-636, (2001).

Can, O. T., Alüminyum Elektrotlar Kullanarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens.,Yüksek Lisans Tezi, Gebze (2002)

Can, O. T., Bayramoğlu, M., and Kobya, M., Decolorization of Reactive dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3391-3396, (2002)

Chen, G., Chen, X., and Yue, P.L., Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology.*, 19, 65-76 (2000)

Chen, G., Chen, X., and Yue, P.L., Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater. *Journal of Environmental Engineering.*, Vol. 126, No. 9, (2000).

Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2449-2455, (2002).

Ciardelli, G. and Ranieri, N., The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Res.*, 35, 567-572, (2001).

Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi H. and Tizpar A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 153-162, (2003).

Deveci, N., Çiftçi, G., A Mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents, *Waste Management.* 21 99-103 (2000)

Dieterich, A.E., *Electric Water Purifier*, USA patent No.823-671, June 19, 1906.

Do, J.-S., Chen, M.-L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., *Journal of Applied Electrochemistry.*, 24, 785-790. (1994)

Dobolyi, E., Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods, *Water Res.*, 12, 1113-1116, (1978).

Donini, J.C., Angle C.W., Kasperski, K.L., Preston, C.K., Kar, K.L., Hassan T.A. and Thind, S.S., (1992), The effect of different parameters on the optimisation of electrocoagulation, *Waste Process. Recycl. Miner. Metall. Ind.*, Proc. Int. Symp.,1, 113-124.

Eckenfelder, W. W. Jr., 1989. Industrial Water Pollution Control (Second Edition), McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, Printed in Singapore.

Erden, G., Advanced Treatment of Biologically Pre-treated Industry Effluents, *Yük. Lis.Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Müh., İzmir (2003)

EPA, Electro Pure Alternating Current Electrocoagulation, Emerging Tecnol, summary, EPA/540/s-93/504, p.5.(1993)

Furr, B.W., The use of on electrochemical cell to decolorize dye wastewater, *Book of papers of the Int. Confernce and Exhibition, AATCC*, 18-41, (1992).

Gürses, G., Yalcin, M., Dogan, C., Electrocoagulation of Some Reactive Dyes: A Statiscal Investigation of Some Electrochemical Variables, *Waste Management*, 22, 491-99. (2002).

Han, M., Song, J. and Kwon, A., Preliminary investigation of electrocoagulation as a substitute for chemical coagulation, *Water Sci. Technol.*, 32, 73-76, (2002).

Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A., Mathematical analysis of a batch electrocoagulation reactor, *Water Sci. Technol.*,2, 65-71, (2002).

http://www.mauri.com.tr/ekmek_yapimi.asp

http://www.pakmaya.com.tr/tarifler/maya_nedir.htm

Kobyay, M., Can, O. T., Bayramoğlu, M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, GYTE ,2003.

Koparal, A.S. and Ogutveren, U.B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* B89, 83–94, (2002).

Kutay, H., Ekmek mayası (*saccharomyces cerevisiae*)'nin çeşitli medotlar ile İmmobilizasyonu, *Yük. Lis. Tezi*, GYTE Biyoloji Gebze, (2001)

Larue, O. and Vorobiev, E., Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Miner Proc.*, 1629, 1-15. (2003).

Lin S.H., Shyu C.T. and Sun M.C., Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Res.* 32, 1059–1066. (1998).

Lin, S.H., Lin, C.S., Reclamation of wastewater effluent from a chemical fiber plant. *Desalination*, 120, 185–195. (1998).

Lin SH, Peng CF. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res*; 28:277-82. (1994)

Mameri, L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D.L. and Yahiat, Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep.Purif.Technol.*, 24, 113-119, (2001).

Mills, D.,A new process for electrocoagulation, *JAWWA*, 92, 34-43, (2000).

Mollah, MYA., Schennach, R., Parga, JR., Cocke, DL., Elektrocoagulation (EC)Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41, (2001)

Mutlu, S. H., Yetis, U., Gürkan, T., Yılmaz L., Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes, *Water Research* 36 609-616 (2001)

Nahid, P., Vossoughi, M., Alemzadeh, I., Treatment of baker's yeast wastewater with a biopack system, *Process Biochemistry* 37 447-451 (2001)

Ögütveren, Ü.B., Koparal, S., Electrochemical Treatment of Water Containing Dye-
Stuffs: Anodic Oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, *Journal
Environmental Studies*, Vol.42, pp. 41-52. (1992)

Park, E., Giannini, R., Barnett, S.M. and Lee, C., Pollution prevention and biochemical oxygen demand reduction in a squid processing facility, *J. Cleaner
Produc.*, 9, 341-349, (2001).

Pala, A., Erden G., Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation, *Journal of Haz.Materials* B127 141-148 (2005)

Pletcher, D. And Walsh FC., *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge, (1990)

Pouet, M.F. and Grasmick, A., Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Technol.*, 31, 275-283, (1995).

PWS (Powell water Systems Inc.), (04/12/2005, 14:30 Turkey hour), www.powelwater.com/ec-overview.html, electrocoagulation applies and worldwide patents and patents ending .

Rajeshwar K., Ibanez JG., Swai GM., Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*; 24:1077-91. (1994)

Rebhun, M., Lurie, M., Control of Organic Matter by Coagulation and Floc Separation. *Wat. Sci. Tech.* 27,1-20, (1993)

Romanov, A., Kobya, M., Dimoğlu, A., Atıksulardaki Kolloidal Partiküllerin Elektroflotokoagülasyonla Giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 2000*, S. 67-74, İstanbul, (2000)

Safriet, D., Emission Factor Documnetation for AP-42 section9.13.4 Yeast Production, *Environmental Protection Agency EPA C.NO. 68-D2-0159*, (1994)

Sanfan, W., Studies on economic preperty of pretredent process of brackish water using EC method, *Desalination*, 82, 359-363, (1991).

Sanfan, W. and Quinlai, W., Experimental studies on pretreatment process of brackish water using EC method, *Desanilation*, 66, 353-364, (1987).

Scott, K., *Electrochemical Processes For Clean Technology*. University of Newcastle upon Tyne, (1995)

Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 987-993, (2003).

Sözbir M., Demir Elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE 2002.

Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:19919, 4 Eylül (1988)

Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. and Su, P.L., Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Res.* 31, 3073–3081, (1997)

Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996)

Uygun R., Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının Elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE 2002.

Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., and Gjessing, E.T., Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18, 1355-1360, (1984).

Woytowich, D.L., Dalymple, C.W. and Britton, M.G., Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the U.S. coast Guard in Alaska, *J. Marine Tecnology Society.*, 2762-75, (1993).

Xiong, Y., Strunk, P.J., Xia, H., Zhu, X. and Karlsson, H.T., Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Water. Res.*, 35, 4226-4230, (2001).

Xu, L.J., Sheldon, B.W., Larick, D.K., Carawan, R.E., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation. *Poultry Sci.* 81 785–792, (2002)

Zhu, Y., Lu, D., Zhang, Y., Lin, J. and Lin, M., The study of the electrolysis coagulation process using insoluble anodes for treatment of printing and dyeinf wastewater, *Water Treat.*, 6227-236, (1991).

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Adapazarı'nda doğan Şermin DELİPİNAR, 1995 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. Sanayide mühendis ve orta kademe yönetici olarak 9 yıl çalıştı. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.